

ACTION DE REACTIFS NUCLEOPHIQUES SUR LE CHLOROSULFONYL-CYCLOBUTADIENE-FER-TRICARBONYLE

I) Préparation de l'amino-CBFC et de ses dérivés

Par P. MARCINCAL et E. CUINGNET

Laboratoire de Chimie Générale - Faculté de Pharmacie

Rue du Professeur Laguesse - 59045 Lille Cédex - France

(Received in France 2 June 1975; received in UK for publication 23 September 1975)

WISSNER (1) ayant montré que la présence de substituants électroattracteurs stabilisait les dérivés du CBFC en milieu oxydant, nous avons, dans le cas de l'acide CBFC-sulfonique **1** mis à profit cet effet pour préparer le chlorosulfonyl-CBFC **2** par action, sur l'acide libre ou salifié, de PCl_5 bien que ce réactif décompose le CBFC lui-même.

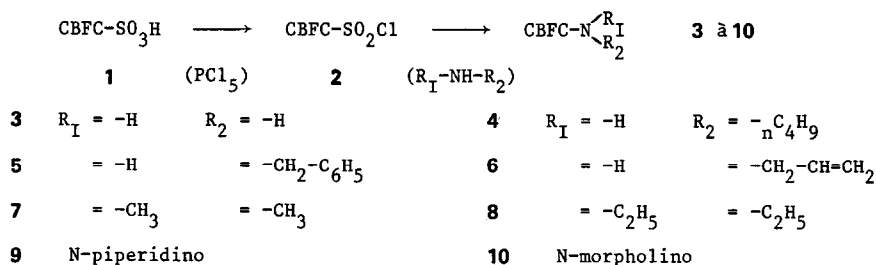
Dans les conditions normales, PCl_5 réagit brutalement sur **1**, avec destruction partielle de la molécule organo-métallique. A 0°C , la réaction est contrôlable, elle fournit **2** :
F = 102°C , Rdt : 60 %.

Le sulfochlorure **2** se comporte chimiquement comme son homologue benzénique dans les réactions qui mettent en œuvre une variation du degré d'oxydation de la fonction soufrée (2). Cependant cette analogie est limitée et des différences fondamentales apparaissent dès que l'on cherche à substituer l'atome d'halogène par un réactif nucléophile. Ainsi l'action de la diméthylamine en solution benzénique sur **2** à température ambiante, entraîne l'élimination du groupement $-\text{SO}_2\text{Cl}$ avec formation quantitative de N-diméthylamino-CBFC **7**.

La réaction de substitution revêt un caractère assez général, elle s'applique en particulier aux amines aliphatiques et à l'ammoniac et constitue une méthode originale de préparation des dérivés aminés sur le cycle du CBFC.

Nous avons préparé l'amino-CBFC **3** par addition de NH_3 à une solution de **2** dans l'acétonitrile. Quant aux amines, butylamine normale, allylamine, benzylamine, diéthylamine, pipéridine et morpholine, elles réagissent instantanément comme la diméthylamine dans les proportions de 4 équivalents de base pour un de sulfochlorure.

La structure des dérivés aminés a été établie sur la base des analyses élémentaires, des données spectrographiques : IR, RMN, spectre de masse et confirmée dans le cas de **3** par fusion en mélange avec un échantillon préparé selon DIECK (3).



Les données physiques sont résumées ci-dessous :

Composés	F° ou E° ^{**} /0,1	IR cm ⁻¹	RMN (δ , CD ₃ -CO-CD ₃ - TMS)		
			Cycle	H aminés échangeables D ₂ O	H chaîne latérale
2	F = 102	1950-2030 1160-1360	5,10s 1 H 5,12s 2 H		
3	F = 50	1950-2030 2400-2480	3,65s 1 H 3,70s 2 H	4,98 2 H	
4	E° = 110	1950-2030 2400	3,79s 1 H 3,80s 3 H	5,15 1 H	2,85 m 2 H 1,50 m 4 H 0,90 m 3 H
5	E° = 140	1950-2030 2400	3,70s 1 H 3,75s 2 H	5,40 1 H	3,87 s 1 H 3,97 s 1 H 7,25 s 5 H
6	E° = 110	1950-2030 1650 2400	3,75s 1 H 3,82s 2 H	5,20 1 H	5,20 m 3 H 3,45 m 2 H
7	F = 46	1950-2030	3,80s 1 H 3,90s 2 H		2,50 s 6 H
8	E° = 100	1950-2030	3,79s 1 H 3,80s 3 H		2,90 q 4 H 1,12 t 6 H
9	E° = 120	1950-2030	3,80s 1 H 3,90s 2 H		2,65 m 4 H 1,55 m 6 H
10	F = 49	1950-2030	3 H confondus avec la chaîne		3,70 m 3 H cycle + 4 H 2,60 m 4 H

* température du bain chauffant

Spectre de masse du produit **7** m/e = 235 signal à m/e = 207 (-CO), 179 (-2 CO), 151 (-3 CO)

- 1) A. WISSNER, Ph. D. Dissertation The University of Pennsylvania 1971, p.31.
- 2) P. MARCINCAL et E. CUIINGNET à paraître.
- 3) H. DIECK, Ph. D. Dissertation The University of Texas June 1968, p.28.