

*Journal of Organometallic Chemistry*, 220 (1981) 309–321  
Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

**PROBLEMES DE STEREOSELECTIVITE EN SERIE DU BENCHROTRENE:  
REDUCTION D'INDANONES CHROME TRICARBONYLE  $\alpha$  ET  $\beta$   
SUBSTITUEES *endo* ET *exo* PAR LES BOROHYDRURES DE SODIUM ET  
DE POTASSIUM. STEREOSPECIFICITE DE LA REACTION ET  
APPLICATIONS SYNTHETIQUES**

B. CARO et G. JAUEN

*Laboratoire de Chimie des Organométalliques, Université de Rennes, Campus de Beaulieu,  
35042 Rennes Cedex (France)*

(Reçu le 24 avril 1981)

**Summary**

Borohydride reduction of *endo*- and *exo*- $\alpha$ - and  $\beta$ -alkylindanonetricarbonylchromium in protic solvents was stereospecific leading solely to the *endo*-alcohol whose configuration has been ascertained by IR and NMR. This remarkable stereospecificity together with an easy and quantitative decomplexation of the organometallic alcohols has allowed the liberation of *cis*- and *trans*-indanols and initiated a study on the stereochemistry of the reduction by  $\text{KBH}_4$  of free  $\alpha$ - and  $\beta$ -alkylindanones.

**Résumé**

La réduction des indanones chrometricarbonyle  $\alpha$  et  $\beta$  alcoylées *endo* et *exo* par  $\text{NaBH}_4$  ou  $\text{KBH}_4$  dans des solvants protiques est stéréospécifique. Dans tous les cas on obtient uniquement l'alcool *endo* dont la configuration est déterminée par IR et RMN. Cette remarquable stéréospécificité alliée au fait qu'il est possible de décomplexer facilement les alcools benchrotréniques est mise à profit pour préparer des indanols *cis* et *trans*. Cette synthèse univoque permet la réalisation d'une étude de la stéréochimie de la réduction d'indanones  $\alpha$  et  $\beta$  alcoylées par  $\text{KBH}_4$ .

---

L'action des hydrures métalliques, ou des magnésiens, sur les cétones cycliques orthocondensées métallo-céniques conduit théoriquement au couple des diastéréoisomères *endo* et *exo*. Il s'avère que la présence de l'entité métallique complexée déséquilibre fortement le sens des attaques nucléophiles [1–3]. La tendance à la génération d'alcools *endo* est quasi générale et la formation du produit *exo* n'excède pratiquement jamais 10%. Les magnésiens et les hydrures mé-

talliques, ceux-ci à un moindre degré il est vrai, sont très sensibles à l'encombrement stérique. La remarquable stéréosélectivité rencontrée en série métallocénique a été attribuée à ce facteur stérique [3]. De par la structure même de certains groupements métalliques inducteurs on ne peut exclure cependant la participation d'un effet stéréoelectronique.

En relation avec ce dernier point, nous montrerons ici que la réduction d'indanones chrometricarboyle diversement substituées par des groupements alcoylés en *endo* ou en *exo* par l'ion borohydrure conduit uniquement aux indanols complexés *endo* [5], dont nous avons pu préciser les configurations et les conformations par RMN et IR. Cette remarquable stéréospécificité trouve une application synthétique dans la synthèse d'indanols *cis* et *trans*. Tirant profil de la préparation chimique de ces espèces nous avons pu envisager une étude de la stéréochimie de la réduction des indanones libres  $\alpha$  et  $\beta$  substituées par  $\text{KBH}_4$ .

### Réduction des indanones chrometricarboyle *endo* et *exo*

L'action du borohydrure de potassium dans le mélange méthanol/eau 80/20 ou du borohydrure de sodium dans l'alcool isopropylique sur les indanones chrometricarboyle  $\alpha$  et  $\beta$  substituées, *endo* et *exo*, conduit aux seuls alcools de configuration *endo* (cf. Schéma 1).

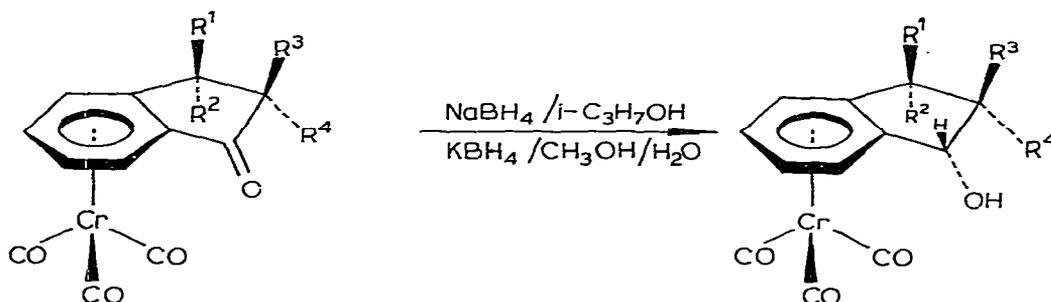


SCHÉMA 1

Cétones  $\beta$ -substituées *exo*:  $R^1 = \text{CH}_3$ ,  $R^2 = R^3 = R^4 = \text{H}$ ;  $R^1 = \text{C}_2\text{H}_5$ ,  $R^2 = R^3 = R^4 = \text{H}$ ;  $R^1 = \text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ,  $R^2 = R^3 = R^4 = \text{H}$ .

Cétones  $\beta$ -substituées *endo*:  $R^2 = \text{CH}_3$ ,  $R^1 = R^3 = R^4 = \text{H}$ ;  $R^2 = \text{C}_2\text{H}_5$ ,  $R^1 = R^3 = R^4 = \text{H}$ ;  $R^2 = \text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ,  $R^1 = R^3 = R^4 = \text{H}$ .

Cétones  $\alpha$ -substituées *exo*:  $R^3 = \text{CH}_3$ ,  $R^1 = R^2 = R^4 = \text{H}$ ;  $R^3 = \text{C}_2\text{H}_5$ ,  $R^1 = R^2 = R^4 = \text{H}$ ;  $R^3 = \text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ,  $R^1 = R^4 = \text{H}$ ;  $R^3 = \text{C}(\text{CH}_3)_3$ ,  $R^1 = R^2 = R^4 = \text{H}$ .

Cétones  $\alpha$ -substituées *endo*:  $R^4 = \text{CH}_3$ ,  $R^1 = R^2 = R^3 = \text{H}$ ;  $R^4 = \text{C}_2\text{H}_5$ ,  $R^1 = R^2 = R^3 = \text{H}$ ;  $R^4 = \text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ,  $R^1 = R^2 = R^3 = \text{H}$ ;  $R^4 = \text{C}(\text{CH}_3)_3$ ,  $R^1 = R^2 = R^3 = \text{H}$ .

Une étude systématique réalisée en CCM n'a jamais permis de déceler la moindre présence d'alcool *exo* ou d'alcool épimère résultant d'une équilibration dans le milieu réactionnel. Cette dernière possibilité a été évoquée dans le cas d'une cétone cyclique facilement énolisable [4]. Elle serait selon Hach [5] générale lorsque le borohydrure est utilisé dans des conditions strictement anhydres. Nos résultats montrent que ce phénomène n'est pas généralisable à tous les substrats. Les réductions effectuées dans l'alcool isopropylique pur sont à ce sujet significatives, d'autant plus que les indanones chrometricarboyle s'avèrent facilement épimérisables [6].

Ce point précisé, le bilan réactionnel précédent suffit à notre sens pour esti-

mer que la stéréospécificité dépend principalement de l'effet électronique du groupement  $\text{Cr}(\text{CO})_3$ ; plusieurs faits accréditent la prise en considération de ce facteur:

Le moment dipolaire de cinq Debye associé au benzène chrome tricarbonyle [7].

La charge importante au niveau des oxygènes des carbonyles du trépied.

La mise en évidence d'un fort pouvoir de stéréosélection des groupements polaires vis à vis de l'attaque par les hydrures métalliques [8].

La conservation de la stéréospécificité observée avec les borohydrures dans la pyridine [3]. Dans ce cas, la réaction s'effectue en l'absence des alcoxyborohydrures plus encombrants.

Jackson et al. sont pourtant d'un avis différent [3] concernant l'origine de la stéréosélectivité. Ces auteurs attribuent au seul effet stérique la faible diminution de stéréosélectivité (5%) constatée lorsque l'on passe de la tétralone-1 chrome tricarbonyle à la tétralone-2 complexée.

A l'évidence le carbonyle cétonique s'éloigne du groupe  $\text{Cr}(\text{CO})_3$  en passant de la tétralone-1 à la tétralone-2 complexée mais, outre l'effet stérique, l'effet de champ diminue également avec la distance. Et il paraît difficile de trancher avec certitude sur cette seule expérience.

La réduction des indanones chrome tricarbonyle  $\alpha$  et  $\beta$  substituées *exo* permet de répondre sans ambiguïté à la question. Deux résultats sont particulièrement intéressants à cet égard. Alors que la réduction dans l'alcool isopropylique des indanones libres  $\alpha$ -*t*-butylée et  $\beta$ -isopropylée produit respectivement 90 et 96% d'alcool *cis*, la présence en *exo* dans les complexes correspondants des mêmes substituants ne permet pas de contrebalancer l'influence toujours prépondérante du groupement chrome tricarbonyle. Une étude des modèles moléculaires fait apparaître pourtant que ces substituants protègent la face diastérotopique *exo* du carbonyle aussi efficacement, même plus, que ne le fait le groupement chrome tricarbonyle et l'on devrait s'attendre sur cette seule base stérique à la formation de quantités non négligeables d'alcool *exo* (i.e. en *cis* du groupe alcoyle).

La conservation de la stéréospécificité en *cis* du  $\text{Cr}(\text{CO})_3$  dans ce cas montre bien l'importance des facteurs autres que stériques. Les constatations faites précédemment autorisent à penser que ceux-ci sont d'origine polaire. Ces données ne sont évidemment pas extrapolables, telles quelles, à d'autres séries métallocéniques. Un examen du cas particulier étudié doit être envisagé à chaque fois. Par exemple notre raisonnement n'est pas contradictoire avec le fait que la réduction par  $\text{LiAlH}_4$  de la tétralone  $\beta$ -isopropylée en "*exo*" du ferrocène conduit à la formation préférentielle d'alcool *exo* (90%) [9].

### Configuration et conformation des indanols complexes obtenus

Dans ces séries métallocéniques, l'attribution des structures a traditionnellement été effectuée par spectroscopie IR en utilisant le critère suivant réf. 10. L'indanol-1 chrome tricarbonyle *endo* présente en IR deux bandes d'absorption vers 3593 et 3626  $\text{cm}^{-1}$  pour les vibrations de valence O—H. La bande à la fréquence  $\nu(\text{OH})$  la plus basse est attribuée à un OH associé au greffon  $\text{Cr}(\text{CO})_3$  et l'autre à l'hydroxyle libre. Ceci est le cas pour le produit issu de la réduction de

l'indanone  $\text{Cr}(\text{CO})_3$ . Par contre, le complexe isomère indanol *exo*, obtenu par une autre voie [11], ne présente qu'une bande unique à  $3622 \text{ cm}^{-1}$ . La présence caractéristique des deux bandes de fréquence  $\nu(\text{OH})$  se retrouve pour tous les alcools préparés ici par réduction des cétones et permet donc de leur assigner la configuration *endo* (Tableau 1). Une preuve de structure indépendante obtenue sur deux cas ( $\alpha$ -méthyle *endo* et *exo*) par RX apporte une confirmation supplémentaire à la validité de nos attributions [12]. Les valeurs des fréquences IR  $\nu(\text{OH})$  enregistrées à diverses concentrations dans  $\text{CHCl}_3$  sont reportées au Tableau 1. La valeur de  $\Delta\nu$ , indice de la force de la liaison intramoléculaire, selon certains auteurs [10], se situe entre 30 et  $40 \text{ cm}^{-1}$ . On remarque en outre qu'il existe parfois dans la région étudiée d'autres absorptions présentes mais non signalées précédemment. De plus la position des deux bandes est déplacée vers les plus faibles nombres d'onde pour les alcools  $\alpha$ -*endo* isopropyl et t-butyl ce qui pourrait refléter un surplus d'interaction avec ces substituants.

L'analyse RMN du massif des protons aromatiques ne fait que souligner la constatation précédente (cf. Tableau 2). Pour les indanols  $\text{Cr}(\text{CO})_3$   $\alpha$  et  $\beta$  substitués en *exo* et  $\beta$  substitués en *endo* les hydrogènes aromatiques ne sont pas individualisables, signe de la prédominance d'une conformation décalée du groupe  $\text{Cr}(\text{CO})_3$  de type 1. C'est d'ailleurs cette conformation que l'on retrouve à l'état solide dans l' $\alpha$ -méthyl indanol *endo*  $\text{Cr}(\text{CO})_3$  [12]. Cette préférence conformationnelle résulte d'un compromis entre l'influence du substituant  $\text{CHOH}$  de l'arène et le groupe CHR en *ortho* (cf. Schéma 2).

Un substituant *endo* en position  $\alpha$  modifie sensiblement le schéma précédent. En effet, si la faible individualisation des protons aromatiques indique le maintien relatif de la tendance conformationnelle précédente (type 1) d'ailleurs en accord avec la structure RX [12] pour l'*endo*  $\alpha$ -méthyl indanol  $\text{Cr}(\text{CO})_3$ , l'étalement progressif du massif, maximum pour  $\text{R} = \text{t-Bu}$ , est le reflet d'un déplace-

TABLEAU 1

FRÉQUENCES INFRA-ROUGE  $\nu(\text{OH})$  DES INDANOLS CHROMETRICARBONYLE (Solvant  $\text{CDCl}_3$ )

Alcool (cf. Schéma 1)	$\nu(\text{OH})$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\nu(\text{OH})$ associé ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\Delta\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )
$\text{R}^1 = \text{CH}_3$	3627	3593	34
$\text{R}^1 = \text{C}_2\text{H}_5$	3631	3593 (3580)	41
$\text{R}^1 = \text{i-C}_3\text{H}_7$	3631	3591 (3586)	40
$\text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{R}^4 = \text{H}$			
$\text{H}^3 = \text{CH}_3$	3627	3591	36
$\text{R}^3 = \text{C}_2\text{H}_5$	3634	3592	42
$\text{R}^2 = \text{i-C}_3\text{H}_7$	3630	3593 (3586)	37
$\text{R}^3 = \text{t-C}_4\text{H}_9$	3632	3593 ép. (3588)	39
$\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{R}^4 = \text{H}$			
$\text{R}^2 = \text{CH}_3$	3627	3596	31
$\text{R}^2 = \text{C}_2\text{H}_5$	3632	3598 (3586)	34
$\text{R}^2 = \text{i-C}_3\text{H}_7$	3630	3598 (3587)	32
$\text{R}^1 = \text{R}^4 = \text{R}^3 = \text{H}$			
$\text{R}^4 = \text{CH}_3$	3627	3599	28
$\text{R}^4 = \text{C}_2\text{H}_5$	3630 (3612)	(3602) 3596	28
$\text{R}^4 = \text{i-C}_3\text{H}_7$	(3612) 3586	3551	35
$\text{R}^4 = \text{t-Bu}$	(3612) 3587	3546	41
$\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{H}$			

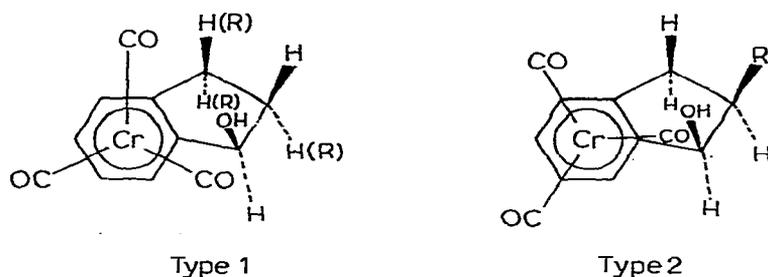
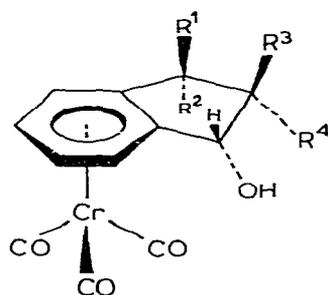


SCHÉMA 2

ment de l'équilibre conformationnel du tripode en fonction de l'encombrement stérique vers une position plus éclipsée (type 2 p. ex.). Cette influence stérique n'est pas forcément directe. En effet un groupe alcoyle, lorsqu'il devient encombrant interfère plus profondément avec l'hydroxyle en *cis*. Il n'est pas exclu qu'il force celui-ci à occuper une position plus équatoriale favorisant ainsi une conformation de type 2 (cf. Schéma 2).

TABLEAU 2

DÉPLACEMENT CHIMIQUE DES PROTONS AROMATIQUES DES INDANOLS CHROMÉTRI-CARBONYLE



R <sup>a</sup>	Largeur du massif	H <sub>4</sub> d	H <sub>6</sub> t	H <sub>7</sub> d	H <sub>5</sub> t
R <sup>3</sup> = CH <sub>3</sub>	0.66 ppm	5.60 ppm			
R <sup>3</sup> = C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	0.66 ppm	5.70 ppm			
R <sup>3</sup> = CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0.67 ppm	5.70 ppm			
R <sup>3</sup> = C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0.70 ppm	5.70 ppm			
R <sup>1</sup> = CH <sub>3</sub>	0.70 ppm	5.75 ppm			
R <sup>1</sup> = C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	0.70 ppm	5.73 ppm			
R <sup>1</sup> = CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0.71 ppm	5.73 ppm			
R <sup>4</sup> = CH <sub>3</sub>	0.80 ppm	5.7 ppm	5.4 ppm		
R <sup>4</sup> = C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	1.00 ppm	5.85 ppm	5.55 ppm	5.28 ppm	
R <sup>4</sup> = CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1.22 ppm	6.06 ppm	5.60 ppm	5.26 ppm	5.00 ppm
R <sup>4</sup> = C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	1.23 ppm	6.03 ppm	5.61 ppm	5.28 ppm	4.96 ppm
R <sup>2</sup> = CH <sub>3</sub>	0.40 ppm				
R <sup>2</sup> = C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	0.40 ppm				
R <sup>2</sup> = CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0.40 ppm				

<sup>a</sup> Tous les autres R = H.

Ceci pose la question de la distorsion des cycles indanols complexés. Les RX montrent que dans le solide, pour l'*endo*  $\alpha$ -méthyl indanol-1  $\text{Cr}(\text{CO})_3$ , l'angle dièdre C—O, C—CH<sub>3</sub> est de 31°12' et pour son isomère *exo* il est de 79°43' (méthyle ici en pseudo équatorial contre axial dans le cas précédent). La RMN permet de visualiser la persistance de ce phénomène en solution. Pour les indanols chrome tricarbonyle *exo*, le proton H<sub>A</sub> résonne dans une zone vierge de tout autre signal. Après addition d'eau lourde dans le tube RMN, le signal correspondant à H<sub>A</sub> donne un doublet. La constante correspondant au couplage entre les protons H<sub>A</sub> et H<sub>B</sub> est identique pour tous les alcools de cette série (cf. Tableau 3).

L'application de la relation de Karplus [13]  $J(\text{H}_A-\text{H}_B) = A \cos^2 \phi + B$  avec  $A = 9.5$  et  $B = -0.28$  ( $90 < \phi < 180$ ) permet de calculer l'angle que font entre eux H<sub>A</sub> et H<sub>B</sub>.

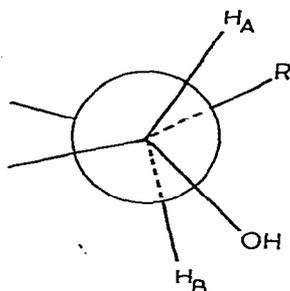
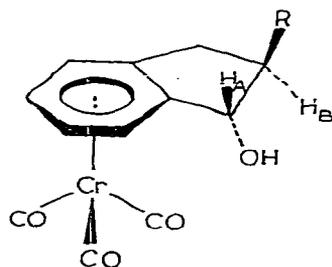


SCHÉMA 3

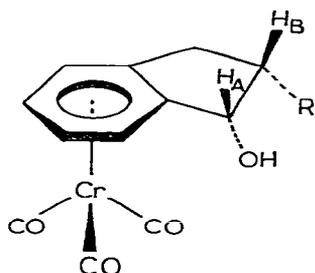
L'angle de 155° trouvé correspond bien à une déformation par rapport à la planéité où  $\phi = 120^\circ$  et à une position pseudo équatoriale pour le substituant R. On peut remarquer également que la distorsion du cycle à cinq chaînons ne semble pas augmenter avec l'encombrement stérique du substituant. L'angle dièdre donné par les RX est de 166°. La même démarche peut être suivie pour les indanols à R *endo* du Tableau 4.

TABLEAU 3

DÉPLACEMENT CHIMIQUE ET CONSTANTE DE COUPLAGE DES HYDROGÈNES H<sub>A</sub> ET H<sub>B</sub>

Alcool	H <sub>A</sub> (ppm)	J(H <sub>A</sub> -H <sub>B</sub> ) (Hz)
R = CH <sub>3</sub>	4.46	7.5
R = C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	4.56	7.5
R = CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	4.76	7.5
R = CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	4.81	7.5

TABLEAU 4

DÉPLACEMENT CHIMIQUE ET CONSTANCE DE COUPLAGE DES HYDROGÈNES H<sub>A</sub> ET H<sub>B</sub>

Alcool	H <sub>A</sub> (ppm)	J(H <sub>A</sub> -H <sub>B</sub> ) (Hz)
R = CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	4.76	5
R = C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	4.81	5

La constante de couplage  $J(H_A-H_B) = 5$  Hz n'a pu être déterminée dans cette série que pour R = CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> et R = C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>. L'application de la relation de Karplus [13] avec  $A = 8.5$  et  $B = 0.28$  ( $0^\circ < \phi < 90^\circ$ ) conduit à un angle dièdre de  $38^\circ$  (planéité  $0^\circ$ ). Le substituant R se place alors préférentiellement en position axiale selon les RX (angle  $31^\circ 12'$  dans le cas étudié).

Cependant, malgré un bon accord, ces résultats doivent être considérés avec prudence. En effet les coefficients  $A$  et  $B$  proposés par Karplus varient, selon les cas étudiés, avec la taille des cycles et les substituants. Aussi ces conclusions ont surtout une valeur indicative de la conformation des cycles à cinq chaînons.

#### Voie d'accès univoque aux indanols alcoyles *cis* et *trans* via les complexes benchrotreniques

La stéréospécificité de la réduction précédemment décrite, allée à la possibilité de libération quantitative de ligands benzéniques à partir de dérivés du benchrotène [14], peut trouver une application intéressante en synthèse organique dans la synthèse d'indanols alcoylés de stéréochimie connue.

Il n'existait pas, à notre connaissance, de voie d'accès univoque à ces composés [15]. La littérature leur consacre de ce fait peu d'études. Il y est cependant noté que la réduction de certains précurseurs cétoniques par des hydrures métalliques conduit à des mélanges dont la teneur en chacun des composants possibles n'a pas été évaluée [16]. La voie synthétique figurant, au Schéma 1, appliquée à une cétone *endo* ou à une cétone *exo* conduit, après libération aisée du groupement Cr(CO)<sub>3</sub>, à des indanols *cis* ou *trans*, pour la plupart inconnus à ce jour.

Une étude au monochromateur a montré que la longueur d'onde efficace responsable de la scission oxydante de la liaison métal-ligand se situe vers 360 nm. La bande UV correspondante est masquée par la trop grande intensité de celle centrée autour de 315 nm, mais elle peut être mise en évidence dans les spectres de dichroïsme circulaire des complexes chiraux [17].

Le succès de la méthode repose sur trois points principaux: la détermination aisée par RMN des structures *endo* ou *exo* des précurseurs cétoniques complexés; la remarquable propriété du greffon qui induit totalement le sens de l'attaque de l'hydruire; enfin la décomplexation simple et quantitative de l'alcool à la lumière solaire et à l'air.

La réduction par  $\text{NaBH}_4$  de la méthyl-2 indanone est signalée dans la littérature [18]. Les auteurs indiquent la formation du seul alcool *cis*, le groupement méthyle orientant stéréospécifiquement l'approche du nucléophile [19].

Au vu des résultats, nettement différents, obtenus pour les cyclopentanones substituées en position 2 [20], molécules qui géométriquement présentent des points communs avec les indanones, nous avons repris et étendu cette étude. L'analyse des résultats a été effectuée par CPV grâce aux alcools de référence obtenus par décomplexation.

Nous avons trouvé que les réductions effectuées dans le mélange méthanol/eau (80/20) à  $20^\circ\text{C}$  par  $\text{NaBH}_4$  conduisent, dans tous les cas, à un mélange d'indanols *cis* et *trans* dont les proportions figurent au Tableau 5.

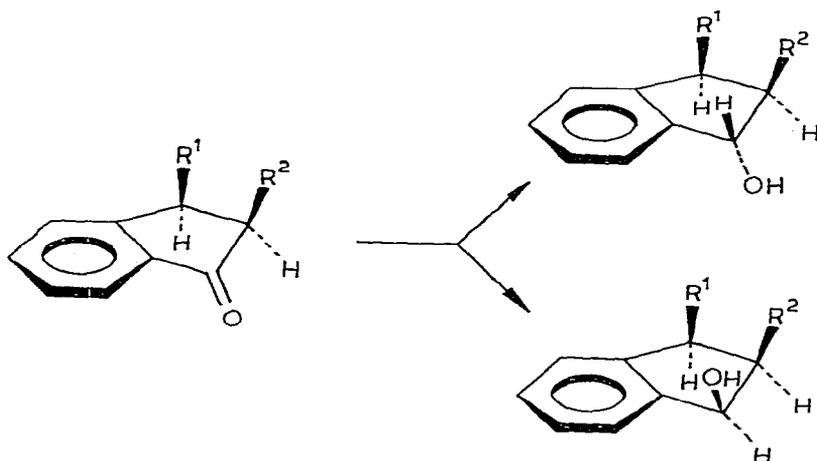


SCHÉMA 4

TABLEAU 5  
STÉRÉOCHIMIE DE LA RÉDUCTION DES INDANONES  $\alpha$  ET  $\beta$  SUBSTITUÉES

% d'alcool <sup>a</sup> <i>trans</i>	$R^1 =$	Me	Et	$i\text{-C}_3\text{H}_7$	
	$R^2 =$	H	H	H	
		11%	7.1%	5.7%	
% d'alcool <sup>b</sup> <i>trans</i>	$R^2 =$	Me	Et	$i\text{-C}_3\text{H}_7$	$t\text{-C}_4\text{H}_9$
	$R^1 =$	H	H	H	H
		70%	62%	25%	14%

<sup>a</sup> Déterminé par chromatographie phase vapeur. Colonne capillaire Carbowax 1540,  $l = 18$  m,  $\varphi = 0.5$  mm.

<sup>b</sup> Chromatographie phase vapeur (CPV); appareil aérogaphe 1200 équipé d'un détecteur à ionisation de flamme. Gaz vecteur azote. Colonne de Carbowax 20 M alcalin.

Ces résultats appellent quelques commentaires. D'abord ils contredisent la valeur annoncée par Sam et Thompson pour la méthyl-2 indanone. Ensuite, on constate une certaine similitude entre la réduction de cette cétone *cis/trans* 30/70 et celle de la méthyl-2 cyclopentanone *cis/trans* = 27/73 [21]. On peut noter que l'interprétation très controversée de Dauben et coll. [22] rend compte de ces résultats. La méthyl-2 indanone relativement peu encombrée conduit surtout à l'alcool thermodynamiquement le plus stable (*trans*). Par contre l'attaque de la *t*-butyl-2 indanone est soumise à un contrôle stérique et l'on obtient en majorité l'alcool le moins stable (*cis*). Cette préférence se retrouve également au niveau de la réduction des cétones  $\beta$ -substituées qui, dès le méthyle, conduit à un fort pourcentage d'alcool *cis* qui s'accroît avec l'encombrement stérique du substituant. Il reste cependant à obtenir des preuves indiscutables d'un déplacement de l'état de transition selon le substrat. Pour cela les seules données stéréochimiques s'avèrent insuffisantes et un complément cinétique est indispensable.

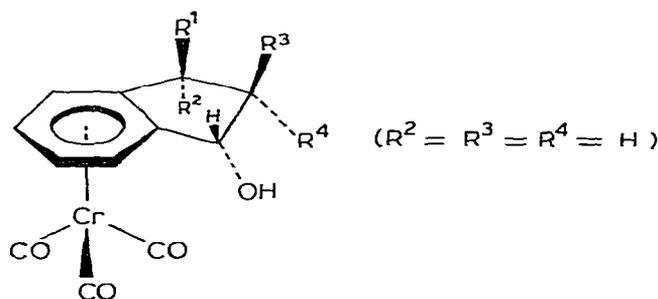
### Partie expérimentale

#### Obtention et réduction des indanones substituées

Les indanones substituées sont obtenues pures, par décomplexation des indanones chrome tricarbonyle suivant le mode opératoire déjà décrit plus loin.

La réduction par  $\text{KBH}_4$  dans le mélange méthanol/eau (80/20) est effectuée suivant le mode opératoire général décrit ci-dessous. Au bout de 3 h, le mélange est analysé par CPV; on injecte directement 10 microlitres de la solution d'alcools diastéréoisomères sur une colonne de Carbowax 20M alcalin, pour les alcools  $\alpha$  substitués, et sur une colonne capillaire Carbowax 1540 ( $l$  80 m,  $\phi = 0.5$  mm) pour les substitués.

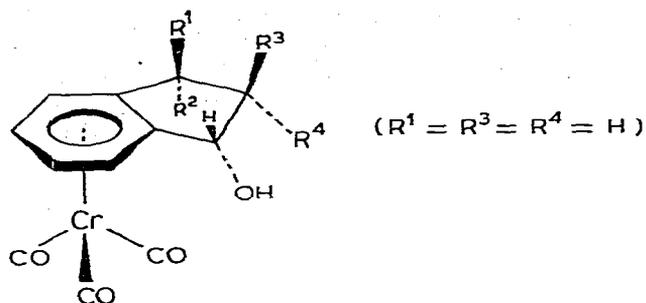
TABLEAU 6



Alcool $R^1$	Formule	$F(^{\circ}\text{C})$	Analyse (Trouvé (calc.) (%))	
			C	H
$\text{CH}_3$	$\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_4\text{Cr}$	87 [23]	55.09 (54.93)	4.36 (4.95)
$\text{C}_2\text{H}_5$	$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{Cr}$	81	56.90 (56.59)	4.72 (4.40)
$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	$\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{Cr}$	115	57.64 (57.70)	5.21 (5.21)

$R_2 = R_3 = R_4 = \text{H}$

TABLEAU 7

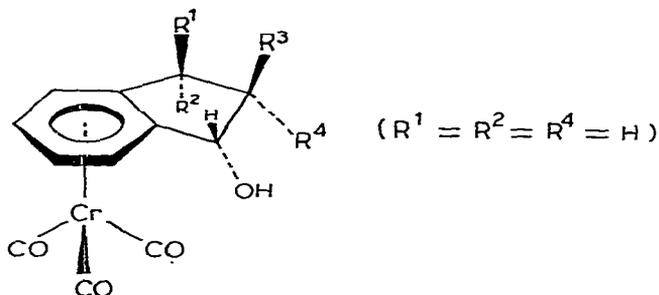


Alcool R <sup>2</sup>	Formule	F(°C)	Analyse (Trouvé (calc) (%))	
			C	H
CH <sub>3</sub>	C <sub>13</sub> H <sub>12</sub> O <sub>4</sub> Cr	144 [23]	54.81 (54.93)	4.27 (4.25)
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>14</sub> H <sub>14</sub> O <sub>4</sub> Cr	95	56.24 (56.59)	4.79 (4.40)
CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	C <sub>15</sub> H <sub>16</sub> O <sub>4</sub> Cr	115	57.84 (57.70)	5.21 (5.21)

### Spectrographie

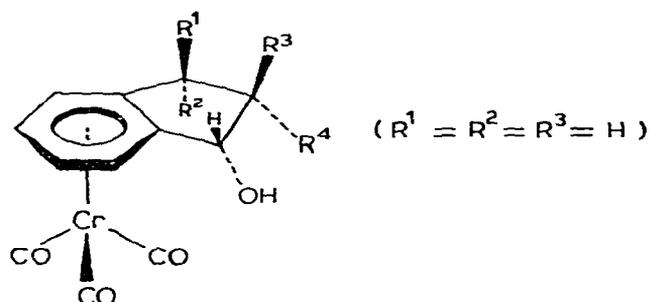
Les spectres RMN ont été réalisés dans le chloroforme deutérié au moyen d'un appareil VARIAN 60A, 60Mc. Les spectres IR ont été enregistrés sur un spectrophotomètre IR12 BECKMAN.

TABLEAU 8



Alcool R <sup>3</sup>	Formule	F(°C)	Analyse (Trouvé (calc.) (%))	
			C	H
CH <sub>3</sub>	C <sub>13</sub> H <sub>12</sub> O <sub>4</sub> Cr	75 [23]	54.47 (54.93)	4.40 (4.25)
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>14</sub> H <sub>14</sub> O <sub>4</sub> Cr	100	56.40 (56.59)	4.71 (4.40)
CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	C <sub>15</sub> H <sub>16</sub> O <sub>4</sub> Cr	124	57.49 (57.70)	5.19 (5.21)
C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	C <sub>16</sub> H <sub>18</sub> O <sub>4</sub> Cr	166	59.63 (58.91)	5.70 (5.56)

TABLEAU 9

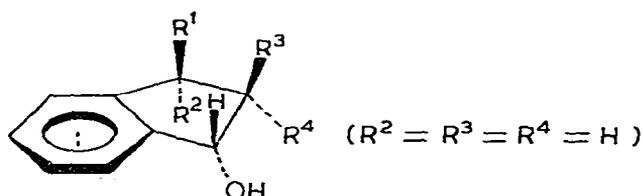


Alcool $R^4$	Formule	F°C	Analyse (Trouvé (calc.) (%))	
			C	H
CH <sub>3</sub>	C <sub>13</sub> H <sub>12</sub> O <sub>4</sub> Cr	115 [23]	55.01 (54.93)	4.29 (4.25)
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>14</sub> H <sub>14</sub> O <sub>4</sub> Cr	98	56.25 (56.59)	4.76 (4.40)
CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	C <sub>15</sub> H <sub>16</sub> O <sub>4</sub> Cr	96	57.76 (57.70)	5.18 (5.21)
C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	C <sub>16</sub> H <sub>18</sub> O <sub>4</sub> Cr	128	58.91 (58.91)	5.39 (5.56)

*Réduction des indanones chrome tricarbonyle par KBH<sub>4</sub> dans le mélange méthanol/eau (80/20)*

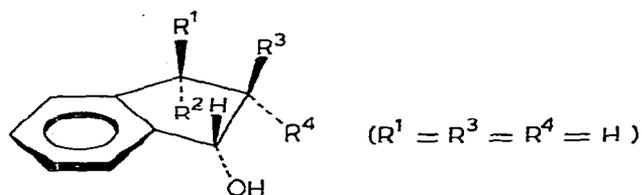
Ce mode opératoire est général pour toutes les réductions. Dans un erlenmeyer, on dissout, sous agitation magnétique, 0.1 g d'indanone chrome tricarbonyle dans un mélange méthanol/eau (80/20). On ajoute un excès de KBH<sub>4</sub> en poudre (0.5 g). La coloration de la solution, très rouge au départ, vire au jaune. On hydrolyse au bout de 2 h. On extrait l'alcool à l'éther et on sèche sur sulfate

TABLEAU 10



Alcool $R^1$	Formule	F(°C)	Analyse (Trouvé (calc.) (%))	
			C	H
CH <sub>3</sub>	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> O	44	81.03 (81.04)	8.12 (8.16)
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>11</sub> H <sub>14</sub> O	(liquide)	81.52 (81.49)	8.40 (8.63)
CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	C <sub>12</sub> H <sub>16</sub> O	26	81.56 (81.76)	8.76 (9.13)

TABLEAU 11



Alcool $R^2$	Formule	$F(^{\circ}C)$	Analyse (Trouvé (calc.) (%))	
			C	H
$CH_3$	$C_{10}H_{12}O$	72	80.88 (81.04)	7.96 (8.16)
$C_2H_5$	$C_{11}H_{14}O$	76	81.36 (81.49)	8.43 (8.63)
$CH(CH_3)_2$	$C_{12}H_{16}O$	83	81.30 (81.76)	8.75 (9.13)

de magnésium. Le solvant est évaporé et l'alcool précipite dans le ballon. La recrystallisation est effectuée dans un mélange d'éther/éther de pétrole.

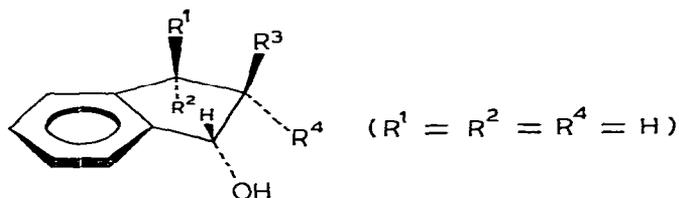
Les caractéristiques des alcools obtenus figurent aux Tableaux 6, 7, 8 et 9.

Le même mode opératoire est repris pour la réduction des cétones dans l'alcool isopropylique par  $NaBH_4$ .

### Décomplexation sous UV des indanols chrome tricarbonyle

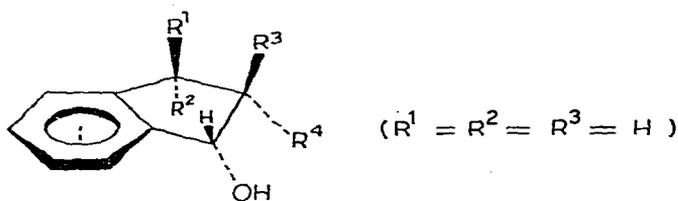
Une solution étherée d'indanols chrome tricarbonyle dans un bécher est portée en plein soleil. Au bout de quelques minutes la solution se trouble et perd sa

TABLEAU 12



Alcool $R^3$	Formule	$F(^{\circ}C)$	Analyse (Trouvé (calc.) (%))	
			C	H
$CH_3$	$C_{10}H_{12}O$	89	80.96 (81.04)	8.02 (8.16)
$C_2H_5$	$C_{11}H_{14}O$	64	81.26 (81.49)	8.54 (8.63)
$CH(CH_3)_2$	$C_{12}H_{16}O$	69	81.77 (81.76)	8.72 (9.13)
$C(CH_3)_3$	$C_{13}H_{18}O$	68	82.05 (82.10)	9.33 (9.54)

TABLEAU 13



Alcool R <sup>4</sup>	Formule	F(°C)	Analyse (Trouvé (calc.) (%))	
			C	H
CH <sub>3</sub>	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> O	42	81.11 (81.04)	8.21 (8.16)
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>11</sub> H <sub>14</sub> O	(liquide)	81.30 (81.49)	8.44 (8.63)
CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	C <sub>12</sub> H <sub>16</sub> O	55	81.46 (81.76)	9.19 (9.13)
C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	C <sub>13</sub> H <sub>18</sub> O	(liquide)	81.89 (82.10)	9.30 (9.34)

coloration jaune initiale. Lorsque la solution est incolore, on filtre le résidu métallique et on évapore l'éther sous vide. L'alcool benzénique pur cristallise dans le ballon. Rendement: 97%.

Les caractéristiques des alcools isolés figurent aux Tableaux 10, 11, 12, 13.

## Bibliographie

- 1 J. Besançon, G. Tainturier et J. Tirouflet, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1971) 1804.
- 2 M. Le Plouzennec et R. Dabard, *J. Organometal. Chem.*, 133 (1977) 359.
- 3 W.R. Jackson et T.R.B. Mitchell, *J. Chem. Soc. B*, (1969) 1228.
- 4 H.O. House, *Modern Synthetic Reaction*, 2e édition, Benjamin INC, New York, 1972, p. 55.
- 5 V. Hach, E.C. Fryberg et E. McDonald, *Tetrahedron Lett.*, (1971) 2629.
- 6 G. Jaouen et A. Meyer, *J. Amer. Chem. Soc.*, (1975) 4667.
- 7 E.O. Fischer et Q. Schreiner, *Chem. Ber.*, 92 (1959) 938.
- 8 M.G. Combe et J.B. Henbest, *Tetrahedron Lett.*, (1961) 404.
- 9 B. Gautheron et R. Broussier, *Bull. Soc. Chim. France*, (1973) 1384.
- 10 W.R. Jackson et C.H. McMullen, *J. Chem. Soc. B*, (1965) 1170.
- 11 S. Top, A. Meyer et G. Jaouen, *Tetrahedron Lett.*, (1979) 3537.
- 12 B. Caro, E. Gentric, D. Grandjean et G. Jaouen, *Tetrahedron Lett.*, (1978) 3009.
- 13 M.L. Martin et G.J. Martin, *Manuel de RMN*, Azoulay, Paris, 1971.
- 14 G. Jaouen, et R. Dabard, *Tetrahedron Lett.*, (1974) 1015.
- 15 Parallèlement à la publication de notre note préliminaire. B. Caro et G. Jaouen, *Tetrahedron Lett.*, (1974) 1229, Jacques et al. ont signalé que la réduction par LiAlH<sub>4</sub> d'indanones substituées conduisait bien à des mélanges d'alcools, M.T. Brienne, D. Varech et J. Jacques, *Tetrahedron Lett.*, (1974) 1233.
- 16 G. Acahigian, H. Plant, G.D. Vickers et J. Van Der Veen, *Anal. Chem.*, 39 (1967) 1583.
- 17 Résultats non publiés de G. Jaouen.
- 18 J. Sam et A.C. Thompson, *J. Pharm. Sci.*, 52 (1963) 1898.
- 19 Ceci est en contradiction avec le résultat de la référence 16 où le mélange est mis en évidence par RMN.
- 20 L. Gruber, I. Tomoskozi et L. Otvos, *Tetrahedron Lett.*, (1973) 811.
- 21 J.D. Morrison et H.S. Mosher, *Asymmetric Organic Reactions*, p. 116 et Sq. Prentice Hall Inc., Englewood Cliffs, New-Jersey.
- 22 W.G. Dauben, G.J. Fonken et D.S. Noyce, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78 (1956) 2579.
- 23 G. Jaouen et R. Dabard, *Bull. Soc. Chem. France*, (1974) 1646.