

ACTION DE $\text{Me}_2\text{NH}-\text{AlCl}_3$ SUR LES ACYLFERROCÈNES

PRÉPARATION ET PROPRIÉTÉS DE SELS DE FERROCÉNYL- IMMONIUM

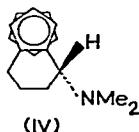
P. DIXNEUF et R. DABARD

Laboratoire de Chimie Organique E. U.E.R. "Structure et Propriétés de la Matière". Université de Rennes
35, Rennes Beaulieu (France)

(Reçu le 26 octobre 1971)

SUMMARY

The action of $\text{Me}_2\text{NH}-\text{AlCl}_3$ on acylferrocenes is a convenient route to ferrocenylimmonium ions $\text{FcC}(\text{R})=\overset{+}{\text{N}}\text{Me}_2$. Derivatives with $\text{R} = \text{H}$ (I), Ph (II), 2-(CH_3)₂ (III) have been prepared. We examined some properties of the salts: NMR, action of diazomethane and reduction with potassium borohydride. This reduction is illustrated by the synthesis of the *endo* amine (IV).



RÉSUMÉ

L'action de $\text{Me}_2\text{NH}-\text{AlCl}_3$ sur les acylferrocènes constitue une voie d'accès aux ions ferrocénylimmoniums $\text{FcC}(\text{R})=\overset{+}{\text{N}}\text{Me}_2$. Des dérivés avec $\text{R} = \text{H}$ (I), Ph (II), (CH_3)₂-2 (III) ont été préparés. Nous avons examiné quelques propriétés de ces sels: RMN, action du diazométhane et réduction par le borohydrure de potassium. Cette réduction est illustrée par la préparation de l'amine *endo* (IV).

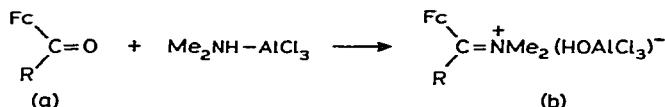
INTRODUCTION

Nous nous sommes intéressés aux sels d'immonium en série ferrocénique comme voie d'accès à des sels d'aziridinium et à l'amine *endo* (IV). La préparation d'un sel d'immonium se fait habituellement par combinaison d'un aldéhyde ou d'une cétone avec un sel d'amine secondaire¹. La méthode de Leonard et Paukstelis qui utilise des perchlorates d'ammonium est la plus efficace et la plus généralement utilisée². Mais les inconvénients que présentent la manipulation des ions perchlorates, notamment en présence de cations organométalliques, nous ont fait rechercher une autre méthode de préparation applicable en série ferrocénique.

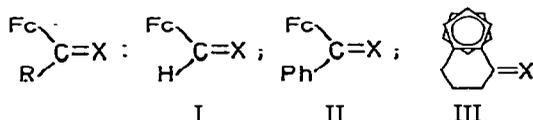
RÉSULTATS ET DISCUSSION

1. Préparation

Nous avons transformé des acylferrocènes (a) en ions immoniums correspondants (b) par chauffage avec un excès du réactif $\text{Me}_2\text{NH}-\text{AlCl}_3$ dans le dichloro-1,2 éthane. Ce même réactif nous a déjà permis de substituer le groupement diméthylamino à l'hydroxyle de ferrocénylcarbinols secondaires³.



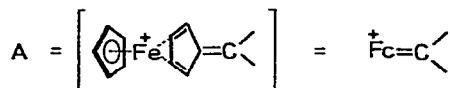
(c) $\text{X}=\overset{+}{\text{N}}\text{Me}_2(\text{PF}_6^-)$; (d) $\text{X}=\overset{+}{\text{N}}\text{Me}_2(\text{BF}_4^-)$



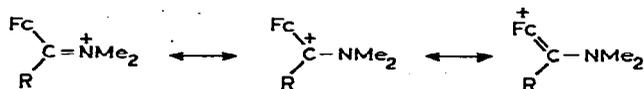
Cette préparation d'ions α -ferrocénylimmoniums a été réalisée dans quelques cas seulement : (I)–(III). La rapidité de transformation des acylferrocènes (a) augmente dans le sens : $\text{Ph}(\text{IIa}) \ll -(\text{CH}_2)_3-2(\text{IIIa}) < \text{H}(\text{Ia})$.

La séquence inverse reflète la stabilité des ions immoniums (b) obtenus. Ces ions donnent normalement les acylferrocènes de départ en milieu basique, mais ils sont remarquablement stables dans l'eau. Nous avons mis à profit cette stabilité dans l'eau pour isoler les ions formés à l'état d'hexafluorophosphate ou de tétrafluoroborate d'immonium. L'addition de NaPF_6 ou de NaBF_4 à la solution aqueuse d'ions α -ferrocénylimmoniums entraîne la précipitation des sels ou permet leur extraction avec le dichloroéthane. Nous avons ainsi isolé avec des rendements dépassant 80%, les sels (Ic) F. 161–162°; (IIc) F. 147–148°; (IIId) F. 145–146° et (IIIc) F. 200–202° qui sont des solides violets. Cependant, lorsque R est le méthyle le sel correspondant n'a pas été obtenu.

Nous pouvons interpréter la facilité de formation des ions α -ferrocénylimmoniums de la façon suivante. La complexation du carbonyle des acylferrocènes par AlCl_3 peut être suffisante pour modifier la structure ferrocénique et conduire à une entité comparable à celle des ions " α -ferrocénylcarboniums". Cette entité est probablement voisine de la structure de type fulvénique A^{4,5}.



Ainsi, la diméthylamine peut s'additionner aussi facilement sur cette entité que sur les ions " α -ferrocénylcarboniums"³. Ensuite la formation de l'ion $(\text{HOAlCl}_3)^-$ entraîne celle de l'ion immonium dont la stabilité exceptionnelle est vraisemblablement liée à la possibilité de résonance avec le groupement ferrocényle.



Cette conjugaison peut rendre compte également des faibles fréquences observées en IR pour l'absorption correspondant au groupement >C=N^+ ; ν (cm^{-1}): (Ic), 1670; (IIc), 1605; (IIId), 1610; (IIIc), 1618.

2. Propriétés

Quelques propriétés des ions α -ferrocénylimmoniums ont été examinées.

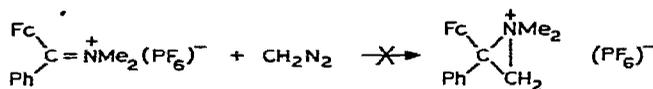
a. *En RMN*. Le groupement immonium entraîne la résonance à champ faible des protons du noyau cyclopentadiénique voisin. Ces protons— H_3, H_4 d'une part et H_2, H_5 d'autre part—sont différenciés pour les dérivés substitués (IIc) et (IIIc). Le sel (IIIc) ne possède pas de proton H_2 , son spectre montre que les protons H_3 et H_4 sont les plus blindés.

RMN^a

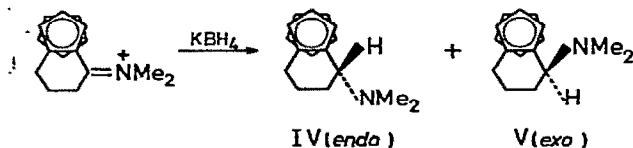
Dérivé	$\text{H}_{2,5}$	$\text{H}_{3,4}$	C_5H_5	=NMe_2^+	
(Ic)		5.20	4.58	3.77 3.62	H; 8.95
(IIc)	5.15 (m)	4.78 (m)	4.61	3.98 3.42	Ph; 7.70 (m)
(IIIc)	5.25 (m; 1H)	5.01 (m; 2H)	4.52	3.74 3.66	

^a Acétone deutérée; (m) multiplet; 60 MHz; δ ppm.

b. *L'action du diazométhane* transforme habituellement les sels d'immonium en sels d'aziridinium⁶. Dans des conditions identiques nous n'avons pu obtenir ces sels d'aziridinium en série ferrocénique. Le dérivé (Ic) conduit à un mélange de sels qui n'ont pu être séparés alors que les dérivés (IIc) et (IIId) ne réagissent pas avec le diazométhane ou sont détruits. L'absence de cette réaction classique pour les ions α -ferrocénylimmoniums s'explique également par la possibilité de résonance avec le ferrocène qui diminue le caractère immonium de ces ions.



c. *L'action du borohydrure de potassium*, par contre, réduit normalement ces sels d'immonium en aminométhylferrocènes. La réduction du sel (IIIc) est stéréosélective et conduit au mélange des amines épimères (IV) et (V) contenant environ 95% du dérivé prépondérant.



Compte-tenu de la stéréosélectivité de la réduction par KBH_4 de la cétone (IIIa)⁷, nous avons attribué la structure *endo* à l'amine prépondérante (IV). Cette amine que nous cherchions à préparer a servi de repère pour l'étude stéréochimique de la transformation des ferrocénylcarbinols en aminométhylferrocènes³. Le dérivé

minoritaire (V) *exo* a été identifié à l'amine unique obtenue par action du réactif $\text{Me}_2\text{NH}-\text{AlCl}_3$ sur les deux alcools correspondants *endo* et *exo*³.

RMN^a

Dérivé	Fc	H(α)	NMe ₂
(IV)	4.10	3.10 (m)	2.60
(V)	4.02 (m; 8H) 4.38 (m; 1H)	4.13 (m)	2.22

^a CDCl_3 ; (m) multiplet; 60 MHz; δ ppm.

La RMN de ces amines montre le déblindage des protons méthyléniques et du proton H(α) dans la position *endo*. Ces résultats confirment la résonance à champ faible pour des protons situés préférentiellement entre les plans des noyaux cyclopentadiéniques⁸.

CONCLUSION

L'action du réactif $\text{Me}_2\text{NH}-\text{AlCl}_3$ sur les acylferrocènes constitue une méthode de préparation des ions immoniums en série ferrocénique, sans doute spécifique de cette série.

La remarquable stabilité dans l'eau des ions formés permet le choix de l'anion nécessaire à l'isolement de ces sels. L'action du diazométhane ne donne pas accès aux sels d'aziridinium, par contre, la réduction des ions α -ferrocénylimmoniums par le borohydrure de potassium conduit normalement aux aminométhylferrocènes. En particulier, cette réduction permet la synthèse de l'amine *endo* (IV).

PARTIE EXPÉRIMENTALE

1. Préparation des sels d'immonium: $\text{FcC(R)=NMe}_2(X)^-$

Dans 20 ml de dichloro-1,2 éthane anhydre, on introduit successivement 0.01 mole de AlCl_3 (1.35 g) et de Me_2NH (0.45 g). Le mélange est agité jusqu'à dissolution complète de AlCl_3 . Après addition de 0.025 mole d'acylferrocène dans 10 ml de dichloroéthane, il est chauffé sous atmosphère d'azote.

Après réaction, on verse le mélange dans 100 ml d'eau et on extrait à l'éther l'acylferrocène restant. La phase aqueuse violette est additionnée de 0.80 g de NaX et extraite avec du dichloroéthane. Les solutions organiques violettes séchées sur

Dérivé	t (°C)	Rdt. g (%)	F. (°C)	Analyses trouvée (calc.) (%)		
				C	H	N
(Ic)	30 min (55)	0.84 (87)	161-162	40.40 (40.34)	4.08 (4.17)	3.74 (3.62)
(IIc)	6 h (90)	0.90 (80)	147-148	49.27 (49.27)	4.56 (4.35)	2.86 (3.02)
(IIId)	6 h (90)	0.80 (81)	145-146	56.36 (56.34)	4.80 (4.98)	3.25 (3.46)
(IIIc)	90 min (90)	0.81 (77)	200-202	45.36 (44.99)	4.73 (4.72)	3.34 (3.28)

MgSO_4 anhydre sont concentrées sous pression réduite. L'addition d'éther précipite le sel qui est recristallisé dans le dichloroéthane.

2. Réduction des sels d'immonium

(Diméthylamino-1 tétraméthylène)-1,2 ferrocène *endo* (IV). Un excès de KBH_4 est ajouté à la solution violette de 1.20 g du sel (IIIc) dans 40 ml du mélange diméthoxy-1,2 éthane/eau (8/1). La solution devient jaune rapidement. Étendue d'eau au bout d'une demi-heure, elle est extraite à l'éther. Les amines recueillies (0.65 g) sont chromatographiées sur alumine désactivée basique⁹, éluant : éther de pétrole. On isole 0.62 g d'amine *endo* (IV) et des traces d'amine *exo* (V)³.

Chromatographie couche mince (éther de pétrole/diméthylamine : 70 ml/ 5 gouttes), R_f : 0.60 (IV) et 0.45 (V). Picrate (alcool à 95°) F. 176–180° (IV) et 150–154° (V). (Amine (IV); trouvé : C, 67.95; H, 7.50; N, 5.33. $\text{C}_{16}\text{H}_{21}\text{FeN}$ calc. : C, 67.86; H, 7.48; N, 4.95%) (Picrate amine (IV); trouvé : C, 51.60; H, 4.60. $\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{FeN}_4\text{O}_7$ calc. : C, 51.68; H, 4.72%.)

BIBLIOGRAPHIE

- 1 J. V. Paukstelis, *Enamines: synthesis, structure and reactions*, A. G. Cook, Marcel Dekker, New York, 1969, p. 169.
- 2 N. J. Leonard et J. V. Paukstelis, *J. Org. Chem.*, 28 (1963) 3021.
- 3 P. Dixneuf, *Tetrahedron Lett.*, 19 (1971) 1561.
- 4 T. G. Taylor et J. C. Ware, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89 (1967) 2304.
- 5 T. D. Turbitt et W. E. Watts, *Chem. Commun.*, (1971) 631.
- 6 N. J. Leonard et K. Jann, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82 (1960) 6418; *ibid.*, 84 (1962) 4806.
- 7 D. S. Trifan et R. Bacskai, *Tetrahedron Lett.*, 1 (1960) 1.
- 8 L. N. Mulay et M. E. Fox, *J. Amer. Chem. Soc.*, 38 (1963) 760.
- 9 R. Dabard et P. Dixneuf, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1969) 2158.

J. Organometal. Chem., 37 (1972)