

Journal of Organometallic Chemistry, 187 (1980) 73–80
 © Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

COMPLEXES DE L'ACETAMIDOCINNAMATE DE METHYLE ET DE L'ACETAMIDOACRYLATE DE METHYLE AVEC LE FER CARBONYLE

ANDRE DE CIAN, RAYMOND WEISS,

Institut de Chimie, Université Louis Pasteur, B.P. 296, 67008 Strasbourg (France)

JEAN-PIERRE HAUDEGOND, YVES CHAUVIN et DOMINIQUE COMMEREUC

Institut Français du Pétrole, B.p. 311 92506 Rueil-Malmaison (France)

(Reçu le 4 juillet 1979)

Summary

Methyl acetamidocinnamate (L) and methyl acetamidoacrylate (L') react with enneacarbonyl diiron affording $\text{Fe}(\text{CO})_3\text{L}$ and $\text{Fe}(\text{CO})_3\text{L}'$. The X-ray study of the complex $\text{Fe}(\text{CO})_3\text{L}$ shows that the iron atom is located in a trigonal bipyramidal environment. The ligand L is π -coordinated to the iron through its olefinic bond as well as η -bonded by an oxygen lone pair of the acetamido group. The study of the reactivity of these complexes reveals the high chelating strength of the acetamidoester ligands.

Résumé

L'acétamidocinnamate de méthyle (L) et l'acétamidoacrylate de méthyle (L') réagissent avec le difer ennéacarbonyl pour donner les complexes $\text{Fe}(\text{CO})_3\text{L}$ et $\text{Fe}(\text{CO})_3\text{L}'$. L'étude par diffraction des rayons X, du complexes $\text{Fe}(\text{CO})_3\text{L}$ montre que l'atome de fer est situé dans un environnement trigonal bipyramidal. Le coordinaat L est lié au fer de façon π par sa double liaison éthylénique, et de façon η par un doublet libre de l'oxygène du groupement acétamido. L'étude de la réactivité des deux complexes met en évidence le pouvoir chélatant élevé des coordinaats L et L'.

Introduction

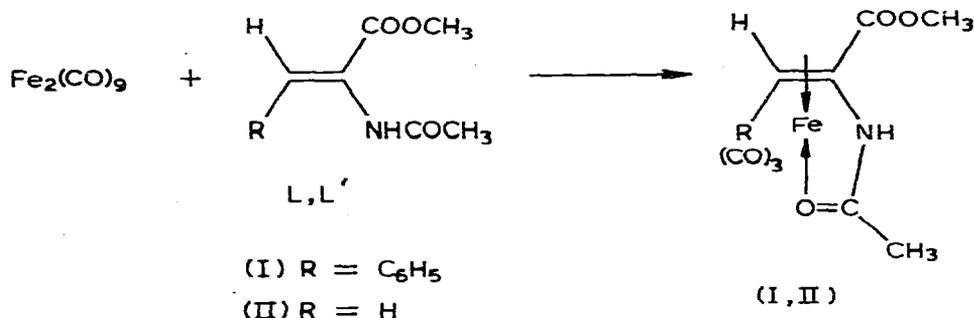
Au cours d'une recherche visant l'activation des précurseurs insaturés d' α -aminoacides par des complexes organométalliques susceptibles de dimériser et codimériser les oléfines, nous avons étudié le comportement de l'acétamidocinnamate de méthyle (L) et de l'acétamidoacrylate de méthyle (L') vis-à-vis de différents composés du fer et du cobalt. C'est ainsi que l'action du difer ennéacarbonyl a conduit aux complexes $\text{Fe}(\text{CO})_3\text{L}$ (I) et $\text{Fe}(\text{CO})_3\text{L}'$ (II). Nous présent-

ons ici quelques caractéristiques de ces complexes, ainsi que la structure de $\text{Fe}(\text{CO})_3\text{L}$ déterminée par diffraction des rayons X.

Resultats

Synthèse des complexes

Une suspension de $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ dans le benzène réagit totalement en quelques heures sur une quantité équimolaire des substrats L ou L'. On observe par chromatographie en couche mince la formation de différents composés. Seuls ont pu être isolés les complexes $\text{Fe}(\text{CO})_3\text{L}$ (I) et $\text{Fe}(\text{CO})_3\text{L}'$ (II). Les mêmes complexes I et II sont obtenus par voie photochimique au départ de $\text{Fe}(\text{CO})_5$, mais avec des rendements plus faibles.



SCHEMA 1

Nous avons observé que les acides correspondant à L ou L': $\text{RCH}=\text{C}(\text{NHCOCH}_3)\text{COOH}$ ($\text{R} = \text{H}, \text{C}_6\text{H}_5$) donnent lieu également à une réaction avec $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$. Cependant l'instabilité des produits formés n'a pas permis leur isolement.

Structure

La formulation $\text{Fe}(\text{CO})_3\text{L}$ ou $\text{Fe}(\text{CO})_3\text{L}'$ laisse à penser que dans ces deux complexes, les ligands L et L' doivent agir comme coordinats bidentés, afin de respecter la règle des 18 électrons.

Pour déterminer sans ambiguïté la nature des liaisons entre L et l'atome de fer, nous avons réalisé une étude par diffraction des rayons X du complexe $\text{Fe}(\text{CO})_3\text{L}$. Les principaux résultats sont résumés dans les Tableaux 1, 2, 3, 4 et 5. La Fig. 1 illustre la géométrie de la structure. Le fait saillant est le mode de coordination de L, qui est lié au groupe $\text{Fe}(\text{CO})_3$ par une liaison π faisant intervenir la double liaison $\text{C}(6)=\text{C}(9)$ et par l'oxygène O(6) du groupement amide, ce qui lui confère le caractère bidenté attendu.

Cette coordination du carbonyle du groupement amide explique la disparition, dans le spectre IR, de la bande présente vers 1660 cm^{-1} dans les substrats L et L' non complexés. Dans le cas de l'acétamidoacrylate de méthyle, on observe également la disparition de la bande d'absorption vers 900 cm^{-1} , correspondant à la coordination de la double liaison éthylénique. Dans les deux complexes, on observe à 2050 et 1960 cm^{-1} les vibrations correspondant aux bandes carbonyles, la plus basse étant très large et non dédoublée.

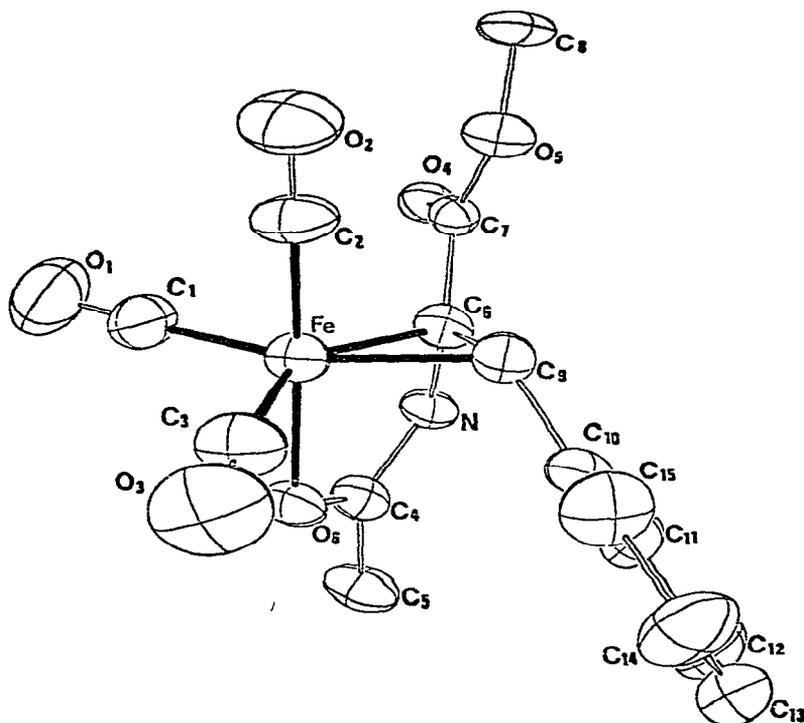


Fig. 1. Structure du composé I.

La coordination de la liaison éthylénique des ligands L ou L' sur le groupe $\text{Fe}(\text{CO})_3$ se traduit, dans le spectre RMN, par un blindage du proton éthylénique, dont le signal se trouve déplacé vers les champs forts d'environ 4 ppm. De même, les protons méthyliques du groupement acétamido résonnent à champ plus fort que dans les ligands libres ($\Delta\delta$ 0.5 ppm).

L'identité des spectres IR et RMN des deux complexes I et II indique que leur structure est très vraisemblablement identique.

TABLEAU 1

DONNEES CRISTALLOGRAPHIQUES DU COMPLEXE I ($\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{FeNO}_6$)

Système cristallin: orthorhombique

Groupe spatial: $Fdd2$

Paramètres cristallins:

$a = 27.531(9) \text{ \AA}$, $b = 33.820(11) \text{ \AA}$, $c = 7.781(5) \text{ \AA}$.

$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, $V = 7245 \text{ \AA}^3$, $M = 358.8$

Nombre de molécules par maille: $Z = 16$

Enregistrement sur diffractomètre Philips.

Longueur d'onde utilisée: $K\alpha \text{ Cu } \lambda = 1.5418 \text{ \AA}$

Nombre de taches utilisées ($\sigma(I)/I < 0.33$) 1417

facteur de confiance final:

$R_1 = \Sigma(|F_0| - |F_c|) / \Sigma |F_0| = 5.9\%$

$R_2 = (\Sigma w(|F_0| - |F_c|)^2 / \Sigma w |F_0|^2)^{1/2} = 6.9\%$

Pic le plus élevé relevé sur la fourrier différence après le dernier cycle d'affinement: 0.44 e/\AA^3 .

TABLEAU 2

COORDONNEES ATOMIQUES ET THERMIQUES AVEC LEURS ECARTS-TYPES.

Les facteurs d'agitation thermique anisotrope sont de la forme:

$$\exp - (\beta_{11}h^2 + \beta_{22}k^2 + \beta_{33}l^2 + 2\beta_{12}hk + 2\beta_{13}hl + 2\beta_{23}kl)$$

Atome	x	y	z	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
Fe	0.41219(4)	0.23361(3)	0.07230(1)	0.00083(1)	0.00071(1)	0.02001(25)	-0.00001(1)	-0.00015(6)	0.00030(5)
O(1)	0.4132(4)	0.2640(3)	0.4275(15)	0.0037(2)	0.0018(1)	0.0277(23)	-0.0007(1)	-0.0006(6)	-0.0013(4)
O(2)	0.4628(3)	0.3037(2)	-0.0538(14)	0.0017(1)	0.0012(1)	0.0467(26)	-0.0006(1)	-0.0003(5)	0.0020(4)
O(3)	0.4990(3)	0.1854(2)	0.0538(20)	0.0014(1)	0.0019(1)	0.0615(39)	0.0007(1)	0.0007(7)	-0.0011(6)
O(4)	0.2921(2)	0.2938(1)	0.0463(8)	0.0013(1)	0.0006(1)	0.0162(13)	0.0001(1)	0.0001(3)	0.0002(2)
O(5)	0.3496(2)	0.3070(1)	-0.1477(10)	0.0012(1)	0.0006(1)	0.0225(15)	-0.0001(1)	0.0010(3)	0.0009(2)
O(6)	0.3773(2)	0.1854(2)	0.1556(9)	0.0010(1)	0.0006(1)	0.0225(15)	0.0001(1)	-0.0004(3)	0.0009(2)
O(7)	0.2500(0)	0.2500(0)	-0.2681(17)	0.0015(1)	0.0028(2)	0.0216(27)	-0.0004(1)	0.0000(0)	0.0000(0)
N	0.3128(2)	0.2158(1)	0.0448(9)	0.0011(1)	0.0005(1)	0.0143(15)	-0.0001(1)	0.0009(3)	0.0007(2)
C(1)	0.4115(4)	0.2515(3)	0.2826(15)	0.0019(2)	0.0008(1)	0.0197(26)	-0.0001(1)	0.0003(6)	-0.0002(4)
C(2)	0.4421(3)	0.2755(2)	0.0074(18)	0.0012(1)	0.0007(1)	0.0358(32)	-0.0002(1)	-0.0002(5)	0.0006(4)
C(3)	0.4651(3)	0.2046(2)	0.0666(20)	0.0009(1)	0.0010(1)	0.0378(30)	0.0002(1)	-0.0002(6)	0.0005(5)
C(4)	0.3323(3)	0.1858(2)	0.1317(12)	0.0012(1)	0.0007(1)	0.0157(18)	0.0001(1)	0.0005(4)	0.0004(3)
C(5)	0.3094(3)	0.1525(3)	0.1951(16)	0.0014(1)	0.0008(1)	0.0291(27)	-0.0001(1)	0.0005(5)	0.0022(4)
C(6)	0.3401(2)	0.2428(2)	-0.0372(12)	0.0010(1)	0.0006(1)	0.0156(17)	0.0001(1)	0.0004(4)	0.0004(3)
C(7)	0.3270(2)	0.2833(2)	-0.0416(11)	0.0009(1)	0.0006(1)	0.0129(16)	-0.0001(1)	-0.0001(3)	0.0003(3)
C(8)	0.3313(4)	0.3468(2)	-0.1647(22)	0.0025(2)	0.0004(1)	0.0303(25)	-0.0001(1)	-0.0008(7)	0.0012(4)
C(9)	0.3800(3)	0.2282(2)	-0.1624(13)	0.0010(1)	0.0007(1)	0.0165(17)	0.0001(1)	0.0004(4)	0.0001(3)
C(10)	0.3785(3)	0.1884(2)	-0.2438(13)	0.0014(1)	0.0006(1)	0.0170(18)	0.0001(1)	0.0005(4)	0.0005(3)
C(11)	0.4204(4)	0.1762(3)	-0.3237(17)	0.0016(2)	0.0013(1)	0.0274(27)	0.0003(1)	0.0027(6)	-0.0007(5)
C(12)	0.4280(4)	0.1387(3)	-0.4079(23)	0.0024(2)	0.0012(1)	0.0361(36)	0.0004(1)	0.0004(9)	-0.0028(6)
C(13)	0.3855(5)	0.1167(3)	-0.4160(19)	0.0036(3)	0.0009(1)	0.0207(23)	0.0001(1)	-0.0007(9)	-0.0005(5)
C(14)	0.3399(6)	0.1275(3)	-0.3435(17)	0.0032(3)	0.0010(1)	0.0227(26)	-0.0005(1)	-0.0001(7)	-0.0008(4)
C(15)	0.3376(4)	0.1547(3)	-0.2561(14)	0.0021(1)	0.0009(1)	0.0176(20)	-0.0002(1)	-0.0001(5)	-0.0006(3)
C(16)	0.2500(0)	0.2500(0)	-0.4261(22)	0.0017(2)	0.0016(2)	0.0127(26)	0.0004(1)	0.0000(0)	0.0000(0)
C(17)	0.2855(7)	0.2880(6)	-0.5170(23)	0.0041(4)	0.0039(3)	0.0203(30)	-0.0016(3)	0.0007(9)	0.0021(9)

TABLEAU 3
DISTANCES INTERATOMIQUES Å

Fe—C(1)	1.818(12)	C(4)—C(5)	1.510(12)
Fe—C(2)	1.716(9)	C(4)—N	1.332(10)
Fe—C(3)	1.780(8)	N—C(6)	1.445(9)
		C(6)—C(9)	1.437(12)
		C(6)—C(7)	1.467(10)
Fe—C(6)	2.033(7)	C(7)—O(4)	1.232(9)
Fe—C(9)	2.038(10)	C(7)—O(5)	1.310(10)
Fe—O(6)	2.003(5)	O(5)—C(8)	1.444(9)
		C(9)—C(10)	1.488(11)
C(1)—O(1)	1.133(16)	C(10)—C(11)	1.374(14)
C(2)—O(2)	1.157(12)	C(11)—C(12)	1.430(17)
C(3)—O(3)	1.119(11)	C(12)—C(13)	1.286(18)
		C(13)—C(14)	1.442(20)
C(16)—C(17)	1.413(22)	C(14)—C(15)	1.431(15)
C(16)—O(7)	1.229(22)	C(15)—C(10)	1.386(13)
C(4)—O(6)	1.253(10)		

Réactivité des complexes

Contrairement au complexe $\text{Fe}(\text{CO})_3$ (acrylate d'éthyle) qui, en présence de butadiène, conduit à un complexe dans lequel un codimère butadiène-acrylate est coordonné sous forme d'un π -allyle à un reste $\text{Fe}(\text{CO})_3$ [1], le complexe II ne réagit pas avec le butadiène. Par contre, L' déplace le butadiène du complexe $\text{Fe}(\text{CO})_3$ (butadiène) pour donner le complexe II.

A l'inverse des complexes $\text{Fe}(\text{CO})_3$ (énone) [2], le complexe I ne réagit pas avec $\text{P}(\text{OMe})_3$, même après chauffage à 60°C . La triphénylphosphine, dans les mêmes conditions, déplace en partie L et conduit au complexe $\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2$.

Nous avons constaté d'autre part que dans les réactions de di- et trimérisa-

TABLEAU 4
ANGLES DE VALENCE

Fe—C(1)—O(1)	176.1(8)	C(5)—C(4)—N	119.8(7)
Fe—C(2)—O(2)	178.9(6)	C(4)—N—C(6)	116.7(7)
Fe—C(3)—O(3)	175.6(7)	C(5)—C(4)—O(6)	121.0(8)
		O(6)—C(4)—N	119.1(7)
C(1)—Fe—C(2)	90.4(5)	N—C(6)—C(9)	119.7(7)
C(2)—Fe—C(3)	102.4(5)	N—C(6)—C(7)	111.9(6)
C(1)—Fe—C(6)	109.6(4)	C(9)—C(6)—C(7)	122.6(7)
C(1)—Fe—C(9)	150.5(5)	C(6)—C(7)—O(4)	122.5(7)
C(1)—Fe—O(6)	87.5(4)	C(6)—C(7)—O(5)	114.5(7)
C(2)—Fe—C(3)	92.6(5)	O(4)—C(7)—O(5)	122.9(7)
C(2)—Fe—C(6)	100.4(4)	C(7)—O(5)—C(8)	117.5(8)
C(2)—Fe—C(9)	91.1(4)	C(6)—C(9)—C(10)	125.6(7)
C(2)—Fe—O(6)	178.0(4)	C(9)—C(10)—C(11)	116.0(8)
C(3)—Fe—C(6)	145.2(4)	C(9)—C(10)—C(15)	125.1(8)
C(3)—Fe—C(9)	106.9(4)	C(10)—C(11)—C(12)	120.9(1.0)
C(3)—Fe—O(6)	87.8(4)	C(11)—C(12)—C(13)	121.3(1.2)
C(6)—Fe—C(9)	41.3(3)	C(12)—C(13)—C(14)	120.8(1.3)
C(6)—Fe—O(6)	80.4(3)	C(13)—C(14)—C(15)	117.8(1.1)
C(9)—Fe—O(6)	90.7(3)	C(14)—C(15)—C(10)	120.3(1.0)
O(7)—C(16)—C(17)	120.0(9)	C(15)—C(10)—C(11)	118.6(9)
C(17)—C(16)—C(17)	120(1.3)		

TABLEAU 5
PLANS MOYENS ET DISTANCES A CES PLANS

Plan moyen du cycle C(10)—C(15)
$-0.267x + 0.446z - 0.854z - 1.698 = 0$
Distances < à 0.017 Å
Plan moyen C(6)—C(9)—C(1)—C(3)
$0.407x + 0.863y - 0.299z - 11.168 = 0$
C(6): -0.11; C(9): 0.13; C(1): 0.11; C(3): -0.12
Fe: 0.11; C(1): 0.18
Plan moyen C(4)—C(5)—N—O(6)
$0.136x - 0.492y - 0.859z + 2.725 = 0$
Distances < 0.007
Plan moyen C(6)—C(7)—O(4)—O(5)
$-0.626x - 0.262y - 0.734z + 7.910 = 0$
Distances < 0.004.

tion du butadiène catalysées par des systèmes "Ziegler" homogènes, tels que les mélanges $AlEt_3-Co(acac)_3$ et $AlEt_3-Fe(acac)_3$, l'introduction du composé L' en quantité stoechiométrique par rapport au métal de transition suffit à inhiber totalement l'activité catalytique.

Discussion

Le mode de coordination des composés L et L' sur le fer carbonyle est inhabituel. La double liaison oléfinique occupe, comme dans le cas des complexes $Fe(CO)_4$ (oléfine), une position équatoriale, et l'atome d'oxygène du groupe acétamido une position axiale, commune à tous les donneurs à caractère η . Le complexe conserve donc la structure trigonale bipyramidale du fer pentacarbonyle.

Cette structure est très différente de celle des complexes que donnent les diènes ou les hétérodiènes comportant un seul hétéroatome, tels les énones avec le fer carbonyle, qui est celle d'un octaèdre déformé [3]. Elle se rapproche plutôt de la structure des complexes des diazo-1,4-butadiène porteurs de substituants encombrants sur l'azote [4].

On peut noter que la liaison $Fe-C(2)$ liant l'atome de fer au CO en *trans* de l'oxygène de l'acétamido est particulièrement courte, et que, corrélativement, la liaison $C(2)-O(2)$ est allongée.

Les fréquences $\nu(CO)$ sont comparables à celles généralement observées dans les complexes $Fe(CO)_3$ (hétérodiène), ce qui signifierait que le pouvoir σ donneur de L ou L' est assez voisin de celui des hétérodiènes.

Le pouvoir chélatant élevé de L et L' se déduit tant de la structure particulière des complexes I et II que de leur manque de réactivité que nous avons constaté. La grande stabilité des complexes est à rapprocher du mode de complexation déduit, d'une part par RMN du ^{31}P de l'acide acetamidocinnamique sur les complexes du rhodium avec les phosphines chirales [5a] et, d'autre part, de la structure déterminée par une étude RX d'un intermédiaire similaire [5b]. La structure chélatée très stable, pour peu qu'elle soit convenablement orientée par la stéréochimie de la phosphine inductrice, peut expliquer les rendements optiques généralement élevés dans l'hydrogénation des composés présentant la structure énamide [6].

Partie expérimentale

Mode opératoire général

Les réactions sont réalisées en tubes de Schlenck sous atmosphère d'argon. Au mélange équimolaire de $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ et des composés L ou L' est ajouté à la seringue le volume de benzène nécessaire. La réaction est menée jusqu'à disparition de la suspension de difer ennéacarbonyle. La solution est alors limpide et de couleur rouge. Les produits sont ensuite chromatographiés sur silice à l'aide du chromatographe préparatif JOBIN YVON, Chromatospac PREP 100 avec le mélange benzène/éthanol (4/1), puis ensuite recristallisés dans l'acétone. Les déplacements chimiques en RMN, donnés en δ ppm par rapport au TMS, ont été obtenus, pour des solutions dans C_6D_6 , avec un appareil VARIAN CFT 20. Les spectres IR ont été enregistrés avec un appareil Perkin-Elmer 457 dans le Nujol. Les spectres de masse ont été réalisés sur un spectromètre AEI MS 12.

Acétamidocinnamate de méthyle fertricarbonyle

7.28 g (2×10^{-2} mol) de $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ et 4.38 g (2×10^{-2} mol) d'acétamidocinnamate de méthyle dans 80 ml de benzène, en contact 2 h à 40°C conduisent à 3.02 g (42%) de $\text{Fe}(\text{CO})_3\text{L}$ (jaune). Trouvé: C, 50.3; H, 3.70; N, 3.83. $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{FeNO}_6$ calc: C, 50.14; H, 3.62; N, 3.90%. IR: $\nu(\text{C}=\text{O})$ 2050, 1970 cm^{-1} . RMN: $\delta(\text{CH}=\text{C})$: 4.9 ppm; $\delta(\text{CH}_3\text{OCO})$: 3.33 ppm; $\delta(\text{CH}_3\text{CO})$: 0.92 ppm. Spectre de masse m/e : 359 [P]; 331 [P - CO]; 303 [P - 2 CO]; 275 [P - 3 CO].

Acétamidoacrylate de méthyle fertricarbonyle

7.28 g (2×10^{-2} mol) de $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ et 2.86 g (2×10^{-2} mol) d'acétamidoacrylate de méthyle dans 80 ml de benzène, en contact 2 h à 40°C conduisent à 2.09 g (37%) de $\text{Fe}(\text{CO})_3\text{L}'$ (jaune). Celui-ci peut être purifié également par sublimation à 60°C sous 10^{-2} mmHg. Trouvé: C, 38.2; H, 3.25; N, 4.86. $\text{C}_9\text{H}_9\text{FeNO}_6$ calc: C, 38.16; H, 3.18; N, 4.95%. IR: $\nu(\text{CO})$ 2050, 1960 cm^{-1} . RMN: $\delta(\text{CH}_3\text{OCO})$ 3.18 ppm; $\delta(\text{CH}_2=\text{C})$: 1.75 et 2.70 ppm; $\delta(\text{CH}_3\text{CO})$: 0.86 ppm. Spectre de masse m/e : 283 [P]; 255 [P - CO]; 227 [P - 2 CO]; 199 [P - 3 CO].

Action de la triphénylphosphine sur le complexe I

0.237 g (0.66 mmol) de complexe I, 0.518 g (1.98 mmol) de triphénylphosphine dans 10 ml de méthanol en contact pendant 1 h à 70°C libèrent 198 mg de $\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{TPP})_2$ (0.3 mmol) sous forme d'un précipité jaune. Sa nature a été déterminée par son spectre IR en solution dans le chlorure de méthylène.

Action de la triméthylphosphite sur le complexe II

0.120 g (0.425 mmol) de complexe II, 0.05 cm^3 de triméthylphosphite dans 10 ml de benzène sont en contact pendant 5 h à 50°C . La chromatographie analytique sur couche mince ne révèle aucun changement.

Bibliographie

- 1 F.W. Grevels, U. Feldhoff et J. Leitich, *J. Organometal. Chem.*, 118 (1976) 79.
- 2 A. Vessieres, D. Touchard et P. Dixneuf, *J. Organometal. Chem.*, 118 (1976) 93.

- 3 A. De Cian, Thèse, Strasbourg 1972.
- 4 H. tom Dieck et A. Oriopp, *Angew. Chem. Internat. Edt.*, 14 (1975) 251.
- 5 (a) J.M. Brown et P.A. Chaloner, *Tetrahedron Lett.*, (1978) 1877. (b) J. Halpern, *Proc. Symp. Rhodium in Homogeneous Catalysis, Veszprem, Hungary, Sept. 11-13, 1978*, p. 30.
- 6 H.B. Kagan, N. Langlois et Tuan Phat Dang, *J. Organometal. Chem.*, 90 (1975) 353.