

## Preliminary communication

### Configuration des acides $\beta$ -(méthyl-2 ou méthyl-3 cymantrénoyl) $\alpha,\alpha$ -diméthylpropioniques optiquement actifs

M. LE PLOUZENNEC et R. DABARD

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

(Recu le 26 mars 1971)

L'étude des configurations en série du ferrocène ou du benchrotène a déjà fait l'objet de nombreux travaux<sup>1-3</sup>. Par contre, en série du cymantène, peu de dérivés optiquement actifs ont donné lieu à une telle étude<sup>1,4</sup>.

Dans le cadre d'un travail sur la stéréochimie des métallocènes, nous avons été amenés à établir les configurations absolues d'acides dérivés du méthylcymantène: les acides  $\beta$ -(méthyl-2 ou méthyl-3 cymantrénoyl)  $\alpha,\alpha$ -diméthylpropioniques I et II. Celles-ci ont été reliées par voie chimique à celle de l'acide méthyl-2 cymantrénoïque levogyre III, déterminée par diffraction RX<sup>5</sup>.

La suite des transformations réalisées pour cette étude figure dans le schéma 1.

La démonstration des configurations de ces acides nous a tout d'abord conduits à préciser les configurations des cétones VII et VIII. Ensuite, les configurations des acides I et II ont été reliées, par l'intermédiaire des cétones X et XI, à celles des cétones VII et VIII.

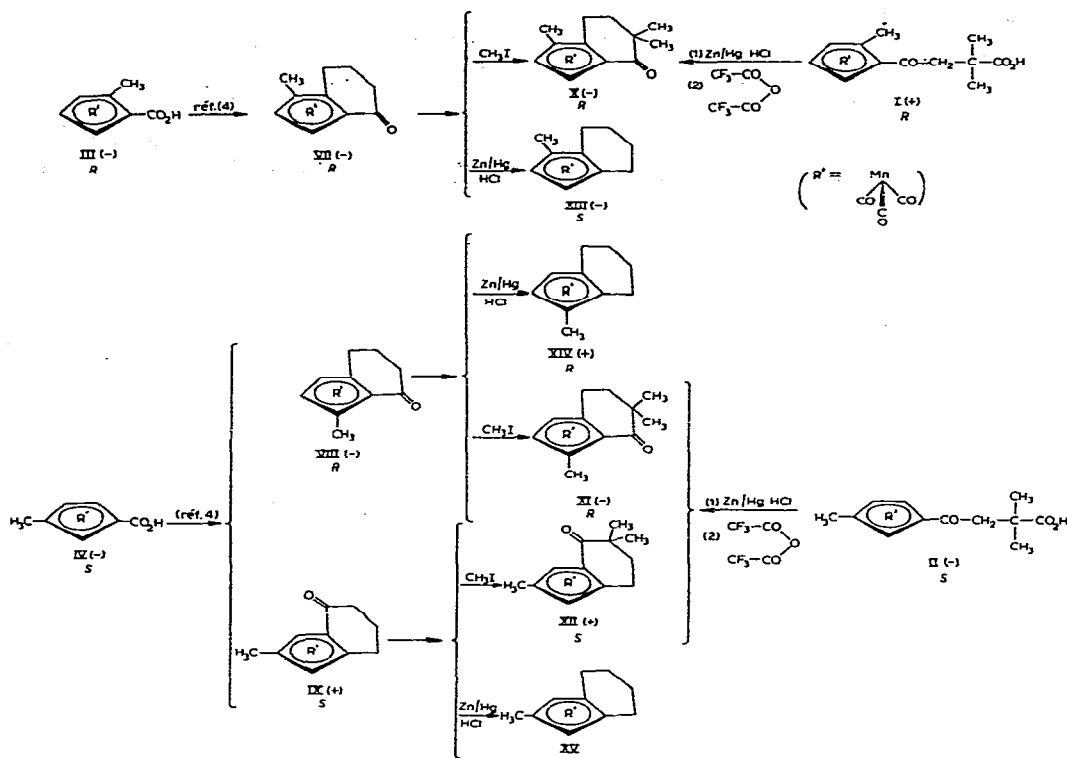
#### Configuration absolue des cétones VII, VIII et IX

La configuration de la cétone VII a été établie par voie chimique par Schlögl<sup>4</sup> qui a relié cette cétone à l'acide méthyl-2 cymantrénoïque III. Les configurations des cétones VIII et IX sont également proposées par Schlögl. Toutefois, elles ne sont pas certaines car leur détermination repose sur la comparaison des courbes de dispersion rotatoire de ces composés avec celle de l'( $\alpha$ -oxotétraméthylène)-1,2 cymantène; or, pour d'autres séries de métallocènes, ces comparaisons se sont révélées sujettes à caution<sup>3</sup>.

Dans le but de vérifier ces résultats, nous avons réalisé la démonstration de ces configurations exclusivement par voie chimique.

Les acides  $\beta$ -(méthyl-2 ou méthyl-3 cymantrénoyl) propioniques sont obtenus par condensation du chloroformyl-3 propionate de méthyle sur le méthylcymantène, en présence de AlCl<sub>3</sub><sup>6</sup>. Ils sont dédoublés<sup>4</sup> à l'aide de la cinchonidine en acide  $\beta$ -(méthyl-2 cymantrénoyl) propionique V,  $[\alpha]_D^{25} +63^\circ \pm 2^\circ$  (*c* 1.45\*, pureté optique 65%)\* et en acide  $\beta$ -(méthyl-3 cymantrénoyl) propionique VI,  $[\alpha]_D^{25} -57^\circ \pm 2^\circ$  (*c* 3.66\*, pureté optique 66%).

\*Tous les pouvoirs rotatoires ont été pris dans le chloroforme, à l'exception de ceux marqués d'un \* qui ont été déterminés dans l'alcool.



Ces acides sont ensuite réduits selon Clemmensen et cyclisés par l'anhydride trifluoroacétique dans le chlorure de méthylène<sup>4</sup>. L'acide V, dextrogyre, conduit à l'( $\alpha$ -oxotétraméthylène)-1,2 méthyl-3 cymantrène VII,  $[\alpha]_D^{25} -300^\circ \pm 8^\circ$  (*c* 1.61) et l'acide VI, levogyre, à un mélange d'( $\alpha$ -oxotétraméthylène)-1,2 méthyl-5 cymantrène VIII,  $[\alpha]_D^{25} -277^\circ \pm 8^\circ$  (*c* 0.83) et d'( $\alpha$ -oxotétraméthylène)-1,2 méthyl-4 cymantrène IX  $[\alpha]_D^{25} +298^\circ \pm 8^\circ$  (*c* 0.66), séparés, comme en série racémique, par chromatographie.

La configuration de la cétone VIII s'établit facilement par comparaison de son produit de réduction selon Clemmensen, avec le carbure XIII issu de VII, de configuration connue. En effet, la cétone VIII conduit à un carbure XIV dextrogyre,  $[\alpha]_D^{25} +7^\circ \pm 1^\circ$  (*c* 7.42), énantiomère du carbure XIII levogyre,  $[\alpha]_D^{25} -7^\circ \pm 1^\circ$  (*c* 6.71).

Par voie de conséquence, la configuration de la cétone IX, obtenue également à partir de V, se trouve déterminée. Signalons que cette cétone mène au carbure XV, optiquement inactif.

Les configurations trouvées sont représentées dans le schéma; elles confirment celles proposées par Schlögl.

### Configuration des acides I et II

Le dédoublement de l'acide  $\beta$ -(méthyl-2 cymantrénonyl)  $\alpha,\alpha$ -diméthylpropionique racémique<sup>7</sup> est réalisé grâce à la cinchonidine et conduit à l'acide I ( $C_{15}H_{15}MnO_6$ ), p.f. 130°,

$[\alpha]_D^{25} +55^\circ \pm 2^\circ$  (c 1.1). Celui de l'acide  $\beta$ -(méthyl-3 cymantrénoyl)  $\alpha,\alpha$ -diméthylpropionique racémique<sup>7</sup> est effectué par l'éphédrine et donne l'acide II ( $C_{15}H_{15}MnO_6$ )  $[\alpha]_D^{25} -60^\circ \pm 2^\circ$  (c 1.07, pureté optique 72%).

Les filiations établies entre ces deux acides et les cétones VII et VIII figurent également dans le schéma.

L'acide I est réduit selon Clemmensen et l'acide obtenu est cyclisé en présence d'anhydride trifluoroacétique en ( $\alpha$ -oxo  $\beta,\beta$ -diméthyltétraméthylène)-1,2 méthyl-3 cymantréne X ( $C_{15}H_{15}MnO_4$ ) p.f.  $70^\circ$ ,  $[\alpha]_D^{25} -320^\circ \pm 10^\circ$  (c 0.6). Cette cétone est préparée également par action de  $CH_3I$  en présence de t-butylate de potassium sur la cétone VII.

L'acide II soumis à un traitement identique conduit à deux cétones: l'( $\alpha$ -oxo  $\beta,\beta$ -tétraméthylène)-1,2 méthyl-5 cymantréne XI, ( $C_{15}H_{15}MnO_4$ )  $[\alpha]_D^{25} -258^\circ \pm 7^\circ$  (c 0.7) et l'( $\alpha$ -oxo  $\beta,\beta$ -tétraméthylène)-1,2 méthyl-4 cymantréne XII ( $C_{15}H_{15}MnO_4$ )  $[\alpha]_D^{25} +276^\circ \pm 8^\circ$  (c 0.76). Ces deux cétones sont également obtenues par action de  $CH_3I$  sur les cétones VIII et IX.

Ces diverses filiations permettent d'attribuer de façon certaine leur configuration aux acides I et II; ce sont celles qui figurent dans le schéma.

La méthode du dédoublement cinétique partiel de l'anhydride  $\alpha$ -phénylbutyrique par les alcools secondaires de configuration *endo*, obtenus à partir des cétones VII, VIII et IX, conduit aux mêmes conclusions, quant aux configurations de ces cétones.

Des résultats complets concernant cette étude seront publiés ultérieurement.

## BIBLIOGRAPHIE

- 1 K. Schlögl, dans N.L. Allinger et E.L. Eliel (Eds.), *Topics in Stereochemistry*, Vol. I, Interscience Publ., New York, 1967, p. 70.
- 2 J. Besançon et J. Tirouflet, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 3 (1969) 861.
- 3 G. Jaouën et R. Dabard, *J. Organometal. Chem.*, 21 (1970) P43.
- 4 H. Gowal et K. Schlögl, *Monatsh. Chem.*, 99 (1968) 267.
- 5 M.A. Bush, T.A. Dullforce et G.A. Sim, *Chem. Commun.*, (1969) 1491.
- 6 R. Dabard et M. Le Plouzennec, *Bull. Soc. Chim. Bretagne*, 41 (1966) 161.
- 7 R. Dabard et M. Le Plouzennec, *C.R. Acad. Sci., Sér. C*, 268 (1969) 290.