

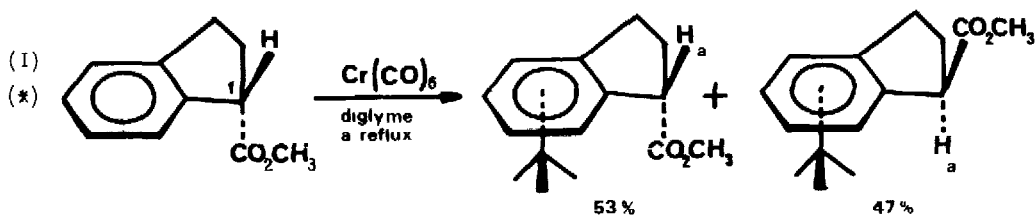
APPLICATION DE L'ISOMERIE OPTIQUE A LA DETERMINATION DE LA STEREOCHIMIE
DE LA COMPLEXATION DIASTEREOGENE DE L'INDANE 1-CARBOXYLATE DE METHYLE PAR LE CHROME HEXACARBONYLE

H des ABBAYES* et M A BOUDEVILLE

Laboratoire de Chimie des Organométalliques, E R A n° 477,
Université de Rennes, 35031 RENNES-CEDEX (France)

(Received in France 6 February 1976; received in UK for publication 1 March 1976)

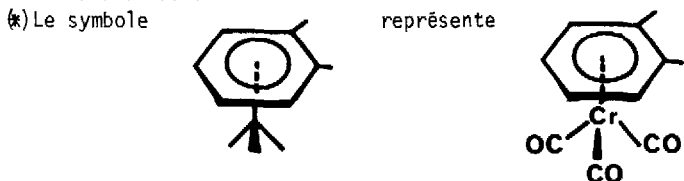
L'étude en série racémique de la stéréochimie de la complexation diastéréogène de l'indane 1-carboxylate de méthyle par le chrome hexacarbonyle paraît indiquer que la stéréosélectivité induite par le carbone asymétrique C₁ est très faible (schéma I)(1)



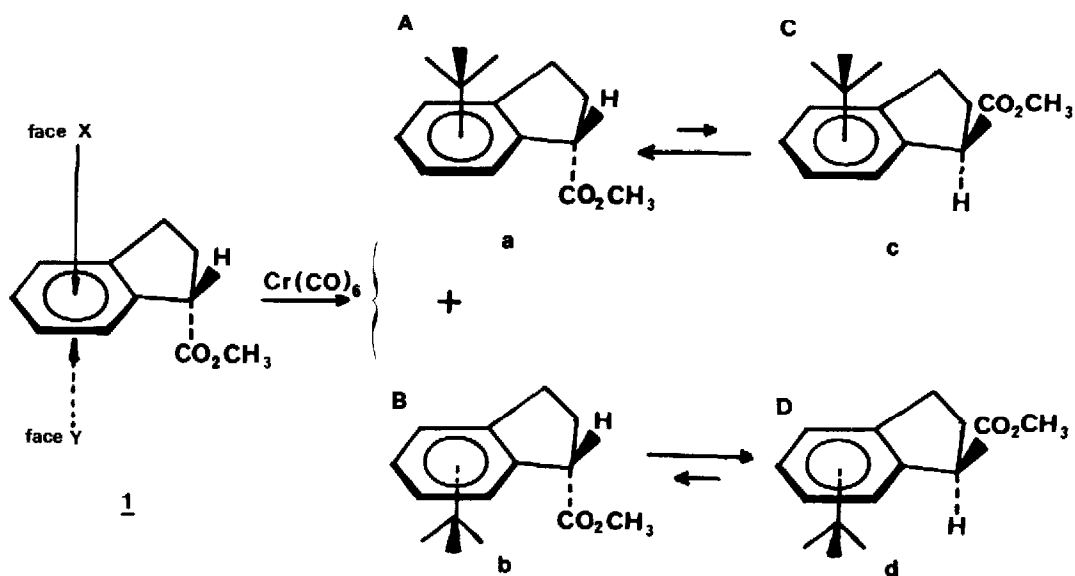
Cependant la présence du groupement chrome-tricarbonyle augmente fortement la mobilité des atomes d'hydrogène H_(a) (2), il en résulte une instabilité énantiomérique pour le carbone asymétrique C₁ des esters complexés. Cette dernière rend alors très probable une épimérisation postérieure à la complexation.

Il est possible dans certains cas d'établir le bilan stéréochimique complet d'une réaction diastéréogène suivie d'une épimérisation par une étude détaillée en série optiquement active (3). L'adaptation de cette méthode à la réaction (I) est résumée dans le schéma (II).

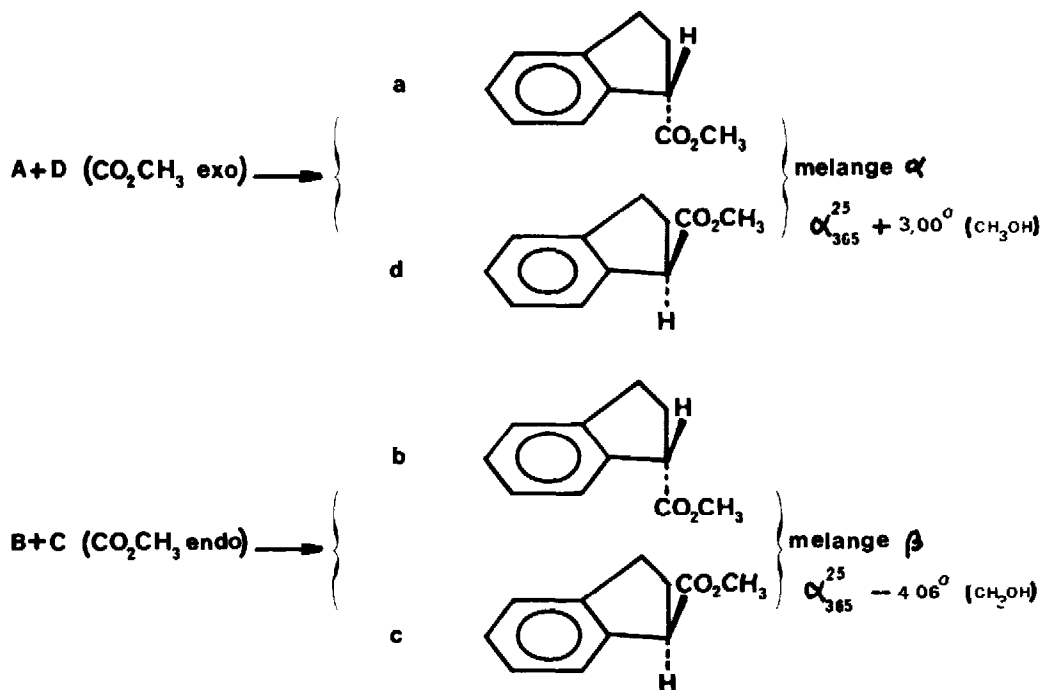
L'ester indane-carboxylique 1, partiellement enrichi en énantiomère (-) (4)(5) [$(\alpha)_{365}^{25} = -4,56^\circ$, MeOH] est traité par le chrome hexacarbonyle dans le mélange éther dibutylique-heptane à reflux (Eb 127°C) pendant trois jours. La complexation se réalisant sur la



schema II



schema III



face X ou sur la face Y de l'arène fournit les complexes A et B. Ces derniers s'épimérisent "in situ" (6), produisant respectivement les isomères C et D. En définitive, les complexes A, B, C et D sont obtenus dans les fractions molaires respectives a, b, c, d ($a + b + c + d = 1$), le rendement global de la complexation étant voisin de 90 %. Après séparation sur plaque de silicage, on isole 46 % d'ester "endo" (soit le mélange B + C de fraction molaire $b + c$) et 54 % d'ester "exo" (soit le mélange A + D de fraction molaire $a + d$) (7). Ces valeurs sont proches de celles qui figurent dans le schéma I.

Chaque fraction est ensuite décomplexée quantitativement à la lumière (8) (schéma III).

Connaissant le pouvoir rotatoire de l'ester précurseur $\underline{1}$ [$(\alpha)_{365}^{25} = -4,56^\circ$ (MeOH)] (9) et ceux des mélanges α et β (10) obtenus après décomplexation des fractions (A + D) et (B + C), on peut accéder aux quantités a, b, c, d. En effet, la valeur du pouvoir rotatoire du mélange d'énantiomères α se justifie par l'équation

$$-4,56 \frac{a}{a+d} + 4,56 \frac{d}{a+d} = +3,00^\circ$$

de même, pour le mélange β

$$-4,56 \frac{b}{b+c} + 4,56 \frac{c}{b+c} = -4,06^\circ$$

de plus, $(a + d) + (b + c) = 1$

et
$$\frac{a+d}{b+c} = \frac{54\%}{46\%} = 1,17$$

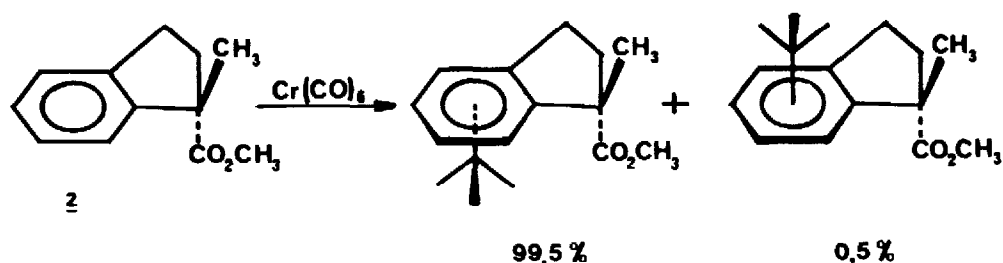
La résolution de ce système conduit aux valeurs suivantes $a = 0,09$, $b = 0,43$, $c = 0,03$, $d = 0,45$.

Ainsi, le résultat stéréochimique de la complexation peut être obtenu indépendamment des effets de l'épimérisation ultérieure, la fraction molaire $(b + d)$ représente l'attaque préférentielle du métal-carbonyle sur la face Y de l'arène $\underline{1}$ (schéma II). Ce rapport est de 88 %, indiquant une stéréosélectivité élevée de l'attaque du côté du groupement ester, ce résultat n'apparaissait pas à l'examen des taux obtenus en série racémique.

La stéréosélectivité de la réaction peut encore être accrue en opérant la complexation dans un solvant inerte (heptane-hexane). Un calcul en tout point identique au précédent montre en effet que la fraction molaire $(b + d)$ atteint 97 %, rendant la complexation quasi-stéréospécifique du côté du groupement ester du composé $\underline{1}$.

L'analyse précédente est confirmée par l'étude de la complexation de l'ester 2 dans les conditions indiquées plus haut. Le carbone asymétrique inducteur ne peut ici changer de configuration et l'isomère "endo" est obtenu quasi exclusivement (schéma IV)

schema IV



Ainsi, dans les deux cas (esters 1 et 2), le groupement ester induit très fortement de son côté la complexation. Les raisons probables de cette quasi-stéréospécificité seront évoquées dans un mémoire ultérieur.

Bibliographie et notes

- (1) D E F GRACEY, W R JACKSON, C H Mc MULLEN, N THOMPSON, J Chem Soc , (B)(1969) 1197
- (2) M A BOUDEVILLE, H des ABBAYES, Tetrahedron Lett , 32 (1975) 2727
- (3) G JAOUEN, Tetrahedron Lett , 20 (1973) 1753
- (4) Cet ester provient du traitement au diazométhane de l'acide (-) indane-carboxylique partiellement enrichi, récupéré à la suite du dédoublement du racémique selon FREDGA (5). L'étude présente ne nécessite évidemment pas l'usage d'un ester optiquement pur. Les pouvoirs rotatoires sont pris dans le méthanol (concentrations usuelles C = 3 g/l).
- (5) A FREDGA, Chem Ber , 89 (1956) 322
- (6) L'épimérisation "in situ" paraît être catalysée par des produits de dégradation, contenant du chrome, qui accompagnent la réaction. Ce point sera détaillé dans un mémoire ultérieur.
- (7) La connaissance des pouvoirs rotatoires de ces mélanges n'est pas nécessaire à la discussion.
- (8) G JAOUEN, R DABARD, Tetrahedron Lett , (1971) 1015
- (9) Un traitement prolongé de cet ester dans le mélange éther dibutylique - heptane à reflux ne provoque pas de racémisation décelable.
- (10) Puretés chimiques contrôlées par chromatographie en phase vapeur.