

SYNTHESE D'UN LIGAND CYCLOPENTADIENYLE PENTAALKYLE OPTIQUEMENT ACTIF

APPLICATIONS EN CHIMIE ORGANOMETALLIQUE

A. DORMOND*, A. EL BOUADILI et C. MOISE

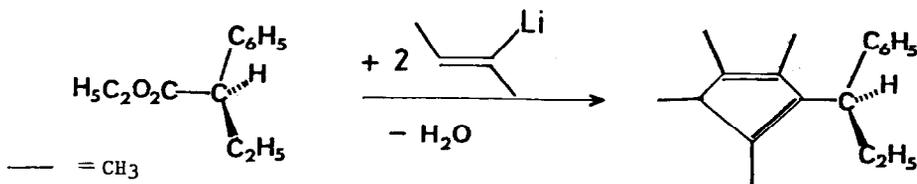
Laboratoire de synthèse et d'électrosynthèse organométallique associé au CNRS (LA 33)
 Faculté des Sciences 6 Bd Gabriel 21100 DIJON.

An optically active pentaalkylcyclopentadiene ($C_5Me_4CH(C_2H_5)C_6H_5$)H was synthesized. The corresponding anion reacted with $TiCl_3$ or $Mo(CO)_6$, giving new optically active organometallic compounds.

Le ligand cyclopentadiényle $\eta^5-C_5H_5$ est couramment rencontré dans les composés organométalliques des métaux de transition utilisés comme catalyseurs. Mais les exemples de coordinats cyclopentadiényles optiquement actifs décrits jusqu'à présent restent limités. Ils sont tous du type $C_5H_4R^*$ où R^* peut être, soit un reste menthyle ou néomenthyle (1), soit un reste alkylé chiral partiellement (2) ou totalement dédoublé (3).

Si la présence d'un seul substituant hydrocarboné sur un anneau cyclopentadiényle n'entraîne pas de modification sensible des propriétés du complexe, lorsque le coordinat est pentasubstitué (du type C_5Me_5 ou C_5Me_4Et) des différences importantes apparaissent dans les domaines de la stabilité et de la réactivité (4). Nous avons donc synthétisé un ligand cyclopentadiényle peralkylé porteur d'un élément de chiralité (racémique ou optiquement actif) et testé ses possibilités de complexation.

La démarche utilisée est parallèle à celle décrite par THRELKEL et BERCAW pour préparer le pentaméthyl-ou le tétraméthyléthylcyclopentadiène (5). Elle utilise une condensation de l'organolithien dérivé du bromo-2 butène-2 sur l'ester éthylique de l'acide α -phénylbutanoïque. La déshydratation de l'alcool formé (acide paratoluènesulfonique) s'accompagne d'une cyclisation et conduit à l'[(α -phénylpropyl)]-1-(tétraméthyl-2,3,4,5)cyclopentadiène 1 avec un rendement global de l'ordre de 90% (6).



La facilité de préparation du dérivé cyclopentadiényle chiral et les résultats positifs observés dans les essais de complexation laissent prévoir qu'il pourra être incorporé dans un large éventail de complexes organométalliques de type mono- ou biscyclopentadiényle. L'utilisation de ce ligand qui présente la double propriété de chiralité et de peralkylation doit déboucher sur des possibilités intéressantes de synthèse asymétrique, soit par voie catalytique, soit par réaction stoechiométrique.

REFERENCES ET NOTES :

L'analyse élémentaire (C,H,Cl,Métal) donne des résultats satisfaisants pour tous les composés décrits.

Les spectres de masse et I.R. sont compatibles avec les structures proposées.

1. E. Cesarotti, H.B. Kagan, R. Goddard et C. Krüger., *J. Organometal. Chem.*, **162**, 297 (1978).
2. J.C. Leblanc et C. Moïse., *J. Organometal. Chem.*, **120**, 65 (1976).
3. S. Couturier, G. Tainturier et B. Gautheron., *J. Organometal. Chem.*, **195**, 291 (1981).
4. (a) J.L. Robbins, N. Edelstein, B. Spencer et J.C. Smart., *J. Chem. Soc.*, **104**, 1882 (1982) et réf. citées.
(b) les composés $(C_5Me_4R)_2Ac X_2$ (Ac=Th,U ; X=Cl,H,alkyl) sont thermiquement stables tandis que leurs analogues $(C_5H_5)_2 Ac X_2$ ne peuvent être isolés :
E. Ciliberto, G. Coudorelli, P.J. Fagan, J.M. Manriquez, I. Fragala et T.J. Marks., *J. Amer. Chem. Soc.*, **103**, 4755 (1981).
P.J. Fagan, J.M. Manriquez, E.A. Maata, A.M. Seyam et T.J. Marks., *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 6650 (1981).
5. R.S. Threlkel et J.E. Bercau., *J. Organometal. Chem.*, **136**, 1 (1977).
6. 1 est en fait un mélange de diastéréoisomères qui n'ont pas été séparés (huile jaune $Eb_1 = 125-135^\circ$).
7. R. Weidmann et A. Horeau. *Bull. Soc. Chim. France*, 117 (1962).
8. $(\alpha)_D^{25} = -50^\circ$ (C=10, C_6H_6) ; RMN 1H 0,9(m,3H) 1,08(d,3H) 1,8(m,9H) 2,6(m,2H+1H) 3,75(m,1H) 7,22(m,5H).
9. Huile rouge qui cristallise partiellement, les deux diastéréoisomères ne sont pas séparables par CCM. RMN 1H : 0,85(t,6H) ; 1,72(s, 3H) ; 1,76(s, 3H) ; 1,94(s,3H) 2,01(s,6H) ; 2,03(s,3H) ; 2,45(s,3H) ; 2,49(s,3H) ; 4,06-4,09(2d,1H) ; 4,09(t, 1H) ; 7,2(m, 10H).
10. Cristaux noirs, $F=208^\circ C$ $(\alpha)_D^{25} = -450^\circ$ (C=10, C_6H_6) RMN 1H . 0,85(t,3H) ; 1,72(s,3H) ; 1,94(s,3H) ; 2,01(s,3H) ; 2,45(s,3H) ; 4,06-4,09(2d,1H) ; 7,2(m,5H).
11. J.P. Vigneron, M. Dhaenens et A. Horeau., *Tetrahedron*, **29**, 1055 (1973).

12. $(C_5Me_4CH(C_2H_5)C_6H_5)TiCl_3$ racémique a été isolé à ce stade après oxydation en milieu chlorhydrique du complexe intermédiaire. Cristaux jaunes, $F=174^\circ C$, $RMN^1H=0,93(t,3H)$; $2,22(s,3H)$; $2,29(s,3H)$; $2,36(s,3H)$; $2,38(s,3H)$; $4,22-4,32(2d,1H)$; $7,23(m,5H)$.
13. Le produit brut est un mélange de $(C_5Me_5)_2TiCl_2$: 15% ; $(C_5Me_4CH(C_2H_5)C_6H_5)_2TiCl_2$: 15% et de 3 : 70%. L'addition sur $TiCl_3$ de C_5Me_5Li , puis de l'anion optiquement actif, conduit après réoxydation à un mélange de composition analogue. 3 : cristaux rouges $F = 186^\circ C \cdot (\alpha)_D^{25} = -250^\circ$ ($C=10, C_6H_6$)
 RMN^1H : $0,83(t,3H)$; $1,65(s,3H)$; $1,88(s,3H)$; $2,03(s,3H)$; $2,04(s,15H)$; $2,44(s,3H)$; $3,94-4,06(2d,1H)$; $7,17(m,5H)$.
 Le composé 3 racémique présente des caractéristiques spectroscopiques identiques.
 Toutes les tentatives pour obtenir le composé biscyclopentadiényle mixte : $(C_5H_5)(C_5Me_4CH(C_2H_5)C_6H_5)TiCl_2$ ont échoué.
14. R. Birdrohistell, P. Hackett et A.R. Manning, J. Organometal. Chem., 157, 239 (1978).
15. Cristaux jaunes $F=160^\circ C$ ($\alpha)_D^{25} = -40^\circ$ ($C=1, C_6H_6$). RMN^1H : $0,98(t,3H)$; $1,88(s,6H)$; $1,90(s,3H)$; $2,33(s,3H)$; $3,68-3,78(2d,2H)$; $7,27(m,5H)$.
 $\nu_{C=O}$ (THF) : $1934, 1902cm^{-1}$. Le spectre de RMN du mélange de diastéréoisomères obtenu à partir de l'anion racémique ne diffère du précédent que par la morphologie des signaux CH_3 : $1,87(s,6H)$; $1,88(s,6H)$; $1,90(s,6H)$; $2,33(s,6H)$.

(Received in France 2 May 1983)