

### Preliminary communication

## SYNTHESE DE CATIONS $[\eta^5\text{-CYCLOPENTADIENYL FER-}\eta^6\text{-ARENE}]^+$ COMPORTANT UNE FONCTION OXIME EN $\alpha$ DU LIGANDE ARENE

C. MOINET\* et E. RAOULT

*Laboratoire d'Electrochimie, ERA 896, Université de Rennes — Campus de Beaulieu,  
 35042 Rennes Cédex (France)*

(Reçu le 23 décembre 1981)

### Summary

Treatment with ethylnitrite of species formed by deprotonation with *t*-BuOK in THF of ( $\eta^5$ -cyclopentadienyliron- $\eta^6$ -arene) cations bearing a methylene group attached to the arene, gave oximes. Oximes of acetophenone, benzophenone and fluorenone complexed by  $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}]^+$  have been prepared. Oximes are conveniently transformed into primary amines by cathodic reduction on mercury.

Depuis les premiers travaux de Nesmeyanov et al. [1], l'échange de ligande, entre des ferrocènes et des arènes a largement été utilisé pour synthétiser des cations  $[\eta^5\text{-cyclopentadiényl fer-}\eta^6\text{-arène}]^+$  [2]. La méthode n'est cependant pas générale; en particulier, lorsque l'arène possède des substituants fortement électroattracteurs, l'échange n'a pas lieu. Certaines fonctions peuvent toutefois être introduites au niveau du ligande arène de différents cations, par oxydation d'une chaîne latérale [3–5], par substitution nucléophile d'un halogène [4–6], par réduction électrochimique d'une fonction acide [7] ou par addition d'un électrophile sur l'espèce déprotonée d'un cation comportant un hydrogène acide sur le carbone en  $\alpha$  du ligande arène [8–11]. Nous avons mis à profit cette dernière méthode pour synthétiser des cations  $[\eta^5\text{-cyclopentadiényl fer-}\eta^6\text{-arène}]^+$  possédant une fonction oxime en  $\alpha$  du ligande arène, selon la suite de réactions schématisée en 1: déprotonation par *t*-BuOK dans le THF du cation initial suivie de l'addition in situ de nitrite d'éthyle; nous avons ainsi préparé les oximes de l'acétophénone, de la benzophénone et de la fluorénone complexées par l'entité  $[\eta^5\text{-cyclopentadiényl fer}]^+$  à partir, respectivement, des cations  $[\eta^5\text{-cyclopentadiényl fer-}\eta^6\text{-éthylbenzène}]^+$ ,  $[\eta^5\text{-cyclopentadiényl fer-}\eta^6\text{-diphénylméthane}]^+$  et  $[\eta^5\text{-cyclopentadiényl fer-}\eta^6\text{-fluorène}]^+$ . Nous

TABLEAU 1

CARACTERISTIQUES DES CATIONS  $[\eta^5-C_5H_5Fe-\eta^6-C_6H_5C(=NOH)R]^+PF_6^-$  (I, R = CH<sub>3</sub>; II, R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) ET  $[\eta^5-C_5H_5Fe-\eta^6-C_6H_4-C_6H_4]PF_6^-$

(III) OBTENUS PAR ACTION DU NITRITE DIETHYLE SUR L'ESPECE DEPROTONNEE DE  $[\eta^5-C_5H_5Fe-\eta^6-C_6H_5CH_2R]^+$  (R = CH<sub>3</sub>; C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) ET  $[\eta^5-C_5H_5Fe-\eta^6-C_6H_4-CH_2-C_6H_4]^+$

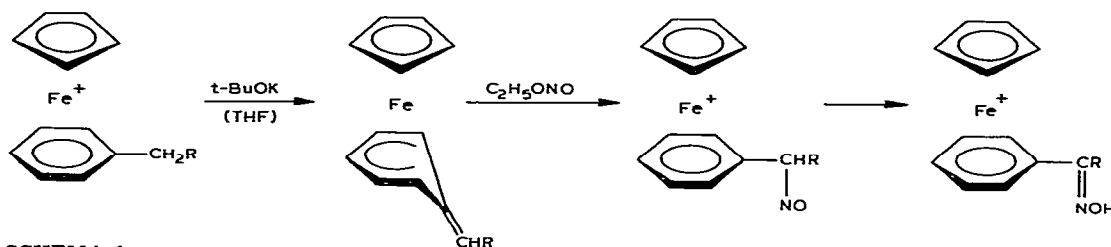
Cation	Rendement (%)	Analyse trouvée (calculé) (%)				RMN <sup>1</sup> H δ (ppm) (référence TMS) (CD <sub>2</sub> COCD <sub>2</sub> )				IR (cm <sup>-1</sup> ) (CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )
		C	H	N	Fe	Cp	OH	autres	ν(OH)	
I	45	38,78	3,54	3,29	14,05	5,25(s) (5H)	11,23(s) (1H)	2,38(s) (3H) CH <sub>3</sub>	3530	
		(38,90)	(3,49)	(3,49)	(13,97)			6,4-7,0(m) (5H) C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	(large)	
II	49	46,52	3,53	2,98	12,18	5,20(s) (5H)	11,45(s) (1H)	6,5-6,8(m) (5H) C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	3520	
		(46,65)	(3,46)	(3,02)	(12,10)			7,5-7,7(m) (5H) C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	(large)	
III	65	45,31	3,18	2,96	12,58	5,12(s) (5H)	12,97(s) (1H)	6,75-7,1(m) (4H) C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	3500	
		(45,43)	(3,12)	(3,12)	(12,47)			7,85-8,25(m) (4H) C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	(large)	

TABLEAU 2

VALEURS COMPAREES DES POTENTIELS DE DEMI-VAGUE  $E_{1/2}$  RELATIFS A LA VAGUE DE REDUCTION DES OXIMES DE L'ACETOPHENONE (I), DE LA BENZOPHENONE (II) ET DE LA FLUORENONE (III) LIBRES (a) ET COMPLEXEES PAR  $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}]^+$  (b), EN MILIEU  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1 N/ acétone (3/1);  $c$   $10^{-3}$  M;  $25^\circ\text{C}$ ; PERIODE DE CHUTE DE LA GOUTTE  $\tau$  1 s

Composés	I		II		III	
	a	b	a	b	a	b
$E_{1/2}$ (V, ECS)	-0.85	-0.71	-0.71	-0.57	-0.47	-0.31

avons résumé dans les Tableaux 1 et 2 les caractéristiques de ces oximes. (Le nitrite de *t*-butyle a été précédemment utilisé pour la synthèse des oximes des *o*- et *p*-nitro-acétophénones à partir des *o*- et *p*-nitro-éthylbenzènes [12]).



Le nitrite d'éthyle que nous avons retenu comme agent nitrosant est facile d'accès [13] et beaucoup moins réactif que  $\text{NOPF}_6$ , qui provoque, dans les mêmes conditions opératoires, une décomplexation importante, l'effet électro-attracteur de la fonction oxime déstabilisant la liaison fer-arène (l'emploi de  $\text{NOPF}_6$  peut cependant être envisagé à plus basse température). Compte tenu de l'instabilité relative des oximes complexées, il ne nous a pas été possible, dans un premier temps, d'obtenir les cétones correspondantes par les méthodes classiques d'hydrolyse.

En milieu aqueux acide, les oximes présentent une seule vague de réduction dont les potentiels de demi-vague sont donnés dans le Tableau 2; l'effet électro-attracteur de l'entité  $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}]^+$  favorise la réduction de la fonction oxime (gain de potentiel 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; l'électrochimie s'avère ainsi une méthode de choix pour la préparation des amines correspondantes selon le Schéma 2.

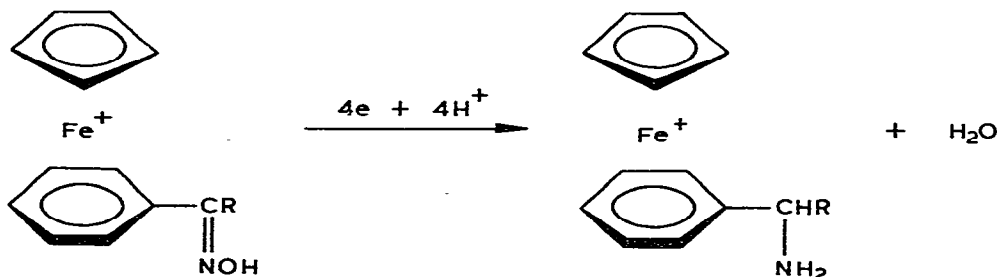


TABLEAU 3

CARACTERISTIQUES DU CATION  $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe-}\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH(NH}_2\text{)C}_6\text{H}_5]^+\text{PF}_6^-$  OBTENU PAR REDUCTION ELECTROCHIMIQUE SUR CATHODE DE MERCURE ( $E -0.9$  V ECS) DU CATION  $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe-}\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{C(=NOH)C}_6\text{H}_5]^+\text{PF}_6^-$  EN MILIEU  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1 N/acétone (3/1)

RMN $^1\text{H}$ $\delta$ (ppm) (référence TMS) ( $\text{CD}_3\text{COCD}_3$ )		IR ( $\text{cm}^{-1}$ ) ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )
Cp	autres	$\nu(\text{NH})$
5.10(s) (5H)	6.3–6.7(m) (5H) $\text{C}_6\text{H}_5$ 7.3–7.7(m) (6H) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}$	3340, 3400

Nous avons ainsi préparé et isolé l'amine relative au cation II; nous avons noté dans le Tableau 3 quelques unes de ses caractéristiques.

### Partie expérimentale

Les cations [éthylbenzène-CpFe] $^+$ , [diphénylméthane-CpFe] $^+$  et [fluorène-CpFe] $^+$  ont été préparés par échange de ligande entre le ferrocène et les arènes correspondants, selon la méthode de Nesmeyanov [1].

Pour la synthèse des oximes, nous avons suivi le mode opératoire décrit ci-dessous, pour la préparation de  $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe-}\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{C(=NOH)CH}_3]^+$ .

On ajoute 1.12 g (10 mmol) de t-BuOK à 3.7 g (10 mmol) de  $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe-}\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_3]^+$  en suspension dans 20 ml de THF sec, sous courant d'azote. La solution rouge foncé obtenue est agitée 10 min à température ambiante puis elle est refroidie à  $-10^\circ\text{C}$ . L'addition à cette solution de 2 ml (24 mmol) de nitrite d'éthyle (préparé par la méthode de Wallach [13] et séché sur  $\text{MgSO}_4$ ) provoque la disparition progressive de la coloration rouge foncé. La température de  $-10^\circ\text{C}$  et l'agitation sont maintenues 3 h avant d'ajouter 50 ml d'une solution diluée de  $\text{HPF}_6$ . Après évaporation sous vide du THF et du nitrite d'éthyle en excès, une huile brune décante de la solution aqueuse jaune; l'ensemble est alors extrait par  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Après séchage sur  $\text{MgSO}_4$  et évaporation sous vide du solvant, l'huile brune résiduelle est lavée plusieurs fois à l'éther sec; elle doit être gardée plusieurs heures à  $0^\circ\text{C}$ , dans l'éther, avant de prendre en masse. La masse solide maintenue dans l'éther est alors broyée et filtrée; on isole 1.8 g de cristaux jaunes du cation  $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe-}\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{C(=NOH)CH}_3]^+\text{PF}_6^-$  (rendement 45%).

Pour la synthèse de l'amine  $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe-}\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH(NH}_2\text{)C}_6\text{H}_5]^+$ , nous avons suivi le mode opératoire suivant: La réduction de 0.46 g (1 mmol) de  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe-}\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{C(=NOH)C}_6\text{H}_5)^+$  dans 100 ml du mélange  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1 N/acétone (3/1), est effectuée sur une cathode de mercure dont le potentiel est maintenu à  $-0.9$  V ECS. Après électrolyse, l'acétone est évaporé sous vide; à la solution acide restante, on ajoute quelques gouttes d'une solution aqueuse concentrée de  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  et de la lessive de soude. La solution obtenue est extraite à  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ; après séchage du solvant sur  $\text{MgSO}_4$  et évaporation sous vide, on isole 0.38 g de l'amine  $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe-}\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH(NH}_2\text{)C}_6\text{H}_5]^+\text{PF}_6^-$  (rendement 85%).

**Bibliographie**

- 1 A.N. Nesmeyanov, N.A. Vol'kenau et I.N. Bolesova, Dokl. Akad. Nauk SSSR, 140 (1963) 615; Tetrahedron Lett., (1963) 1725.
- 2 R.G. Sutherland, J. Organometal. Chem. Library, 3 (1977) 311.
- 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 A.N. Nesmeyanov, N.A. Vol'kenau et I.N. Bolesova, Dokl. Akad. Nauk SSSR, 175 (1967) 606.
- 7 E. Roman, D. Astruc et A. Darchen, J. Chem. Soc. Chem. Commun., (1976) 512; J. Organometal. Chem., 219 (1981) 221.
- 8 J.W. Johnson et P.M. Treichel, J. Am. Chem. Soc., 99 (1977) 1427.
- 9 J.F. Helling et W.A. Hendrickson, J. Organometal. Chem., 168 (1979) 87.
- 10 R.G. Sutherland, B.R. Steele, K.J. Demchuk et C.C. Lee, J. Organometal. Chem., 181 (1979) 411.
- 11 C.C. Lee, U.S. Gill et R.G. Sutherland, J. Organometal. Chem., 206 (1981) 89.
- 12 A.H. Ford-Moore et H.N. Rydon, J. Chem. Soc., (1946) 679.
- 13 O. Wallach, Annalen, 253 (1889) 249.