

## SULFONATION DU CYCLOBUTADIENE FER TRICARBONYLE (CBFC)

par P. MARCINCAL et E. CUINGNET

Laboratoire de Chimie Générale - Faculté de Pharmacie

Rue du Prof. Laguesse - 59045 Lille Cédex - France

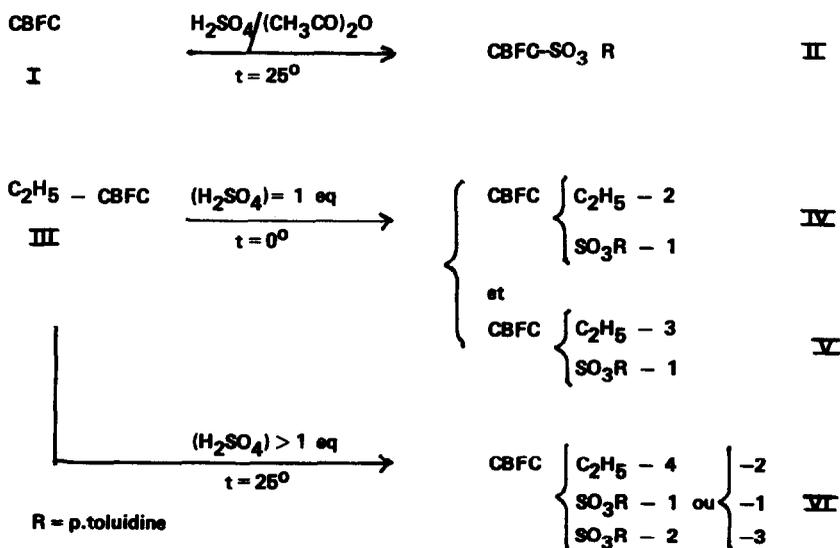
(Received in France 6 December 1974; received in UK for publication 27 February 1975)

La substitution électrophile du CBFC s'accompagne d'une dégradation de la molécule organo-métallique dont l'importance est fonction du potentiel redox de l'agent de substitution. Elle n'est pas réalisable par les ions  $\text{NO}_2^+$ ,  $\text{Cl}^+$ ,  $\text{Br}^+$  et DIECK classe l'ion  $\text{HSO}_3^+$  parmi les agents de ce type ce qui interdirait la sulfonation directe du CBFC (1).

Les résultats obtenus par CAIS et KOZIKOWSKI en série cymantrénique (2) nous ont amenés à une étude de cette réaction où il semblait possible par modification des conditions expérimentales d'abaisser le potentiel réel de l'ion  $\text{HSO}_3^+$  dans les limites de stabilité du CBFC.

Par addition lente à  $25^\circ\text{C}$  d'acide sulfurique concentré à une solution de CBFC I dans l'anhydride acétique nous avons obtenu avec de bons rendements l'acide CBFC-sulfonique, isolable sous forme acide par hydratation contrôlée du milieu ou après dilution par cristallisation du sel de p.toluidine II

Dans les mêmes conditions de réaction, l'éthyl-CBFC (3) fournit un mélange plus complexe constitué des acides isomères éthyl-2 et éthyl-3 CBFC-sulfoniques, et d'un diacide, éthyl-CBFC-disulfonique qui constitue en présence d'un léger excès d' $\text{H}_2\text{SO}_4$  le produit principal de la réaction.



La monosulfonation peut être rendue sélective à la température de 0° en l'absence de tout excès d'H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Elle conduit au mélange d'acides isomères dont le dérivé de configuration 1-2 est isolable à l'état pur sous forme de sel de p.toluidine **IV**. En revanche, l'isomère 1-3 caractérisable par spectrographie RMN n'a pu être isolé par cristallisation **V**.

L'acide éthyl-CBFC-disulfonique donne par cristallisation de son sel de p.toluidine **VI** un échantillon homogène et nous n'avons pas identifié dans le milieu de forme isomère. L'étude RMN montre un signal unique d'intensité relative 1, correspondant au proton sur le cycle. Cependant les glissements chimiques qu'induisent les substituants éthyle et SO<sub>3</sub><sup>-</sup> sur le signal ne sont pas assez significatifs pour permettre, selon la règle d'additivité des incréments, l'attribution d'une configuration précise.

Les sels isolés présentant en IR (KBr) les bandes caractéristiques du groupement SO<sub>3</sub><sup>-</sup> à 650, 1030-1060, 1150 et 1250 cm<sup>-1</sup>; les bandes des ligands carbonyles : 1950-2030 cm<sup>-1</sup> et une large bande à 2900-3200 cm<sup>-1</sup> attribuée à l'élongation -NH<sub>3</sub><sup>+</sup>.

Les spectres R.M.N. (  $\delta$ , DMSO-D<sub>6</sub>, TMS) des sels de p.toluidine sont résumés dans le tableau suivant

( s = singulet t = triplet m = multiplet)

signal composé	benzène	cycle	CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>
<b>II</b>	7,25 s (4H)	4,50 s (1H) 4,45 s (2H)		2,32 s (3H)
<b>IV</b>	7,25 s (4H)	4,40 s (1H) 4,57 s (1H)	2,10 m (2H)	0,96 t (3H) 2,32 s (3H)
<b>V</b>	7,25 s (4H)	4,52 s (2H)	2,10 m (2H)	0,92 t (3H) 2,32 s (3H)
<b>VI</b>	7,25 s (8H)	4,75 s (1H)	2,20 m (2H)	0,97 t (3H) 2,30 s (6H)

1) H. DIECK, Ph. D. Dissertation The University of Texas June 1968 20.

2) M. CAIS, J. KOZIKOWSKI J. Am. Chem. Soc. 82 5667 (1960).

3) P. MARCICAL, N. HANNOIR, E. CUINGNET Société Pharmacie Montpellier Tome 33 Fascicule 3  
281-288 (1973).