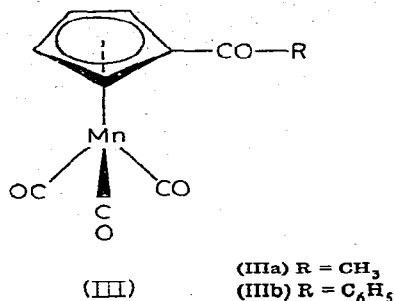




De plus, le premier type de ces réactions, effectuées sur des acylcymantrènes (III) en présence de composés optiquement actifs selon la méthode de Cervinka [1], nous a permis de réaliser, pour la première fois en série cymantrénique, des synthèses asymétriques.



### Synthèse des acylcymantrènes

Ils sont préparés par réaction de Friedel et Crafts entre le méthylcymantrène et les chlorures d'acides correspondants. Le Tableau 1 rassemble les caractéristiques physiques des principaux produits et les proportions des deux isomères\*.

L'établissement des structures se fait sans ambiguïté, par étude des caractéristiques RMN des cétones, sur la base de critères déterminés antérieurement [4];

TABLEAU I

CARACTERISTIQUES PHYSIQUES DES COMPOSES Ia—Ie ET IIa—IIe ET PROPORTIONS DES DEUX ISOMERES OBTENUS

Composé	R	F (°C) ou (Eb.) (°C/mmHg)	Proportions I/II
Ia	CH <sub>3</sub>	58(110/0.4[2])	40/60
IIa	CH <sub>3</sub>	(129/0.5[2])	
Ib	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	120	38(40[31])/62
IIb	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	58 [3]	
Ic	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> S	69	42/58
IIc	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> S	75	
Id	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	62	40/60
IIId	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	(140/0.8)	
Ie	CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	39	32/68
IIe	CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	74	

### Induction asymétrique

Lors de la réduction par les hydrures métalliques ou lors de synthèses magnésiennes effectuées sur les cétones cymantréniques chirales I et II, deux diastéréoisomères sont théoriquement possibles (Fig. 1).

Différents facteurs dont on peut prévoir l'incidence sur les états de transition régissent vraisemblablement l'orientation de ces réactions. Au cours de cette étude, nous avons fait varier la position du groupement CH<sub>3</sub> sur le cycle et la nature de R et R' ainsi que leur ordre d'introduction.

\*La séparation des cétones est réalisée, pour les benzoyl- et thénoylcymantrènes, par utilisation successive de la cristallisation (dans le cyclohexane pour les premiers, dans l'hexane pour les seconds) et de la chromatographie sur colonne d'alumine désactivée, ou, pour les acétyl-, propionyl- et phénylacétylcymantrènes, par usage exclusif de la seconde technique.

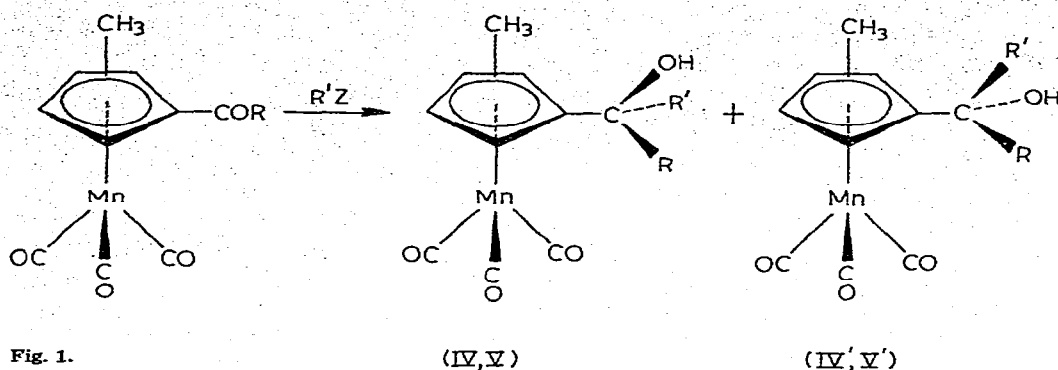


Fig. 1.

Les alcools diastéréoisomères issus de la réduction par  $\text{KBH}_4$  des cétones Ia—Ie et IIa—IIe n'ont pas encore pu être séparés par les méthodes usuelles. Toutefois, les données de l'analyse CCM (hexane/éther, 2:1) révèlent qu'en série 1,3, pour laquelle les deux taches sont d'intensités sensiblement égales, le phénomène d'induction asymétrique est, comme pour les alcools ferrocéniques isologues [5], peu marqué alors qu'on observe en série 1,2 une nette stéréosélectivité (alcool majoritaire/alcool minoritaire  $\approx 4:1$ ) comparable à celle observée en série benchroténique [6].

Des résultats des synthèses magnésiennes, consignés dans le Tableau 2, qui indique les proportions des diastéréoisomères déterminées par pesée après sépara-

TABLEAU 2

## RESULTATS DES SYNTHESSES MAGNESIENNES

Cétone	$\text{RMgX}$	Alcools formés			$R_F^a$	F ( $^{\circ}\text{C}$ ) ou (Eb.) ( $^{\circ}\text{C}/\text{mmHg}$ )
		Formule brute	diast.	%		
IIa	$\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$	$\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{MnO}_4$	IVab	100	0.66	(177/3)
IIb	$\text{CH}_3\text{MgI}$	$\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{MnO}_4$	IVab IVab'	$\approx 100$ traces	0.66 0.68	(177/3)
IIa	$\text{C}_4\text{H}_9\text{SMgBr}$	$\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{MnO}_4\text{S}$	IVac	100	0.63	60
IIc	$\text{CH}_3\text{MgI}$	$\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{MnO}_4\text{S}$	IVac IVac'	$\geq 97$ $\leq 3$	0.63 0.70	60
IIa	$\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$	$\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{MnO}_4$	IVad	$\geq 95$	0.48	(127/1.5)
IIId	$\text{CH}_3\text{MgI}$	$\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{MnO}_4$	IVad IVad'	$\leq 5$	0.45	
IIId	$\text{CH}_3\text{MgI}$	$\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{MnO}_4$	IVad	100	0.48	(127/1.5)
Ia	$\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$	$\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{MnO}_4$	M <sup>b</sup> Vab m Vab'	85 15	0.76 0.56	69 80
Ib	$\text{CH}_3\text{MgI}$	$\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{MnO}_4$	M Vab m Vab'	80 20	0.76 0.56	69 80
Ia	$\text{C}_4\text{H}_9\text{SMgBr}$	$\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{MnO}_4\text{S}$	M Vac m Vac'	90 10	0.65 0.75	53 48
Ic	$\text{CH}_3\text{MgI}$	$\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{MnO}_4\text{S}$	M Vac m Vac'	70 30	0.65 0.75	53 48
Ia	$\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$	$\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{MnO}_4$	M Vad m Vad'	65 35	0.81 0.71	(130/1.7) (133/1.9)
Id	$\text{CH}_3\text{MgI}$	$\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{MnO}_4$	m Vad M Vad'	40 60	0.81 0.71	(130/1.7) (133/1.9)

<sup>a</sup>Le solvant d'éluion est le mélange hexane/éther 2:1. <sup>b</sup>M = alcool majoritaire; m = alcool minoritaire.

tion ou par chromatographie du mélange brut, plusieurs faits essentiels se dégagent.

Tous les exemples envisagés mettent en évidence une induction asymétrique et la stéréosélectivité observée est importante, particulièrement en série disubstituée 1,3.

L'incidence de la chronologie de l'introduction des deux substituants R et R' sur la configuration de l'alcool majoritaire est nulle en série 1,3. Par contre, en série 1,2 on constate, si les deux substituants sont les groupements méthyle et éthyle, et dans ce cas seulement, que des ordres inverses se traduisent par une inversion de la configuration de l'alcool majoritaire, ce qui est également le cas en série benchrotrénique [7].

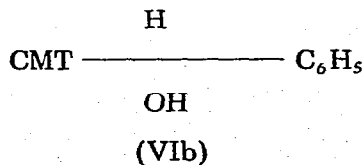
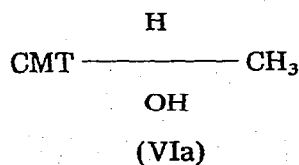
Il apparaît enfin que, pour une même série, le taux de stéréosélectivité observé est fonction de la chronologie de l'introduction des substituants.

L'interprétation de tous ces résultats liée à l'existence de conformations privilégiées nécessite la connaissance des configurations relatives des alcools diastéréoisomères. La transposition, à la série optiquement active, des réactions étudiées en série racémique doit nous permettre d'y accéder.

### Synthèse asymétrique

Les essais que nous avons réalisés concernant la réduction des acétyl- et benzoylcymantrènes IIIa et IIIb par l'hydrure double de lithium et d'aluminium complexé, soit par la quinine, soit par la quinidine, selon la méthode mise au point par Cervinka [1]. Seul l'emploi de quinine conduit à des carbinols optiquement actifs: le méthylcymantrényle carbinol VIa  $[\alpha]_D^{25} -1.87^\circ$  ( $c = 33$ ,  $\text{CHCl}_3$ ), caractérisé à l'état de paranitrobenzoate VIa' ( $\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{MnO}_7$ ), F.  $105^\circ\text{C}$  et le phénylcymantrényle carbinol VIb ( $\text{C}_{19}\text{H}_9\text{MnO}_4$ ), F.  $82^\circ\text{C}$   $[\alpha]_D^{25} + 1.30^\circ$  ( $c = 13$ ,  $\text{CHCl}_3$ ). La détermination des proportions des énantiomères par RMN, par emploi du tris(trifluorométhylhydroxyméthylène)-3 camphorato-*d* europium(III) [8] révèle que l'induction est peu importante (pureté énantiomérique comprise entre 10 et 15%). Des essais pour tenter d'intensifier le phénomène sont envisagés.

L'application aux alcools VIa et VIb de la méthode par dédoublement cinétique partiel de l'anhydride phényl-2 butyrique, mise au point par Horeau [9], permet de déterminer les configurations absolues des alcools majoritaires en considérant le noyau cymantrénique plus encombrant que le méthyle mais moins encombrant que le phényle, sur la base des résultats obtenus par Meyer et Dabard [6] pour des alcools benchrotréniques isologues des carbinols considérés. L'obtention à partir des alcools VIa et VIb d'acides phényl-2 butyriques respectivement dextrogyre et lévogyre conduit aux configurations représentées en projection de Fischer (CMT = cymantrényle).



Les règles de nomenclature adoptées en série métallocénique [10] permettent de préciser qu'il s'agit respectivement des (*R*)-méthylcymantrényle carbinol et (*R*)-phénylcymantrényle carbinol.

## Bibliographie

- 1 O. Cervinka, V. Suchan et B. Masar, *Coll. Chem.*, 30 (1965) 1693.
- 2 H. Göwal et K. Schlögl, *Monatsh. Chem.*, 98 (1967) 2302.
- 3 R. Riemschneider et H.G. Kassahn, *Z. Naturforsch. B*, 14 (1959) 348.
- 4 R. Dabard et M. le Plouzennec, *C.R. Acad. Sci. Paris*, 268 (1969) 290.
- 5 C. Moise, D. Sautrey et J. Tirouflet, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 12 (1971) 4562.
- 6 A. Meyer et R. Dabard, *J. Organometal. Chem.*, 36 (1972) C38.
- 7 J. Besançon, J. Tirouflet, A. Card et Y. Dusausoy, *J. Organometal. Chem.*, 59 (1973) 267.
- 8 H.L. Goering, J.N. Eikenberry et G.S. Koermer, *J. Amer. Chem. Soc.*, 93 (1971) 5913.
- 9 A. Horeau, *Tetrahedron Lett.*, 15 (1961) 506.
- 10 (a) K. Schlögl, *Fortschr. Chem. Forschung*, 6 (1966) 479;  
(b) J. Besançon et J. Tirouflet, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 3 (1969) 861.