

CORRELATION DE CONFIGURATIONS EN SERIE DU BENCHROTRENE*

R. DABARD et G. JAOUEN

Laboratoire de Chimie Organique E, Faculté des Sciences, Rennes

(Received in France 2 June 1969; received in UK for publication 21 July 1969)

De nombreux acides benchrotrénoïques présentant une chiralité métallocénique ont déjà été dédoublés (1, 2, 3a). Les configurations absolues de certains antipodes de cette série ont été établies par comparaison de courbes de dispersion rotatoire (3). Mais les conclusions de ces comparaisons restent sujettes à caution. Dans ce domaine il apparaît particulièrement important de relier par une voie non ambiguë la série ortho à la série méta. Nous proposons à cette fin une méthode de corrélation chimique qui relie l'acide o-méthoxybenchrotrénoïque lévogyre et l'acide m-méthoxybenchrotrénoïque dextrogyre.

Cette méthode s'inspire d'un principe analogue à celui que nous avons utilisé avec TIROUFLET et TAINTURIER (4) pour établir les structures des dérivés di et trisubstitués du ferrocène.

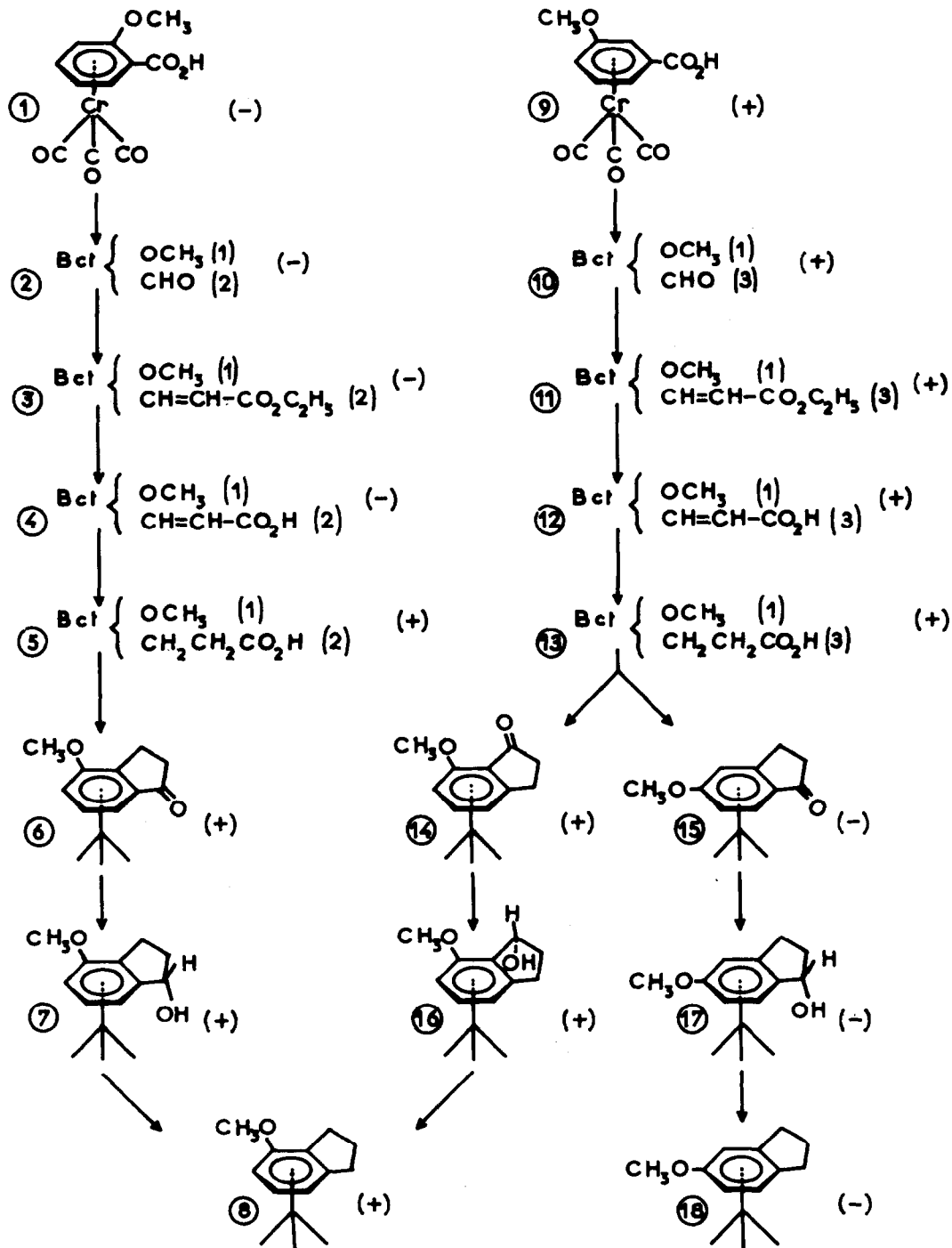
L'acide o-méthoxybenchrotrénoïque lévogyre 1** . F = 139°, $[\alpha] = -83^{***}$ est réduit par NaAlH_4 à - 40°C en o-méthoxybenchrotrénoaldéhyde 2. F = 99°, $[\alpha] = -1000$. L'aldéhyde 2 traité par $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P} = \text{CHCO}_2\text{C}_2\text{H}_5$, selon WITTIG, conduit aux esters 3 cis et trans. L'isomère trans, prépondérant (85 %) F = 69°, $[\alpha] = -682$, est saponifié en acide β -[méthoxy-2 benchrotrényl] propénoïque trans 4 F = 180°, $[\alpha] = -623$. L'hydrogénation catalytique de 4, en présence de nickel de RANEY, conduit à l'acide β -[méthoxy-2 benchrotrényl] propanoïque 5, F = 154°, $[\alpha] = +218$. La cyclisation de 5, sous l'action de l'acide polyphosphorique, donne la cétone 6, (F = 116°, $[\alpha] = +110$).

Enfin, au départ de 6, on obtient :

- sous l'action de KBH_4 , l'alcool 7 de structure endo, F = 81°, $[\alpha] = +167$.
- sous l'action de $\text{LiAlH}_4\text{-AlCl}_3$, le carbure 8, F = 86°, $[\alpha] = +175$.

La filiation recherchée est atteinte en accédant au même carbure 8 au départ de l'acide m-méthoxybenchrotrénoïque dextrogyre, par une suite de transformations analogues :

- * - L'utilisation du néologisme benchrotréne pour BENEzène CHROME TRICarbonyle a été proposée par BESANCON et TIROUFLET (Revue de Chimie Minérale, T.5, 1968, p. 363). Nous adopterons systématiquement ce vocable dans cette note.
- ** - Tous les pouvoirs rotatoires ont été mesurés pour la raie D du sodium, à 25°C en solution dans CHCl_3 , et pour des concentrations de l'ordre de 1 g/l.
- *** - Tous les produits optiquement actifs signalés ici ont une analyse convenable.



L'acide m-méthoxybenchrotrénoïque dextrogyre donne successivement : l'aldéhyde 10, $F = 69^\circ$, $[\alpha] = + 800^\circ$, l'ester éthylénique 11, *trans*, $F = 95^\circ$, $[\alpha] = + 300^\circ$, l'acide éthylénique 12, $F = 210^\circ$, $[\alpha] = + 262^\circ$ et l'acide 13, $F = 146^\circ$, $[\alpha] = + 38^\circ$.

La cyclisation de l'acide 13 conduit aux deux cétones 14, $F = 151^\circ$, $[\alpha] = + 91^\circ$ et 15, $F = 126^\circ$, $[\alpha] = - 442^\circ$, séparables par chromatographie sur acide silicique. La réduction de 15 conduit à l'alcool *endo* 17, $F = 75^\circ$, $[\alpha] = - 63^\circ$ et au carbure 18, $F = 76^\circ$ $[\alpha] = - 46^\circ$. La réduction de 14 permet d'obtenir l'alcool *endo* 16, $F = 153^\circ$ $[\alpha] = + 216^\circ$ ou le carbure 8 identique à celui préparé à partir des dérivés 6 ou 7 de la série ortho.

L'identification des divers échantillons du carbure 8 établit finalement la filiation recherchée entre la série *ortho* et la série *méta*. Cette filiation apparaît indiscutable car toutes les réactions utilisées n'affectent pas, en principe, la chiralité des supports intéressés. Seule la cyclisation par l'acide polyphosphorique pourrait être suspectée (5), mais il a été démontré (4c), en série du ferrocène qu'une transposition ne pouvait être envisagée dans ce cas. De plus, d'éventuelles possibilités d'inversion ou de racémisation doivent être éliminées car nous avons vérifié le dédoublement direct des acides *racémiques* correspondants à 4, 5, 12 et 13 conduit à des composés actifs de pouvoirs rotatoires sensiblement égaux à ceux obtenus au départ des acides 1 et 9 optiquement actifs.

La suite des transformations réalisées permet donc d'établir les configurations relatives de tous les composés figurant dans le tableau.

Pour ce qui concerne la recherche de la configuration absolue des séries considérées, nous avons appliqué la méthode de HOREAU (6) aux alcools *endo* 7, 16 et 17. Les carbones porteurs de la fonction hydroxyle présentent, respectivement, les configurations S, R et S. Ces résultats, concordants entre eux, permettent de déduire immédiatement que les alcools 7, 16 et 17 ont la configuration métallo-cénique représentée dans le tableau.

La configuration absolue de tous les produits cités s'en déduit également. Signalons enfin, que la configuration absolue de l'acide o-méthoxybenchrotrénoïque lévogyre ainsi obtenue est en accord avec celle proposée par TIROUFLET et BESANCON (3b, c).

Les courbes de dichroïsme circulaire de la plupart des composés actifs figurant dans le tableau ont été relevées; nous publierons, ultérieurement, les principales conclusions de cette étude.

Bibliographie

- 1 - A. MANDELBAUM, Z. NEUWIRTH et M. CAÏS, *Inorg. chem.*, 2, 902 (1963)
- 2 - R. DABARD et A. MEYER, *C.R. Acad. Sci. Paris*, 264, série C, 903 (1967)
R. DABARD, A. MEYER et G. JAOUEN, *C.R. Acad. Sci. Paris*, 268, série C, 201 (1969)
- 3 - a) H. FALK, K. SCHLÖGL et W. STEYRER, *Monatsh. chem.*, 97, 1029 (1966)
b) J. BESANCON et J. TIROUFLET, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 861 (1969)
c) J. TIROUFLET et J. BESANCON, *Tetrahedron Letters*, 4221 (1967)
- 4 - a) J. TIROUFLET, G. TAINURIER et R. DABARD, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 2403 (1963)

- 4 - b) J. TIROUFLET et G. TAINURIER, *Tetrahedron Letters*, 4177 (1965)
 - c) G. TAINURIER et J. TIROUFLET, *Bull. Soc. Chim. France*, 595 (1966)
- 5 - W.L. MOSBY, *J. Am. chem. Soc.*, 74, 2564 (1952)
- 6 - a) A. HOREAU, *Tetrahedron Letters*, 506 (1961)
 - b) A. HOREAU, *Tetrahedron Letters*, 965 (1962)
 - c) A. HOREAU et H.B. KAGAN, *Tetrahedron*, 2431 (1964).