

VOIE D'ACCES UNIVOQUE AUX INDANOLS ALCOYLES CIS ET TRANS
VIA LES COMPLEXES BENCHROTRENIQUES.

Bertrand CARO et Gérard JAUOEN

*Laboratoire de Chimie des Organométalliques,
Unité d'Enseignement et de Recherche "Structure et Propriétés de La Matière",
Université de Rennes, 35031 RENNES-BEAULIEU.*

(Received in France 11 February 1974; received in UK for publication 22 February 1974)

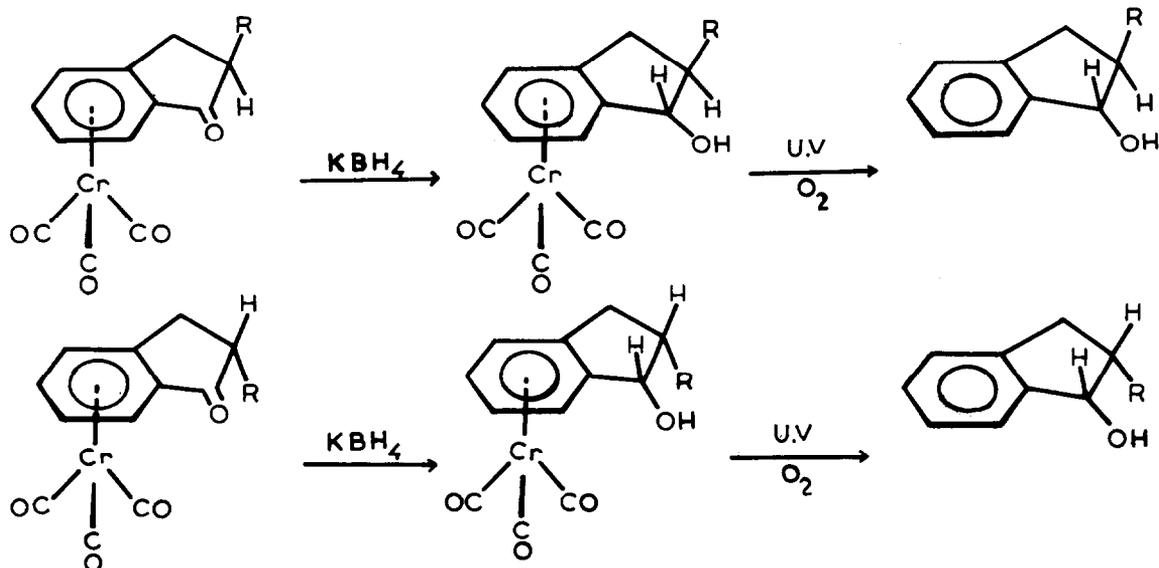
L'utilisation en Chimie Organique des complexes organométalliques pour réaliser des synthèses nouvelles a été souvent évoquée ces dernières années. Cependant, l'extension aux métallocènes n'a pas encore été réalisée de façon systématique. Ces composés offrent pourtant *a priori* des possibilités d'exploitation non négligeables en raison de leurs propriétés chimiques et stéréochimiques originales.

Récemment, l'un de nous (1) a réalisé la libération quantitative de ligands benzéniques à partir de dérivés du benchrotrène* par simple exposition de leurs solutions étherées à la lumière solaire. Ceci a permis de présenter quelques exemples d'application de ce procédé sur des molécules chirales.

Dans cette note nous examinons l'extension de la méthode à la synthèse d'indanols alcoylés de stéréochimie connue. Il n'existe pas, à notre connaissance, de voie d'accès univoque à ces composés. 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 (2).

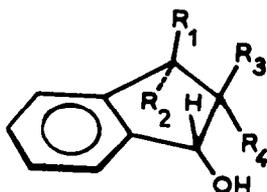
Or, nous avons signalé précédemment (3) que la réduction des indanones chrome tricarbonyle est stéréospécifique quel que soit le substituant alcoyle greffé sur le cycle alicyclique (4). On obtient toujours des indanols où la fonction alcool est en *cis* du greffon $\text{Cr}(\text{CO})_3$ (6). La décomplexation conduit dès lors quantitativement à des modèles benzéniques bien définis pour la plupart inconnus à ce jour.

* L'appellation benchrotrène est maintenant généralement admise pour le benzène chrome tricarbonyle.



SCHEMA I

Les caractéristiques des indanols *cis* et *trans* ainsi obtenus figurent ci-dessous :



SCHEMA II

R_1^*	Formule	F°C	R_2^*	Formule	F°C
CH_3	$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}$	44 (1)	CH_3	$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}$	72 (1)
C_2H_5	$\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}$	liquide	C_2H_5	$\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}$	76
$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}$	26	$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}$	63
R_3^*	Formule	F°C	R_4^*	Formule	F°C
CH_3	$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}$	89 (1)	CH_3	$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}$	42 (1)
C_2H_5	$\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}$	64	C_2H_5	$\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}$	liquide
$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}$	69	$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}$	55
$\text{C}(\text{CH}_3)_3$	$\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}$	68	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$	$\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}$	liquide

* Les autres $\text{R}_n = \text{H}$ (pour n allant de 1 à 4).

Les composés nouveaux figurant ici présentent une analyse convenable.

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 (8).

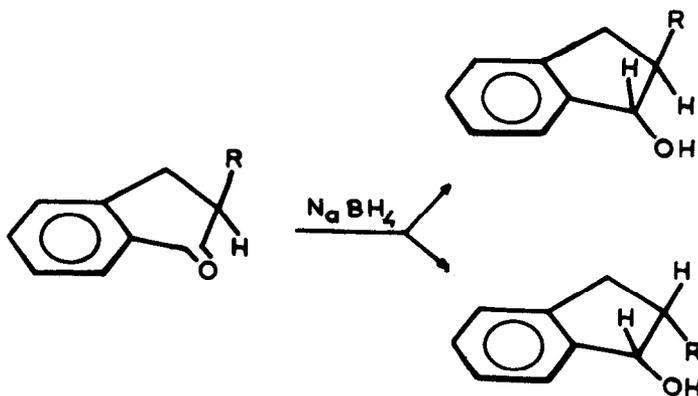
Le succès de la méthode repose sur trois points principaux :

- la détermination aisée par RMN des structures *endo* ou *exo* des précurseurs cétoniques complexés (1) ;
- la remarquable propriété du greffon qui induit totalement le sens de l'attaque de l'hydrure ;
- enfin la décomplexation simple et quantitative de l'alcool à la lumière solaire et à l'air.

La réduction par NaBH_4 de la méthyl-2 indanone est signalée dans la littérature (9). Les auteurs indiquent la formation du seul alcool *cis* (10), le groupement méthyle orientant stéréospécifiquement l'approche du nucléophile.

Au vu des résultats, nettement différents, obtenus pour les cyclopentanones substitués en position 2 (11), 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 (12) grâce aux alcools de référence obtenus par décomplexation.

Nous avons trouvé que les réductions effectuées dans le mélange méthanol/eau (80/20) à 20°C par NaBH_4 conduisent, dans tous les cas, à un mélange d'indanols *cis* et *trans* dont les proportions figurent au tableau ci-après :



SCHEMA III

R	CH_3	C_2H_5	$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$
% d'alcool <i>cis</i>	30	38	75	86
% d'alcool <i>trans</i>	70	62	25	14

Ces résultats appellent quelques commentaires. D'abord ils contredisent la valeur annoncée par SAM et THOMPSON pour le méthyle (9). Ensuite on constate une certaine similitude entre la réduction de la méthyl-2 cyclopentanone *cis/trans* = 27/73 (13) et celle de la méthyl-2 indanone *cis/trans* = 30/70. On peut noter que l'explication, très controversée, de DAUBEN et Coll. (14) 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 tertibutyl-2 indanone est soumise à un contrôle stérique et l'on obtient de préférence l'isomère le moins stable (*cis*). Il reste cependant à obtenir des preuves indiscutables de ce déplacement de l'état de transition selon le substrat. Pour cela les seules données stéréochimiques s'avèrent insuffisantes et un complément cinétique est indispensable. Cette étude a été entreprise.

Nous n'avons pas pu contrôler encore si la réduction par NaBH_4 des alcoyl indanones substituées en position 3 conduit à deux alcools car les temps de rétention des indanols *cis* et *trans* purs sont trop peu différents.

BIBLIOGRAPHIE ET RENVOIS

- (1) G. JAUEN et R. DABARD, *Tetrahedron Letters*, 1015 (1971).
 - (2) G. AGAHIGIAN, H. PLANT, G.D. VICKERS et J. Van der VEEN, *Anal. Chem.*, **39**, 1583 (1967).
 - (3) G. JAUEN, B. CARO et J.Y. LE BIHAN, *C.R. Acad. Sc. Paris*, **274**, Série C, 902 (1972)**.
 - (4) Si l'on oppose au réactif KBH_4 des groupes alcoyles aussi encombrés que le t.Bu, c'est encore le greffon $\text{Cr}(\text{CO})_3$ qui impose la stéréochimie (3). Ceci incite à envisager un contrôle électronique plutôt que stérique du sens de l'attaque. On sait que la réduction par les hydrures métalliques est très sensible aux effets polaires (5).
 - (5) M.G. COMBE et H.B. HENBEST, *Tetrahedron Letters*, 404 (1961).
 - (6) Les réductions, effectuées ou non en présence d'eau, donnent le seul alcool *endo* où l'alcoyle occupe la position initiale. On aurait pu craindre une érolisation en milieu anhydre (7) favorisée par le greffon.
 - (7) V. HACH, E.C. FRYBERG et E. Mc DONALD, *Tetrahedron Letters*, 2629 (1971).
 - (8) G. JAUEN, résultats non publiés.
 - (9) J. SAM et A.C. THOMPSON, *J. Pharm. Sci.*, **52**, 1898 (1963).
 - (10) Ceci est en contradiction avec le résultat de la référence (2) où le mélange est mis en évidence par RMN.
 - (11) L. GRUBER, I. TOMOSKOZI et L. OTVOS, *Tetrahedron Letters*, 811 (1973).
 - (12) Chromatographie phase vapeur (CPV) : appareil aérographe 1200 équipé d'un détecteur à ionisation de flamme. Gaz vecteur azote. Colonne de Carbowax 20 M alcalin.
 - (13) J.D. MORRISON et H.S. MOSHER "Asymmetric Organic Reactions", p. 116 et sq., Prentice Hall Inc., Englewood Cliffs, New-Jersey (1971).
 - (14) W.G. DAUBEN, G.J. FONKEN et D.S. NOYCE, *J. Amer. Chem. Soc.*, **78**, 2579 (1956).
- ** Dans la référence (3) il y a une inversion des données RMN : p. 904 il faut lire :
endo 1,08 ppm et 1,34 ppm ;
exo 0,83 ppm et 1,02 ppm.