

PRÉPARATION DE CATIONS [η^5 -CYCLOPENTADIÉNYL FER η^6 -ARÈNE]⁺ COMPORTANT UNE FONCTION OXIME, CÉTONE, AMINE OU ALCOOL EN α DU LIGANDE ARÈNE

M. LE RUDULIER, C. MOINET* et E. RAOULT

*Laboratoire d'Electrochimie, U.A. CNRS No. 439, Université de Rennes I, Campus de Beaulieu,
 35042-Rennes Cédex (France)*

(Reçu le 27 janvier 1986)

Summary

Treatment of species formed by deprotonation with *t*-BuOK in THF with alkyl nitrites or NOBF₄ of (η^5 -cyclopentadienyl- η^6 -areneiron) cations bearing methylene methyl or methyne substituents at the arene is studied. Only in the case of methylene are cationic oximes obtained, and the nature of the nitrosing agent is discussed. Oximes are transformed into the corresponding ketones by acidic hydrolysis with aqueous HF. Cathodic reduction on mercury of oxime and ketone complexes gives respectively their primary amines and secondary alcohols.

Résumé

Nous avons étudié l'addition de nitrites d'alkyle ou de NOBF₄ à l'espèce obtenue par déprotonation à l'aide de *t*-BuOK, en milieu THF, de cations (η^5 -cyclopentadiényl fer η^6 -arène) comportant des groupements méthylène, méthyle ou méthyne liés à l'arène. Nous avons préparé les oximes cationiques dans le premier cas seulement (groupement méthylène); la nature de l'agent nitrosant est discuté. L'hydrolyse par une solution aqueuse de HF conduit aux cétones correspondantes; la réduction cathodique sur mercure des oximes et cétones cationiques fournit respectivement les amines primaires et les alcools correspondants.

Introduction

La synthèse des cations (η^5 -cyclopentadiényl fer η^6 -arène) s'effectue le plus souvent [1] selon la méthode initialement décrite par Nesmeyanov et al. [2] par échange de ligande entre le ferrocène et un arène. La méthode n'est cependant pas générale; en particulier certains arènes à substituants électroattracteurs ne peuvent être directement échangés. Toutefois, certaines fonctions sont introduites au niveau du ligande arène de différents cations, par oxydation d'une chaîne latérale [3-8], par

substitution nucléophile d'un halogène [4,5,9], par réduction d'une chaîne latérale [7,10] ou par addition d'un électrophile sur l'espèce déprotonée formée à partir d'un cation comportant un hydrogène acide sur un carbone ou un azote en α du ligande arène [11–23]. Dans une note préliminaire [20], nous avons rapporté la synthèse, à l'aide du nitrite d'éthyle, de cations (η^5 -cyclopentadiényl fer η^6 -arène)⁺ comportant une fonction oxime en α du ligande arène.

La présente étude complète nos précédents résultats: l'influence des paramètres qui régissent la réaction d'oximation (nature de l'arène et de l'agent nitrosant en particulier) a été examinée; les conditions de l'hydrolyse acide des oximes complexées en cétones ont été précisées; enfin, la réduction électrochimique des oximes et cétones complexées a permis de synthétiser les amines et alcools correspondants.

Résultats et discussion

I. Synthèse d'oximes par nitrosation de cations (η^5 -cyclopentadiényl fer η^6 -alkylbenzène)⁺

Le schéma 1 résume la suite de réactions mises en jeu pour accéder aux cations (η^5 -cyclopentadiényl fer η^6 -arène)⁺ comportant une fonction oxime en α du ligande arène.

Le mode opératoire généralement suivi est décrit dans la partie expérimentale, § 1.1.

Compte tenu de la volatilité du nitrite d'éthyle (Eb 17°C/760 mmHg) alors utilisé, nous avons recherché d'autres agents nitrosants d'un emploi plus aisé.

1. Influence de la nature de l'agent nitrosant

La réactivité du nitrite de t-butyle (Eb 63°C/760 mmHg) choisi précédemment pour la synthèse des *o*- et *p*-nitroacétophénones à partir des *o*- et *p*-nitroéthylbenzènes [24] a été comparée à celle du nitrite de n-butyle (Eb 78°C/760 mmHg) dans les mêmes conditions (Tableau 1 et partie expérimentale, § I.2a). La nitrosation s'avère plus lente avec t-BuONO qu'avec n-BuONO. Ce dernier réactif peut, dans certains cas, être préféré au précédent, en particulier si l'espèce déprotonée intermédiaire ou le produit formé n'est pas très stable, la réaction étant alors achevée en moins d'une heure à température ambiante.

Contrairement aux nitrites d'alkyle, NOBF₄ ne peut être retenu comme agent nitrosant: l'addition de NOBF₄ à la solution rouge obtenue après déprotonation par t-BuOK provoque un changement brutal de la coloration et la régénération immédiate de la majeure partie du cation initial (partie expérimentale, § I.2b). L'analyse polarographique de composé isolé après hydrolyse du milieu réactionnel montre que

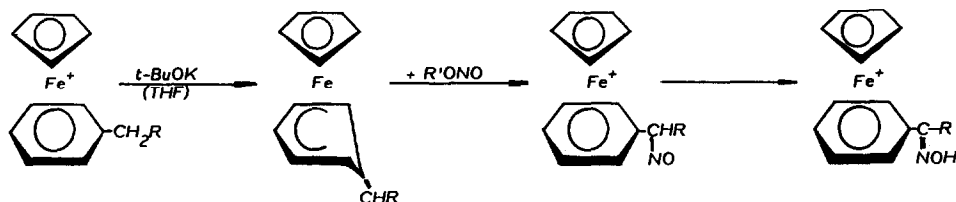


SCHÉMA 1.

TABLEAU 1

PRÉPARATION D'OXIME SELON LE SCHÉMA 1, [η^5 -CYCLOPENTADIÉNYL FER η^6 -TÉTRALINE] $^+$: 5×10^{-3} mole; t-BuOK: 5×10^{-3} mole; THF: 20 ml; agent nitrosant: 10^{-2} mole; 20°C

Agent nitrosant	Durée de l'oximation	Rendement en oxime (%)
t-BuONO	15 min	8
n-BuONO	15 min	32
n-BuONO	1 h	42
n-BuONO	3 h	42
t-BuONO	3 h	38

TABLEAU 2

ESSAIS DE PRÉPARATION D'OXIME SELON LE SCHÉMA 1, [η^5 -CYCLOPENTADIÉNYL FER η^6 -DIPHÉNYLMÉTHANE] $^+$: 5×10^{-3} mole; t-BuOK: 5×10^{-3} mole; solvant 20 ml; NOBF₄: 5×10^{-3} mole; 0°C

Solvant	Oxime dans le produit isolé (%) ^a
THF	9
DME	18

^a Dosage polarographique.

la part d'oxime est faible (Tableau 2). L'ion NO⁺ semble oxyder préférentiellement le solvant (THF) qui transfère alors un proton à l'espèce préalablement déprotonée; l'observation d'un dégagement gazeux lors de l'addition de NOBF₄ au THF seul et l'obtention d'oxime avec un rendement légèrement supérieur dans un solvant (DME) apparemment moins réactif vis-à-vis de NOBF₄ (Tableau 2) confirment cette hypothèse.

Ces observations associées à des études en cours en synthèse asymétrique [25] montrent que le nitrite d'alkyle agit globalement vis-à-vis de l'espèce déprotonée.

2. Influence de la nature de l'arène

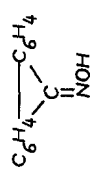
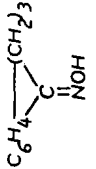
(a) *Le carbone en α du ligande arène porte deux hydrogènes (groupement méthylène).* Lorsqu'un groupement méthylène est lié au ligande arène, l'oxime complexée est

TABLEAU 3

PRÉPARATION D'OXIMES SELON LE SCHÉMA 1, [η^5 -CYCLOPENTADIÉNYL FER η^6 -ARÈNE] $^+$: 10^{-2} mole; t-BuOK: 10^{-2} mole; THF: 20 ml; agent nitrosant: 2×10^{-2} mole; 18°C

Arène	Agent nitrosant	Durée de l'oximation	Rendement en oxime (%)
Ethylbenzène	n-BuONO	24 h	62
Diphénylméthane	n-BuONO	24 h	58
	t-BuONO	24 h	62
	n-BuONO	1 h	49
Fluorène	n-BuONO	3 h	40
	n-BuONO	24 h	25
	n-BuONO	1.3 ou 24 h	42
Tétraline	n-BuONO	1.3 ou 24 h	42

TABLEAU 4
 CARACTÉRISTIQUES DE CATIONS [η^5 -CYCLOPENTADIÉNYL FER η^6 -ARÈNE] $^+$ COMPORTANT UNE FONCTION OXIME EN α DU LIGANDE ARÈNE

Arène	RMN ^1H δ (ppm) (réf. TMS) (CD_3COCD_3)		IR (cm^{-1}) (CH_2Cl_2) ν (OH)	$E_{1/2}$ (V ECS) $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{N}/\text{acétone}$ (3/1)
	Cp	OH autres		
$\text{C}_6\text{H}_5\text{-C(=NOH)CH}_3$	5.25 (s) (5H)	11.23 (s) (1H) 2.38 (s) (3H) CH_3 6.4-7.0 (m) (5H) C_6H_5	3540 (large)	-0.77
$\text{C}_6\text{H}_5\text{-C(=NOH)C}_6\text{H}_5$	5.20 (s) (5H)	11.45 (s) (1H) 6.5-6.8 (m) (5H) C_6H_5 7.5-7.7 (m) (5H) C_6H_5	3520 (large)	-0.69
	5.12 (s) (5H)	12.97 (s) (1H) 6.75-7.1 (m) (4H) C_6H_4 7.85-8.25 (m) (4H) C_6H_4	3520 (large)	-0.40
	5.23 (s) (5H)	11.30 (s) (1H) 2.6-3.5 (m) (6H) (CH_2) $_3$ 6.27-7.20 (m) (4H) C_6H_4	3540 (large)	-0.75

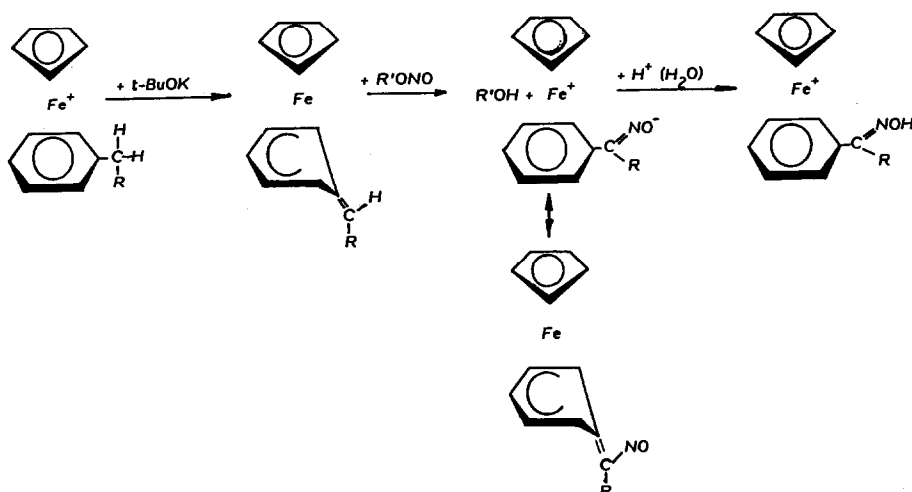


SCHÉMA 2.

généralement obtenue (Tableau 3) si l'on opère selon le Schéma 1 (une mole de t-BuOK pour une mole de cation initial) (partie expérimentale, § I.3a).

Lorsque deux groupements méthylène sont liés à l'arène (tétraline), il n'y a pas formation de dioxime, seule la monoxime est obtenue.

La mise en évidence et la caractérisation par chromatographie et par polarographie de produits de décomplexation (oxime et cétone libres) (partie expérimentale, § I.3a) justifient les rendements limités en oxime cationique. La décomplexation résulte de l'instabilité, dans le milieu réactionnel, soit de l'espèce déprotonée initiale, soit du produit formé. Dans le second cas, l'expérience montre que l'instabilité de la forme zwitterionique oximate ou de sa forme neutre cyclohexadiényle hypothétique (Schéma 2) n'est pas générale; en effet, si elle apparaît lorsque l'arène initial est le fluorène (Tableau 3 et partie expérimentale, § I.3a) ou le dihydroanthracène pour lequel il n'a pas été possible d'isoler, à l'état pur, l'oxime complexée correspondante, elle n'intervient pas, par exemple, lorsque l'arène initial est la tétraline (Tableau 3). Dans ce dernier cas, l'évolution de l'espèce déprotonée intermédiaire serait le facteur limitant le rendement.

La relative stabilité de l'espèce zwitterionique * formée par addition du nitrite d'alkyle à l'espèce déprotonée intermédiaire (Schéma 2), permet ainsi d'isoler, après hydrolyse acide, le complexe oxime cherché. Nous avons rassemblés dans le Tableau 4 les caractéristiques des oximes obtenues.

(b) *Le carbone en α du ligande arène porte trois hydrogènes (groupement méthyle).* Lorsqu'un groupement méthyle est lié au ligande arène, l'oxime ne se forme pas si l'on opère selon le Schéma 1 (une mole de t-BuOK pour une mole de cation initial): il y a régénération d'environ 50% du cation initial et décomplexation de l'autre moitié. Pour consommer la majeure partie du cation initial, il est nécessaire d'ajouter une quantité double de t-BuOK (partie expérimentale, § I.3b).

* La stabilité et la solubilité en milieu aqueux basique de la forme zwitterionique de certains complexes peuvent être mises à profit pour leur purification (partie expérimentale, § I.3a).

TABLEAU 5
 CARACTÉRISTIQUES DE CATIONS [η^5 -CYCLOPENTADIÉNYL FER η^6 -ARYLCÉTONE] $^+$

Arylcétone	Rendement (%)	RMN ^1H δ (ppm) (réf. TMS) (CD_3COCD_3)		IR (cm^{-1}) (CH_2Cl_2) ν (OH)	E_2 (V ECS) $\text{H}_2\text{SO}_4\text{N}/\text{acétone}$ (3/1)
		Cp	autres		
Acétophénone	50	5.36 (s) (5H)	2.85 (s) (3H) CH_3 6.72-7.32 (m) (5H) C_6H_5 6.6-7.0 (m) (5H) C_6H_5 7.60-8.10 (m) (5H) C_6H_5	1710	-0,74
Benzophénone	40	5.35 (s) (5H)		1675	-0,63
Fluorénone	49	5.33 (s) (5H)	2.26-3.48 (m) (6H) (CH_2) $_3$	1685	-0,40
α -Tétralone			6.66-6.86 (m) (4H) C_6H_4	1710	-0,71

TABLEAU 6
 CARACTÉRISTIQUES DE CATIONS [η^5 -CYCLOPENTADIÉNYL FER η^6 -BENZYLAMINE] $^+$

Benzylamine	Rendement (%)	RMN ^1H δ (ppm) (réf. TMS) (CD_3COCD_3)			IR (cm^{-1}) (CH_2Cl_2) (NH)
		Cp	NH_2	autres	
Phényl-1 éthylamine	59	5.13 (s) (5H)	6.07 (m) (2H)	1.30-1.50 (d) (3H) CH_3	3320, 3390
				5.56 (q) (1H) CH	
Diphényl-1,1 méthylamine	46	5.13 (s) (5H)	7.00 (m) (2H)	6.30-7.03 (m) (5H) C_6H_5	3340, 3400
				5.93 (s) (1H) CH	
Amino-1 fluoréne	39	5.03 (s) (5H)	7.30 (m) (2H)	6.17-6.70 (m) (5H) C_6H_5	3330, 3400
				7.17-7.70 (m) (5H) C_6H_5	
Amino-1 tétraline	51	5.30 (s) (5H)	6.10 (m) (2H)	6.00 (s) (1H) CH	3340, 3400
				6.33-6.90 (m) (4H) C_6H_4	
				7.50-7.90 (m) (4H) C_6H_4	
				2.43-3.53 (m) (6H) (CH_2) $_3$	
				5.73 (t) (1H) CH	
				6.27-6.60 (m) (4H) C_6H_4	

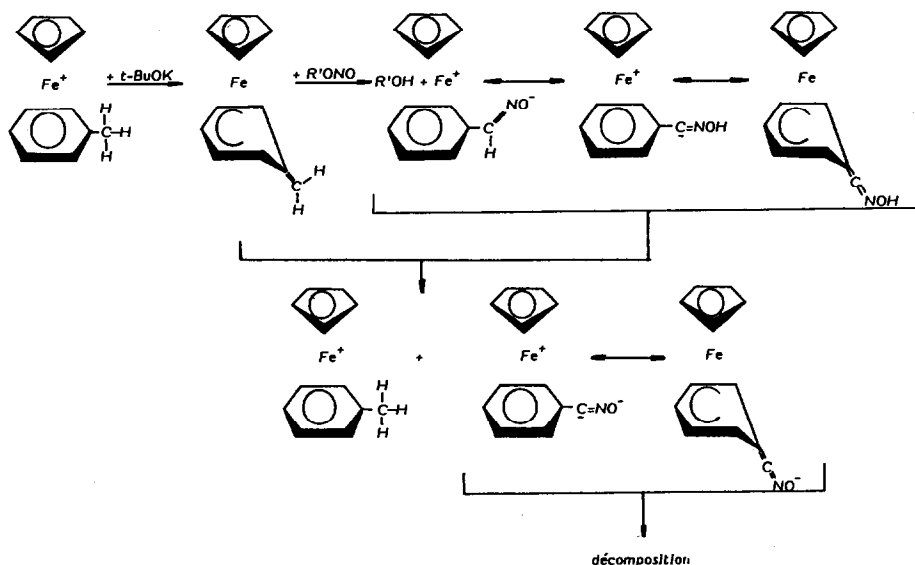


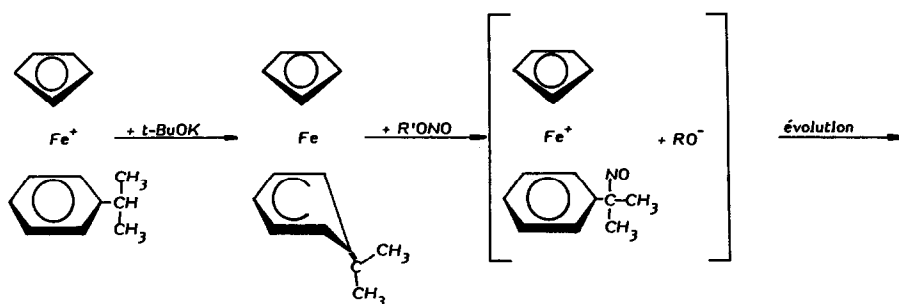
SCHÉMA 3.

Pour rendre compte de ces résultats, il faut considérer une réaction acide-base entre la forme zwitterionique oximate (ou neutre hexadiényle) et l'espèce déprotonée intermédiaire pour conduire théoriquement à 50% du cation initial et à une entité instable et probablement réactive vis-à-vis du nitrite d'alkyle (Schéma 3). Les produits d'évolution peuvent à leur tour intervenir dans des réactions acide-base.

Nous avons pu mettre en évidence, par analyse chromatographique des produits de décomposition, l'oxime et l'arène initial non complexé (partie expérimentale, § I.3b).

La réaction acide-base ainsi formulée est comparable à celle mise en évidence précédemment [21].

(c) *Le carbone en α du ligande arène porte un hydrogène (groupement méthyle).* Pour le composé étudié ($[\eta^5\text{-cyclopentadiényl fer } \eta^6\text{-isopropylbenzène}]^+$), on n'observe pas la formation du complexe nitrosé attendu selon le Schéma 4, mais une décomposition pratiquement totale si l'on met en oeuvre une mole de t-BuOK pour



SCHEMA 4.

une mole de cation (partie expérimentale, § I.3c); l'huile résiduelle n'a pas été complètement identifiée.

L'analyse chromatographique du résidu montre qu'il contient, à côté du cumène libre, une entité également présente dans les produits de réaction entre le cumène, t-BuOK et un nitrite d'alkyle (partie expérimentale, § I.3c). La présence d'un dérivé nitrosé dans le résidu est envisageable si l'on se réfère aux mesures polarographiques: en milieu H_2SO_4 1N/acétone (3/1), il apparaît deux vagues de réduction mal séparées (pour la première vague $E_{1/2} = -0.55$ V ECS). L'instabilité de l'espèce obtenue par nitrosation résulte probablement de l'arrachement par l'alcoolate formé (Schéma 4) d'un proton sur un groupement méthyle.

II. Synthèse de cations [η^5 -cyclopentadiényl fer η^6 -arylcétone]

L'hydrolyse de la fonction oxime des cations étudiés (§ I.3a) * en cétone correspondante, n'a pas lieu en milieu basique et s'effectue difficilement en milieu HCl. Les meilleurs résultats ont été obtenus en laissant les oximes cationiques 48 heures à température ambiante, dans une solution aqueuse de HF à 40% en poids (partie expérimentale § II).

Le rôle complexant du fluor vis-à-vis du métal central peut expliquer les différences observées lors des hydrolyses par HCl et par HF; la protonation du groupement oxime nécessaire à l'hydrolyse serait favorisée par la formation d'un adduit entre la cation oxime et HF.

Nous avons rassemblé dans le Tableau 5 le rendement et les caractéristiques des cétones ainsi préparées. Le complexe de la fluorénone n'a pu être obtenu pur; ce résultat confirme une stabilité plus faible de l'oxime initiale (cf. § I.3a) ou de la cétone formée.

Le cation à ligande benzophénone a été synthétisé précédemment par Sutherland et al. [7] par oxydation à l'aide de KMnO_4 , du cation à ligande diphenylméthane; le composé préparé selon les deux méthodes présente les mêmes caractéristiques. En revanche, l'utilisation de KMnO_4 ne peut conduire à l'arylalkylcétone complexée ni oxyder un seul groupement méthylène activé lorsque plusieurs groupements sont présents dans le complexe (cas de la tétraline par exemple).

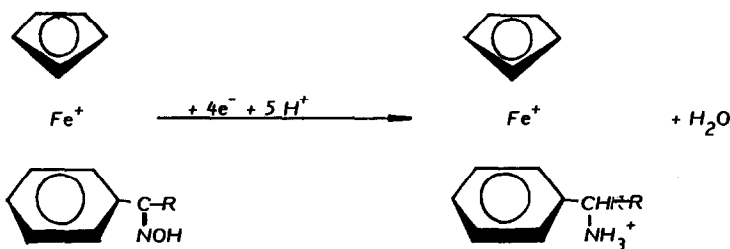
III. Réduction électrochimique de cations [η^5 -cyclopentadiényl fer η^6 -aryloximes et η^6 -arylcétones] ⁺

1. Synthèse de cations [η^5 -cyclopentadiényl fer η^6 -benzylamines] ⁺

En milieu acide, les cations oximes présentent une seule vague de réduction dont les potentiels de demi-vague sont donnés dans le Tableau 4. Comme nous l'avons précisé précédemment [20], l'effet électroattracteur de l'entité [η^5 - $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}$]⁺ favorise la réduction de la fonction oxime (par rapport à l'oxime libre, le gain est d'environ 0.15 V).

Dans les mêmes conditions, la réduction électrochimique, sur nappe de mercure, consomme 4 moles d'électrons par mole d'oxime pour conduire à l'amine correspondante selon le Schéma 5 (partie expérimentale § III).

* Les cations oximes préparés au § I.3c évoluent lentement à l'air et à l'abri de la lumière; après deux mois, la transformation en cétone est généralement complète. Cette évolution résulte de l'hydrolyse lente à l'air du contre-anion PF_6^- avec formation de HF (mis en évidence par opacification du verre du flacon contenant le complexe).



SCHEMA 5.

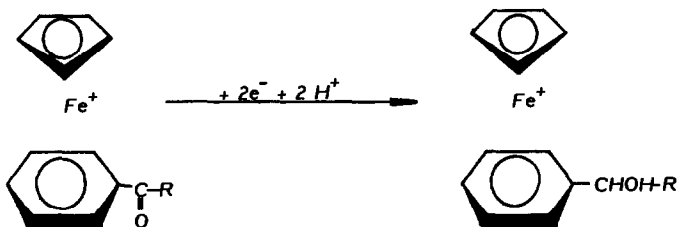


SCHÉMA 6.

Les amines complexées sont stables dans le milieu réactionnel où le groupement NH_2 est protoné; par contre, si l'on élève le pH de la solution afin d'extraire le complexe non protoné, la stabilité diminue notablement, tout particulièrement en présence de lumière. Pour limiter la réaction de décomplexation, il est nécessaire d'extraire rapidement, par CH_2Cl_2 , le cation amine de la phase aqueuse alcalinisée, en opérant à basse température et en absence de lumière. Les rendements restent cependant limités (Tableau 6). A l'état solide, les complexes aminés sont stables; leurs caractéristiques sont données dans le Tableau 6.

2. Synthèse de cations $[\eta^5\text{-cyclopentadiényl fer } \eta^6\text{-benzylalcool}]^+$

En milieu acide, les cations cétones présentent une seule vague de réduction dont la hauteur représente sensiblement la moitié de la hauteur de la vague de l'oxime correspondante; les potentiels de demi-vague sont précisés dans le Tableau 5.

La réduction électrochimique sur nappe de mercure, dans le même milieu, consomme 2 moles d'électrons par mole de cétone pour conduire à l'alcool correspondant selon le Schéma 6 (partie expérimentale § IV).

En milieu acide, contrairement aux complexes aminés, les complexes alcools ne sont pas très stables en présence de lumière et ne peuvent donc être isolés avec de très bons rendements (Tableau 6). L'instabilité, en solution, du cation $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{-Fe-}\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH}]^+$ qui appartient à la même série, a également été signalée par ailleurs [10,26]. Comme pour les amines non protonées (cf. § III), l'instabilité pourrait être due à une interaction entre le métal central et l'hétéroatome fonctionnel qui affaiblirait la liaison fer-arène.

Conclusion

Les résultats obtenus montrent quelques avantages de la méthode utilisée pour introduire une fonction oxime, cétone, amine ou alcool sur un carbone en α d'un

TABLEAU 7
 CARACTÉRISTIQUES DE CATIONS [η^5 -CYCLOPENTADIÉNYL FER η^6 -BENZYLALCOOL] $^+$

Benzylalcool	Rendement (%)	RMN ^1H δ (ppm) (réf. TMS) (CD_3COCD_3)		IR (cm^{-1}) (CH_2Cl_2) $\nu(\text{OH})$
		Cp	OH autres	
Phényl-1 éthanol	56	5.25 (s) (5H)	4.57 (s) (1H) 1.40-1.67 (d) (3H) CH_3 5.88 (q) (1H) CH	3600
Diphényl-1,1 méthanol	68	5.27 (s) (5H)	4.67 (s) (1H) 6.27-6.78 (m) (5H) C_6H_5 5.67 (s) (1H) CH 6.27-6.33 (m) (5H) C_6H_5 7.10-7.88 (m) (5H) C_6H_5	3590
Fluoréol Tétralol-1	75	5.23 (s) (5H)	4.50 (s) (1H) 2.50-3.60 (m) (6H) $(\text{CH}_2)_3$ 6.03 (t) (1H) CH 6.23-6.70 (m) (4H) C_6H_4	3580 3600

cycle arénique. En effet, le reste $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}]^+$ joue un rôle déterminant:

(a) Il active les hydrogènes portés par un groupement méthylène lié au ligande arène. Ce reste peut éventuellement être éliminé après fonctionnalisation; il n'intervient alors que comme intermédiaire de synthèse.

(b) Il favorise la réduction des fonctions oxime et cétone en amine et alcool correspondants.

(c) Il apporte une dimension supplémentaire à la molécule; cette particularité permet d'envisager la synthèse de cations optiquement actifs et, par voie de conséquence, la préparation d'amines et d'alcools chiraux [25].

Par ailleurs, lorsque le ligande arène est substitué par plusieurs groupements méthylène, l'oximation est limitée à un seul groupement: la réaction d'oximation suivie de l'hydrolyse en cétone est globalement équivalente à une oxydation douce et sélective d'une chaîne alkylée.

Partie expérimentale

Les cations $[\eta^5\text{-cyclopentadiényl fer } \eta^6\text{-arène}]^+$ ont été préparés par échange de ligande entre le ferrocène et les arènes correspondants, selon la méthode de Nesmeyanov [2].

Pour la préparation des nitrites de n-butyle et de t-butyle, nous avons suivi le mode opératoire décrit dans Organic Syntheses [27].

I. Nitrosation de cations $[\eta^5\text{-cyclopentadiényl fer } \eta^6\text{-ArCHR}^1\text{R}^2]^+$

1. Mode opératoire général de synthèse des oximes cationiques

Nous avons suivi un mode opératoire général comparable à celui décrit précédemment [20] et précisé ci-dessous pour l'oxime issue de $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe-}\eta^6\text{-tétraline}]^+$.

On ajoute 1.12 g (10 mmol) de t-BuOK à 3.99 g (10 mmol) de $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe-}\eta^6\text{-tétraline}]^+ \text{PF}_6^-$ en suspension dans 20 ml de THF sec, à température ambiante et sous courant d'azote. A la solution rouge obtenue, on additionne 2.3 ml (20 mmol) de n-BuONO fraîchement préparé et séché sur MgSO_4 .

Le mélange réactionnel est maintenu 3 h sous agitation avant d'ajouter 50 ml d'une solution diluée de HPF_6 . Après évaporation sous vide du THF et de n-BuONO en excès, le mélange résiduel est extrait par CH_2Cl_2 . Après séchage sur MgSO_4 et évaporation sous vide de la majeure partie du solvant, la solution restante est versée sur de l'éther sec. Le précipité jaune obtenu est filtré puis rincé plusieurs fois à l'éther. On isole 1.8 g du sel $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe-}\eta^6\text{-}\overline{\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2)_3\text{C=NOH}}]^+ \text{PF}_6^-$ (rendement 42%), dont la pureté est vérifiée par RMN, par IR et par dosage polarographique sur la vague de réduction de la fonction oxime (partie expérimentale § V).

Remarques: (i) l'ordre d'addition des réactifs n'est pas critique: l'oxime est obtenue avec le même rendement et la même pureté si l'on verse d'abord le nitrite d'alkyle à la suspension du cation dans le THF avant d'ajouter t-BuOK. (ii) dans certains cas, une purification de l'oxime cationique s'avère nécessaire, en particulier lorsque la totalité du composé initial n'a pas été transformée ou lorsque des traces de cations cétones se sont formées par hydrolyse de l'oxime correspondante. L'oxime cationique à purifier est dissoute dans CH_2Cl_2 puis extraite à l'état

d'oximate par une solution aqueuse de soude 0.5 *N*; la phase aqueuse est alors acidifiée par une solution à 60% de HPF₆ dans l'eau, puis extraite au CH₂Cl₂. Après séchage sur MgSO₄ et évaporation sous vide du solvant, le résidu est lavé à l'éther sec. Un tel traitement peut être directement réalisé sur la solution de CH₂Cl₂ d'extraction après synthèse (cf. ci-dessus); il n'est cependant pas généralisable puisque l'oxime cationique issue du fluorène se dégrade en milieu aqueux basique.

2. Influence de la nature de l'agent nitrosant

(a) Nitrosation du cation $[\eta^5-C_5H_5Fe-\eta^6-tétraline]^+$ par *n*-BuONO ou par *t*-BuONO

Nous avons suivi le mode opératoire général de synthèse des oximes cationiques (cf. partie expérimentale § I.1): addition de 0.56 g (5 mmol) de *t*-BuOK à 2.00 g (5 mmol) de $[\eta^5-C_5H_5Fe-\eta^6-tétraline]^+ PF_6^-$ en suspension dans 20 ml de THF sec, à température ambiante et sous courant d'azote, puis ajout de 10 mmol de *n*-BuONO (1.15 ml) ou de *t*-BuONO (1.20 ml) à la solution rouge; la durée entre l'addition du nitrite d'alkyle et l'hydrolyse du milieu réactionnel est, selon l'essai, limité à 15 min, 1 h ou 3 h.

Le précipité jaune obtenu après traitement, sans purification ultérieure, est selon le cas, un mélange du cation initial et de l'oxime cationique, ou celle-ci à l'état pur; la part de cation oxime (cf. Tableau 1) dans le mélange est déduite d'un dosage polarographique portant sur la vague de réduction de la fonction oxime (cf. partie expérimentale § V).

(b) Nitrosation du cation $[\eta^5-C_5H_5Fe-\eta^6-diphénylméthane]^+$ par NOBF₄

A 2.17 g (5 mmol) de $[\eta^5-C_5H_5Fe-\eta^6-diphénylméthane]^+ PF_6^-$ en suspension dans 20 ml de THF sec, à 0°C et sous courant d'azote, on ajoute 0.56 g (5 mmol) de *t*-BuOK. L'addition de 0.59 g (5 mmol) de NOBF₄ à la solution rouge obtenue provoque la précipitation immédiate d'un composé jaune. Après addition de 50 ml d'une solution diluée de HPF₆, évaporation sous vide du THF, extraction par CH₂Cl₂, séchage puis évaporation du solvant, on isole 2.2 g d'un résidu jaune. Ce résidu est constitué en majeure partie par le cation initial (spectre RMN de $[\eta^5-C_5H_5Fe-\eta^6-diphénylméthane]^+$) l'oxime attendue ne constituant que 9% du mélange (dosage polarographique, cf. partie expérimentale § V).

Une expérience réalisée dans les mêmes conditions, mais en utilisant le DME comme solvant, ne permet pas d'accroître notablement le rendement en oxime cationique (18%).

3. Influence de la nature de l'arène

(a) $R^1 = H, R^2 \neq H$ (groupement méthylène)

Nitrosation du cation $[\eta^5-C_5H_5Fe-\eta^6-tétraline]^+$ par *n*-BuONO. Nous avons suivi le mode opératoire général de synthèse des oximes cationiques (cf. partie expérimentale § I.1): 1.12 g (10 mmol) de *t*-BuOK, 3.99 g (10 mmol) de $[\eta^5-C_5H_5Fe-\eta^6-tétraline]^+ PF_6^-$, 20 ml de THF et 2.3 ml (20 mmol) de *n*-BuONO sont mis en présence, sous courant d'azote et à température ambiante, pendant 1 h, 3 h ou 24 h, avant d'hydrolyser le milieu réactionnel. Dans chaque cas, nous avons isolé, après traitement, 1.8 g du cation oxime (rendement 42%) dont la pureté a été vérifiée par dosage polarographique (cf. partie expérimentale § V).

Le filtrat étheré séparé du cation oxime et les phases étherées de lavage sont joints, puis évaporés sous vide. L'analyse par chromatographie sur couche mince de silice (éluant éther de pétrole/éther 90/10) montre la présence de tétraline, de tétralone et d'oxime de la tétralone dans le résidu.

Nous avons, de la même façon, contrôlé la stabilité, dans le milieu réactionnel, des cations oximes issus des complexes éthylbenzène et diphenylméthane.

*Nitrosation du cation $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe-}\eta^6\text{-fluorène}]^+$ par *n*-BuONO.* Les mêmes expériences réalisées sur 4.32 g (10 mmol) de $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe-}\eta^6\text{-fluorène}]^+ \text{PF}_6^-$ permettent d'isoler 2.25 g (49%), 1.85 g (40%) ou 1.15 g (25%) de l'oxime attendue si l'hydrolyse intervient respectivement 1 h, 3 h ou 24 h après l'addition de *n*-BuONO. La pureté (contrôles RMN et polarographique) de l'oxime cationique est la même dans chaque cas.

L'analyse chromatographique sur couche mince de silice (éluant éther de pétrole/éther 90/10) montre la présence de fluorénone et de son oxime dans le résidu obtenu après évaporation des phases étherées.

(b) $R^1 = R^2 = H$ (groupement méthyle)

*Nitrosation du cation $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe-}\eta^6\text{-toluène}]^+$ par *n*-BuONO/*t*-BuOK et le cation sont dans le rapport molaire 1/1* Nous avons suivi le mode opératoire général de synthèse des oximes cationiques (cf. partie expérimentale § I.1): 1.12 g (10 mmol) de *t*-BuOK, 3.58 g (10 mmol) de $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe-}\eta^6\text{-toluène}]^+ \text{PF}_6^-$ et 20 ml de THF sont agités, sous courant d'azote et à température ambiante; l'addition de 2.3 ml (20 mmol) de *n*-BuONO à la solution rouge provoque la précipitation rapide d'un composé jaune. Le mélange réactionnel est maintenu 1 h sous agitation avant d'ajouter 50 ml d'une solution diluée de HPF_6 . Après évaporation du THF et du *n*-BuONO en excès, extraction du mélange résiduel par CH_2Cl_2 , séchage sur MgSO_4 puis évaporation sous vide de la majeure partie du solvant, la solution restante est versée sur de l'éther sec. Le précipité jaune isolé après filtration et lavage à l'éther ne contient aucune trace de l'oxime attendue mais est constitué du complexe du toluène initial (contrôle RMN et polarographique). La masse récupérée est de 1.5 g (42%).

L'analyse chromatographique sur couche mince de silice (éluant éther de pétrole/éther 60/40) montre la présence de benzaldoxime dans le résidu obtenu après évaporation des phases étherées.

Une expérience réalisée dans les mêmes conditions avec le cation $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe-}\eta^6\text{-hexaméthylbenzène}]^+$ se traduit par la récupération de 47% du cation initial.

t-BuOK et le cation sont dans le rapport molaire 2/1. L'expérience précédente est reprise avec 2.24 g (20 mmol) de *t*-BuOK pour 3.58 g (10 mmol) de $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe-}\eta^6\text{-toluène}]^+ \text{PF}_6^-$. Dans ce cas, la masse de cation initial récupéré est de 0.15 g (4%) et la chromatographie révèle encore la présence de benzaldoxime dans les produits de dégradation.

(c) $R^1 = R^2 = \text{CH}_3$ (groupement méthyle)

*Nitrosation du cation $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe-}\eta^6\text{-isopropylbenzène}]^+$ par *n*-BuONO.* La réaction s'effectue selon le mode opératoire général de synthèse des oximes cationiques (cf. partie expérimentale § 1.1): on additionne 1.12 g (10 mmol) de *t*-BuOK à 3.86 g (10 mmol) de $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe-}\eta^6\text{-isopropylbenzène}]^+ \text{PF}_6^-$ en suspension dans 20 ml de THF sec, à température ambiante et sous courant d'azote, puis

2.3 ml (20 mmol) de *n*-BuONO à la solution rouge obtenue. Le mélange réactionnel est maintenu 3 h sous agitation avant d'introduire 50 ml d'une solution diluée de HPF₆. Après évaporation sous vide du THF et de *n*-BuONO en excès, le mélange résiduel est extrait par CH₂Cl₂; l'huile obtenue après séchage sur MgSO₄ et évaporation du solvant est soluble dans l'éther.

L'analyse chromatographique sur couche mince de silice (éluant éther de pétrole/éther 80/20) de cette huile, montre la présence de cumène ($R_F = 0.60$) et d'un second composé ($R_F = 0.43$) non identifié.

Action de t-BuOK et de C₂H₅ONO sur le cumène On maintient sous agitation, 3 h à 0°C, 1.4 ml (10 mmol) de cumène, 1.12 g (10 mmol) de *t*-BuOK, 1.7 ml (20 mmol) de C₂H₅ONO et 20 ml de THF sec avant d'ajouter 50 ml d'eau. Après évaporation du THF et de C₂H₅ONO en excès, la phase aqueuse résiduelle est extraite par CH₂Cl₂. L'huile obtenue après séchage sur MgSO₄ et évaporation sous vide du solvant, et analysée par chromatographie sur couche mince de silice dans les mêmes conditions que ci-dessus est également constituée de deux produits ($R_F = 0.60$ et 0.43).

II. Synthèse de cations [η^5 -cyclopentadiényl fer η^6 -arylcétone]⁺

Pour l'hydrolyse des oximes cationiques en cétones correspondantes, nous avons suivi le mode opératoire décrit ci-dessous, pour la préparation de [η^5 -C₅H₅Fe- η^6 -tétralone]⁺. 2.14 g (5 mmol) de [η^5 -C₅H₅Fe- η^6 -C₆H₄(CH₂)₃C=NOH]⁺ PF₆⁻ en suspension dans 50 ml d'une solution aqueuse de HF à 40% sont maintenus 48 h sous agitation, à température ambiante et à l'abri de la lumière (la durée a été optimisée après contrôle IR de l'avancement de la réaction: disparition de la bande OH à 3540 cm⁻¹ et apparition de la bande CO à 1710 cm⁻¹). Le milieu réactionnel, additionné de quelques gouttes d'une solution aqueuse de HPF₆ à 60%, est extrait par CH₂Cl₂, puis la phase organique est agitée dans une solution de soude 0.5 *N* pour éliminer des dernières traces d'oxime cationique non hydrolysée. Le solvant est ensuite séché sur MgSO₄, puis évaporé en partie; la solution restante est alors versée sur de l'éther sec et le précipité jaune obtenu est filtré puis rincé plusieurs fois à l'éther. On isole 1.02 g du sel [η^5 -C₅H₅Fe- η^6 -tétralone]⁺ PF₆⁻ (rendement 49%).

III. Synthèse de cations [η^5 -cyclopentadiényl fer η^6 -benzylamine]⁺

Pour l'électrolyse des oximes cationiques en amines correspondantes, nous avons suivi le mode opératoire décrit ci-dessous pour la réduction de [η^5 -C₅H₅Fe- η^6 -C₆H₄(CH₂)₃C=NOH]⁺. La réduction de 1.07 g (2.5 mmol) de [η^5 -C₅H₅Fe- η^6 -C₆H₄(CH₂)₃C=NOH]⁺ PF₆⁻ dans 100 ml du mélange H₂SO₄ 1 *N*/acétone (1/1 en volume) maintenu à 0°C et à l'abri de la lumière, est effectuée dans une cellule à cathode de mercure à compartiments séparés [28] dont le potentiel de l'électrode de travail est fixé à -0.9 V ECS.

Après électrolyse et addition de quelques gouttes d'une solution aqueuse de HPF₆ à 60%, l'acétone est évaporé sous vide puis la phase aqueuse résiduelle est extraite par CH₂Cl₂ pour éliminer certaines impuretés éventuellement présentes.

A la phase aqueuse refroidie dans un bain d'eau glacée et gardée à l'abri de la lumière, on ajoute une solution de CH₂Cl₂ puis, sous forte agitation, une solution de NaOH 1 *N* jusqu'à pH nettement basique. La phase organique est alors séchée sur MgSO₄ puis évaporée en partie; la solution résiduelle est versée sur de l'éther sec et le précipité jaune obtenu est filtré puis rincé plusieurs fois à l'éther. On isole 0.53 g du sel [η^5 -C₅H₅Fe- η^6 -C₆H₄(CH₂)₃CHNH₂]⁺ PF₆⁻ (rendement 51%).

IV. Synthèse de cations [η^5 -cyclopentadiényl fer η^6 -benzylalcool]⁺

Pour la réduction électrochimique des cétones cationiques en alcools correspondants, nous avons suivi le mode opératoire décrit ci-dessous pour la synthèse de [η^5 -C₅H₅Fe- η^6 -tétralol]⁺.

La réduction de 1.03 g (2.5 mmol) de [η^5 -C₅H₅Fe- η^6 -tétralone]⁺ PF₆⁻ est effectuée dans les mêmes conditions que pour l'électrolyse des cations oximes (cf. partie expérimentale § III).

Après électrolyse et addition de quelques gouttes d'une solution aqueuse de HPF₆ à 60%, l'acétone est évaporé sous vide. La phase aqueuse résiduelle, refroidie à environ 0°C et gardée à l'abri de la lumière, est extraite par CH₂Cl₂. La phase organique est alors séchée sur MgSO₄ puis évaporée en grande partie; la solution restante est versée sur de l'éther sec et le précipité jaune obtenu est filtré, puis rincé plusieurs fois à l'éther. On isole 0.78 g du sel [η^5 -C₅H₅Fe- η^6 -tétralol]⁺ PF₆⁻ (rendement 75%).

V. Dosages polarographiques des cations oximes

Après dissolution d'une vingtaine de milligrammes du mélange de cations obtenus après réaction de nitrosation dans 5 ml d'acétone et addition de 15 ml de H₂SO₄ 1 N, la solution résultante est désaérée par un courant d'azote avant d'être polarographiée à l'aide d'un dispositif à trois électrodes.

Le pourcentage de cation oxime dans le mélange éventuel est déduit de la hauteur de la vague de réduction de la fonction oxime, rapportée à la hauteur de vague d'un échantillon purifié.

Bibliographie

- 1 R.G. Sutherland, *J. Organomet. Chem. Library*, 3 (1977) 311.
- 2 A.N. Nesmeyanov, N.A. Vol'kenau et I.N. Bolesova, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 140 (1963) 615; *Tetrahedron Lett.*, (1963) 1725.
- 3 A.N. Nesmeyanov, N.A. Vol'kenau et E.I. Sirotkina, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.*, (1967) 1170.
- 4 A.N. Nesmeyanov, N.A. Vol'kenau, E.I. Sirotkina et V.V. Deryabin, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 177 (1967) 1110.
- 5 E.I. Sirotkina, A.N. Nesmeyanov et N.A. Vol'kenau, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.*, (1969) 1524.
- 6 C.C. Lee, V.S. Gill, M. Iqbal, C.I. Azogu et R.G. Sutherland, *J. Organomet. Chem.*, 231 (1982) 151.
- 7 C.C. Lee, K.J. Demchuk, U.S. Gill et R.G. Sutherland, *J. Organomet. Chem.*, 247 (1983) 71.
- 8 C.C. Lee, U.S. Gill et R.G. Sutherland, *J. Organomet. Chem.*, 267 (1984) 157.
- 9 A.N. Nesmeyanov, N.A. Vol'kenau et I.N. Bolesova, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 175 (1967) 606.
- 10 E. Roman, D. Astruc et A. Darchen, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1976) 512; *J. Organomet. Chem.*, 219 (1981) 221.
- 11 J.W. Johnson et P.M. Treichel, *J. Am. Chem. Soc.*, 99 (1977) 1427.
- 12 J.F. Helling et W.A. Hendrickson, *J. Organomet. Chem.*, 168 (1979) 87.
- 13 R.G. Sutherland, B.R. Steele, K.J. Demchuck et C.C. Lee, *J. Organomet. Chem.*, 181 (1979) 411.
- 14 C.C. Lee, U.S. Gill et R.G. Sutherland, *J. Organomet. Chem.*, 206 (1981) 89.
- 15 C.C. Lee, B.R. Steele, R. Barry, K.J. Demchuk et R.G. Sutherland, *Can. J. Chem.*, 57 (1979) 946.
- 16 D. Astruc, E. Roman, J.R. Hamon et P. Batail, *J. Am. Chem. Soc.*, 101 (1979) 2240.
- 17 D. Astruc, J.R. Hamon, E. Roman et P. Michaud, *J. Am. Chem. Soc.*, 103 (1981) 7502.
- 18 J.R. Hamon, J.Y. Saillard, A. Lebeuze, M.J. Mc Glinchey et D. Astruc, *J. Am. Chem. Soc.*, 104 (1982) 7549.
- 19 P. Michaud et D. Astruc, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1982) 416.
- 20 C. Moinet et E. Raoult, *J. Organomet. Chem.*, 229 (1982) C13.
- 21 C. Moinet et E. Raoult, *J. Organomet. Chem.*, 231 (1982) 245.
- 22 D. Catheline et D. Astruc, *Nouv. J. Chim.*, 8 (1984) 381.

- 23 J.F. Helling et U.S. Gill, *J. Organomet. Chem.*, 264 (1984) 353.
- 24 A.H. Ford-Moore et H.N. Rydon, *J. Chem. Soc.*, (1946) 679.
- 25 M. Le Rudulier et C. Moinet, travaux en cours.
- 26 C. Moinet, E. Roman et D. Astruc, *J. Electroanal. Chem.*, 121 (1981) 241.
- 27 W.A. Noyes, dans A.H. Blatt (Ed.), *Organic Synthesis (collective volume) Vol. II*, p. 108, John Wiley New York, 1943.
- 28 C. Moinet et D. Peltier, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1969) 690.