

SUBSTITUTION NUCLEOPHILE SUR DES FERROCENOPHANES CHIRAUX

CHHOR Y SOK Khay, Gérard TAINURIER et Bernard GAUTHERON

Université de Dijon, Laboratoire de Polarographie organique associé au C.N.R.S.,  
Faculté des Sciences, 6 boulevard Gabriel - 21000 DIJON (France)

(Received in France 7 May 1974; received in UK for publication 13 May 1974)

Le problème de la stabilité et de la structure des ions  $\alpha$ -ferrocénylcarbéniums a donné lieu à des controverses nombreuses<sup>1-4</sup>. Le résultat le plus indiscutable concerne la stéréosélectivité des réactions qui évoluent normalement par l'intermédiaire de ces ions. On sait que les substitutions nucléophiles sur les structures non contraintes  $\text{Fc}-\overset{\text{C}}{\text{C}}-\text{X}$  s'effectuent en général avec rétention de configuration<sup>5-7</sup> et que les substitutions au niveau de carbones portés par des cycles homopontés donnent le composé résultant d'une attaque préférentielle "exo"<sup>7,8</sup>. L'interprétation la plus immédiate de cette stéréosélectivité consiste à supposer que la totalité de l'acte chimique (départ du groupe sortant et arrivée du groupe entrant) opère exclusivement en *exo* avec formation transitoire d'une entité "carbonium" à structure quasi-fulvénique<sup>4,8,9</sup>. Il est évident que l'existence d'un cycle hétéroponté présent dans les (3)ferrocénophanes introduit des contraintes stéréochimiques difficilement compatibles avec une structure fulvénique intermédiaire. C'est pourquoi nous avons choisi d'étudier le déroulement stérique des réactions de substitution sur de telles structures.

Cette approche peut être faite, soit en série racémique sur des substrats qui portent une information stéréochimique (située sur l'anneau cyclopentadiényle ou le pont), soit en série optiquement active. Les résultats obtenus en série active nous semblent plus caractéristiques car ils éliminent les perturbations dues à des effets stériques secondaires.

Nous avons utilisé comme substrat de départ l'amine 1. La forme racémique de cette amine<sup>10</sup> a été dédoublée par l'intermédiaire du sel de l'acide (+)tartrique. La configuration absolue de l'énantiomère lévogyre ( $F = 75^\circ$ ,  $(\alpha)_D = -31^\circ$ ) est établie par filiation chimique. Le dérivé lithien de cette amine, qui résulte d'une métallation stéréosélective totale<sup>10</sup>, est opposé au méthanal. On obtient l'amino-alcool 2a ( $F = 76-77^\circ$ ,  $(\alpha)_D = +111^\circ$ ) qui est transformé en 2c ( $F = 92-94^\circ$ ,  $(\alpha)_D = +39^\circ$ ; litt.<sup>11</sup>,  $F = 70-76^\circ$ ,  $(\alpha)_D = +34^\circ$ ) par l'intermédiaire de 2b ( $F = 180^\circ$ ,  $(\alpha)_D = -18^\circ$ ). La configuration de 2c a été établie<sup>11</sup>. On en déduit immédiatement celle de 1. Les réactions de substitution nucléophile ont été effectuées au départ des substrats 3 et 4.

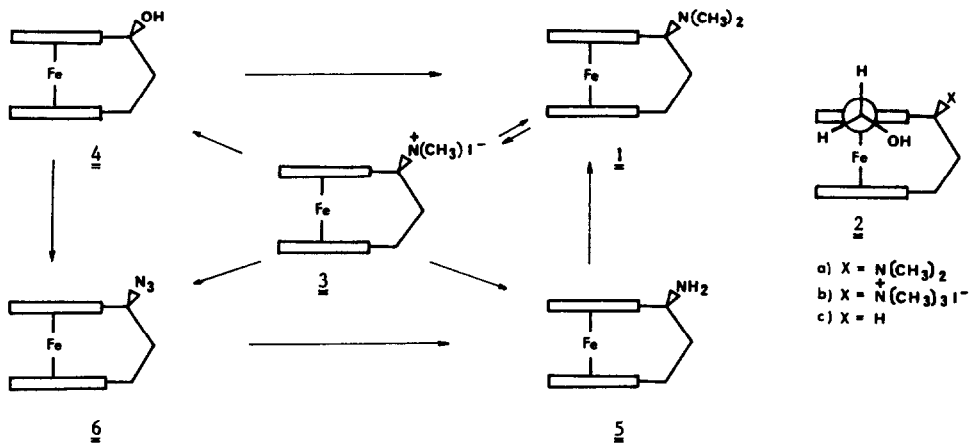
La substitution du groupe  $\overset{+}{\text{N}}(\text{CH}_3)_3$  de 3,  $F = 210-214^\circ$ ,  $(\alpha)_D = -11^\circ$ , obtenu par quaternisation de 1 a donné les résultats suivants :

- L'action de la diméthylamine dans l'acétonitrile donne une amine 1 de même pouvoir rotatoire que l'amine de départ  $(\alpha)_D = -31^\circ$ .

- L'ammoniaque conduit à l'amine 5,  $F = 76^\circ$ ,  $(\alpha)_D = -37^\circ$  (litt.  $F = 74-76^\circ$ , forme racémique<sup>12</sup>). La méthylation de 5 régénère l'amine 1 optiquement active.

- L'azoture de sodium transforme 3 en azoture 6,  $F = 73-74^\circ$ ,  $(\alpha)_D = -152^\circ$  (litt.  $F = 68-70^\circ$ , forme racémique<sup>12</sup>). L'hydrogénation de cet azoture en amine 5,  $(\alpha)_D = -33^\circ$  permet d'établir la configuration de l'azoture.

- L'hydrolyse, en milieu basique, de 3, donne l'alcool 4,  $F = 140-142^\circ$ ,  $[\alpha]_D = -56^\circ$ . La configuration absolue de cet alcool a été déterminée par la méthode du dédoublement cinétique partiel selon HOREAU<sup>13</sup> en supposant que la zone d'encombrement la plus importante est située vers le squelette métallocénique et non vers le reste du pont. Cette hypothèse nous paraît justifiée dans ce cas puisque le carbone contigu du pont triméthylène ne porte pas de substitution.



Nous avons enfin effectué deux réactions de substitution sur l'alcool 4 :

- le mélange HN(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>/AlCl<sub>3</sub>, selon DIXNEUF<sup>7</sup>, transforme 4 en 1,  $[\alpha]_D = -30^\circ$
- l'azoture de sodium donne l'azoture 6.

L'ensemble de ces données établit que, pour toutes les transformations réalisées, il y a rétention totale au niveau du carbone fonctionnel.

Ce résultat ne peut s'interpréter dans l'hypothèse du passage par un ion  $\alpha$ -ferrocényl-carbénium présentant ses trois liaisons approximativement dans le plan moyen du pont même si l'on admet que la conformation du pont reste figée. On doit donc conclure que l'environnement électro-nique de l'atome de fer joue un rôle important dans le mécanisme réactionnel.

Il apparaît donc finalement que la participation de l'atome de fer reste déterminante même dans le cas des contraintes imposées. Cette participation est également la seule qui puisse être invoquée pour interpréter la stabilité des ions  $\beta$ -ferrocénylcarbéniums<sup>14</sup>.

#### Références.

- 1) J.J. DANNENBERG, M.K. LEVENBERG et J.H. RICHARDS, *Tetrahedron*, 1973, 29, 1575.
- 2) M. HISATOME et K. YAMAKAWA, *Tetrahedron*, 1971, 27, 2101.
- 3) R.G. SUTHERLAND, J.R. SUTTON et W.M. HORSPOOL, *Tetrahedron Letters*, 1973, p. 3283.
- 4) M. CAIS, *Organometal. Chem. Rev.*, 1966, 1, 435.
- 5) D. MARQUARDING, H. KLUSACEK, G. GOKEL, P. HOFFMANN et I. UGI, *J. amer. chem. Soc.*, 1970, 92, 5389.
- 6) G. GOKEL, D. MARQUARDING et I. UGI, *J. org. Chem.*, 1972, 37, 3052.
- 7) P. DIXNEUF et R. DABARD, *Bull. Soc. chim.*, 1972, p. 2847.
- 8) E. HILL et J. RICHARDS, *J. amer. chem. Soc.*, 1961, 83, 4216.
- 9) T. TURBITT et W. WATTS, *J. chem. Soc., Chem. Comm.*, 1973, p. 182.
- 10) G. TAINURIER, K. CHHOR Y SOK et B. GAUTHERON, *C.R. Acad. Sci., Série C*, 1973, 277, 1269.
- 11) H. FALK, O. HOFER et K. SCHLÖGL, *Monatsh. Chem.*, 1969, 100, 624.
- 12) S. ALLENMARK et A. GRÜNDSTRÖM, *Chem. Scripta*, 1973, 4, 69.
- 13) A. HOREAU et B. KAGAN, *Tetrahedron*, 1964, 20, 2431.
- 14) M. HISATOME et K. YAMAKAWA, *Tetrahedron Letters*, 1971, p. 3533.