

Préparation de cations chiraux (η^5 -cyclopentadiényl fer η^6 -arène)⁺ comportant une fonction oxime ou cétone en α du ligande arène, réduction électrochimique en amine ou en alcool optiquement actifs

M. Le Rudulier et C. Moinet*

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

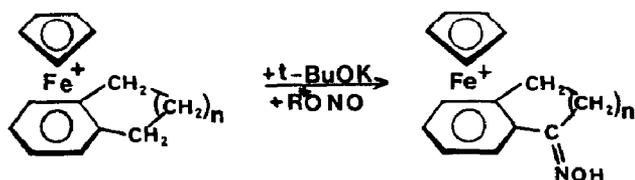
(Reçu le 1er mars 1988)

Abstract

Treatment of the species formed by deprotonation of the (η^5 -cyclopentadienyl- η^6 -tetraliniron) cation with the chiral alkyl nitrite (menthyl nitrite) yields the optically active (η^5 -cyclopentadienyl- η^6 - α -tetralonoximeiron) cation. Various parameters have been studied to see how the optical yield was affected. Hydrolysis of the oxime group gives the corresponding chiral ketone. The stereoselectivity of the cathodic reduction of the cationic oxime and of the cationic ketone, in acidic medium, gives the optically active *endo* amine and the optically active *endo* alcohol. The optical yield of nitrosation (4 to 7%), the absolute configuration, and the specific rotation of the various intermediates have been deduced from rotation of the chiral 1-aminotetralin or of the chiral 1-tetralol obtained from the decomposition of the corresponding complexes.

Résumé

L'addition d'un nitrite d'alkyle chiral (nitrite de menthyle) à l'espèce déprotonée du cation (η^5 -cyclopentadiényl fer η^6 -tétraline)⁺ conduit au complexe (η^5 -cyclopentadiényl fer η^6 - α tétralonoxime)⁺ optiquement actif. Divers paramètres susceptibles de modifier le rendement optique ont été étudiés. L'hydrolyse de l'oxime cationique conduit à la cétone correspondante optiquement active. La réduction électrochimique des oximes et cétones cationiques, en milieu acide, est stéréosélective et fournit les amine et alcool correspondants optiquement actifs qui, par décomplexation, donnent l'amino-1 tétraline et le tétralol-1 libres optiquement actifs. La mesure des pouvoirs rotatoires permet d'accéder au rendement optique de la réaction de nitrosation (4 à 7%), aux pouvoirs rotatoires spécifiques et aux configurations absolues des différents complexes cationiques.



Introduction

La nitrosation par un nitrite d'alkyle chiral, d'un arène lié au reste (η^5 -cyclopentadiényl fer⁺) et porteur de deux groupements méthylène en *ortho*, doit conduire, selon le schéma réactionnel classique [1,2] à un complexe (η^5 -cyclopentadiényl fer η^6 -aryloxime)⁺ présentant une asymétrie planaire. L'hydrolyse de la fonction oxime permet alors d'accéder à la cétone cationique chirale correspondante.

Compte-tenu, d'une part, de l'observation par Sutherland et al. [3,4] de la stéréosélectivité de la réduction chimique, par NaBH₄, de complexes (η^5 -cyclopentadiényl fer η^6 -arylcétones cycliques)⁺ en alcools de structure *endo* et, d'autre part, de la même observation par Astruc et al. [5] lors de la réduction électrochimique du complexe (η^5 - α oxotétraméthylène cyclopentadiényl fer η^6 -benzène)⁺, la même stéréosélectivité peut être attendue lors de la réduction électrochimique des cations oxime et cétone en complexes amine et alcool *endo*.

La même stéréosélectivité a également été observée pour la réduction chimique [6,7] ou pour l'attaque par les réactifs de Grignard [8], de dérivés carbonylés de la série (η^6 -arène Cr(CO)₃) comportant une chiralité planaire.

Pour notre étude, nous avons retenu le complexe (η^5 -cyclopentadiényl fer η^6 -tétraline)⁺. En effet, dans la mesure où nos hypothèses sont vérifiées, la connaissance des pouvoirs rotatoires spécifiques et des configurations absolues des amino-1 tétraline [9] et tétralol-1 [10] permet d'accéder, d'une part, au rendement optique de la réaction de nitrosation par la mesure des pouvoirs rotatoires des amines et alcools libres isolés après décomplexation des cations correspondants et, d'autre part, à la configuration absolue et aux pouvoirs rotatoires spécifiques des différents complexes (oxime, cétone, amine et alcools) intermédiaires.

A notre connaissance, l'utilisation d'un nitrite d'alkyle chiral en tant qu'inducteur de synthèse asymétrique n'a pas été signalée.

Résultats et discussion

I. Préparation du complexe (η^5 -cyclopentadiényl fer η^6 - α tétraloxime)⁺ optiquement actif

1. Préparation des nitrites de (+)-menthyle et de (-)-menthyle

La préparation de nitrites d'alkyles chiraux par transnitrosation entre le nitrite d'isoamyle et des alcools optiquement actifs a déjà été signalée [11] mais leurs pouvoirs rotatoires spécifiques n'ont pas été précisés.

Nous avons préparé, selon la méthode de Noyes [12], les nitrites de (+)-menthyle et de (-)-menthyle à partir du (+)-menthol et du (-)-menthol. Les nitrites de (+)-

Tableau 1

Préparation du complexe (η^5 -cyclopentadiényl fer η^6 - α tétraloxime)⁺. (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; 18 °C; 1 h. Valeurs des pouvoirs rotatoires.

Agent nitrosant	% (en masse) d'oxime	α^a (g/100 cm ³ , acétone)
Nitrite de (-)-menthyle	48	+26°4(0.28)
Nitrite de (+)-menthyle	43	-28°8(0.25)

^a $\alpha = \alpha_{\text{mes}}/lc$; α_{mes} représente le pouvoir rotatoire mesuré à 25 °C, en utilisant la longueur d'onde de la raie D du sodium, pour le complexe oxime en solution dans l'acétone; l 1 dm; c est exprimé en g du complexe par cm³.

et de (-)-menthyle sont des liquides à la température ambiante, de pouvoirs rotatoires spécifiques respectifs $[\alpha]_D^{25} - 84^\circ 4$ et $83^\circ 0$ ($c = 0.2$, acétone).

2. Nitrosation du cation (η^5 -cyclopentadiényl fer η^6 -tétraline)⁺ par les nitrites de (+)- et (-)-menthyle

Pour la nitrosation du complexe (η^5 -cyclopentadiényl fer η^6 -tétraline)⁺ nous avons suivi le mode opératoire décrit précédemment [2]: déprotonation par t-BuOK du cation initial dans le THF puis addition du nitrite de menthyle. La purification du cation (η^5 -cyclopentadiényl fer η^6 - α tétraloxime)⁺ obtenu s'effectue par la méthode habituelle (partie expérimentale, § II.1).

Le (+)- ou (-)-menthol, formé dans la réaction de nitrosation, peut être, en partie, récupéré lors du traitement d'isolement de l'oxime cationique; le pouvoir rotatoire mesuré sur le produit isolé est le même que celui du menthol utilisé pour la préparation du nitrite de menthyle correspondant.

Les résultats obtenus sont résumés dans le Tableau 1: ils mettent en évidence l'activité optique des oximes cationiques isolées.

La nitrosation par les nitrites de (+)-menthyle et de (-)-menthyle permet d'obtenir logiquement des complexes oximes ayant des pouvoirs rotatoires sensiblement de même valeur absolue, mais de signes contraires.

Remarque: comme le montrent les valeurs de α rassemblées dans le Tableau 2, la reproductibilité des résultats n'est pas très bonne. Les écarts observés ne semblent dépendre ni des quantités mises en oeuvre, ni de la durée de l'oximation.

Tableau 2

Préparation des complexes (η^5 -cyclopentadiényl fer η^6 - α tétraloxime)⁺. (η^5 -cyclopentadiényl fer η^6 -tétraline)⁺, t-BuOK et le nitrite de (-)-menthyle (ou de (+)-menthyle^b) sont dans les rapports molaires 1/1/1; THF: 10 ml/g de complexe; 20 °C. Valeurs comparées des pouvoirs rotatoires.

(η^5 -Cyclopentadiényl fer η^6 -tétraline) ⁺ g (mole)	Durée de l'oximation h	α^a (g/100 cm ³ , acétone)
4 (10^{-2})	2	24°5(0.3)
4 (10^{-2})	3.5	22°4(0.3)
2 (5×10^{-3})	7.5	22°0(0.3)
2 (5×10^{-3})	7.5	32°8(0.3)
4 (10^{-2})	16	33°3(0.3)
8 (2×10^{-2})	16	20°6(0.3)
8 (2×10^{-2})	16	-36°3 ^b (0.3)

^a Cf. Tableau 1.

Pour rendre compte de l'activité du complexe (η^5 -cyclopentadiényl fer η^6 -tétralonoxyime)⁺, il est nécessaire de faire intervenir une attaque préférentielle du nitrite d'alkyle optiquement actif sur l'une des deux formes déprotonées énantiomères en équilibre dans le milieu réactionnel (Schéma 1).

La déprotonation par t-BuOK conduit, en effet, à un mélange racémique des complexes hexadiényle qui, après nitrosation par un nitrite d'alkyle non chiral, fournit un mélange racémique des oximes cationiques ne présentant aucune activité optique. La présence d'un équilibre entre les deux formes déprotonées est alors nécessaire pour faire apparaître l'une des oximes cationiques en excès.

Remarque: Un complexe hexadiényle obtenu par déprotonation peut également être décrit par une espèce zwitterionique. Il a été ainsi démontré qu'à l'état cristallin le complexe déprotoné du fluorène est plus proche de l'espèce zwitterionique que de l'espèce hexadiényle [13,14]: le carbone du cycle, lié au groupe fonctionnel considéré, reste coordonné au métal et l'angle dièdre que l'on observe aisément sur la forme hexadiényle, entre la partie coordonnée et la partie non coordonnée du cycle, est de 11° (pour une forme zwitterionique pure, l'angle serait nul et l'on admet généralement une valeur de 39 à 50° pour les ligandes cyclohexadiényles [15]). En revanche, pour la forme déprotonée du complexe de l'hexaméthylbenzène, l'angle dièdre est de 32°6; ce qui préciserait une structure hexadiényle avec un cycle pentacoordiné [16]. Cette structure serait, par ailleurs, confirmée par une hydrogénation catalytique aisée conduisant au nouveau complexe hexadiényle [η^5 -C₅H₅Fe η^5 -C₆(CH₃)₆H] [16] alors que, dans le cas du complexe fluorényle, l'hydrogénation n'intervient pratiquement pas (5%) [14].

Il semble donc que la rigidité de l'espèce fluorényle limite la déformation par rapport au plan et impose une structure zwitterionique. La même remarque peut être formulée pour l'espèce déprotonée du complexe de la tétraline.

L'asymétrie planaire ainsi créée dans le complexe (η^5 -cyclopentadiényl fer η^6 - α -tétralonoxyime)⁺ est à l'origine de l'activité optique. La décomplexation conduit nécessairement à l' α -tétralonoxyime libre qui ne présente aucune asymétrie.

La synthèse d'une oxime cationique chirale à l'aide d'un agent nitrosant optiquement actif semble confirmer l'action globale du nitrite d'alkyle déjà mise en évidence par ailleurs [2].

Afin d'étudier l'influence des divers paramètres susceptibles de modifier le rendement optique, nous avons utilisé le nitrite de (-)-menthyle.

3. Mise en évidence d'une réaction de transnitrosation entre un nitrite d'alkyle non optiquement actif et un alcool chiral

Une réaction de transnitrosation entre le nitrite d'isoamyle et le (-)-menthol a permis de préparer le nitrite de (-)-menthyle correspondant [11].

Dans la mesure où cette réaction équilibrée prend place, la nitrosation de l'espèce déprotonée issue du complexe (η^5 -cyclopentadiényl fer η^6 -tétraline)⁺ par un nitrite d'alkyle non chiral, en présence d'un alcool chiral, doit entraîner la formation d'un énantiomère (η^5 -cyclopentadiényl fer η^6 - α -tétralonoxyime)⁺ en excès. Le rendement optique doit alors dépendre des vitesses relatives de nitrosation par le nitrite d'alkyle chiral et le nitrite d'alkyle non chiral en équilibre.

Nous avons donc, dans un premier temps, comparé la vitesse de nitrosation de l'espèce déprotonée du complexe (η^5 -cyclopentadiényl fer η^6 -tétraline)⁺ par le

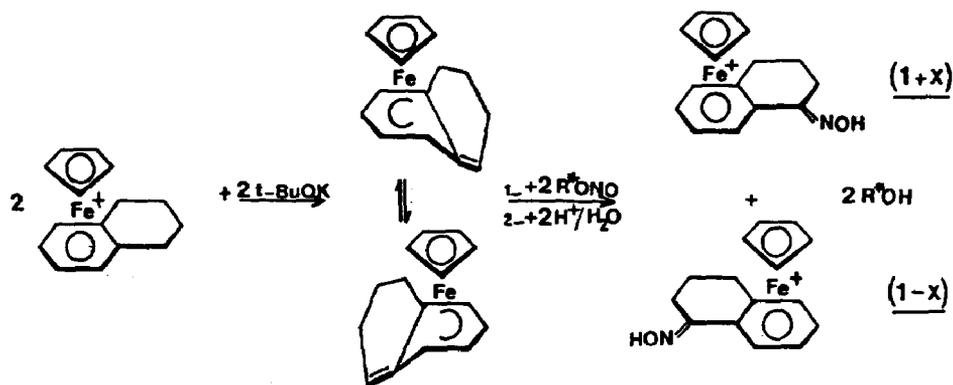
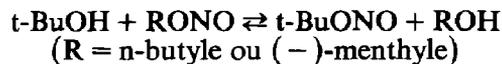


Schéma 1. Nitrosation du complexe ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}^+\text{-}\eta^6\text{-tétraline}$) par un nitrite d'alkyle chiral (2x représente l'excès énantiomérique).

nitrite de (-)-menthyle, le nitrite de n-butyle et le nitrite de t-butyle, toutes choses égales par ailleurs (Tableau 3) (cf. partie expérimentale, § II.2).

Si l'on arrête la réaction prématurément (15 min), la quantité d'oxime cationique formée est plus élevée avec le nitrite de n-butyle et plus faible avec le nitrite de t-butyle; le nitrite de (-)-menthyle conduit à un résultat intermédiaire. Cette observation est en accord avec nos résultats précédents [2].

Remarque: dans chaque cas, la déprotonation est réalisée par t-BuOK. En toute rigueur, elle devrait être effectuée par l'alcoolate correspondant à l'alcool dont est issu le nitrite; en effet, la formation de t-BuOH lors de la réaction de déprotonation se traduit par l'apparition d'un équilibre lors de l'addition du nitrite de n-butyle ou de (-)-menthyle:



En conséquence, la nitrosation peut être partiellement réalisée par t-BuONO. L'ordre des vitesses relatives reste cependant respecté.

Afin de vérifier la réaction de transnitrosation et les taux relatifs d'induction en fonction des réactifs mis en oeuvre, nous avons effectué la nitrosation du complexe ($\eta^5\text{-cyclopentadiényl fer } \eta^6\text{-tétraline}$)⁺ par le nitrite de (-)-menthyle et par le nitrite de t-butyle ou de n-butyle en présence de (-)-menthol en excès ou en défaut et de (-)-bornéol en excès selon les conditions opératoires du Tableau 4 (cf. partie expérimentale § II.3).

Tableau 3

Préparation du complexe ($\eta^5\text{-cyclopentadiényl fer } \eta^6\text{-}\alpha\text{ tétraloxime}$)⁺. ($\eta^5\text{-Cyclopentadiényl fer } \eta^6\text{-tétraline}$)⁺: 5×10^{-3} mole; t-BuOK: 5×10^{-3} mole; THF: 20 ml; agent nitrosant: 10^{-2} mole; 18°C; 15 minutes.

Agent nitrosant	% (en masse) ^a d'oxime
Nitrite de (-)-menthyle	15
Nitrite de n-butyle	32
Nitrite de t-butyle	8

^a Dosage polarographique.

Tableau 4

Préparation du cation (η^5 -cyclopentadiényl fer η^6 - α tétralnoxime)⁺. (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; 18°C; 20 h. Valeurs des pouvoirs rotatoires.

Agent nitrosant	α^a (g/100 cm ³ , acétone)
Nitrite de (-)-menthyle	24°9(0.3)
t-BuONO (+(-)-menthol: 10^{-2} mole)	26°4(0.3)
n-BuONO (+(-)-menthol: 10^{-2} mole)	12°4(0.3)
t-BuONO (+(-)-menthol: 10^{-3} mole)	13°2(0.3)
t-BuONO (+(-)-bornéol: 10^{-2} mole)	7°5(0.3)

^a Cf. Tableau 1.

Le complexe (η^5 -cyclopentadiényl fer η^6 - α tétralnoxime)⁺ isolé présente, dans chaque cas, une activité optique; ce résultat confirme l'hypothèse d'une transnitrosation.

Si l'équilibre de transnitrosation: $\text{BuONO} + \text{R}^*\text{OH} \rightleftharpoons \text{BuOH} + \text{R}^*\text{ONO}$, est suffisamment rapide, le rendement optique doit dépendre: des vitesses relatives de nitrosation par BuONO (formation d'un mélange racémique) et par R*ONO (formation de l'un des énantiomères nitrosés en excès en fonction des vitesses relatives d'attaque des deux énantiomères hexadiényles); des concentrations relatives des différents agents nitrosants;

Les résultats obtenus vont dans ce sens:

le rendement optique est plus élevé, en présence de menthol, lorsqu'on ajoute t-BuONO plutôt que n-BuONO.

le rendement optique baisse si l'on additionne la même quantité de t-BuONO tout en diminuant la part de (-)-menthol: le rendement est divisé par 2 lorsque la concentration en menthol est divisée par 10.

Ces valeurs relatives justifient la bonne concordance des résultats lorsque l'on effectue la nitrosation:

par le nitrite de menthyle (10^{-2} mole) en présence de t-BuOH (5×10^{-3} mole) résultant de la déprotonation du cation initial par t-BuOK

par t-BuONO (10^{-2} mole) en présence de t-BuOH (5×10^{-3} mole) et de (-)-menthol (10^{-2} mole).

Le rendement optique plus faible, observé en présence du (-)-bornéol, peut résulter d'une moins bonne sélectivité de nitrosation des deux énantiomères hexadiényles par le nitrite de (-)-bornyle.

La réaction de transnitrosation "in situ" évite la préparation préalable d'un nitrite d'alkyle chiral. Cette méthode ne peut cependant être généralisée car elle implique une plus grande réactivité du nitrite d'alkyle chiral que celle du nitrite non chiral.

Remarque: La réaction de nitrosation de l'espèce déprotonée est irréversible. En effet, si l'on met en présence, pendant trois jours, un mélange racémique de l'oxime cationique de la tétraline (préparée au préalable à l'aide du nitrite d'éthyle), t-BuOK et le (-)-menthol, en quantités équimolaires dans le THF, le complexe oxime récupéré selon le mode opératoire habituel ne présente aucun pouvoir rotatoire (cf. partie expérimentale, § II.4).

Tableau 5

Préparation du complexe (η^5 -cyclopentadiényl fer η^6 - α tétraloxime)⁺. (η^5 -Cyclopentadiényl fer η^6 -tétraline)⁺: 5×10^{-3} mole; t-BuOK: 5×10^{-3} mole; solvant: 20 ml; nitrite de (-)-menthyle: 10^{-2} mole; 18° C; 1 h. Valeurs des pouvoirs rotatoires.

Solvant	α^a (g/100 cm ³ , acétone)
THF	+ 23° 0(0.2)
DME	+ 20° 0(0.2)

^a Cf. Tableau 1.

4. Etude des paramètres susceptibles d'influencer le rendement optique

(a) *Influence de la nature du solvant.* La nitrosation du complexe de la tétraline est réalisée, toutes choses égales par ailleurs, en milieu tétrahydrofurane (THF) ou diméthoxyéthane (DME), selon les conditions opératoires du Tableau 5 (cf. partie expérimentale, § II.5).

Comme nous l'avons précisé précédemment (§ 2, remarque et Tableau 2), la différence entre les résultats obtenus n'est pas significative et ne peut prêter à aucune interprétation quant à l'influence de la nature du solvant.

(b) *Influence de la vitesse de nitrosation.* Comme nous l'avons observé précédemment, la réaction de nitrosation n'est pas instantanée et la vitesse dépend en particulier de la réactivité du nitrite d'alkyle utilisé.

Afin de vérifier si le rendement optique est fonction de la vitesse de la réaction, nous avons considéré les paramètres agissant sur la vitesse: la température et les concentrations relatives des réactifs.

Influence de la température. Nous avons nitrosé le cation (η^5 -cyclopentadiényl fer η^6 -tétraline)⁺ par le nitrite de (-)-methylé à 18 et 50° C selon les conditions opératoires du Tableau 6 (cf. partie expérimentale, § II.6).

Nous n'observons pas de différences notables des activités optiques des complexes oximes isolés dans chaque cas.

Comme nous l'avons précisé précédemment [2], une décomposition plus importante à 50° C se traduit par un rendement plus faible en produit isolé.

Influence des concentrations relatives en réactifs. La nitrosation de l'espèce déprotonée est une réaction bimoléculaire: la vitesse de cette réaction dépend donc des concentrations, au sein de la solution, des complexes hexadiényles et du nitrite d'alkyle.

Les concentrations peuvent être égales, mais modifiables par la dilution (cf. partie expérimentale, § II.7), ou inégales pendant la durée de la réaction. Pour

Tableau 6

Préparation du complexe (η^5 -cyclopentadiényl fer η^6 - α tétraloxime)⁺. (η^5 -Cyclopentadiényl fer η^6 -tétraline)⁺: 5×10^{-3} mole; t-BuOK: 5×10^{-3} mole; THF: 20 ml; nitrite de (-)-menthyle: 5×10^{-3} mole; 7.5 h. Influence de la température. Valeurs des pouvoirs rotatoires.

Température (° C)	% (en masse) d'oxime	α^a (g/100 ml, acétone)
18	39	22° 0(0.3)
50	20	23° 6(0.3)

^a Cf. Tableau 1.

Tableau 7

Préparation du complexe (η^5 -cyclopentadiényl fer η^6 - α tétraloxime)⁺. 18° C. Influence des concentrations relatives en réactifs. Valeurs des pouvoirs rotatoires.

(η^5 -Cyclopentadiényl fer η^6 -tétraline) ⁺ (mole)	t-BuOK (mole)	Nitrite de (-)-mentyle (mole)	THF (ml)	Durée (h)	α^c (g/100 ml, acétone)
5×10^{-3}	5×10^{-3}	$5 \times 10^{-3}^a$	20	7.5	22° 0(0.3)
5×10^{-3}	5×10^{-3}	$5 \times 10^{-3}^a$	100	7.5	26° 7(0.3)
5×10^{-3}	5×10^{-3}	$5 \times 10^{-3}^a$	20	7.5	32° 8(0.3)
5×10^{-3}	5×10^{-3}	$25 \times 10^{-3}^a$	20	7.5	30° 3(0.3)
10^{-2}	10^{-2}	10^{-2}^a	40	2	24° 5(0.3)
10^{-2}	10^{-2}	10^{-2}^b	40	2	32° 7(0.3)
10^{-2}	10^{-2}	10^{-2}^a	40	3.5	22° 4(0.3)
10^{-2}	10^{-2}	10^{-2}^b	40	3.5	24° 6(0.3)

^a Addition globale. ^b Addition, goutte à goutte, en 40 min. ^c Cf. Tableau 1.

réaliser cette dernière condition, il est possible:

soit d'ajouter lentement le nitrite d'alkyle à l'espèce préalablement déprotonée; le nitrite est alors en défaut par rapport à l'espèce hexadiényle pendant la majeure partie de la réaction (cf. partie expérimentale, § II.8a).

soit d'additionner globalement un excès de nitrite d'alkyle qui se trouve alors en excès par rapport à l'espèce hexadiényle (cf. partie expérimentale, § II.8b).

Compte-tenu de la dispersion des valeurs du pouvoir rotatoire observées précédemment (cf. Tableau 2), les résultats rassemblés dans le Tableau 7 ne traduisent pas, de façon significative, l'influence de la vitesse de nitrosation sur le rendement optique.

II. Préparation du complexe (η^5 -cyclopentadiényl fer η^6 - α tétralone)⁺ optiquement actif

Nous avons hydrolysé le complexe (η^5 -cyclopentadiényl fer η^6 - α tétraloxime)⁺ optiquement actif et isolé l' α tétralone complexée pure correspondante, selon les conditions définies précédemment [2] (cf. partie expérimentale, § III).

Le complexe (η^5 -cyclopentadiényl fer η^6 - α tétralone)⁺ ainsi obtenu présente, comme l'oxime dont il est issu, une activité optique (Tableau 8).

L'asymétrie planaire étant, a priori, conservée, le complexe α -tétralone présente alors un pouvoir rotatoire spécifique inférieur à celui du complexe α -tétraloxime.

Tableau 8

Préparation du complexe (η^5 -cyclopentadiényl fer η^6 - α tétralone)⁺ par hydrolyse de (η^5 -cyclopentadiényl fer η^6 - α tétraloxime)⁺: 5×10^{-3} mole; HF à 40%: 50 ml; à l'abri de la lumière; 18° C; 48 h. Valeurs des pouvoirs rotatoires.

(η^5 -Cyclopentadiényl fer η^6 - α tétraloxime) ⁺ α^a (g/100 ml, acétone)	(η^5 -Cyclopentadiényl fer η^6 - α tétralone) ⁺ α^a (g/100 ml, acétone)
+24° 0(0.2)	+13° 0(0.2)
+22° 2(0.3)	+11° 6(0.5)

^a Cf. Tableau 1.

Tableau 9

Réduction électrochimique sur nappe de mercure des cations (η^5 -cyclopentadiényl fer η^6 - α tétralono-xime)⁺ et (η^5 -cyclopentadiényl fer η^6 - α tétralone)⁺ (5×10^{-3} mole); H₂SO₄ 1N + acétone (1/1 en volume); 120 ml, 0 °C; à l'abri de la lumière; potentiel imposé $E = -0.9$ V ECS. Valeurs des pouvoirs rotatoires.

Composé initial α^a (g/100 ml, acétone)	Rendement (%)	Produit réduit α^a (g/100 ml, acétone)
(η^5 -cyclopentadiényl fer η^6 - α tétralono-xime) ⁺		(η^5 -cyclopentadiényl fer η^6 -amino-1 tétraline) ⁺
22° 2(0.3)	59	0° 3(0.8)
-36° 3(0.5)	60	-0° 5(0.8)
(η^5 -cyclopentadiényl fer η^6 - α tétralone) ⁺		(η^5 -cyclopentadiényl fer η^6 -tétralol-1) ⁺
11° 6(0.4)	80	2° 0(0.6)
17° 0(0.4)	77	2° 9(0.6)

^a Cf. Tableau 1.

III. Préparation des complexes (η^5 -cyclopentadiényl fer η^6 -amino-1 tétraline)⁺ et (η^5 -cyclopentadiényl fer η^6 -tétralol-1)⁺ optiquement actifs

Pour l'électrolyse préparative des complexes (η^5 -cyclopentadiényl fer η^6 - α tétralono-xime)⁺ et (η^5 -cyclopentadiényl fer η^6 - α tétralone)⁺ et l'extraction de l'amine et de l'alcool cationiques purs correspondants, nous avons opéré selon les conditions définies précédemment [2] (cf. partie expérimentale, § IV et V).

Les complexes (η^5 -cyclopentadiényl fer η^6 -amino-1 tétraline)⁺ et (η^5 -cyclopentadiényl fer η^6 -tétralol-1)⁺ sont caractérisés par un pouvoir rotatoire plus faible que celui des complexes dont ils sont issus (Tableau 9).

L'activité optique des cations (η^5 -cyclopentadiényl fer η^6 -amino-1 tétraline)⁺ et (η^5 -cyclopentadiényl fer η^6 -tétralol-1)⁺ résulte de l'asymétrie planaire induite initialement dans le complexe oxime et du carbone tétraédrique lié à la fonction NH₂ ou OH si la réduction est stéréosélective.

Afin de contrôler la stéréosélectivité de la réduction électrochimique, nous avons réduit le cation (η^5 -cyclopentadiényl fer η^6 - α tétralone)⁺ optiquement actif ($[\alpha]_D^{25}$ 17° C; $c = 0.4$ dans l'acétone) par NaBH₄, selon la méthode décrite par Sutherland et al. [3] (cf. partie expérimentale, § VI); dans ce cas, l'alcool *endo* est normalement attendu. Le pouvoir rotatoire mesuré (2° 9) est le même que celui de l'alcool obtenu par voie électrochimique. Il ressort donc que la réduction électrochimique d'une cétone cyclique conduit stéréosélectivement à un alcool *endo* aussi bien lorsque la fonction carbonyle est en α du ligande arénique ou du ligande cyclopentadiényle comme cela a été montré précédemment par Astruc et al. [5].

IV. Préparation de l'amino-1 tétraline et du tétralol-1 par décomplexation des cations (η^5 -cyclopentadiényl fer η^6 -amino-1 tétraline)⁺ et (η^5 -cyclopentadiényl fer η^6 -tétralol-1)⁺

Les cations (η^5 -cyclopentadiényl fer η^6 -amino-1 tétraline)⁺ et (η^5 -cyclopentadiényl fer η^6 -tétralol-1)⁺ sont décomplexables par photolyse sous UV. L'utilisation d'un solvant coordinant (CH₃CN) favorise la dégradation des complexes mais s'accompagne de la formation de ferrocène [17] qu'il est nécessaire de séparer du produit cherché; le ferrocène n'apparaît pas si la décomplexation est réalisée en

Tableau 10

Préparation de l'amino-1 tétraline. $(\eta^5\text{-Cyclopentadiényl fer } \eta^6\text{-amino-1 tétraline})^+ \text{PF}_6^-$: 3×10^{-3} mole; CH_3CN : 100 ml; 18°C ; sous N_2 ; sous UV 15 min.

$(\eta^5\text{-Cyclopentadiényl fer } \eta^6\text{-amino-1 tétraline})^+$ α^a (g/100 ml, acétone)	Rendement (%)	amino-1 tétraline α^a (g/100 ml, benzène) ^b
$0^\circ 3(0.8)$	56.3	$-2^\circ 1(2.4)$
$-0^\circ 5(0.8)$	58.1	$+3^\circ 4(0.7)$

^a Cf. Tableau 1. ^b Mesure à 22°C .

milieu aqueux (cf. partie expérimentale, § VII.2b). La décomplexation de cations $(\eta^5\text{-cyclopentadiényl fer } \eta^6\text{-benzène})^+$ par chauffage dans le benzène a également été signalée [18].

1. *Obtention de l'amino-1 tétraline pure.* La décomplexation, sous UV, du cation $(\eta^5\text{-cyclopentadiényl fer } \eta^6\text{-amino-1 tétraline})^+$, en solution dans CH_3CN conduit au mélange de l'amino-1 tétraline et du ferrocène. Le caractère basique de l'amino-1 tétraline est mis à profit pour effectuer sa purification (cf. partie expérimentale § VII.1).

L'extraction par l'éther de l'amino-1 tétraline des phases aqueuses alcalinisées s'avère difficile et limite le rendement (Tableau 10). Le composé isolé présente toutes les caractéristiques connues de l'amino-1 tétraline (RMN ^1H , IR); le pouvoir rotatoire mesuré est précisé Tableau 10.

2. *Obtention du tétralol-1 pur.* La décomplexation, sous UV, du cation $(\eta^5\text{-cyclopentadiényl fer } \eta^6\text{-tétralol-1})^+$ en solution dans CH_3CN conduit, après un premier traitement (cf. partie expérimentale, § VII.2a) à un mélange du tétralol-1 et du ferrocène qu'il est nécessaire de séparer par chromatographie sur couche mince de silice. Le rendement obtenu en alcool est alors faible (25%).

En revanche, si la décomplexation sous UV est effectuée dans un mélange acétone-eau, il est possible d'isoler directement 83% de la quantité théorique de tétralol-1 (cf. partie expérimentale, § VII.2b). Le composé obtenu présente toutes les caractéristiques connues du tétralol-1 (IR, RMN ^1H); le pouvoir rotatoire mesuré est précisé Tableau 11.

V. *Recherche du taux d'induction asymétrique; détermination du pouvoir rotatoire spécifique et de la configuration absolue des précurseurs (oxime et cétone) et intermédiaires (amine et alcool) cationiques*

1. *Taux d'induction asymétrique ("Rendement optique").* La comparaison du pouvoir rotatoire mesurés α pour l'amino-1 tétraline et le tétralol-1 obtenus après

Table 11

Préparation du tétralol-1. $(\eta^5\text{-Cyclopentadiényl fer } \eta^6\text{-tétralol-1})^+ \text{PF}_6^-$: 3×10^{-3} mole; 18°C ; sous N_2 ; (a) CH_3CN : 100 ml, sous UV 15 min; (b) acétone/eau (1/1 en volume), 100 ml, sous UV 1 h.

$(\eta^5\text{-Cyclopentadiényl fer } \eta^6\text{-tétralol-1})^+$ α^a (g/100 ml, acétone)	Rendement (%)	Tétralol-1 α^a (g/100 ml, CHCl_3)
$2^\circ 9'(0.6)$ (a)	25	$-1^\circ 8'(1.8)$
$2^\circ 0'(0.6)$ (b)	83	$-1^\circ 2'(3.5)$

^a Cf. Tableau 1.

Tableau 12

Taux d'induction déduit du pouvoir rotatoire de l'amino-1 tétraline isolée et caractéristiques des cations précurseurs.

	α^a	
$(\eta^5\text{-Cyclopentadiényl fer } \eta^6\text{-}\alpha \text{ tétralonoxyne})^+$	$22^\circ 2$	$-36^\circ 3$
↓		
$(\eta^5\text{-Cyclopentadiényl fer } \eta^6\text{-amino-1 tétraline})^+$	$0^\circ 3$	$-0^\circ 5$
↓		
Amino-1 tétraline	$-2^\circ 1$	$+3^\circ 4$
Taux d'induction (%)	4.6	7.4

^a Cf. Tableau 1.

décomplexation (cf. Tableaux 10 et 11) avec le pouvoir rotatoire spécifique $[\alpha]$ de l'amino-1 tétraline (*R*)($-$) ($[\alpha]_D^{22} -46^\circ$, $c = 5$, benzène) [9] et du tétralol-1 (*S*)($+$) ($[\alpha]_D^{25} 26^\circ 8$, $c = 2.3$, CHCl_3) [10] dans les mêmes conditions opératoires nous permet de déterminer le taux d'induction asymétrique ρ (en %) (ou excès énantiomérique):

$$\rho = \frac{\alpha}{[\alpha]} \times 100$$

Nous avons rassemblé dans les Tableaux 12 et 13 les valeurs trouvées et les caractéristiques des précurseurs.

Bien que les concentrations utilisées pour les mesures des pouvoirs rotatoires ne soient pas identiques à celles retenues pour les déterminations des pouvoirs rotatoires spécifiques, il y a bonne concordance des différents résultats. En particulier, les pouvoirs rotatoires mesuré pour le tétralol-1 et l'amino-1 tétraline issus du même cation oxime conduisent pratiquement à une même valeur du rendement optique.

On observe, par ailleurs, la même configuration absolue de l'amino-1 tétraline et du tétralol-1, soit (*R*)($-$) lorsqu'ils sont issus d'un cation oxime dont le signe du pouvoir rotatoire est positif. On constate, à l'opposé, l'obtention d'amino-1 tétraline (*S*)($+$) lorsque le signe du pouvoir rotatoire du cation oxime initial est négatif.

La concordance des résultats implique la même stéréosélectivité de la réduction électrochimique des fonctions oxime et cétone comme nous l'avions supposé à partir

Tableau 13

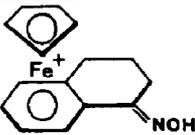
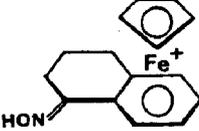
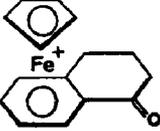
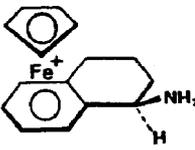
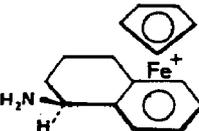
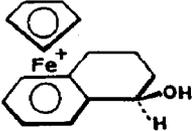
Taux d'induction déduit du pouvoir rotatoire du tétralol-1 isolé et caractéristiques des cations précurseurs.

	α^a
$(\eta^5\text{-Cyclopentadiényl fer } \eta^6\text{-}\alpha \text{ tétralonoxyne})^+$	$22^\circ 2$
↓	
$(\eta^5\text{-Cyclopentadiényl fer } \eta^6\text{-}\alpha \text{ tétralone})^+$	$11^\circ 6$
↓	
$(\eta^5\text{-Cyclopentadiényl fer } \eta^6\text{-tétralol-1})^+$	$2^\circ 0$
↓	
Tétralol-1	$-1^\circ 2$
Taux d'induction (%)	4.5

^a Cf. Tableau 1.

Tableau 14

Pouvoirs rotatoires spécifiques calculés à partir des résultats des Tableaux 12 et 13 pour les cations oxime, cétone, amine et alcool. Valeurs à 25 °C, en milieu acétone pour la longueur d'onde de la raie D du sodium.

Complexe	$[\alpha]_D^{25}$
	+ 483°
	- 491°
	+ 258°
	+ 7°
	- 7°
	+ 44°

de la stabilité des complexes (η^5 -cyclopentadiényl fer η^6 -benzylalcool)⁺ et (η^5 -cyclopentadiényl fer η^6 -benzylamine)⁺ [2]: la réduction électrochimique conduit aux complexes amine et alcool *endo*.

2. *Détermination de la configuration absolue des précurseurs cationiques et de leur pouvoir rotatoire spécifique.* Compte-tenu de la position *endo*, par rapport au fer, de la fonction amine et alcool des complexes (η^5 -cyclopentadiényl fer η^6 -amino-1 tétraline)⁺ et (η^5 -cyclopentadiényl fer η^6 -tétralol-1)⁺, il a été possible de représenter sur le Schéma 2 la filiation entre l'amino-1 tétraline d'une part, et le tétralol-1 d'autre part et le cation (η^5 -cyclopentadiényl fer η^6 - α tétraloxime)⁺ préparé à partir du nitrite de (-)-menthyle.

Compte-tenu du faible rendement optique mesuré, le calcul conduit à des valeurs approchées du pouvoir rotatoire spécifique (Tableau 14) des différents cations optiquement actifs.

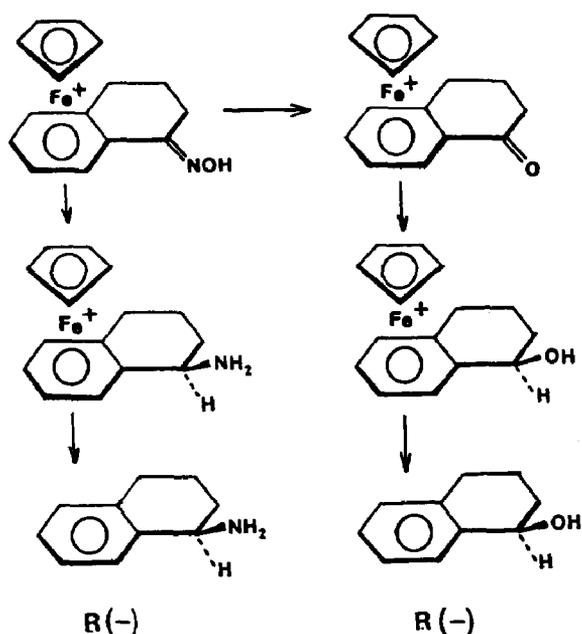


Schéma 2

Nos résultats montrent que le nitrite de (-)-menthyle conduit préférentiellement à l'oxime cationique précurseur de l' amino-1 tétraline et du tétralol-1 de configuration (*R*).

Il apparaît donc (Schéma 3), que le nitrite de (-)-menthyle réagit préférentiellement avec l'énantiomère déprotoné I.

L'examen des modèles moléculaires semble montrer peu d'interaction entre l'espèce déprotonée et le nitrite de (-)-menthyle, ce qui justifierait, a posteriori, les faibles rendements optiques obtenus.

Des interactions plus marquées entre un nitrite d'alkyle chiral et l'espèce déprotonée devraient améliorer les rendements optiques.

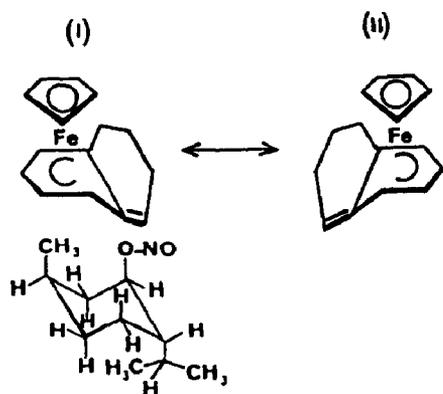
nitrite de (-)-menthyle (1*R*, 2*S*, 5*R*)

Schéma 3

Conclusion

A notre connaissance, ce travail constitue le premier exemple d'utilisation de nitrites d'alkyle optiquement actifs pour l'introduction d'une chiralité planaire dans des complexes organométalliques.

Notre étude montre, en effet, qu'il est possible de préparer, par addition d'un nitrite de menthyle à l'espèce déprotonée du cation (η^5 -cyclopentadiényl fer η^6 -tétraline)⁺, un énantiomère du complexe (η^5 -cyclopentadiényl fer η^6 - α tétralono-xime)⁺ en excès qui, par hydrolyse, conduit au complexe (η^5 -cyclopentadiényl fer η^6 - α tétralone)⁺ optiquement actif.

La stéréosélectivité de l'électroréduction de l' α tétralono-xime et de l' α tétralone cationiques crée un second centre d'asymétrie au niveau du carbone lié au groupement NH₂ ou OH; la décomplexation fournit alors l'amino-1 tétraline et le tétralol-1 optiquement actifs.

L'utilisation du complexe cationique intermédiaire (η^5 -cyclopentadiényl fer η^6 -tétraline)⁺ préparé par échange de ligande entre le ferrocène et la tétraline permet donc la fonctionnalisation et l'introduction d'une chiralité au niveau du carbone en α de la tétraline.

D'autres complexes peuvent également être mis en oeuvre et devraient conduire aux mêmes conclusions. En particulier, la synthèse d'oximes par nitrosation, à l'aide de t-BuONO, de complexe (arène) Cr(CO)₃, selon un mode opératoire comparable au nôtre, a été publiée récemment [19]; les influences respectives des entités Cr(CO)₃ et (cyclopentadiényl fer)⁺ sur le rendement optique pourraient être comparées.

Cependant, dans notre cas, le rendement optique est peu élevé; le choix d'un arène *ortho*-dialkylé ou d'un nitrite d'alkyle optiquement actif, visant à augmenter les contraintes stériques et les interactions lors de la formation de l'intermédiaire réactionnel, devrait permettre d'améliorer le taux d'induction asymétrique.

De la même façon, l'utilisation d'un solvant chiral, susceptible d'influencer la formation de l'intermédiaire réactionnel, pourrait favoriser le taux d'induction au cours de la réaction de nitrosation.

Partie expérimentale

I. Mesures des pouvoirs rotatoires

Les mesures des pouvoirs rotatoires sont effectuées à l'aide d'un polarimètre Perkin-Elmer (modèle 141), en utilisant la longueur d'onde de la raie D du sodium.

Les pouvoirs rotatoires α précisés dans les tableaux de mesures sont calculés à partir de la relation: $\alpha = \alpha_{\text{mes}}/lc$ dans laquelle α_{mes} représente la valeur en degré de l'angle lue au polarimètre, l la longueur de la cuve (l 1 dm) et c la concentration du substrat en g par cm³.

II. Synthèse du cation (η^5 -cyclopentadiényl fer η^6 - α tétralono-xime)⁺

1. Nitrosation du cation (η^5 -cyclopentadiényl fer η^6 -tétraline)⁺ par le nitrite de (-)-menthyle

On additionne 0.56 g (5 mmol) de t-BuOK à 2.00 g (5 mmol) de (η^5 -C₅H₅-Fe- η^6 -tétraline)⁺ PF₆⁻ en suspension dans 20 ml de THF sec, à température

ambiante et sous courant d'azote, puis on ajoute 1.85 g (10 mmol) de nitrite de (-)-menthyle à la solution rouge; l'hydrolyse du milieu réactionnel est effectuée après 1 h de réaction par une solution diluée de HPF_6 .

Après évaporation du THF, sous pression réduite, le mélange résiduel est extrait par CH_2Cl_2 puis la phase organique séchée sur MgSO_4 est, en partie, évaporée.

Le complexe cationique est précipité par addition de la solution concentrée obtenue à de l'éther. Après filtration, le cation $(\eta^5\text{-cyclopentadiényl fer } \eta^6\text{-}\alpha\text{ tétraloxime})^+$ impur est dissous dans CH_2Cl_2 puis extrait 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 HPF_6 dans l'eau, puis extraite au CH_2Cl_2 . Après séchage sur MgSO_4 et évaporation sous vide du solvant, le résidu est lavé à l'éther sec. On isole 1.02 g du cation oxime (rendement 48%); le pouvoir rotatoire mesuré est $[\alpha]_{\text{D}}^{25} 26^\circ 4$ ($c = 0.28$; acétone).

Le (-)-menthol contenu dans le résidu obtenu après évaporation du filtrat est séparé des produits de dégradation par sublimation.

Le même essai a été répété avec le nitrite de (+)-menthyle.

2. Nitrosation du cation $(\eta^5\text{-cyclopentadiényl fer } \eta^6\text{-tétraline})^+$ par *n*-BuONO, par *t*-BuONO ou par le nitrite de (-)-menthyle

Pour trois essais réalisés en parallèle, on additionne 0.56 g (5 mmol) de *t*-BuOK à 2.00 g (5 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. Dans chaque essai, on ajoute: soit 1.15 ml de *n*-BuONO (10 mmol), ou 1.20 ml de *t*-BuONO (10 mmol), ou 1.85 g de nitrite de (-)-menthyle (10 mmol).

L'hydrolyse du milieu réactionnel est effectuée après 15 min de réaction. Le produit brut isolé dans chaque cas est un mélange du cation oxime cherché et du cation initial n'ayant pas réagi. Un dosage polarographique permet de déterminer la part du complexe oxime obtenu.

3. Nitrosation du cation $(\eta^5\text{-cyclopentadiényl fer } \eta^6\text{-tétraline})^+$ par le nitrite de (-)-menthyle, par *t*-BuONO ou par *n*-BuONO en présence de (-)-menthol ou de (-)-bornéol

Pour cinq essais réalisés en parallèle, on additionne 0.56 g (5 mmol) de *t*-BuOK à 2.00 g (5 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. Pour chaque essai, on ajoute: soit 1.85 g de nitrite de (-)-menthyle (10 mmol) ou 1.20 ml de *t*-BuONO (10 mmol) et 1.56 g de (-)-menthol (10 mmol), ou 1.20 ml de *t*-BuONO (10 mmol) et 1.54 g de (-)-bornéol (10 mmol), ou 1.15 ml de *n*-BuONO (10 mmol) et 1.56 g de (-)-menthol (10 mmol), ou 1.20 ml de *t*-BuONO (10 mmol) et 0.156 g de (-)-menthol (1 mmol).

L'hydrolyse du milieu réactionnel est effectuée après 20 h de réaction. Le cation $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe-}\eta^6\text{-}\alpha\text{ tétraloxime})^+$ est isolé et purifié selon le mode opératoire décrit au § II.1.

Les quantités de produit obtenu dans chaque cas sont comparables; chaque cation oxime présente une activité optique (cf. Tableau 4).

4. *Essai de transnitrosation entre le (-)-menthol et le cation (η^5 -cyclopentadiényl fer η^6 - α tétralonoxyime)⁺ racémique*

A 2.14 g (5 mmol) du mélange racémique de (η^5 -C₅H₅Fe- η^6 - α tétralonoxyime)⁺PF₆⁻ (α mesuré = 0°) en suspension dans 20 ml de THF sec, à température ambiante et sous courant d'azote, on ajoute 0.56 g (5 mmol) de t-BuOK puis 1.56 g (10 mmol) de (-)-menthol. Le mélange est maintenu 3 jours, sous agitation, avant d'être hydrolysé par une solution diluée de HPF₆.

Le cation (η^5 -C₅H₅Fe- η^6 - α tétralonoxyime)⁺ isolé selon les conditions précédemment décrites ne présente aucune activité optique.

5. *Influence du solvant*

On additionne 0.56 g (5 mmol) de t-BuOK à 2.00 g (5 mmol) de (η^5 -C₅H₅Fe- η^6 -tétraline)⁺PF₆⁻ en suspension dans 20 ml de THF ou de DME sec, à température ambiante et sous courant d'azote, puis on ajoute 1.85 g (10 mmol) de nitrite de (-)-menthyle à la solution rouge obtenue. Le mélange réactionnel est maintenu 1 h sous agitation avant d'être hydrolysé. Le cation (η^5 -C₅H₅Fe- η^6 - α tétralonoxyime)⁺ isolé et purifié selon le mode opératoire décrit précédemment, présente dans chaque cas une activité optique (cf. Tableau 5).

6. *Influence de la température*

Dans deux essais réalisés en parallèle à 18 et à 50°C, on additionne 0.56 g (5 mmol) de t-BuOK à 2.00 g de (η^5 -C₅H₅Fe- η^6 -tétraline)⁺PF₆⁻ en suspension dans 20 ml de THF sec et sous courant d'azote; puis on ajoute 0.93 g (5 mmol) de nitrite de (-)-menthyle à chacune des solutions rouges obtenues. Les mélanges réactionnels sont maintenus 7 h 30 min sous agitation avant d'être hydrolysés.

Le cation (η^5 -C₅H₅Fe- η^6 - α tétralonoxyime)⁺ est isolé et purifié selon le mode opératoire décrit précédemment. Les quantités obtenues à 18 et à 50°C sont respectivement de 0.84 g (rendement 39%) et 0.43 g (rendement 20%). Chaque complexe présente une activité optique (cf. Tableau 6).

7. *Influence de la dilution du milieu réactionnel*

Dans deux essais réalisés en parallèle, on additionne 0.56 g (5 mmol) de t-BuOK à 2.00 g (5 mmol) de (η^5 -C₅H₅Fe- η^6 -tétraline)⁺PF₆⁻ en suspension dans 20 ml ou dans 100 ml de THF sec, à température ambiante et sous courant d'azote, puis on ajoute 0.93 g (5 mmol) de nitrite de (-)-menthyle à la solution rouge obtenue. Le mélange réactionnel est maintenu 7 h 30 min sous agitation avant d'être hydrolysé.

Le cation (η^5 -C₅H₅Fe- η^6 - α tétralonoxyime)⁺ est isolé et purifié selon le mode opératoire décrit précédemment. On obtient 0.83 g (rendement 39%) en milieu plus concentré et 1 g (rendement 47%) en milieu plus dilué. Les cations (η^5 -C₅H₅Fe- η^6 - α tétralonoxyime)⁺ présentent une activité optique (cf. Tableau 7).

8. *Influence des concentrations relatives en nitrite de (-)-menthyle et de complexe (η^5 -cyclopentadiényl fer η^6 -tétraline)⁺ déprotoné*

(a) *Influence de la vitesse d'addition du nitrite de (-)-menthyle.* Pour deux essais effectués en parallèle, on additionne 1.12 g (10 mmol) de t-BuOK à 4 g (10 mmol) de (η^5 -C₅H₅Fe- η^6 -tétraline)⁺PF₆⁻ en suspension, dans 40 ml de THF sec, sous courant d'azote et à température ambiante. Puis on ajoute: globalement, à l'une des

solutions rouges, 1.84 g (10 mmol) de nitrite de (-)-menthyle; et goutte à goutte, en 40 min, 1.84 g (10 mmol) de nitrite de (-)-menthyle à l'autre solution.

Les mélanges réactionnels sont maintenus sous agitation 2 h après le début de l'addition de l'agent nitrosant, avant d'être hydrolysés.

Le cation $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe-}\eta^6\text{-}\alpha\text{ tétraloxime})^+$ est séparé et purifié selon le mode opératoire décrit précédemment. On isole dans le premier cas (addition globale) 1.5 g (35%) et dans le second cas (addition goutte à goutte) 0.9 g (21%) de complexes oximes présentant une activité optique (cf. Tableau 7).

La même expérience, réalisée pour une durée supérieure (3 h 30 min au lieu de 2 h) conduit à 1.8 g (42%) (addition globale) et 1.7 g (40%) (addition goutte à goutte) de complexes oximes présentant des activités optiques comparables (cf. Tableau 7).

(b) *Influence d'un excès de nitrite de (-)-menthyle.* Pour deux essais effectués en parallèle, on additionne 0.56 g (5 mmol) de t-BuOK à 2 g (5 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, sous courant d'azote et à température ambiante. Puis on ajoute: à l'une des solutions 0.92 g (5 mmol) de nitrite de (-)-menthyle et à l'autre solution 4.6 g (25 mmol) de nitrite de (-)-menthyle.

Les mélanges réactionnels sont maintenus 7 h 30 min sous agitation avant d'être hydrolysés.

Le cation $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe-}\eta^6\text{-}\alpha\text{ tétraloxime})^+$ est séparé et purifié selon le mode opératoire décrit précédemment.

On isole dans le premier cas 0.96 g (45%) et dans le second cas 0.93 g (44%) de complexes oxime présentant une activité optique (cf. Tableau 7).

III. Synthèse du cation $(\eta^5\text{-cyclopentadiényl fer } \eta^6\text{-}\alpha\text{ tétralone})^+$

4.27 g (10 mmol) de $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe-}\eta^6\text{-}\alpha\text{ tétraloxime})^+\text{PF}_6^-$ ($[\alpha]_{\text{D}}^{25}$ 22°2) 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. Le milieu réactionnel additionné de quelques gouttes de HPF₆ à 60% est extrait par CH₂Cl₂ puis la phase organique est agitée avec une solution de soude 0.5 N pour éliminer les traces d'oxime non hydrolysée. Le solvant est séché sur MgSO₄ puis évaporé en partie. La solution restante est versée sur de l'éther sec et le précipité obtenu est filtré puis rincé à l'éther. On isole 1.8 g du cation oxime (rendement 43%); le pouvoir rotatoire mesuré est $[\alpha]_{\text{D}}^{25}$ 11°6 ($c = 0.2$, acétone).

IV. Electrosynthèse du cation $(\eta^5\text{-cyclopentadiényl fer } \eta^6\text{-amino-1 tétraline})^+$

La réduction de 2.14 g (5 mmol) de $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe-}\eta^6\text{-}\alpha\text{ tétraloxime})^+\text{PF}_6^-$ ($[\alpha]_{\text{D}}^{25}$ 22°2) dans 100 ml du mélange H₂SO₄ 1N/acétone (1/1 en volume) est effectuée, à l'abri de la lumière, dans une cellule d'électrolyse à cathode de mercure à compartiments séparés [20] 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 évaporée sous vide. A la phase aqueuse restante, on ajoute CH₂Cl₂ puis, sous forte agitation, une solution de NaOH 1N jusqu'à pH nettement basique. La phase organique est décantée rapidement et séchée sur MgSO₄ avant d'être évaporée en partie; la solution résiduelle est versée sur de l'éther sec et le précipité isolé par filtration est lavé plusieurs fois à l'éther. Le cation amine obtenu (1.2 g, rendement 59%) présente un pouvoir rotatoire faible ($[\alpha]_{\text{D}}^{25}$ 0°3; $c = 0.8$, acétone).

V. Electrosynthèse du cation (η^5 -cyclopentadiényl fer η^6 -tétralol-1)⁺

Pour l'électrolyse, nous avons suivi le mode opératoire décrit ci-dessus (cf. partie expérimentale § IV).

Après électrolyse de 1.5 g (3.6 mmol) de (η^5 -C₅H₅Fe- η^6 - α tétralone)⁺PF₆⁻ ($[\alpha]_D^{25}$ 11°6), l'acétone est évaporé sous vide, après addition de quelques gouttes d'une solution aqueuse de HPF₆ à 60%. La phase aqueuse résiduelle est extraite rapidement par CH₂Cl₂. La phase organique est séchée sur MgSO₄ puis évaporée en partie; la solution restante est versée sur de l'éther sec et le précipité isolé par filtration est lavé plusieurs fois à l'éther. Le cation alcool obtenu (1.2 g, rendement 80%) présente également un pouvoir rotatoire faible ($[\alpha]_D^{25}$ 2°0; $c = 0.6$, acétone).

VI. Réduction du complexe (η^5 -cyclopentadiényl fer η^6 - α tétralone)⁺

Nous avons opéré selon la méthode décrite par Sutherland et al. [3]. 0.412 g (1 mmol) de (η^5 -C₅H₅Fe- η^6 - α tétralone)⁺PF₆⁻ ($[\alpha]_D^{25}$ 17°0), 0.02 g (0.5 mmol) de NaBH₄ et 0.5 ml d'eau sont agités dans 20 ml de CH₂Cl₂ pendant 15 min avant d'ajouter une solution diluée de HPF₆.

Le mélange est extrait par CH₂Cl₂; après séchage sur MgSO₄ et évaporation sous vide de la majeure partie du solvant, le sel (η^5 -C₅H₅Fe η^6 -tétralol-1)⁺PF₆⁻ est précipité par addition d'éther. On isole après filtration 0.30 g (72%) d'un composé ayant les mêmes caractéristiques (IR et RMN) que l'alcool préparé par voie électrochimique. Le pouvoir rotatoire mesuré ($[\alpha]_D^{25}$ 2°9; $c = 0.6$, acétone) est identique au pouvoir rotatoire de l'alcool cationique obtenu par voie électrochimique à partir du même précurseur cétonique (cf. Tableau 9).

VII. Préparation de l'amino-1 tétraline et du tétralol-1

1. Obtention de l'amino-1 tétraline pure

2.06 g (5 mmol) de (η^5 -C₅H₅Fe- η^6 -amino-1 tétraline)⁺PF₆⁻ ($[\alpha]_D^{25}$ 0°3), dissous dans 100 ml d'acétonitrile, sont irradiés sous UV, à température ambiante et sous courant d'azote.

Après 15 min, on additionne 50 ml d'eau avant d'évaporer CH₃CN; le mélange résiduel alcalinisé par NaOH est extrait de nombreuses fois à l'éther. La phase étherée jaune est lavée plusieurs fois par une solution diluée de HCl; le résidu jaune isolé après évaporation de l'éther est constitué majoritairement de ferrocène. La phase aqueuse acide est alcalinisée par NaOH puis réextraite à l'éther; après séchage sur MgSO₄ puis évaporation de l'éther, on isole 240 mg (56.3%) d'amino-1 tétraline de pouvoir rotatoire $[\alpha]_D^{22} - 2^\circ 1$ ($c = 2.4$, benzène).

2. Obtention du tétralol-1

(a) *Décomplexation dans l'acétonitrile.* La décomplexation de 2.07 g (5 mmol) de (η^5 -C₅H₅Fe- η^6 -tétralol-1)⁺PF₆⁻ ($[\alpha]_D^{25}$ 2°9) est effectuée dans les conditions retenues pour la décomplexation de l'amino-1 tétraline cationique (§ VII.1). Puis le mélange réactionnel est additionné de 50 ml d'eau. Après évaporation, sous vide, de l'acétonitrile, le mélange résiduel est extrait par l'éther; la phase organique est alors séchée sur MgSO₄ puis évaporée, en majeure partie, sous vide; la solution restante est chromatographiée sur plaques de gel de silice Merck 60G (éluant éther/hexane 30/70 en volume). On élimine une bande de couleur jaune contenant le ferrocène; la bande large contenant le tétralol-1 est révélée sous UV. La bande récupérée est

extraite à l'éther; après évaporation de l'éther, on isole 0.185 g (25%) du tétralol-1 de pouvoir rotatoire $[\alpha]_{\text{D}}^{25} - 1^{\circ}8$ ($c = 1.8$, CHCl_3).

(b) *Décomplexation dans le mélange H₂O/acétone.* 1.15 g (2.7 mmol) de $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe-}\eta^6\text{-tétralol-1})^+\text{PF}_6^-$ ($[\alpha]_{\text{D}}^{25} 2^{\circ}0$), dissous dans 100 ml du mélange H₂O/acétone (1/1 en volume), sont irradiés sous UV, à température ambiante et sous courant d'azote.

Après 1 h de photolyse, l'acétone est évaporé sous vide. Puis la phase aqueuse résiduelle est extraite par l'éther. Après séchage sur MgSO₄ puis évaporation, sous pression réduite, de l'éther, on isole 0.36 g (83%) du tétralol-1 de pouvoir rotatoire $[\alpha]_{\text{D}}^{25} - 1^{\circ}2$ ($c = 3.5$, CHCl_3).

Bibliographie

- 1 C. Moinet et E. Raoult, *J. Organomet. Chem.*, 229 (1982) C13.
- 2 M. Le Rudulier, C. Moinet et E. Raoult, *J. Organomet. Chem.*, 310 (1986) 209.
- 3 C.C. Lee, K.J. Demchuk, U.S. Gill et R.G. Sutherland, *J. Organomet. Chem.*, 247 (1983) 71.
- 4 C.C. Lee, U.S. Gill et R.G. Sutherland, *J. Organomet. Chem.*, 267 (1984) 157.
- 5 E. Roman, D. Astruc et A. Darchen, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1976) 512; *J. Organomet. Chem.*, 219 (1981) 221.
- 6 G. Jaouen et A. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.*, 97 (1975) 4667.
- 7 A. Meyer et R. Dabard, *J. Organomet. Chem.*, (1972) C36.
- 8 J. Besancon, J. Tirouflet et A. Card, *J. Organomet. Chem.*, 59 (1973) 267.
- 9 R. Weidmann et J.P. Guette, *C.R. Acad. Sci., Sér. C*, 268 (1969) 2225.
- 10 K. Kabuto, M. Imuta, E.S. Kempner et H. Ziffer, *J. Org. Chem.*, 43 (1978) 2357.
- 11 L.D. Hayward et R.N. Totty, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1969). 997.
- 12 W.A. Noyes, dans A.H. Blatt (Ed.), *Organic Synthesis (Collective volume) Vol. II*, p. 108, John Wiley, New York, 1943.
- 13 J.W. Johnson et P.M. Treichel, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1976) 688.
- 14 J.W. Johnson et P.M. Treichel, *J. Am. Chem. Soc.*, 99 (1977) 1427.
- 15 R. Hoffmann et P. Hofmann, *J. Am. Chem. Soc.*, 98 (1976) 598.
- 16 J.R. Hamon, D. Astruc, E. Roman, P. Batail et J.J. Mayerle, *J. Am. Chem. Soc.*, 103 (1981) 2431.
- 17 A. Darchen, *J. Organomet. Chem.*, 302 (1986) 389.
- 18 J.C. Boutonnet et E. Rose, *J. Organomet. Chem.*, 221 (1981) 157.
- 19 D. Senechal, M.C. Senechal-Tocquer, D. Gentric, J.Y. Le Bihan, B. Caro, M. Gruselle et G. Jaouen, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1987) 632.
- 20 C. Moinet et D. Peltier, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1969) 690.