

Preliminary communication

Voie d'accès à la détermination des configurations des dérivés benchrotréniques optiquement actifs

G. JAOUEN et R. DABARD

Laboratoire de Chimie Organique E, Faculté des Sciences de Rennes (France)

(Reçu le 17 décembre 1969)

Dans une publication antérieure¹ nous avons exposé la détermination des configurations absolues des acides *o*- et *m*-méthoxy benchrotrénoïques. Nous avons, par ailleurs, publié la préparation d'un certain nombre de dérivés benchrotréniques optiquement actifs². Pour obtenir la configuration absolue d'un quelconque de ces composés, il suffit de la relier à celle de l'un des acides précédents par une suite de réactions n'affectant pas la chiralité du support métallochélique.

L'utilisation d'une corrélation chimique nous a paru plus rigoureuse que la simple comparaison des courbes de dispersion rotatoire ou de dichroïsme circulaire. En effet, nous avons constaté, jusqu'à présent, une inversion d'effet Cotton en série *ortho*-substituée en comparant les courbes des acides et des carbures³. Cette inversion n'est pas observée pour des dérivés du même type en série *mé*ta-substituée. Enfin, des composés analogues de même chiralité¹, en série *mé*ta et en série *ortho* présentent les mêmes effets Cotton s'ils ne possèdent pas d'insaturation en α du cycle benchrotrénique³. Ces anomalies apparentes peuvent s'interpréter par des différences de conformation des groupements cétoniques ou plus certainement du groupement $\text{Cr}(\text{CO})_3$.

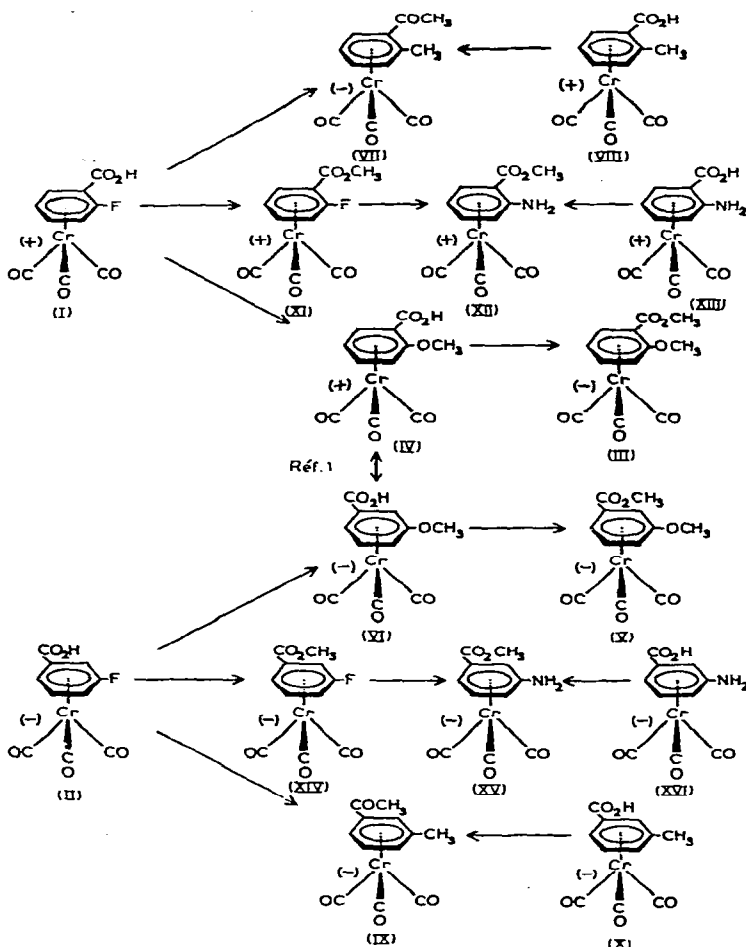
Pour établir ces filiations nous avons mis à profit une propriété particulière de la série du benchrotrène. Nicholls et Whiting⁴ ont les premiers noté la facile substitution des halogènes par des réactifs nucléophiles en préparant le méthoxy benchrotrène à partir du chlorobenchrotrène. Par la suite Brown⁵ a avancé, pour cette réaction, un mécanisme $\text{S}_{\text{N}}2$ et exclu la possibilité d'un intermédiaire du type benzyne.

Dans notre cas il suffit, dès lors, de préparer des substrats halogénés optiquement actifs et de les soumettre à l'action de divers nucléophiles convenablement choisis.

Synthèses et dédoublement des racémiques

Les synthèses de dérivés halogénés du benchrotrène ont été effectuées selon les méthodes habituelles^{4,6}. Toutefois, seule la préparation des complexes fluorés a été possible avec des rendements convenables.

La condensation de chrome hexacarbonyle sur les esters aromatiques *o*- ou *m*-bromés ou chlorés conduit à des mélanges complexes et s'accompagne d'une forte dégradation. Avec ces substituants halogénés nous avons seulement pu obtenir, jusqu'à présent,



les aldéhydes chlorés: *o*-chloroformyl benchrotrène ($C_{10}H_5ClCrO_4$) p.f. 71° (Rdt 10%) (oxime ($C_{10}H_6ClCrNO_4$) p.f. 147°) et *m*-chloroformylbenchrotrénique ($C_{10}H_5ClCrO_4$) p.f. 48° (Rdt 12%) (oxime ($C_{10}H_6ClCrN$) p.f. 130°).

L'*o*-fluorobenchrotrénoate de méthyle (Rdt 35%) ($C_{11}H_7CrFO_5$) p.f. 86° , saponifié par la potasse dans le dioxane donne quantitativement l'acide *o*-fluorobenchrotrénoïque ($C_{10}H_5CrFO_5$) p.f. 175° (déc.). Le *m*-fluorobenchrotrénoate de méthyle (Rdt 30%) ($C_{11}H_7CrFO_5$) p.f. 58° conduit, dans les mêmes conditions, à l'acide *m*-fluorobenchrotrénoïque ($C_{10}H_5CrFO_5$) p.f. 149° (déc.).

Ces acides fluorés ont été dédoublés à l'aide de bases actives. L'emploi de quinidine (solvant: acétonitrile) permet d'obtenir l'acide *o*-fluorobenchrotrénoïque I dextrogyre p.f. 210° (déc.); $[\alpha]_D^{25}$, $+71^\circ$ *; (*c*, 0.83). L'emploi de quinine donne l'acide *o*-fluorobenchrotrénoïque I lévoogyre $[\alpha]_D^{22}$, -71° (*c*, 0.81) (est. méth. p.f. 85° $[\alpha]_D^{25}$, -79° (*c*, 0.8) et l'acide *m*-fluoré II lévoogyre $[\alpha]_D^{25}$, -94° (*c*, 0.73) (est. méth. p.f. 42° $[\alpha]_D^{25}$, -88° (*c*, 0.75)).

*Les pouvoirs rotatoires de tous les composés optiquement actifs cités ici ont été pris dans le chloroforme R.P.

Détermination de configurations

Les suites de réactions utilisées pour établir les configurations de divers acides et esters optiquement actifs en série du benchrotène sont résumées dans le schéma.

Série méta: Les configurations des acides *méta* - méthyl ou amino ont été établies relativement à celles de l'acide *m*-méthoxy benchroténoïque VI par l'intermédiaire de l'acide *m*-fluoro II correspondant.

L'acide II agité à la température ambiante dans une solution méthanolique de méthylate de soude donne exclusivement* l'acide *m*-méthoxy benchroténoïque VI. Cet acide traité par le diazométhane conduit à l'ester méthylique V p.f. -78° ; $[\alpha]_{\text{D}}^{25}$, -136° (*c*, 1.13) (litt. 2 $[\alpha]_{\text{D}}^{25}$, -154°).

L'action du méthyllithium sur l'acide II conduit à la cétone IX $[\alpha]_{\text{D}}^{25}$, -188° identique à celle $[\alpha]_{\text{D}}^{25}$, -190° ³ préparée au départ de l'acide X $[\alpha]_{\text{D}}^{25}$, -113° .

L'ester méthylique XIV de l'acide II traité par NaNH_2 dans l'ammoniac liquide donne l'ester aminé XV p.f. 151° ; $[\alpha]_{\text{D}}^{25}$, $+372^{\circ}$ (litt. 2 $[\alpha]_{\text{D}}^{25}$, -354°).

Ces divers résultats obtenus en série *méta*-substituée montrent que les substitutions nucléophiles se sont effectuées sans racémisation appréciable. Les configurations des acides II, X** et XVI sont celles représentées dans le schéma et correspondent à une chiralité métallocénique *1S*⁷.

Série ortho: Les mêmes transformations ont été réalisées sur l'acide *o*-fluoro benchroténoïque dextrogyre I.

I traité par le méthylate de sodium donne l'acide IV dextrogyre qui, traité par le diazométhane, conduit à l'ester III, p.f. 119° ; $[\alpha]_{\text{D}}^{25}$, -29° (*c*, 0.91) (litt. 3 $[\alpha]_{\text{D}}^{25}$, -54°).

Les résultats obtenus par ces transformations de I à III sont reproductibles quels que soient les solvants utilisés et la température du milieu réactionnel. Nous avons de plus vérifié que le chauffage de l'ester III optiquement pur, en présence de méthylate de sodium ne provoque aucune racémisation notable.

I est transformé par LiCH_3 en cétone VII p.f. 92° ; $[\alpha]_{\text{D}}^{25}$, -208° (*c*, 0.84) elle-même obtenue par action de LiCH_3 sur l'acide VIII $[\alpha]_{\text{D}}^{25}$, $+102^{\circ}$. Nous avons constaté que ses transformations ne s'accompagnaient d'aucune racémisation.

Enfin, comme en série *méta*, nous avons préparé XII, p.f. 196° ; $[\alpha]_{\text{D}}^{25}$, -36° (*c*, 0.82) (litt. 2 $[\alpha]_{\text{D}}^{25}$, -221°), par action de NaNH_2 sur l'ester XI.

Au cours de ces substitutions nucléophiles en série *ortho*, nous n'avons jamais décelé de dérivés *méta* ou *para* substitués. Toutefois la mise en évidence, dans certains cas, d'une racémisation montre que le mécanisme réactionnel doit être réexaminé et ne correspond pas à un simple $\text{S}_{\text{N}}2$. Il ne semble pas néanmoins que la configuration *1S* que nous proposons pour les acides I, VIII et XIII soit sujette à caution.

L'utilisation de ces substitutions nucléophiles peut constituer une méthode générale pour établir des corrélations de configurations en série du benchrotène. Elle n'est pas limitative aux quelques cas exposés ici. En particulier, l'un d'entre nous⁸ a mis en évidence la formation de dérivés cyanés, inaccessibles par condensation directe⁴, par action de KCN sur le fluoro benchrotène. Ce résultat permet d'espérer pouvoir établir la configuration de dérivés cyanés optiquement actifs.

* Les mélanges réactionnels ont tous été analysés par chromatographie couches minces sur gel de silice (éluant: éther-éther de pétrole).

** La configuration de l'acide X proposé ici, est en accord avec celle déterminée par K. Schlögl en se basant sur un dédoublement cinétique⁹.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 R. Dabard et G. Jaouen, *Tetrahedron Lett.*, (1969) 3391.
- 2 R. Dabard, A. Meyer et G. Jaouen, *C.R. Acad. Sci. Paris, sér. C*, 268 (1969) 201.
- 3 A. Meyer, à paraître.
- 4 H. Nicholls et M.C. Whiting, *J. Chem. Soc.*, (1959) 551.
- 5 D.A. Brown et J.R. Raju, *J. Chem. Soc., A*, (1966) 40.
- 6 E. Mostardini, F. Calderazzo et R. Ercoli, *Chim. Ind. (Milan)*, 42 (1960) 1231.
- 7 K. Schlögl, *Topics in Stereochemistry*, 1 (1967) 39.
- 8 G. Jaouen et L. Tchissambou, à paraître.
- 9 H. Falk et K. Schlögl, *Monatsh. Chem.*, 99 (1968) 578.

J. Organometal. Chem., 21 (1970) P43–P46

Preliminary communication

Chemistry of transition-metal nitrogen complexes III*. Reduction of tris-tertiary phosphine cobalt nitrogen complexes

G. SPEIER and L. MARKÓ

Research Group for Petrochemistry of the Hungarian Academy of Sciences, Veszprém (Hungary)

(Received November 13th, 1969)

$\text{Co}(\text{N}_2)\text{L}_3$ complexes ($\text{L} = \text{Ph}_3\text{P}^1$, $n\text{-Bu}_3\text{P}$) react with sodium amalgam or n -butyllithium as indicated by the shift of the strong $\nu(\text{N},\text{N})$ band of the reaction mixture. Apparently several new complexes are formed depending on the reaction conditions. The observations are summarized in Table 1.

The reaction between $n\text{-BuLi}$ and $\text{Co}(\text{N}_2)\text{L}_3$ leads to at least two classes of new nitrogen complexes, characterized by $\nu(\text{N},\text{N})$ bands around $2016\text{--}2006\text{ cm}^{-1}$ and $1904\text{--}1864\text{ cm}^{-1}$. The formation of the compounds with the higher $\nu(\text{N},\text{N})$ values ($2016\text{--}2006\text{ cm}^{-1}$) required less $n\text{-BuLi}$ than that of the complexes with lower $\nu(\text{N},\text{N})$ values. In the case of the trialkyl phosphine complexes the former compounds could be observed only in hexane as solvent and even then their formation was accompanied by a decomposition to cobalt metal. The compounds with lower frequencies ($1904\text{--}1864\text{ cm}^{-1}$) were formed when an excess of $n\text{-BuLi}$ was used along with tetrahydrofuran as solvent.

The nature of the reactions taking place in the $\text{Co}(\text{N}_2)\text{L}_3 + n\text{-BuLi}$ systems can be inferred from the following observations:

- (a) When n -heptane was used as solvent with the triethylphosphine complex, n -hexane (identified by GLC) was formed.

*For Part II, see ref. 4.