

REACTION DE STOBBE EN SERIE FERROCENIQUE. MISE EN EVIDENCE DE REACTIONS SPECIFIQUES

D. TOUCHARD et R. DABARD

Laboratoire de Chimie Organique E, U.E.R. "Structure et Propriétés de la Matière, 35 - RENNES

(Received in France 31 October 1972; received in UK for publication 3 November 1972)

La réaction de Stobbe appliquée au benzoylferrocène conduit aux deux acide-esters 1E et 1Z attendus. Ces isomères et leurs dérivés ont des propriétés inhabituelles comparées à celles mises en évidence pour leurs isologues benzéniques (1)(2). A plusieurs stades des isomérisations se produisent et conduisent à des réactions sélectives. Le but de cette note est de préciser ces isomérisations.

Le succinate de méthyle en présence de tertibutylate de potassium (3) se condense sur le benzoylferrocène pour donner les deux acide-esters 1E et 1Z avec un rendement de 60 %. Chacun de ces isomères a pu être isolé par chromatographie et identifié à l'état de diesters 2E et 2Z.

R.M.N. (CDCl₃) δ p.p.m.

	φ	Fc cycle substitué (m)	OCH ₃		CH ₂	
			α	β	E	Z
<u>2E</u>	7,40/5	4,20-4,33/4	3,75	3,60	3,08	
<u>2Z</u>	7,33/5	4,20-4,33/4	3,77	3,35		4,05
<u>3</u>	7,51/5	4,93/2-4,68/1	3,75		3,30	
<u>4</u>	7,40/4(m)	4,65-4,75/4	3,71			3,51
<u>6</u>	7,41/5(m)	4,33-4,63/4				3,78

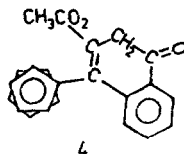
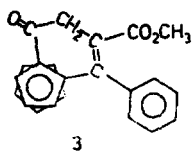
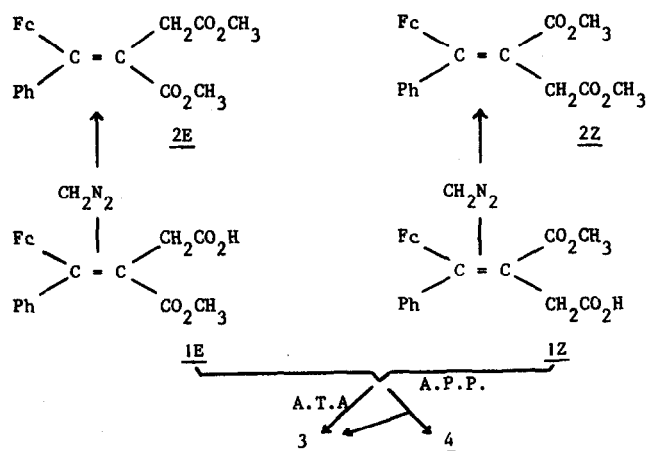
La différence de déplacement chimique des protons du groupement méthoxy en β de la liaison éthylénique de ces esters, δ = 3.60 ppm (2E) et δ = 3.35 ppm (2Z) permet le dosage du mélange brut 1E + 1Z après traitement par le diazométhane. Il se forme 55 % du dérivé 1E pour 45 % de son isomère 1Z.

CYCLISATION DES ACIDE-ESTERS 1E et 1Z

La cyclisation des dérivés 1E et 1Z par l'acide polyphosphorique (APP) conduit dans chaque cas à un mélange des produits 3 et 4.

La cétone cyclique 3 est obtenue seule par action de l'anhydride trifluoroacétique (ATA) sur le mélange.

TABLEAU I



La RMN montre que la cyclisation s'est faite sur le noyau ferrocénique pour 3 et sur le noyau benzénique pour 4. Cette différenciation est basée sur l'intensité des signaux et la différenciation des protons de ces noyaux causée par le carbonyle voisin. Ces cétones cycliques diffèrent également par la résonance du groupement méthylène à champ plus fort pour le dérivé 3 ($\delta = 3.30$ ppm) que pour le dérivé 4 ($\delta = 3.51$ ppm). Enfin, l'asymétrie de la molécule 3 se traduit par une non équivalence de ces protons méthyléniques.

Conditions		Réactifs	Rdt	Produits <u>3</u> : <u>4</u>
ATA/C1CH ₂ CH ₂ C1/25° 5 mn			70 %	1 : -
APP	90° 1 h	<u>1E</u> (55 %) + <u>1Z</u> (45 %)	50 %	9 : 1
		" "	50 %	5 : 1
APP	25° 1 h	<u>1E</u>	80 %	9 : 1
"	" "	<u>1Z</u>	40 %	1 : 1

Des résultats il ressort que, dans l'acide polyphosphorique, il y a :

- isomérisation entre les dérivés E et Z,

- compétition entre la cyclisation sur les noyaux ferrocénique et benzénique(4). La vitesse d'acylation d'un dérivé ferrocénique est beaucoup plus rapide que celle de son analogue benzénique (5). Ceci explique la prédominance du dérivé 3 dans tous les mélanges.

Dans le dichloroéthane, l'obtention unique du dérivé 3 par action de l'anhydride trifluoroacétique suggère une plus grande différence de vitesse d'acylation sur les groupements ferrocényle et phényle, ce qui permettrait un déplacement total de l'équilibre vers la forme E.

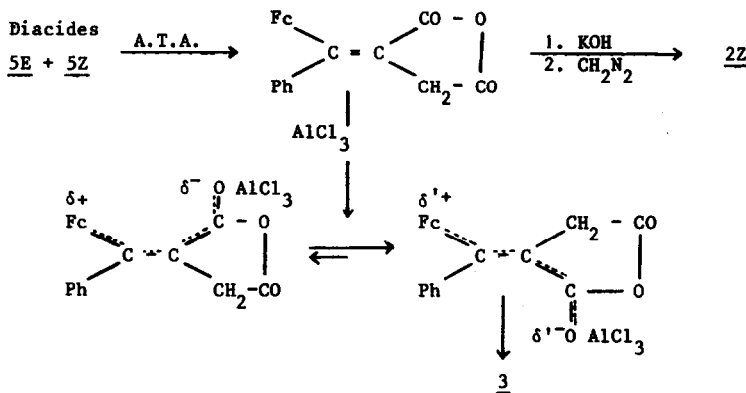
Les proportions des produits de cyclisation 3 et 4 à partir de 1E et 1Z purs indiquent la structure E et Z de ces dérivés. La résonance des protons méthyléniques à champ fort dans les dérivés 1E et 3 comparée à celle des dérivés 1Z et 4 confirme ces structures.

Ces résultats diffèrent de ceux obtenus en série benzénique. Un seul type de cyclisation étant possible, une isomérisation ne pouvait être observée dans ce cas (1)(2).

FORMATION ET CYCLISATION DE L'ANHYDRIDE 6

Le mélange des acide-esters 1E et 1Z a été transformé en diacides 5E et 5Z. La déshydratation par l'anhydride trifluoroacétique dans le dichloroéthane conduit à un seul anhydride 6, $F = 240-242^\circ$, ($\nu_{CO} : 1818, 1769 \text{ cm}^{-1}$) (CH_2 singulet à 3,78 ppm).

TABLEAU II



L'action de la potasse suivie d'estérification conduit au seul diester 2Z ($F = 73-75^\circ$). La nature de ce diester et la résonance à champ faible (3,78) des protons méthyléniques sont des arguments pour une structure Z de l'anhydride 6.

Nous avons vérifié que cette isomérisation n'était pas due à l'action de l'acide trifluoroacétique, formé lors de la déshydratation, sur le mélange de diacides 5. Ce mélange de diacides traité par $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ puis par CH_2N_2 conduit aux deux esters 2E et 2Z. On peut alors penser

que l'isomérisation de l'anhydride E se produit au moment de sa formation pour donner l'isomère Z plus stable.

L'anhydride 6 traité une heure par $AlCl_3$ dans le dichloroéthane donne un produit de cyclisation unique, le dérivé 3 avec un rendement de 70 %. Cela revient à une isomérisation totale de la forme Z en la forme E.

La complexation du carbonyle des acylferrocènes par $AlCl_3$ est probablement due à un effet de conjugaison du ferrocène (6)(7).

Dans l'anhydride 6, la complexation du carbonyle voisin de la double liaison par $AlCl_3$ peut faciliter une isomérisation en forme E, qui pourrait être plus stable par résonance avec le ferrocène, que la forme Z. La rapidité de l'acylation sur le ferrocène favorise ainsi l'obtention du seul dérivé 3.

Notons que le comportement de l'anhydride γ -ferrocényl γ -phényl itaconique 6 diffère fondamentalement de celui des anhydrides γ -alkyl γ -aryl itaconiques. Baddar et Coll. observent une isomérisation en sens inverse ; la cyclisation conduit uniquement aux indénones correspondantes (1)(2).

Nous nous proposons de préciser ultérieurement le mécanisme des réactions spécifiques constatées lors de la cyclisation, par l'anhydride trifluoroacétique, des acide-esters 1 en cétone 3, de l'isolement du seul anhydride 6 et de la cyclisation de cet anhydride en dérivé 3. La connaissance de ces mécanismes doit aider à l'extension de réactions spécifiques en série ferrocénique.

REFERENCES

1. F.G. BADDAR, M.F. El-NEWEIHY and R.O. LOVTFY, J. chem. Soc. (C), 1970, 620
2. F.G. BADDAR, M.F. El-NEWEIHY and M.S. AYOUB, J. chem. Soc. (C), 1971, 3332
3. N.S. JOHNSON et G.H. DAUB, John Wiley and Sons, Inc. New-York, 1957, 173
4. Le dérivé 4 placé en milieu A.T.A. ou A.P.P. ne subit aucune transformation
5. M. ROSENBLUM, J.O. SANTER and W.G. HOWELLS, J. Amer. Chem. Soc., 1963, 85, 1450
6. D.W. SLOCUM, S.P. TUCKER et T.R. ENGELMAN, Tetrahedron Letters, 1970, 621
7. P. DIXNEUF et R. DABARD, J. Organometal. Chem., 1972, 37, 167.
P. DIXNEUF, Thèse, RENNES 1971.