

DÉRIVÉS ORGANOMÉTALLIQUES DU DIMÉTHYLAMINOMÉTHYL FERROCÈNE *

L.L. TROITSKAYA et V.I. SOKOLOV

Institut A.N. Nesmeyanov des Composés Organométalliques, Académie des Sciences de l'U.R.S.S., Moscou (U.R.S.S.)

(Reçu le 6 novembre 1986)

Summary

The transmetallation of 1-chloromercuri-2-dimethylaminomethylferrocene(II) by $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_3$ occurs along with the oxidation of platinum, and the reduction of mercury. This reaction leads to the intramolecularly chelated σ -complex of Pt, which cannot be obtained by direct metallation. The symmetrisation of II into diferrocenylmercury and the transmetallation by palladium leading to a metallabicyclic complex are also described.

Résumé

La transmétallation du chloromercuri-1 diméthylaminométhyl-2 ferrocène(II) sous l'action de $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_3$ se traduit par l'oxydation du platine et par la réduction du mercure. Cette réaction conduit au complexe σ du platine chélaté intramoléculairement, qui ne peut pas être obtenu par métallation directe. La symétrisation de II en diferrocénylmercure et la transmétallation par le palladium conduisant au complexe métallabicyclique sont également décrites.

Introduction

Il est connu que les amines benzyliques tertiaires conduisent facilement aux métallocycles chélatés à cinq chaînons, grâce à la fonction amine qui est un groupe inducteur convenable pour la métallation du site voisin. Cette voie de synthèse a trouvé de larges applications autant dans la série aromatique que dans celles du ferrocène et du cymantène [1]. C'est sur la lithiation en position 2 que repose la synthèse de nombreux dérivés ferrocéniques-1,2 disubstitués [2]. Cette voie indirecte

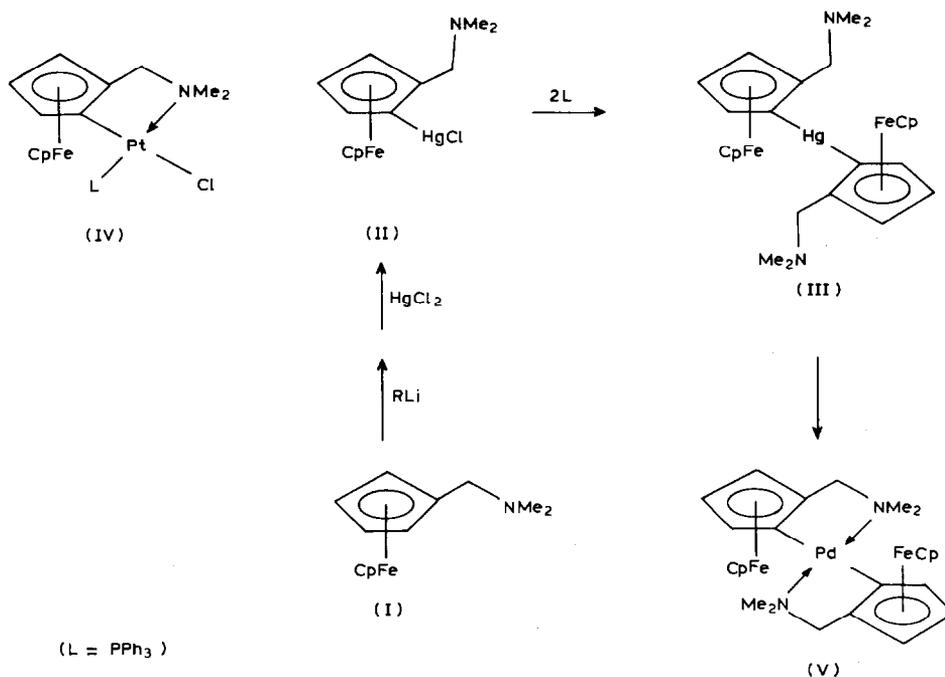
* En Hommage à Monsieur le Professeur J. Tirouflet, pour son éminente contribution au développement de la Chimie Organométallique.

a été utilisée pour la synthèse du chloromercuri-2, diméthylaminométhyl-1 ferrocène [3]. Son analogue palladié en 2 qui présente une forte liaison de coordination azote-palladium, existe sous forme dimère et peut être transformé en complexe monomère. Sa synthèse est possible par cyclopalladation directe à partir de diméthylaminométhyl ferrocène (I) mais aussi par réaction de démercuration réductrice [4].

Dans la série benzénique la cyclopalladation marche aussi bien que le cycloplatination [6]. Avec le ferrocène, grâce à sa structure tridimensionnelle, il est possible de réaliser une cyclopalladation asymétrique [5]. Cependant, la cyclopalladation dans la série ferrocénique, contrairement à la série benzénique, n'exige pas la présence d'une amine tertiaire comme promoteur nucléophile, mais l'anion d'un acide organique. Il est probable que cette condition soit déterminante; en effet, la cycloplatination du diméthylaminométhyl ferrocène (I) ne se produit pas et le platine est réduit à l'état métallique au lieu de former le métallocycle chélaté. Dans ces conditions, l'unique méthode permettant d'atteindre le dérivé cycloplatiné (IV) est la réaction de démercuration réductrice.

Résultats et discussion

La réaction du dérivé mercurique II avec le tris(triphénylphosphine) platine dans le benzène conduit à la formation du métallocycle chélaté IV. Sa composition a été déterminée par l'analyse élémentaire et sa structure par RMN ^1H , ^{13}C , ^{31}P et ^{195}Pt . Le faible rendement en produit IV s'explique par la réaction de symétrization concurrente et l'optimisation du rendement en IV n'a pas été faite. A notre



SCHEMA 1

connaissance aucun auteur n'a signalé la formation du diferrocényl mercure (III); celui-ci peut être préparé simplement par symétrisation de II à l'aide de la triphénylphosphine. Comme nous l'avons observé auparavant [7], les composés mercuriques symétriques R_2Hg possédant des groupes électro donneurs sont des ligands potentiels pour des métaux plus électropositifs que le mercure.

Par exemple ils réagissent avec les complexes de la dibenzylidèneacétone du platine et du palladium pour donner les dérivés bis-chélatés de ces métaux. La synthèse de tels dérivés difficiles d'accès a été proposée pour la première fois dans le cas des azoarènes [7] et récemment notre méthode a été utilisée pour obtenir des bis-chélatés dans la série des benzylamines [8]. Cette méthode s'applique aussi à la série du ferrocène; ainsi l'action de $Pd(dba)_2$ sur III conduit avec un bon rendement au bis-chélate du palladium (V). Le complexe de la dibenzylidèneacétone avec le palladium prouve encore une fois sa capacité à conserver et à transférer le palladium au degré d'oxydation zéro. Les réactions décrites sont présentées dans le Schéma 1.

A l'encontre de l'opinion d'autres auteurs [8] la comparaison des propriétés des deux produits III et V qui diffèrent simplement par le métal (dans un cas le mercure, dans l'autre le palladium) confirme l'existence d'une coordination forte entre l'azote et le métal [9,10] dans le cas du palladium et du platine et l'absence de cette coordination dans celui du mercure. Les protons du groupe $N(CH_3)_2$ dans le dérivé mercurique symétrique III apparaissent comme un singulet à 2.16 ppm alors qu'ils donnent deux singulets à champs plus faibles (2.47 et 2.94 ppm) dans le dérivé organo-palladié bis-chélaté V. La présence de ces deux signaux et leur position est le résultat de la coordination intramoléculaire azote-palladium.

Partie expérimentale

(Diméthylaminométhyl-2 ferrocène-C,N)(triphénylphosphine) chloro-platine (IV)

$Pt(PPh_3)_4$ (1.43 g, 1.15 mmol) et 0.55 g (1 mmol) de II sont agités dans 50 ml de benzène sous argon pendant quelques heures. Après filtration, évaporation du solvant et chromatographie (SiO_2 , acétone) 0.1 g d'un solide orange sont obtenus (rendement 17%), $F > 220^\circ C$. Analyse. Trouvé: C, 50.93; H, 4.35; Cl, 4.48; P, 4.26. $C_{31}H_{31}ClFeNPPt$ calc.: C, 50.59; H, 4.24; Cl, 4.81; P, 4.22%.

RMN 1H ($CDCl_3$): δ (ppm) 3.82 (s large, 1H du cycle substitué); 3.12 (d, $J = 3$ Hz) et 3.30 (d, $J = 2$ Hz) pour $N(CH_3)_2$; 3.0–3.40 (multiplet, 7H correspondant à $N(CH_3)_2$, aux satellites résultant du couplage avec le platine et à un proton du groupe CH_2); 3.56 (d, $J = 13.5$ Hz, l'autre proton du groupe CH_2); 3.78 (s, 5H pour C_5H_5); 3.85 (s, large) et 4.07 (s, large) pour 2 H du cycle substitué. RMN ^{13}C ($CDCl_3$): δ (ppm) 51.7 (d, $J = 2.5$ Hz) et 53.4 (d, $J = 2.2$ Hz) pour $N(CH_3)_2$; 60.0, 66.7 et 67.2 (C(3), C(4) et C(5) du cycle substitué); 69.1 (cycle non substitué), 70.8 (d, $J = 3.5$ Hz, CH_2); 77.2 et 96.4 (respectivement C(1) et C(2) du cycle substitué).

RMN ^{31}P : δ (ppm) 16.6 avec J (^{31}P – ^{195}Pt) = 4308 Hz. RMN ^{195}Pt : δ (ppm, référence K_2PtCl_4) –2547.4 avec J (^{195}Pt – ^{31}P) = 4323 Hz.

Symétrisation de II en III

3.8 g (8 mmol) de II et 2.1 g (8 mmol) de PPh_3 sont agités dans le benzène pendant quelques heures. Le complexe du chlorure mercurique avec la triphénylphosphine est séparé. Le filtrat, après évaporation du solvant est chromatographié (SiO_2 , acétate d'éthyle puis méthanol/triéthylamine 9/1). La deuxième

fraction donne après distillation du solvant un résidu qui cristallise dans le pentane. Le produit III est obtenu avec un rendement de 68% (F 73–76.5°C). Analyse: Trouvé C, 45.51; H, 4.79; Hg, 28.90; Fe, 16.08. $C_{26}H_{32}HgN_2$ calc.: C, 45.60; H, 4.71; Hg, 29.29, Fe, 16.31%.

RMN 1H (C_6D_6): δ (ppm) 2.18 (s, 6H, $N(CH_3)_2$); 2.94 (d, J 12.6 Hz) et 3.00 (d, J 12.8 Hz) 1H, partie du système AB pour le groupe CH_2 (mélange de diastéréoisomères); 3.59 (d, J 12.8 Hz) et 3.67 (d, J 12.6 Hz) 1H, complément du système AB pour le groupe CH_2 . Les protons des cycles sont tous dédoublés en raison de la présence des deux diastéréoisomères: 4.0 et 4.05 (1H, doubles doublets), 4.23 et 4.25 (1H), 4.35 (1H, deux triplets superposés) pour le cycle substitué: 4.14 et 4.15 (5H) pour le cycle non substitué.

Réaction de III avec $Pd_2(dba)_3$ * et formation de (V)

$Pd_2(dba)_2 \cdot C_6H_6$ (0.38 g, 0.5 mmol) et 0.684 g (1 mmol) de III sont agités 3 jours sous argon dans 60 ml de benzène jusqu'à disparition complète du complexe de palladium. Le mercure formé (0.2 g) est séparé. La solution benzénique rouge obtenue est évaporée et un volume équivalent de pentane est ajouté. Les cristaux orange formés (0.25 g, rendement 40%) sont cristallisés d'abord dans le benzène, puis dans un mélange benzène/acétone; F 187–188°C. Analyse: Trouvé: C, 54.52; H, 5.60; Fe, 18.32. $C_{26}H_{32}Fe_2N_2Pd \cdot 0.5C_6H_6$ calc.: C, 55.31; H, 5.60; Fe, 17.73%.

RMN 1H ($CDCl_3$, TMS), δ (ppm) 2.45 et 2.97 (6H, s, NMe_2); 3.30 et 3.60 (2H, m, 2J 12 Hz); 4.10 à 4.25 (m); 4.20 (8H, C_5H_5 et C_5H_3).

Remerciements

Les auteurs remercient le Dr. Michel Gruselle, chargé de recherche au CNRS (Paris), pour son aide dans la traduction Française de cet article.

References

- 1 I. Omae, J. Organomet. Chem., Library, Vol. 18, 1986, Elsevier, Amsterdam.
- 2 E.G. Perevalova, M.D. Reshetova et K.I. Grandberg, Methods in Organo-Element Chemistry, Ferrocene, Nauka (Russ.), Moscow, 1983.
- 3 D.W. Slocum et T.R. Engelmann, J. Organomet. Chem., 24 (1970) 753.
- 4 V.I. Sokolov, L.L. Troitskaya et O.A. Reutov, J. Organomet. Chem., 133 (1977) C28.
- 5 V.I. Sokolov, L.L. Troitskaya et O.A. Reutov, J. Organomet. Chem., 182 (1979) 537.
- 6 (a) A.C. Cope et R.W. Siekman, J. Am. Chem. Soc., 87 (1965) 3272; (b) A.C. Cope et E.C. Friedrich, ibid., 90 (1968) 909.
- 7 (a) V.I. Sokolov, L.L. Troitskaya et O.A. Reutov, J. Organomet. Chem., 93 (1975) C11; (b) L.L. Troitskaya, A.I. Grandberg, V.I. Sokolov et O.A. Reutov, Doklady Akad. Nauk SSSR, 228 (1976) 367.
- 8 A.F.M.J. van der Ploeg, G. van Koten et K. Vrieze, J. Organomet. Chem., 222 (1981) 155.
- 9 V.I. Sokolov, L.L. Troitskaya et al., Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim., (1982) 1645.
- 10 V.V. Bashilov, E.V. Maskaeva, P.V. Petrovskii et V.I. Sokolov, J. Organomet. Chem., 292 (1982) 89.

* dba = $PhCH = CHCOCH = CHPh$, dibenzylidèneacétone.