

**PROBLEMES DE STEREOSELECTIVITE EN SERIE DU BENCHROTENE:
CYCLISATION DES ACIDES α - ET β -ALCOYL β -PHENYL PROPIONIQUES.
INFLUENCE DE L'ENCOMBREMENT STERIQUE SUR LA
STEREOCHIMIE DE LA REACTION**

BERTRAND CARO et GERARD JAOUEN

*Laboratoire de Chimie des Organométalliques, ERA 477, Université de Rennes, 30542
Rennes Cedex (France)*

(Reçu le 28 mai 1981)

Summary

The cyclisation in polyphosphoric acid of α -alkyl- β -phenylpropionic acids gave rise to *exo* and *endo* diastereoisomers of indanone-Cr(CO)₃. In both cases selectivity appears to be under steric control in spite of fundamental differences. The use of optically active substrates to ascertain the *endo* and *exo* configurations is described. A method based on optical isomery has allowed the determination of the kinetic product in a thermodynamically controlled reaction.

Résumé

La cyclisation dans l'acide polyphosphorique des produits figurant dans le titre conduit à des couples d'indanones-Cr(CO)₃ diastéréoisomères *endo* et *exo*. En dépit d'une différence fondamentale des facteurs de sélectivité, ceux-ci sont dans les deux cas d'origine stérique. L'emploi de substrats optiquement actifs à la détermination des configurations *endo* et *exo* est décrit. Une méthode basée également sur l'activité optique permet d'atteindre le produit cinétique lorsque la cyclisation est thermodynamiquement contrôlée.

L'une des caractéristiques originales de la chimie des métallocènes repose sur la troisième dimension que confère l'entité organométallique à la molécule et qui entraîne, ipso facto, la possibilité de réactions diastéréogènes. A cet égard, la cyclisation des acides propioniques ou butyriques β ou γ métallocéniques, convenablement substitués, constitue une approche exemplaire de ce type de réactions particulièrement bien étudiées en série du ferrocène et du cymantène [1]. L'emploi d'acide polyphosphorique, comme agent déshydratant, en limitant la décomplexation, a permis à Jaouen et Dabard d'étendre ces études à la série du benchrotène [2].

En généralisant cette réaction aux acides β -benchrotrényl propioniques α - et β -alcoylés en série racémique et optiquement active, nous visons plusieurs objectifs en relation avec l'étude des réactions diastéréogènes. Il s'agit, dans un premier temps, de déterminer la nature et d'évaluer l'importance des interactions entre les groupements alcoylés et chrome tricarbonylés, non seulement au niveau des états de transition diastéréoisomères mais aussi dans les produits cétoniques obtenus.

Cyclisation des acides benchrotrényl-3 propioniques α - et β -alcoylés

L'action de l'acide polyphosphorique (APP) sur divers acides benchrotrényl-3 propioniques α - et β -alcoylés à une température proche de 100°C conduit, après hydrolyse, aux couples d'indanones chrome tricarbonyle α - et β -alcoylées. *endo* et *exo* (selon les positions *cis* et *trans* respectivement des groupes alcoyles et $\text{Cr}(\text{CO})_3$) avec des rendements globaux oscillant entre 60 et 70%. On récupère en outre une faible quantité d'acide n'ayant pas réagi. Les diastéréoisomères *endo* et *exo* sont aisément séparés par chromatographie sur plaques de gel de silice après migration sélective à l'aide d'un éluant à base d'éther de pétrole.

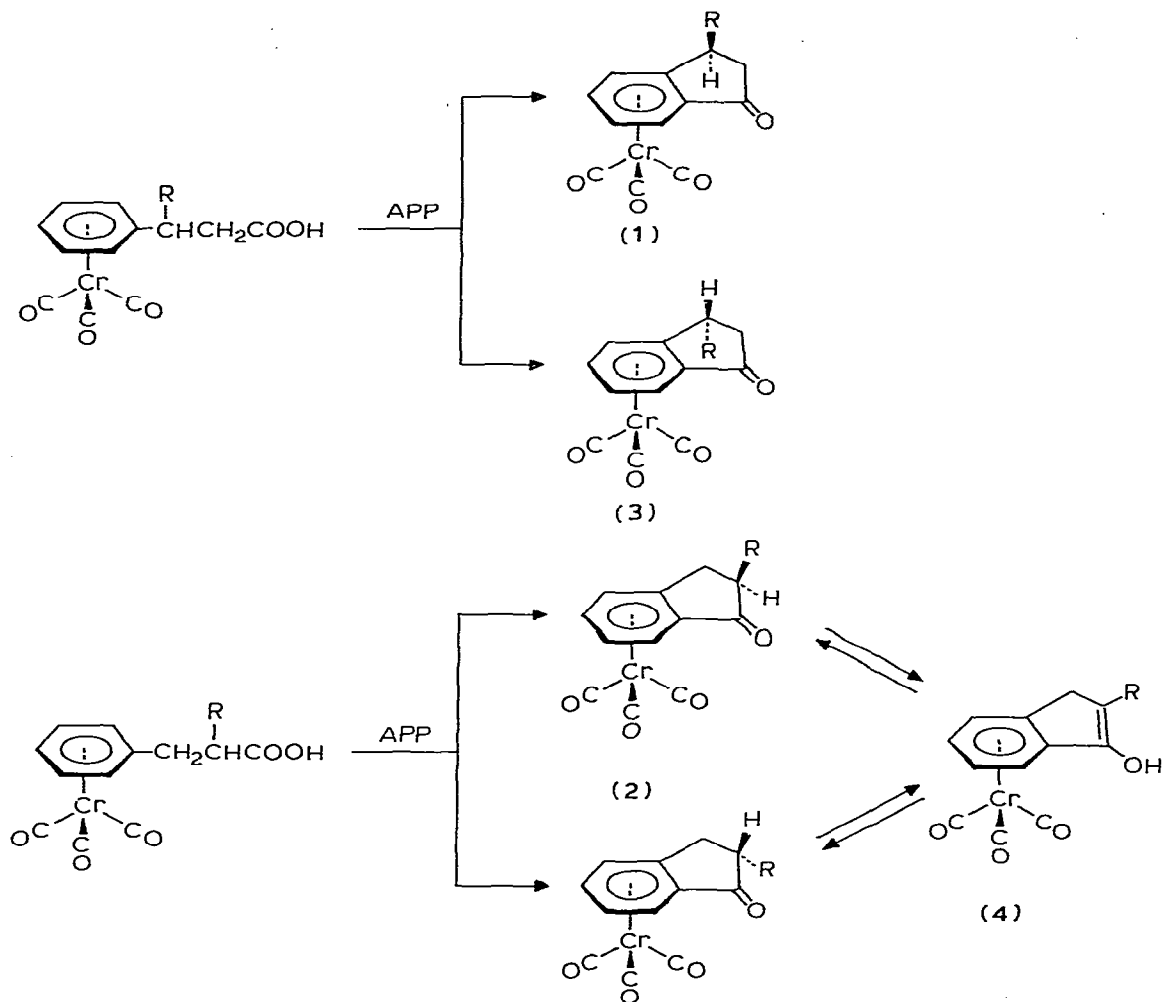
La détermination des structures *endo* ou *exo* (*cis* ou *trans*) a été effectuée à partir des données RMN par extension d'un critère dégagé par Jackson et al. dans la série des indanes substituées [3] et par Jaouen pour les indanones méthylées [4]. Dans ces complexes les méthyles *endo* subissent un effet de déblindage imputable au voisinage du groupe $\text{Cr}(\text{CO})_3$. Prenant en compte ces résultats nous avons assigné pour chaque couple de cétones la configuration "endo" aux complexes dont les méthyles des groupements alcoylés résonnant à champ plus faible (cf. Tableau 1). Au cours de ce mémoire d'autres différences apparaîtront à l'appui de la validité de ce choix.

On s'aperçoit, à l'examen du Tableau 1, que dans tous les cas étudiés la différence de glissement chimique entre les couples de diastéréoisomères est nette et ne laisse pas d'ambiguïté sur l'attribution des structures. Le dosage des constituants du mélange des diastéréoisomères figure au Tableau 1. On remarque que: (1) les pourcentages relatifs des couples *endo-exo* évoluent en fonction de l'encombrement stérique des groupes alcoyles (diminution de la quantité d'*endo* avec R croissant); (2) les deux séries, à savoir α - et β -substituées, suivent cette tendance générale quoiqu'à des degrés divers.

Aucun de ces deux points n'était totalement prévisible. En effet, d'une part, une évolution inverse a été constatée lors de la cyclisation des acides méthyl-2 et isopropyl-2 (phényl chrome tricarbonyle)-4 butanoïques [5] et, d'autre part, il existe une différence fondamentale au niveau du processus réactionnel entre les deux séries étudiées ici. Ainsi, tandis que les pourcentages des indanones β -substituées reflètent la différence d'énergie des états de transition diastéréoisomères correspondants, les indanones α -substituées obtenues résultent, en dernier ressort, de l'équilibration, ultérieure à la cyclisation, via la forme énolique (cf. Schéma 1) des cétones cinétiques formées. Cette situation ne permet pas en ce cas une analyse immédiate de la stéréosélectivité de la réaction de cyclisation proprement dite.

Toutefois, malgré cette différence de nature, les appréciations qualitatives extraites de l'examen du Tableau 2 sont renforcées: (1) par l'établissement

SCHEMA 1



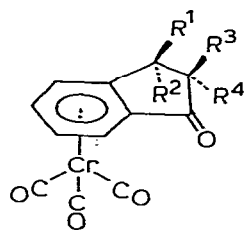
d'une relation linéaire convenable entre les logarithmes des rapports des pourcentages des produits isolés dans les deux séries (cf. Fig. 1), étayant l'idée que la variation des différences d'énergies considérées, qu'elles soient d'ordre cinétique ou thermodynamique, est sous la dépendance d'un facteur identique; et (2) par la possibilité de relier linéairement pour chaque série étudiée, les mêmes expressions des pourcentages aux paramètres E_s de Taft, attestant une origine stérique pour ce facteur de sélectivité (cf. Fig. 2 et 3) [6].

On peut, dès lors, suggérer que la diminution du pourcentage d'isomère *endo* constatée en fonction de l'encombrement croissant de R reflète une part non négligeable de contraintes stériques entre les groupes alcoyles et $\text{Cr}(\text{CO})_3$, que ce soit dans les états de transition diastéréoisomères; cas d'une β -substitution, ou dans les indanones $\text{Cr}(\text{CO})_3$ α -substituées.

Il y a lieu toutefois de remarquer, au vu des pentes respectives des droites, que cette interaction se manifeste d'une façon plus accentuée dans le cas des composés β -substitués. Deux schémas d'état de transition ont été postulés

TABLEAU 1

RENDEMENTS, STRUCTURES ET SPECTRES RMN (Solvant CDCl_3 , glissements chimiques δ par rapport au TMS) POUR LES PRODUITS:



Cétone	Rende- ment en produit cyclisé	Structure et pourcen- tage relatif d'isomère <i>endo</i> et <i>exo</i>	$\delta(\text{CH}_3)$ (ppm)	$\Delta: (\delta \textit{endo} - \delta \textit{exo})$
<i>(a) Indanones chrome tricarbonyle β substituées</i>				
1a		<i>exo</i> 65	1.38(d)	
3a	70	<i>endo</i> 35	1.47(d)	0.09
1b		<i>exo</i> 80	0.98(t)	
3b	70	<i>endo</i> 20	1.12(t)	0.14
1c		<i>exo</i> 95	0.80 0.96(d) ^a	0.28
3c	65	<i>endo</i> 5	1.08 1.33(d) ^a	0.37
<i>(b) Indanones chrome tricarbonyle α substituées</i>				
2a		<i>exo</i> 48	1.26(d)	
4a	70	<i>endo</i> 52	1.35(d)	0.09
2b	80	<i>exo</i> 60	0.97(t)	
4b		<i>endo</i> 40	1.03(t) ^b	0.06
2c	70	<i>exo</i> 75	0.83(t)	
4c		<i>endo</i> 25	0.99(t) ^b	0.16
2d	45	<i>exo</i> 95	1.04(s)	
4d		<i>endo</i> 5	1.09(s)	0.05

^a Système (A-B). ^b Système (A-B) non résolu.

pour des réaction d'addition électrophiles apparentées à celles décrites ici [5]. Ils font intervenir une approche du centre électrophile du côté du métal ou bien à son opposé. Quelque soit le schéma opérant véritablement, un examen des interactions groupes alcoyles-tripode dans les modèles moléculaires atteste que les distances sont toujours plus faibles en série β -substituée qu' α -substituée (cf. Schéma 2). Ceci se retrouve à l'examen des spectres RMN du massif des hydrogènes du noyau aromatique des indanones α - et β -substituées.

RMN des indanones chrome tricarbonyle. Conformation privilégiée du groupe $\text{Cr}(\text{CO})_3$

Nous avons reporté au Tableau 2 les déplacements chimiques des hydrogènes de l'arène complexé des composés cétoniques "*endo*" et "*exo*" substitués.

TABLEAU 2

DEPLACEMENTS CHIMIQUES DES HYDROGENES DES COMPOSES CETONIQUES *endo* ET *exo* SUBSTITUES

Cétone	$\delta(H^6)(t)$	$\delta(H^4)(d)$	$\delta(H^5)(t)$	$\delta(H^7)(d)$	Largeur du massif	$\Delta(\delta(H^5) - \delta(H^6))$
1a	5.26	4.48	5.80	6.02	0.98	0.54
3a				5.86	0.66	0.54
1b	5.25	5.45	5.76	6.05	0.95	0.51
3b				5.86	0.66	
1c	5.25	5.43	5.76	6.03	0.95	0.51
3c				5.86	0.66	
2a	5.22	5.42	5.75	5.97	0.93	0.53
4a	5.25	5.48	5.73	5.90	0.79	0.48
2b	5.23	5.45	5.76	6.05	0.98	0.53
4b	5.28	5.62	5.73	5.93	0.72	0.45
2c	5.20	5.45	5.75	6.03	0.98	0.55
4c	5.28	5.53	5.68	5.91	0.80	0.40
2d	5.21	5.40	5.72	6.02	0.93	0.51
4d	5.26	5.51	5.05	5.89	0.78	0.39

^a Solvant CDCl₃.

L'attribution des signaux repose, lorsqu'elle a été possible, sur la constatation antérieure d'un déblindage relatif des hydrogènes éclipsés par les carbonyles du greffon [7]. On constate que les cétones "*exo*" se caractérisent par une parfaite résolution du massif que la substitution ait lieu en -2 ou -3. Cette tendance doit être nuancée pour les indanones α -substituées en "*endo*" pour les quelles on note en rétrécissement global de l'étalement du massif assorti d'une diminution de l'écart $\delta H_5 - \delta H_6$; et ceci d'autant plus que le substituant devient encombrant. La phénomène est particulièrement net en série β -substituée où, seul, l'hydrogène H⁷ est aisément différenciable.

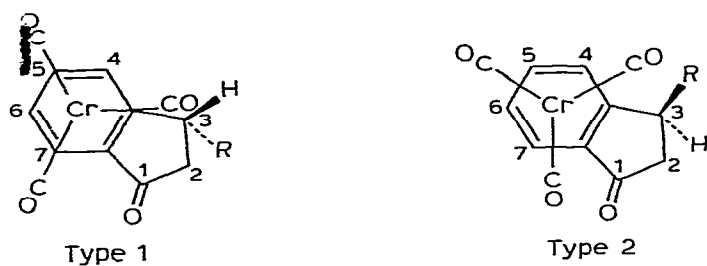
Ces résultats sont rationalisables à la lumière des idées développées par Jackson et al., et confirmées expérimentalement par Solladié-Cavallo et Suffert [7] pour les complexes monosubstitués. Elles font intervenir l'existence de conformations privilégiées du trépied, différentes selon la nature du substituant. Ceci vient d'ailleurs d'être étayé par une récente étude théorique [8].

Dans les indanones Cr(CO)₃ *exo* substituées on peut admettre que l'effet électronique du groupe cétonique renforce l'existence privilégiée d'une conformation de type 1 décalée par rapport à la cétone. Ceci est encore accentué par le reste carbure d'hydrogène donneur du cycle à cinq chaînons qui favorise une position éclipsée à son égard de l'une des branches du trépied. Les hydrogènes H⁴, H⁵, H⁶ et H⁷ situés dans des environnements différents apparaissent alors individuellement discernables en RMN (cf. Schéma 2).

Pour les indanones *endo*, les facteurs électroniques décrits ci-dessus persistent mais il se superpose la possibilité d'une interaction entre les groupes alcoyles et Cr(CO)₃ qui tend à déstabiliser les conformations de type 1 pour l'amener vers une position plus décalée de type 2; avec pour corollaire une moins bonne différenciation des signaux (cf. Schéma 2).

Il se vérifie à nouveau que l'influence stérique est plus accentuée pour un

SCHEMA 2



groupe en β . Alors en effet, dès avec un méthyle, la conformation de type 2 est atteinte ainsi que l'atteste le rétrécissement du massif et le chevauchement des signaux. A l'inverse, l'influence stérique d'un substituant en α , illustrée par la

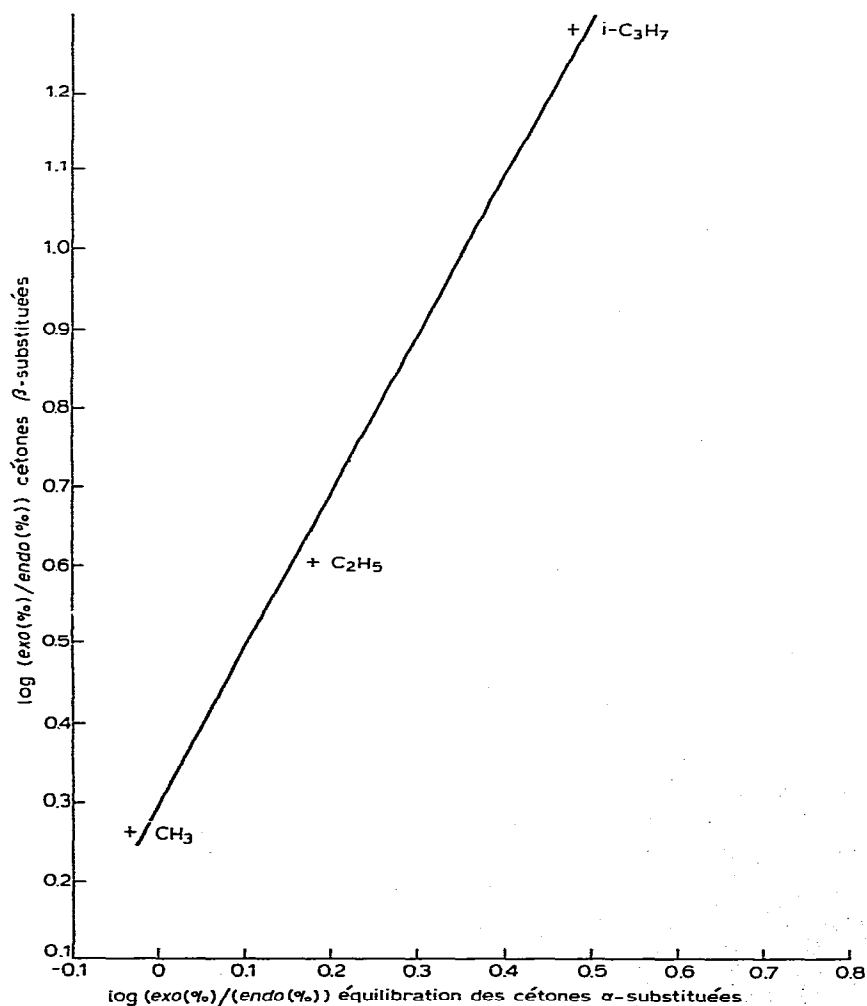


Fig. 1

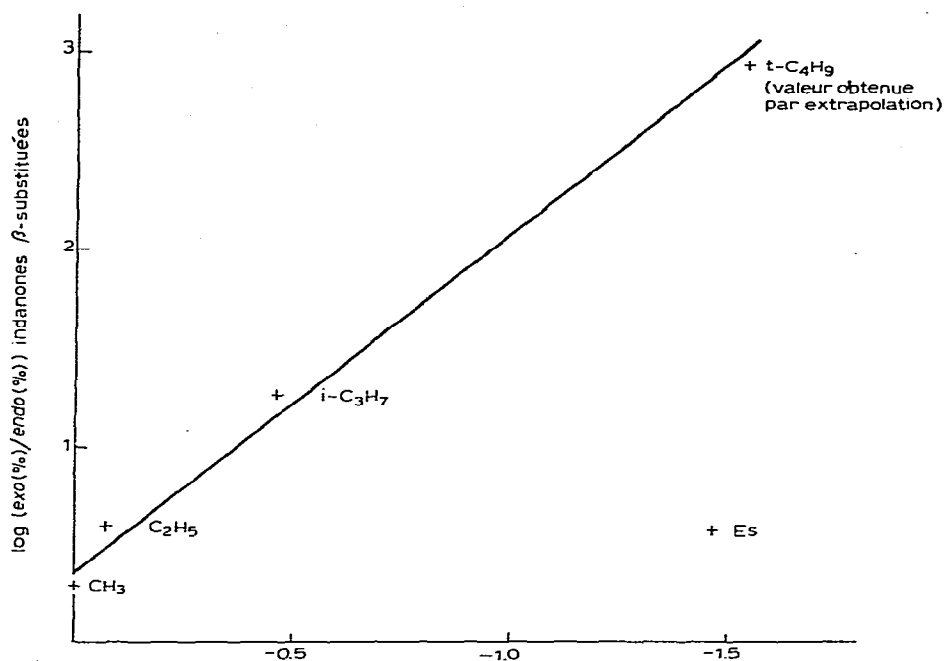


Fig. 2

différence $\delta(\text{H}^5) - \delta(\text{H}^6)$, reste trop faible pour s'opposer complètement aux influences électroniques des substituants greffés sur l'arène. En effet même avec $\text{R} = t\text{-Bu}$ le massif aromatique apparaît suffisamment bien résolu

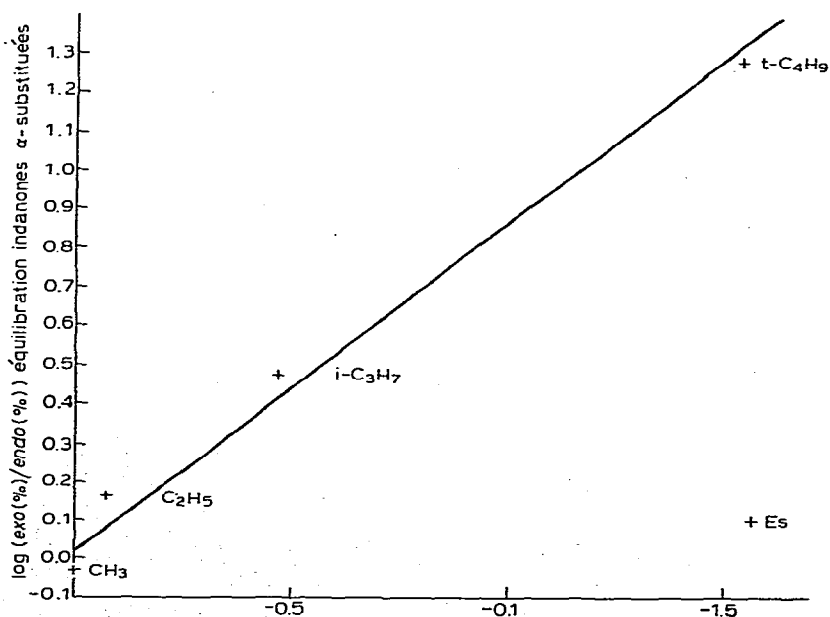


Fig. 3

pour souligner l'importance d'une conformation de type 1. Cette différence de comportement est à relier à la différence de distance des groupes interagissant dans ces deux types de complexes. Notons toutefois que dans l'évaluation de la distance doit intervenir la notion de position plus ou moins axiale ou équatoriale des substituants des cétones. Ce qui revient en fait à préciser la conformation du cycle à cinq chaînons.

On peut vérifier l'importance de ce point en comparant les spectres RMN des indanones α -diméthylées β -substituées en *exo*. Les résultats sont rassemblés au Tableau 3. On observe que lorsque le substituant en *exo* devient encombrant (R = isopropyle) mais seulement alors (spectres classiques avec R = H et CH₃) le massif des protons aréniques se rétrécit de façon notable ne permettant que l'attribution de H⁷. Tout se passe comme si une influence stérique importante renforçait le poids de la conformation de type 2. Il est exclu, du fait de sa position, que le groupement isopropyle interfère directement avec le trépied. On peut admettre par contre, l'existence d'une déformation du cycle à cinq chaînons au niveau de la position α qui, d'un côté, minimiserait l'interaction entre le méthyle et l'isopropyle *exo* mais de l'autre placerait le méthyle *endo* en position quasi axiale; avec pour résultante un accroissement de l'interaction stérique avec le groupement chrome tricarbonyle.

La déformation n'est pas décelable pour la cétone triméthylée, le spectre RMN, identique à celui de l' α -diméthyl indanone, étant parfaitement résolu.

Cette constatation nous permet de penser également qu'aucune déformation importante par rapport à la planéité n'a lieu pour les indanones mono substituées *endo*. Mais ceci ne préjuge en rien de la situation pour les indanols *endo* correspondants obtenus par réduction des cétones précédentes (vide infra).

Cyclisation de l'acide méthyl-3 (phényl chrome tricarbonyle)-3 propanoïque optiquement actif. Structure des diastéréoisomères *endo* et *exo*

Les critères d'attribution des structures *endo-exo* sont généralement mal définis. Aussi un certain degré d'incertitude peut être relevé dans la première partie consacrée à l'étude de la cyclisation des acides alcoyl-2 ou -3 (phényl chrome tricarbonyle)-3 propanoïques racémiques. Par exemple les structures *endo* et *exo* des cétones diastéréoisomères sont déterminées par des méthodes spectroscopiques qui ne peuvent, dans l'état actuel des connaissances sur ces complexes, constituer des preuves de structures sûres.

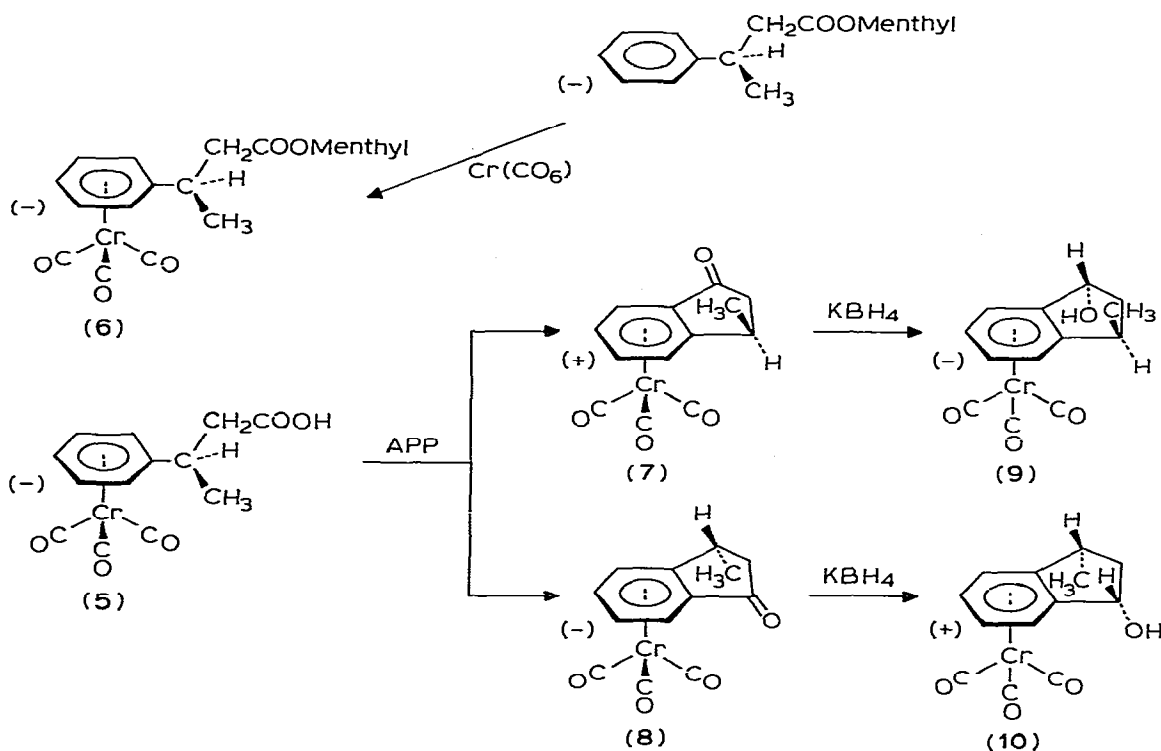
TABLEAU 3

SPECTRES RMN DES INDANONES α -DIMETHYLEES β -SUBSTITUEES EN *exo*

Cétone	Largeur du massif	(H ⁵ -H ⁶)	H ⁴	H ⁵	H ⁶	H ⁷
α,α -Diméthyl indanone chrome tricarbonyle		0.44	5.46	5.70	5.26	5.95
α,α,β -Triméthyl indanone chrome tricarbonyle <i>exo</i>	0.86	0.48	5.7	5.68	5.4	6.06
α,α -Diméthyl β -isopropyl indanone chrome tricarbonyle <i>exo</i>	0.63	—				5.96

Nous entendons souligner l'apport des complexes optiquement actifs à l'approfondissement des assignations structurales réalisées.

SCHEMA 3



La configuration absolue de 5 (Schéma 3) peut être aisément reliée à celle de l'acide β -phényl butyrique déterminée par Prelog et Scherrer [9]. Cet acide a été déboulé selon Rupe [10], l'ester menthyle soumis à la complexation donne 6. Nous avons vérifié en décomplexant 6 que la condensation ne s'accompagne d'aucune racémisation. Par saponification de 6 puis acidification on obtient l'acide 5 *lévogyre*, de chiralité R (représentée sur le Schéma 3).

La cyclisation de 5 optiquement pur donne les deux cétones 7 (64%) et 8 (36%) qui, réduites par KBH_4 , conduisent aux alcools *endo* 9 et 10.

Si la détermination, en série racémique, des positions des groupements méthyles est correcte, les configurations absolues de 7 et 8 ainsi que celles de 9 et 10 sont connues. En effet, l'existence de 7 *exo* et 8 *endo* est liée à la possibilité des deux enroulements opposés de la chaîne aliphatique lors de la cyclisation.

La méthode de Horeau [11] d'attribution des configurations absolues doit permettre alors de confirmer ou d'infirmer les conclusions précédentes. Pour des configurations telles que celles représentées sur le schéma, on doit obtenir un signe d'acide libéré (+) pour 9 et (-) pour 10. Ceci implique évidemment qu'un méthyle *endo* en position 3 ne perturbe pas la différence d'encombrement et que cette dernière soit fixée de telle façon que le cycle complexé soit considéré comme le groupe le plus volumineux.

Les résultats du dédoublement partiel sont rassemblés dans le Tableau 4. On remarque la faible influence du méthyle sur le rendement optique. Nous confirmons ainsi la justesse des assignements de structures effectués par RMN. En particulier un groupe alcoyle en *cis* du greffon est donc bien plus déblindé qu'en position *trans*.

TABLEAU 4
RESULTATS DU DEDOUBLEMENT PARTIEL (voir Schéma 3)

Alcool	Quantité (mol X 10 ⁻⁴)	Estérifié (%)	Signe et rende- ment optique	Configuration trouvée et prévue
9	6.4	100	+25	R
10	4.4	100	-23.5	S

Détermination, à l'aide de l'isomérisation optique, du contrôle cinétique du déroulement stéréochimique dans le cas de produits diastéréoisomères en équilibre. Application aux produits de cyclisation de l'acide méthyl-2 (phényl chrome tricarbonyle)-3 propionique

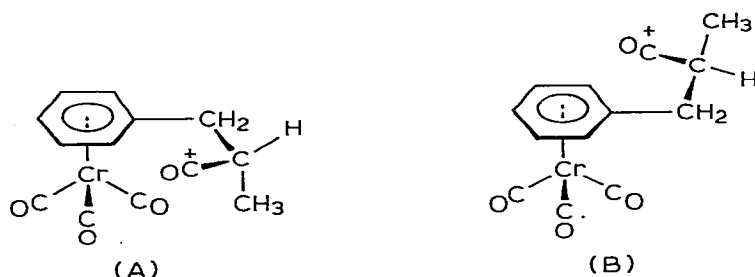
Nous avons précédemment signalé que, lors de la cyclisation de l'acide méthyl-2 (phényl chrome tricarbonyle)-3 propionique, l'équilibration dans le milieu réactionnel des deux cétones diastéréoisomères formées rend illusoire une analyse de stéréosélectivité; dans le mélange thermodynamique final, le rapport des deux constituants *endo/exo* est de 52/48. Cette difficulté existe toutes les fois que les composés formés sont aisément épimérisables. Pour atteindre les proportions du produit cinétiques, il est alors nécessaire d'utiliser des biais.

On ne possède actuellement, en série métallocénique, aucun moyen général permettant de résoudre le problème. Cependant, la question de la détermination de la stéréosélectivité cinétique se trouve fréquemment posée; par exemple, dans le cas de l'addition du réactif de Reformatsky sur les bases de Schiff [12] ou dans la condensation aldolique diastéréogène [13] réversible. Dans les exemples précédents, deux carbones asymétriques se forment ou se détruisent simultanément et une solution basée sur l'emploi de la chiralité ne convient pas. Par contre, si un carbone asymétrique induit un nouvel élément de chiralité stable puis subit une réversibilité, une approche fondée sur l'isomérisation optique devient possible.

Le cas de la cyclisation de l'acide 11 illustre cette nouvelle démarche. On remarque sur le Schéma 5 que le sens d'enroulement de la chaîne latérale lors de l'approche du centre électrophile impose la position *endo* ou *exo* du méthyle. A et B respectivement. L'épimérisation n'intervient qu'ultérieurement. La solution du problème réside alors dans la connaissance et de la configuration absolue et de la pureté optique des complexes diastéréoisomères formés. Ces déterminations sont maintenant possibles grâce à la préparation de l' α -indanone

chrome tricarbonyle optiquement active [14].

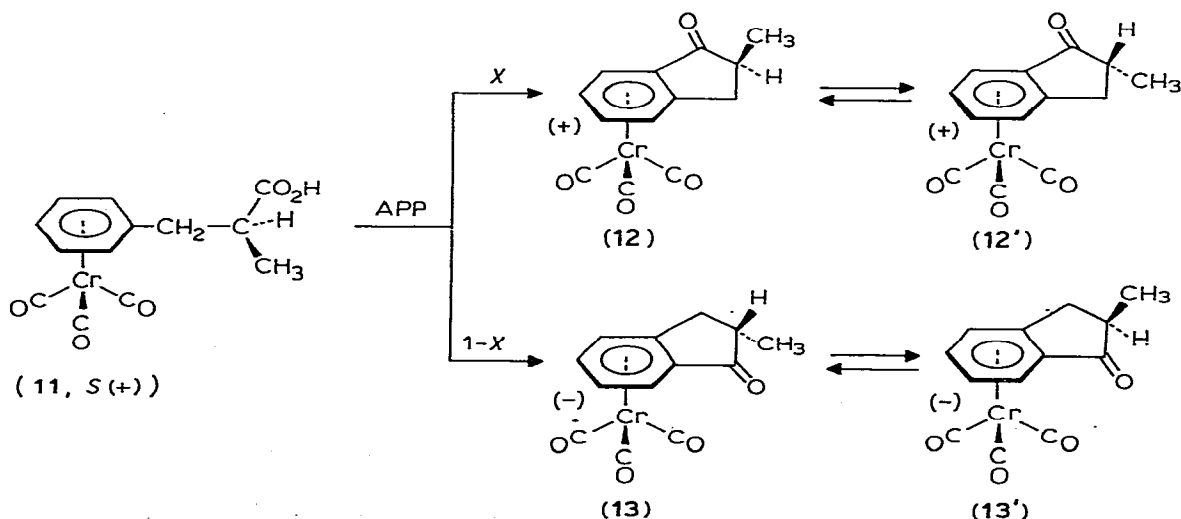
SCHEMA 4



L'acide *S*(+) méthyl-2 phényl-3 propionique a été dédoublé selon Kipping et Hunter [15] par recristallisations successives du sel de quinine. Son ester méthylique préparé par action du diazométhane a été soumis à l'action du chrome hexacarbonyle. Dans des conditions de condensation relativement douces, à savoir: température du bain chauffant 110°C, adjonction de 20% d'hexane aux solvants habituels (éther dibutylique et heptane 50/50) et durée de réaction n'excèdent pas trois jours, on isole 37% d'ester. Par saponification, on obtient l'acide 11 optiquement pur. L'absence de racémisation au cours de ces diverses opérations a été vérifiée par décomplexation de 11 à l'aide de la lumière [16].

Par contre si, lors de la réaction de condensation, le chauffage est prolongé (4 jours) et intensifié (température: 145°C) le complexe obtenu est légèrement racémisé; Rdt. 44% (pureté optique $P = 79\%$). Une recristallisation du sel de quinine de l'acide dans l'acétonitrile ramène alors la pureté optique à sa valeur maximum.

SCHEMA 5

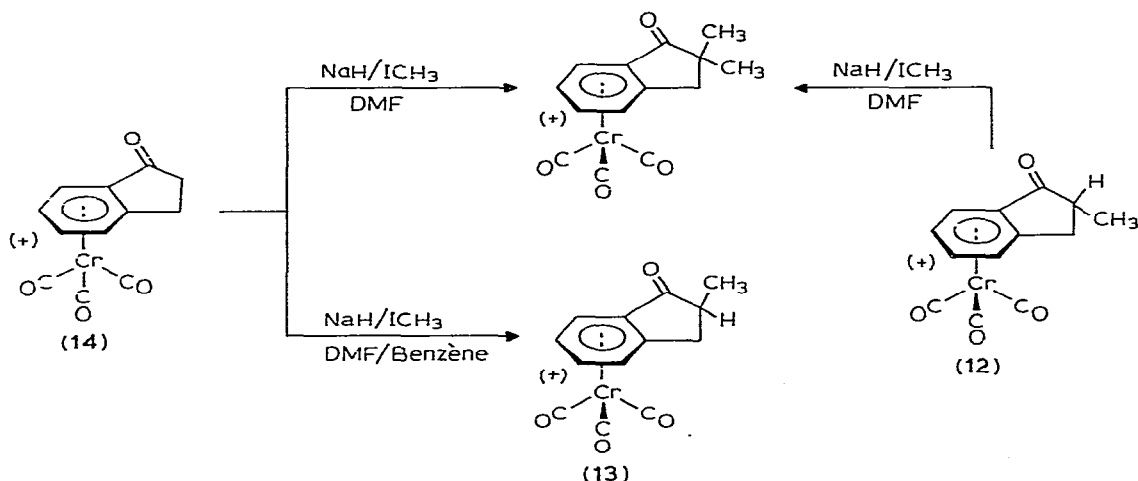


L'acide *S*(+) (cf. Schéma 5) traité par l'acide polyphosphorique pendant 1 h à 80°C conduit, de façon irréversible, aux deux cétones isomères *endo* 12 + 12'.

(52%) et *exo* 13 + 13' (48%). Nous avons vérifié que, dans ces conditions opératoires, il n'y a pas d'échange intermoléculaire de $\text{Cr}(\text{CO})_3$ ni basculement intramoléculaire du ligand. Les proportions *endo/exo* 52/48 montrent que les cétones épimères sont à l'équilibre thermodynamique. L'acide 11 récupéré (26%) a subi une racémisation partielle au cours de l'opération et sa pureté optique est de 42% (valeur en bon accord de celle déduite du spectre de RMN du sel de l' α -naphthyl éthyl amine lévogyre: 43% $\Delta\nu(\text{CH}_3)$ 2.3 Hz).

La détermination de la pureté optique et de la configuration absolue des diastéréoisomères isolés a été effectuée par corrélation chimique avec l'indanone chrome tricarbonyle dextrogyre 14 [14] selon le Schéma 6. Il apparaît que l'excès énantiomérique obtenu pour chaque diastéréoisomère correspond au même sens d'enroulement, donc à la même chiralité plane, tandis que la pureté optique *P* est égale à 4% (résultat expérimental pour l'*exo* *P* = $4.2 \pm 0.2\%$ et pour l'*endo* *P* = $3.9 \pm 0.5\%$). Sachant qu'à l'acide (+) méthyl-2 phényl-3 propionique il a été attribué la configuration *S* [17], celle-ci sera identique pour son homologue chrome tricarbonylé dextrogyre 11.

SCHEMA 6



Il est donc, à ce stade, déjà possible de conclure que le produit cinétique majoritaire, issu de la cyclisation de l'acide, correspond à un état de transition B* (Schéma 4) tel que le méthyle se place en *trans* du freffon, l'équilibration ultérieure ne remettant plus en cause la chiralité plane.

Reste à préciser le taux de stéréosélectivité dans le mélange cinétique 13 + 12. Nous appellerons *X* et $1 - X$ les rapports molaires de diastéréoisomères cinétiques 13 et 12 optiquement purs. Les équilibres d'épimérisation (Schéma 5) ont pour conséquence d'abaisser la pureté optique des diastéréoisomères initialement formés. Nous allons montrer que, moyennant la conditions d'être bien à

* En toute logique, l'appellation "état de transition" pour A et B dans le schéma est impropre. Elle revouvre en fait une facilité d'approche plus ou moins grande du centre réactionnel pour la chaîne latérale. Nous avons conservé cette dénomination en nous référant aux travaux de Schlögl [18]. L'état de transition possède une structure du type Wheeland avec la charge localisée sur le métal qui pourrait intervenir via un relais entre électrophile et métal.

l'équilibre, il est facile d'atteindre X grâce à la mesure de la pureté des diastéréoisomères *endo* et *exo* isolés.

Soit P la pureté optique de l'isomère *exo* : $P = \frac{(13) - (13')}{(13) + (13')} \times 100$. Si ρ est le pourcentage de transformation de **13** après établissement de l'équilibre on a $(13) = X(1 - \rho)$, $(12') = \rho X$ et pour raison de symétrie, $(12) = (1 - X)(13') = (1 - X)(1 - \rho)$. On obtient donc $P = 2X - 1$. On trouve que la pureté optique de l'isomère *endo* doit être aussi égale à $2X - 1$, ce qui est conforme aux expériences.

Il y a lieu d'introduire un terme correctif dans P , afin de tenir compte de la racémisation observée dans l'acide **11**. En première approximation nous considérons que celle-ci, dans le domaine considéré, est sensiblement linéaire en fonction du temps. On peut en tout cas vérifier qu'il en est ainsi pour la formation de cétone quand le chauffage n'excède pas 1 h. Compte tenu de cette remarque, la pureté optique réelle des composés obtenus devrait être de l'ordre de 6%. Diverses expériences de durées variables (pureté optique de l'acide récupéré oscillant entre 54% et 31%) conduisent à la même valeur corrigée de la pureté optique des cétones diastéréoisomères. Nous avons alors $0.06 = 2X - 1$ et $X = 0.53 \pm 0.02$.

Un méthyle en α introduit donc une très faible stéréosélectivité (comparer avec un méthyle en β : rapport des diastéréoisomères *endo/exo* = 36/64), Mais le produit cinétique est composé de telle manière que le sens d'enroulement préférentiel (53%) confère au méthyle une position *exo* alors que dans le produit thermodynamique cet isomère est minoritaire (48%).

Le domaine d'application n'est pas limité à la série concernée, l'exemple, tiré de la littérature [19], des ferrocénocyclohexénones homopontées α -méthylées en est une illustration. Sachant que l'isomère monométhylé en *exo* issu de la cyclisation de l'acide β -ferrocényl α -méthyl propionique optiquement actif a une pureté optique de 100% [20], on trouve par application de notre calcul, un contrôle cinétique de stéréosélectivité de $X = 1$ tandis que dans le mélange thermodynamique, ce composé existe à 70% environ. Nous confirmons ainsi les remarques initiales de Gautheron et Dabard [21].

Partie expérimentale

Condensation

Toutes les condensations directes du chrome hexacarbonyle sur les esters méthyliques sont réalisées dans un appareil de Strohmeier [22,23] d'après le mode opératoire suivant: Dans un ballon on met en réaction à 140°C, sous courant d'azote, l'ester méthylique et le chrome hexacarbonyle en solution dans un mélange éther dibutylique/heptane (1/1). La solution, incolore au départ, devient jaune. Au bout de 48 h on filtre le contenu du ballon et on évapore le solvant sous pression réduite. On récupère une huile jaune qui précipite par addition d'éther de pétrole. Les caractéristiques des ester benchrotréniques figurent au Tableau 5.

Saponification

L'ester obtenu est dissous dans le méthanol. On y ajoute, sous agitation, un excès d'une solution de potasse. La saponification est suivie par CCM et

TABLEAU 5

 CARACTERISTIQUE DES ESTERS BENCHROTRENIQUES $\text{BCT}-\underset{\text{R}}{\text{CH}}-\underset{\text{R}}{\text{CH}}-\text{CO}_2\text{CH}_3$

Ester R = ^a	Formule	F (°C)	Analyse (trouvée (calc.) (%))	
			C	H
$\beta\text{-CH}_3$	$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_5\text{Cr}$	43	53.49 (53.50)	4.59 (4.49)
$\beta\text{-C}_2\text{H}_5$	$\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_5\text{Cr}$	67	55.41 (54.87)	4.96 (4.91)
$\beta\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$	$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_6\text{Cr}$	63	56.45 (56.01)	5.32 (5.30)
$\alpha\text{-CH}_3$	$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_5\text{Cr}$	82	53.50 (53.50)	4.63 (4.49)
$\alpha\text{-C}_2\text{H}_5$	$\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_5\text{Cr}$	80	54.26 (54.87)	4.92 (4.91)
$\alpha\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$	$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_5\text{Cr}$	76	56.00 (56.01)	5.31 (5.30)
$\alpha\text{-C}(\text{CH}_3)_3$	$\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{O}_5\text{Cr}$	87	57.37 (57.31)	5.56 (5.66)

^a Autre R = H.

lorsque tout l'ester est transformée, on verse la solution sur un mélange eau glacée/HCl. L'acide précipite, il est filtré et séché dans un dessiccateur à CaCl_2 puis recristallisé dans un mélange éther/éther de pétrole. Les caractéristiques des acides sont rassemblées dans le Tableau 6.

TABLEAU 6

 CARACTERISTIQUES DES ACIDES $\text{BCT}-\underset{\text{R}}{\text{CH}}-\underset{\text{R}}{\text{CH}}-\text{COOH}$

Acides R = ^a	Formule	F (°C)	Analyse (Trouvée (calc.) (%))	
			C	H
$\beta\text{-CH}_3$	$\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_5\text{Cr}$	117	52.14 (52.05)	5.03 (4.03)
$\beta\text{-C}_2\text{H}_5$	$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_5\text{Cr}$	131	53.60 (53.50)	4.63 (4.49)
$\beta\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$	$\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_5\text{Cr}$	109	54.81 (54.84)	4.69 (4.01)
$\alpha\text{-CH}_3$	$\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_5\text{Cr}$	132	52.09 (52.05)	4.09 (4.03)
$\alpha\text{-C}_2\text{H}_5$	$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_5\text{Cr}$	110	53.52 (53.50)	4.46 (4.49)
$\alpha\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$	$\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_5\text{Cr}$	140	54.82 (54.84)	4.94 (4.91)
$\alpha\text{-C}(\text{CH}_3)_3$	$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_5\text{Cr}$	190	56.37 (56.14)	5.22 (5.30)

^a Autre R = H.

Cyclisation des acides α -alcoyl et β -benchrotrenyl propioniques et β -alcoyl β -benchrotrényl propioniques

Le mode opératoire que nous allons décrire est général pour tous les acides. Dans un erlenmeyer, on mélange, à l'aide d'un agitateur mécanique, l'acide finement broyé, avec un très fort excès (100 fois le poids du dérivé benchrotrénique) d'acide polyphosphorique. Le mélange est chauffé au bain-marie bouillant. La coloration change rapidement du jaune au rouge-brun. Au bout de 2 h, on verse sur de la glace pilée et extrait à l'éther. La phase étherée, lavée d'abord à l'eau, puis avec une solution de soude diluée est séchée sur $MgSO_4$ anhydre. L'évaporation de l'éther sous pression réduite permet d'isoler le mélange des cétones.

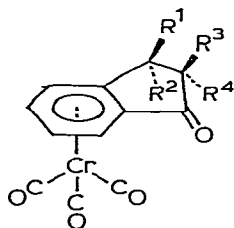
Séparation des cétones diastéréoisomères endo et exo

Le mélange des cétones, dissous dans un peu de benzène, est fixé sur une colonne d'acide silicique. On élue avec un mélange éther/éther de pétrole (20/80). On recueille d'abord le dérivé *exo* puis son isomère *endo*. Les caractéristiques des cétones obtenues figurent aux Tableaux 7, 8, 9 et 10.

Synthèse des triméthyl-2,2,3 et diméthyl-2,2 isopropyl-3 indanone chrome tricarbonyle exo

Dans un erlenmeyer on dissout sous agitation magnétique 100 mg des indanones chrometricarbonyle alkylée en 3 de stéréochimie *exo* (respectivement 0.35×10^{-3} mol de méthyl-3 indanones chrome tricarbonyle, F $80^\circ C$, et 0.35×10^{-3} mol d'isopropyl-3 indanone chrome tricarbonyle, F $94^\circ C$), dans un mélange benzène/DMF (50/50). On ajoute de l'hydrure de sodium en excès

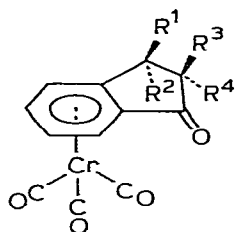
TABLEAU 7



Cétone $R^1 = a$	Formule	F ($^\circ C$)	Analyse (Trouvée (calc.) (%))	
			C	H
CH_3	$C_{13}H_{10}O_4Cr$	80	55.74 (55.67)	3.59 (3.57)
C_2H_5	$C_{14}H_{12}O_4Cr$	95	56.32 (56.75)	4.25 (4.08)
$\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ CH \\ \\ CH_3 \end{array}$	$C_{15}H_{14}O_4Cr$	94	57.72 (57.63)	4.56 (4.52)

$a R^2 = R^3 = R^4 = H.$

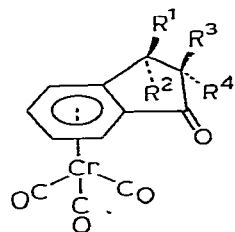
TABLEAU 8



Cétone $R^2 = \alpha$	Formule	F ($^{\circ}$ C)	Analyse (Trouvée (calc.) (%))	
			C	H
CH ₃	C ₁₃ H ₁₀ O ₄ Cr	125	55.76 (55.67)	3.64 (3.57)
C ₂ H ₅	C ₁₄ H ₁₂ O ₄ Cr	109	56.40 (56.75)	4.02 (4.08)
$\begin{array}{l} \text{CH} \\ \diagup \text{CH}_3 \\ \diagdown \text{CH}_3 \end{array}$	C ₁₅ H ₁₄ O ₄ Cr	108	57.85 (57.63)	4.59 (4.52)

α R¹ = R³ = R⁴ = H.

TABLEAU 9



Cétone $R^3 = \alpha$	Formule	F ($^{\circ}$ C)	Analyse (Trouvée (calc.) (%))	
			C	H
CH ₃	C ₁₃ H ₁₀ O ₄ Cr	116	55.68 (55.67)	3.82 (3.57)
C ₂ H ₅	C ₁₄ H ₁₂ O ₄ Cr	96	56.66 (56.75)	4.22 (4.08)
$\begin{array}{l} \text{CH} \\ \diagup \text{CH}_3 \\ \diagdown \text{CH}_3 \end{array}$	C ₁₅ H ₁₄ O ₄ Cr	116	58.06 (57.63)	4.66 (4.52)
$\begin{array}{l} \text{C} \\ \diagup \text{CH}_3 \\ \diagdown \text{CH}_3 \end{array}$	C ₁₆ H ₁₆ O ₄ Cr	166	59.62 (59.26)	4.97 (4.97)

α R¹ = R² = R⁴ = H.

puis de l'iodure de méthyle également en excès. Au bout d'une heure on hydrolyse. Après les traitements habituels on récupère avec un rendement de 50% les produits attendus (54 mg d'indanone triméthylée et 59.50 mg d'indanone isopropyliée et diméthylée).

Dédoublément de l'acide phénylbutyrique

Les conditions préconisées par Rupe [10] sont celles qui nous ont donné les meilleurs résultats. L'ester menthylique a été préparé par action du chlorure de l'acide phényl-3 butyrique sur le menthol. Après quatre recrystallisations dans l'alcool on obtient un ester de pouvoir rotatoire $[\alpha]_D^{25} -78.65^\circ$ (*c* 4.26 benzène). La valeur obtenue par Rupe est de $[\alpha]_D^{25} -76.26^\circ$; celle signalée par Cram [24] est de $[\alpha]_D^{25} -80.01^\circ$ (*c* 0.05 benzène).

(Phényl chrome tricarbonyle)-3 butanoate de méthyle

On met en réaction dans un appareil de Strohmeier 6 g (0.02 *M*) de l'ester précédent et 8.8 g (0.04 *M*) de chrome hexacarbonyle. Après traitement chromatographique on isole 6.9 g (0.0158 *M*) de complexe recrystallisé dans un mélange éther/hexane (gros cristaux hexagonaux jaunes) (F 83°C , $[\alpha]_D^{25} -48.5^\circ$, $[\alpha]_{578} 50.7^\circ$, $[\alpha]_{546} 56.1^\circ$ *m c* 4.08 benzène). Analyse: Trouvée C, 63.09; H, 6.88. $\text{C}_{23}\text{H}_{30}\text{CrO}_5$ calc.: C, 63.00; H, 6.90%.

On récupère ainsi 0.29 g d'ester de départ $[\alpha]_D^{25} -76.8^\circ$. On vérifie que la réaction s'est déroulée sans racémisation en décomplexant 0.22 g d'ester en solution dans l'éther grâce à la lumière solaire. On récupère 0.134 g de phényl-3 butanoate de menthyle $[\alpha]_D^{25} -78.3^\circ$.

RMN du complexe mentholé (CDCl_3): méthyle: 1.28 ppm (d) *J* 7 Hz; méthylène: 2.55 ppm (s) et 2.43 ppm (d) *J* 1.7 Hz; BCT : 5.32 ppm (s).

Acide (phényl chrome tricarbonyle)-3 butanoïque

L'ester précédent est saponifié de façon classique par la potasse méthanolique. On récupère (rendement 95%) l'acide (phényl chrome tricarbonyle)-3 propa-noïque, recrystallisé dans un mélange éther/éther de pétrole, F 101°C , $[\alpha]_D^{25} -18.6^\circ$ (*c* 31.2 CHCl_3). Analyse: Trouvée C, 53.59; H, 4.50. $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{CrO}_5$ calc.: C, 53.50; H, 4.49%.

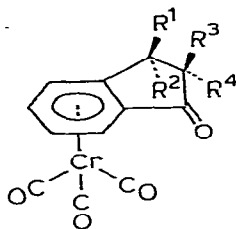
(Phényl chrome tricarbonyle)-3 butanoate de méthyle

L'acide précédent traité par un excès d'une solution étherée de diazométhane fournit le (phényl chrome tricarbonyle)-3 butanoate de méthyle (Rdt. 96%) recrystallisé dans un mélange éther/éther de pétrole, F 61°C , $[\alpha]_D^{25} -18.6^\circ$ (*c* 3.12 CHCl_3). Analyse: Trouvée: C, 53.49; H, 4.50. $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{CrO}_5$ calc.: C, 53.50; H, 4.49%.

Cyclisation de l'acide (phényl chrome tricarbonyle)-3 butanoïque lévogyre 5

On cyclise, comme déjà indiqué, 5.5 g (0.0183 *M*) d'acide 5 $[\alpha]_D^{25} -13.7^\circ$ en chauffant 40 minutes à 80°C dans 200 g d'acide polyphosphorique. On récupère 3.45 g d'acide de départ non racémisé. On isole après séparation sur colonne d'acide silicique 0.7 g de méthyl-3 indanone chrome tricarbonyle *exo* 7 et 0.4 g de cétone *endo* diastéréoisomère 8.

TABLEAU 10



Cétone R ⁴ = α	Formule	F (°C)	Analyse (Trouvée (calc.) (%))	
			C	H
CH ₃	C ₁₃ H ₁₀ O ₄ Cr	115	55.56 (55.67)	3.57 (3.57)
C ₂ H ₅	C ₁₄ H ₁₂ O ₄ Cr	84	56.40 (56.75)	4.30 (4.08)
	C ₁₅ H ₁₄ O ₄ Cr	110	57.87 (57.63)	4.78 (4.52)
	C ₁₆ H ₁₆ O ₄ Cr	156	59.14 (59.26)	5.03 (4.97)

^α R¹ = R² = R³ = H.

exo-Méthyl-3 indanone chrome tricarbonyle 7: F 113°C, [α]_D²⁵ +273°, [α]₅₇₈ +286°, [α]₅₄₆ +346°, c 1.26 CHCl₃. Analyse: Trouvée: C, 55.68; H, 3.67. C₁₃H₁₀CrO₄ calc.: C, 55.67; H, 3.57%.

endo-Méthyl-3 indanone chrome tricarbonyle 8: F 108°C; [α]_D²⁵ -358°, [α]₅₇₈ -387°, [α]₅₄₆ -516°, c 0.6 CHCl₃. Analyse: Trouvée: C, 55.69; H, 3.62; C₁₃H₁₀CrO₄ calc.: C, 55.67; H, 3.57%.

exo-Méthyl-3 *endo*-indanol-1 chrome tricarbonyle 9. La cétone *exo*-méthylée est réduite quantitativement en alcool 9 par KBH₄. F 79°C, [α]_D²⁵ -3.1°, [α]₇₅₈ -3.6°, [α]₅₄₆ -6.4°, C 5.77 CHCl₃. Analyse: Trouvée: C, 55.26; H, 4.33. C₁₃H₁₂CrO₂ calcd.: C, 54.93; H, 4.25%.

endo-Méthyl-3 *endo*-indanol-1 chrome tricarbonyle 10. La cétone *endo*-méthylée, sous l'action de KBH₄ comme ci-dessus conduit à l'alcool *endo*. F 95°C. [α]_D²⁵ +9.1°, [α]₅₇₈ +10.7°, [α]₅₄₆ +13.4°, C 1.86 CHCl₃. Analyse: Trouvée: C, 54.85; H, 4.12. C₁₃H₁₂CrO₄ calc.: C, 54.93; H, 4.25%.

Application de la méthode de Horeau aux alcools ci-dessus. Le mode opératoire suivi est celui de la réf. 11: Alcool *exo* méthylé 9: quantité d'alcool: 0.1808 g, quantité d'anhydride α-phényl butyrique 1.0996 g, rotation lue: *D* +0.203°; *s* = 1 volume de solution 5.6 ml.

Alcool *endo* méthylé 10: quantité d'alcool: 0.1263 g, quantité d'anhydride α-phényl butyrique: 1.2903 g, rotation lue: *D* -0.138°; *s* = 1 volume de solution 5.6 ml.

Dédoublément de l'acide méthyl-2 phényl-3 propionique

Le mode opératoire suivi est identique à celui décrit par Kipping et Hunter [15]. Après cinq recristallisations nous avons obtenu un sel de quinine. F 120°C,

de pouvoir rotatoire constant $[\alpha]_D^{25} -108^\circ$ (c 4.21 alcool). Kipping et Hunter annoncent $[\alpha]_D^{25} -111^\circ$.

Après destruction du sel on trouve que la déviation de l'acide est identique à celle signalée dans la littérature $[\alpha]_D^{25} +20^\circ$ (sans solvant).

Le passage à l'ester a été réalisé par traitement de l'acide précédent au diazométhane $[\alpha]_D^{25} +26.5^\circ$ (sans solvant), procédé qui nous a paru plus rapide que celui préconisé par Jones et Wallis [25]. Les résultats obtenus par les deux méthodes sont les mêmes.

Méthyl-2 (phényl chrome tricarbonyle)-3 propanoate de méthyle dextrogyre

On chauffe à 110°C pendant trois jours 2.3 g (0.013 M) de l'ester actif précédent et 4.4 g (0.02 M) de chrome hexacarbonyle dans un mélange de solvants comprenant 50 ml d'éther dibutylique, 50 ml d'heptane et 20 ml d'hexane. On obtient 1.5 g d'ester. F $73-75^\circ\text{C}$, $[\alpha]_D^{25} +11.3^\circ$, c 1.1 CHCl_3 . Analyse: Trouvée: C, 53.42; H, 4.50. $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{CrO}_5$ calc.: C, 53.50; H, 4.49%.

Par décomplexation de la façon déjà indiquée, on récupère l'ester de départ inchangé.

La même réaction a été effectuée entre 9 g d'ester optiquement pur et 15 g de chrome hexacarbonyle dans un mélange heptane/éther dibutylique 50/50 pendant 4 jours à 145°C . On récupère alors 7 g d'ester complexé. Cet ester $[\alpha]_D^{25} +8.9^\circ$ saponifié de la façon habituelle donne un acide de pouvoir rotatoire $[\alpha]_D^{25} +8^\circ$. En traitant 5.5 g de cet acide par une quantité équimoléculaire de quinine dans l'acétonitrile on récupère 2.7 g d'acide pur, $[\alpha]_D^{25} +10.3^\circ$ (c 3.67 CHCl_3).

Acide méthyl-2 (phényl chrome tricarbonyle)-3 propionique dextrogyre

On saponifie l'ester de pouvoir rotatoire $[\alpha]_D^{25} +11.3^\circ$ par un léger excès de potasse méthanolique. Dès la fin de la réaction, vérifiée par chromatographie, on fait précipiter l'acide 11, F 125°C , $[\alpha]_D^{25} +10.4^\circ$ (c 1.35 CHCl_3). Analyse: Trouvée: C, 52.08; H, 4.07. $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{CrO}_5$ calc.: C, 52.05; H, 4.03%.

Cyclisation de l'acide méthyl-2 (phényl chrome tricarbonyle)-3 propionique 11

Nous ne consignons ici que les résultats d'une seule expérience. Les angles de déviation varient légèrement selon le temps de réaction et l'intensité du chauffage. On chauffe à 80°C pendant une heure sous agitation mécanique 2.3 g d'acide 11 optiquement pur. On récupère 0.6 g d'acide n'ayant pas réagi, $[\alpha]_D^{25} +4.4^\circ$ (c 8.09 CHCl_3). Après chromatographie on isole 0.470 g de méthyl-2 indanone chrome tricarbonyle *exo*, F 112°C , $[\alpha]_D^{25} +13.7^\circ$ et 0.54 g de cétone *endo*, F 111°C , $[\alpha]_D^{25} +17.9^\circ$ (c 6.35 CHCl_3).

exo-Méthyl-2 indanone chrome tricarbonyle. Analyse: Trouvée: C, 55.79; H, 3.60. $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{CrO}_4$ calc.: C, 55.67; H, 3.57%.

endo-Méthyl-2 indanone chrome tricarbonyle. Analyse: Trouvée: C, 54.44; H, 3.62. $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{CrO}_4$ calc.: C, 55.67; H, 3.57%.

Diméthyl-2,2 indanone chrome tricarbonyle optiquement active

0.89 g de méthyl-2 indanone chrome tricarbonyle *endo* 12' $[\alpha]_D^{25} +17.9^\circ$ est traité, par un excès d'hydruure de lithium et d'iodure de méthyle dans le DMF. La réaction est complète en quelques secondes. Après traitement on obtient

0.076 g de diméthyl-2, 2 indanone chrome tricarbonyle 14, F 117°C, $[\alpha]_D^{25} +17.6^\circ$ (c 1.17 CHCl₃).

Bibliographie

- 1 Pour quelques exemples, voir: (a) M.J. Rosenbium, *J. Amer. Chem. Soc.*, **81** (1959) 4530; (b) M. Cais et A. Modiano, *Chem. and Ind.*, **202** (1960); (c) D.S. Trifan et R. Backsai, *Tetrahedron Lett.*, **13** (1960) 1; (d) T.D. Turbitt et W.E. Watts, *Tetrahedron*, **28** (1972) 1227.
- 2 R. Dabard et G. Jaouen, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1974) 1639.
- 3 D.E.F. Gracey, W.R. Jackson, W.B. Jennings, S.C. Rennison et R. Spratt, *J. Chem. Soc. B*, (1969) 2110.
- 4 G. Jaouen et R. Dabard, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1974) 1646.
- 5 J. Besançon, G. Tainturier et J. Tirouflet, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1971) 804.
- 6 R.W. Taft Jr., in Ed. M.S. Newman (Réd.), *Steric Effect in Organic Chemistry*, Wiley, New York, 1956, p. 566 et sq.
- 7 (a) W.R. Jackson, W.B. Jennings, S.C. Rennison et R. Spratt, *J. Chem. Soc. B*, (1969) 1214, (b) D.E.F. Gracey, W.R. Jackson, W.B. Jennings, S.C. Rennison et R. Spratt, *J. Chem. Soc. B*, (1969) 1320; (c) W.R. Jackson, W.B. Jennings et R. Spratt, *Chem. Commun.*, (1974) 94; (d) A. Solladié-Cavallo et J. Suffert, *Org. Magn. Reson.*, **14** (1980) 4261;
- 8 T.A. Albright, P. Hoffman et R. Hoffman, *J. Amer. Chem. Soc.*, **99** (1977) 7546.
- 9 V. Prelog et H. Scherrer, *Helv. Chim. Acta*, **42** (1959) 2227.
- 10 H. Rupe, *Ann.*, **369** (1909) 311.
- 11 A. Horeau et H.B. Kagan, *Tetrahedron*, (1964) 431.
- 12 J.L. Luche et H.B. Kagan, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **6** (1971) 2260.
- 13 J.E. Dubois et J.F. Fort, *Tetrahedron*, **28** (1972) 1653.
- 14 G. Jaouen et A. Meyer, *J. Amer. Chem. Soc.*, **97** (1975) 4667.
- 15 F.S. Kipping et A.E. Hunter, *J. Chem. Soc.*, (1903) 1005.
- 16 G. Jaouen et R. Dabard, *Tetrahedron Letters*, (1971) 1015.
- 17 M.B. Watson et G.W. Youngson, *J. Chem. Soc. C*, (1968) 258.
- 18 K. Schlägl, *Topics in Stereochemistry*, p. 39, Vol. I, Interscience, New York, 1967.
- 19 B. Gautheron et R. Broussier, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1971) 3636.
- 20 B. Gautheron, communication personnelle de la pureté optique des tétralones du ferrocène.
- 21 B. Gautheron et R. Dabard, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1968) 3370.
- 22 W. Strohmeier, *Chem. Ber.*, **94** (1961) 2490.
- 23 E.O. Fischer et K. Öfele, *Chem. Ber.*, **90** (1957) 2532.
- 24 D.J. Cram, *J. Am. Chem. Soc.*, **74** (1952) 2137.
- 25 L.W. Jones et F.S. Wallis, *J. Amer. Chem. Soc.*, **48** (1926) 169.