

Utilisation du cyanure de tétraéthylammonium pour la préparation de complexes cyclopentadiényl fer cyclohexadiényl cyanés. Etude de leur oxydation électrochimique et chimique

N. Guennec, C. Moinet *

Laboratoire d'Electrochimie, URA CNRS No. 439, Université de Rennes I, Campus de Beaulieu, 35042 Rennes Cédex, France

Received 19 October 1994

Abstract

Addition of tetraethylammonium cyanide to a solution of (η^5 -cyclopentadienyl)(η^6 -arene)iron (1 +), in acetonitrile can be studied by voltammetry. With electron-withdrawing groups such as nitro, keto, sulfone, azo and azoxy bonded to the arene, the reaction occurs immediately and a wave resulting from oxidation of hexadienyl species is observed in the range 0–1V vs. SCE. Preparation of various hexadienyl compounds was achieved with good yields. In order to obtain *ortho*-substituted benzonitriles, electrochemical and chemical oxidations of hexadienyl complexes were compared. The best results were obtained with *N*-bromosuccinimide (NBS) and a demetallation generally occurs. A one-pot synthesis of benzonitrile compounds can be achieved after addition of cyanide ion and then NBS to a solution of (η^5 -cyclopentadienyl)(η^6 -arene) iron (1 +) in acetonitrile. $[\text{CpFe}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{N(O)=NC}_6\text{H}_4\text{CN-2})]^+$ is directly obtained from the azoxy dicationic compound $[(\text{CpFe})_2(\text{PhN(O)NPh})]^{2+}$.

Résumé

L'addition de cyanure de tétraéthylammonium à une solution de cations (η^5 -cyclopentadiényl)(η^6 -arène) fer(1 +) dans l'acétonitrile a été étudiée par voltammétrie. La réaction est immédiate lorsque l'arène est porteur d'un groupement électroattracteur (nitro, cétone, sulfone, azoxy ou azo) et se traduit par l'apparition d'une vague vers 1 V ECS relative à l'oxydation de l'espèce hexadiényle formée. La synthèse de différents complexes hexadiényles a été réalisée avec de bons rendements. Les oxydations électrochimiques et chimiques de ces espèces hexadiényles ont été comparées afin d'accéder à des benzonitriles *ortho* substitués. Les meilleurs résultats ont été obtenus avec le *N*-bromosuccinimide (NBS) et une réaction de démétallation se produit généralement. La synthèse en un seul ballon de dérivés benzonitriles peut être réalisée après addition de cyanure de tétraéthylammonium puis de NBS à une solution de cation $[\text{CpFe}(\text{arène})]^+$ dans l'acétonitrile. Ainsi, le cation $[\text{CpFe}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{N(O)=NC}_6\text{H}_4\text{CN-2})]^+$ a pu être préparé directement à partir du dication $[(\text{CpFe})_2(\text{PhN(O)NPh})]^{2+}$.

Keywords: Iron; Ferrocenes; Electrochemistry; Arene complexes; Oxidation

1. Introduction

L'addition de l'ion cyanure sur le ligande arène de cations $[\text{CpFe}(\text{arène})]^+$ a été décrite par Sutherland et al. [1–4]. La réaction, réalisée en milieu DMF, n'est observée que si l'arène porte un substituant électroattracteur (groupement nitro, cétone, sulfone, ester ou nitrile). L'espèce hexadiényle obtenue résulte de l'addition régiosélective de l'ion cyanure en *ortho* du substituant électroattracteur (Schéma 1).

L'oxydation par la DDQ (2,3-dichloro-5,6-dicyano-1,4-benzoquinone) du complexe hexadiényle conduit, après décomplexation, à un benzonitrile *ortho*-substitué [2–4].

Dans un travail récent, nous avons proposé la synthèse de cations $[\text{CpFe}(\text{PhNNPh})]^+$ [5] et du dication $[(\text{CpFe})_2(\text{PhN(O)NPh})]^{2+}$ [6]. Les fonctions azo et azoxy étant connues pour leur pouvoir électroattracteur, nous avons envisagé d'étendre la réaction d'addition nucléophile de l'ion cyanure aux complexes cationiques azo **IX_a**–**XII_a** et dicationique azoxybenzène **XIII_a**. Au cours de cette étude, nous avons été amené à modifier le

* Corresponding author.

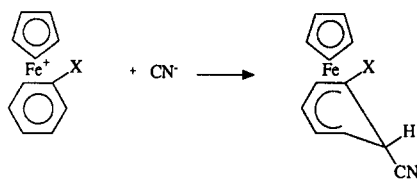


Schéma 1.

mode opératoire suivi par Sutherland et al. [1–4], ce qui nous a conduit à reprendre, selon notre méthode, la réaction d'addition de l'ion cyanure sur des cations nitrobenzènes I_a – IV_a , arylcétones V_a – VII_a et arylsulfonyl $VIII_a$ (Schéma 2).

2. Résultats et discussion

Le mode opératoire proposé par Sutherland et al. [1–4] pour préparer les complexes hexadiényles cyanés considère la réaction du cyanure de sodium sur une solution du complexe $[CpFe(arène)]^+$ dans le DMF additionné de 1 ou 2 gouttes d'eau. La réaction n'est pas immédiate puisque le mélange réactionnel doit être agité vigoureusement pendant 30 à 40 min pour observer un changement de couleur complet. La dissolution du cyanure de sodium dans le milieu peut expliquer la lenteur de l'addition. Compte-tenu de la difficulté d'adapter cette méthode aux complexes cationiques azobenzènes et tout particulièrement au dication azoxybenzène, nous avons cherché à mettre en oeuvre d'une part, un solvant des cations $[CpFe(arène)]^+$ plus facile à éliminer que le DMF et d'autre part, un agent cyanurant soluble en milieu organique. Les conditions opératoires retenues doivent, par ailleurs, permettre d'oxyder directement l'espèce hexadiényle sans l'isoler du milieu de synthèse. Notre choix s'est porté sur l'acétonitrile et le cyanure de tétraéthylammonium. L'addition de cet agent cyanurant à une solution du cation $[CpFe(nitrobenzène)]^+ I_a$ dans l'acétonitrile provoque un changement immédiat de couleur qui traduit la formation rapide de l'espèce hexadiényle, comme le montre une étude préliminaire par voltammétrie (Fig. 1). Les cyanures de

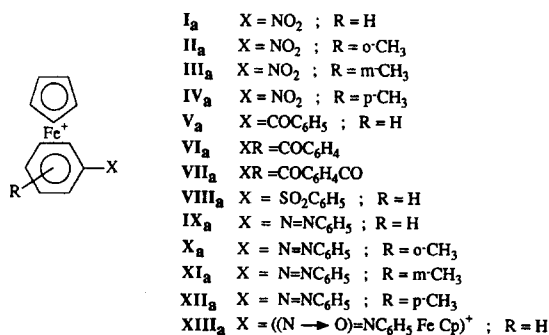


Schéma 2.

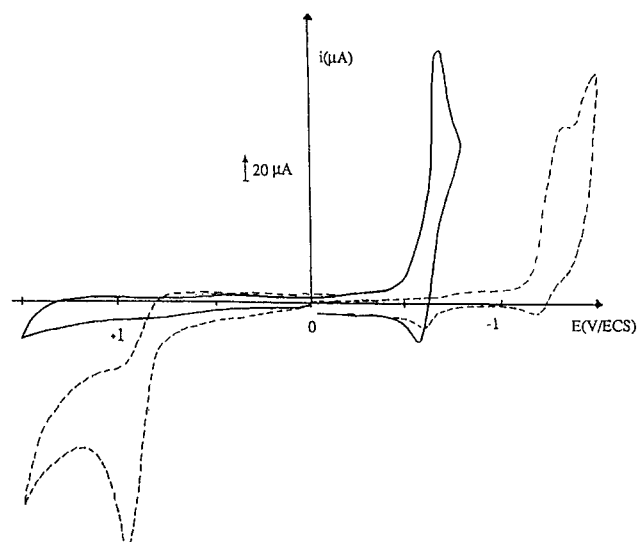


Fig. 1. Voltammogrammes cycliques sur électrode fixe de carbone vitreux du complexe $[CpFe(nitrobenzène)]^+ I_a$ (4×10^{-3} mol l⁻¹) dans 25 cm³ d'acétonitrile 0,1 M en $[Bu_4N][BF_4]$; $v = 200$ mV s⁻¹; 25°C. (—) Avant addition de cyanure de tétraéthylammonium; (----) après addition de 200 µl d'une solution à 0,5 mol l⁻¹ de cyanure dans l'acétonitrile.

sodium ou de potassium insolubles dans l'acétonitrile sont, au contraire, sans effet sur les espèces cationiques. En milieu méthanol, ces cyanures présentent une solubilité partielle et une réactivité vis-à-vis des cations solubles, mais compte-tenu des problèmes rencontrés à l'échelle préparative (vide infra), ils ne sont pas utilisables dans ces conditions.

2.1. Etude analytique

2.1.1. Formation de l'espèce hexadiényle

Les diverses espèces cationiques étudiées portent une fonction réductible (groupement nitro, cétone, sulfone, azo ou azoxy) dont le comportement voltammétrique peut être mis à profit pour suivre l'addition de l'ion cyanure sur les cations $[CpFe(arènes)]^+$.

L'étude voltammétrique sur électrode de carbone vitreux fixe ou tournante a donc été réalisée dans le domaine cathodique où la fonction réductible peut être observée mais également dans le domaine anodique où l'espèce hexadiényle formée est oxydable.

Avant l'addition de l'ion cyanure à la solution du cation $[CpFe(arène)]^+$ dans l'acétonitrile, un premier pic

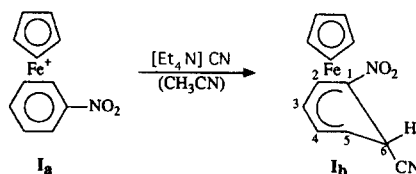


Schéma 3.

Tableau 1

Potentiels des pics de réduction des diverses fonctions sur les cations (η^5 -cyclopentadiényl fer η^6 -arène)⁺ (E_{pc1} et E_{pc2}) et sur les espèces hexadiényles correspondantes (E_{pc3}) en milieu acétonitrile 0,1 M en $[Bu_4N][BF_4]$ ^a

Complexe	E_{pc1} (V ECS)	E_{pc2} (V ECS)	Hexa diényle	E_{pc3} (V ECS)
I_a	−0,67	−0,92	I_b	−1,35
II_a	−0,80	−1,08	II_b	−1,45
III_a	−0,73	−1,14	III_b	−1,36
IV_a	−0,74	−1,14	IV_b	−1,37
V_a	−1,16	−1,55	V_b	−1,78
VI_a	−0,91	−1,45	VI_b	−1,55
VII_a	−0,66	−1,17	VII_b	−1,17
VIII_a	−1,12	−1,67	VIII_b	−2,11
IX_a	−0,98	−1,22	IX_b	−1,12
X_a	−0,87	−1,30	X_b	−1,42
XI_a	−0,89	−1,27	XI_b	−1,47
XII_a	−0,89	−1,24	XII_b	−1,44
XIII_a	−0,47	−0,62	XIII_b	−0,92

^a $c = 5 \times 10^{-3}$ mol l^{−1}; 25°C; électrode de carbone vitreux.

attribuable à la réduction de la fonction liée à l'arène est observable dans le domaine cathodique (Fig. 1, Tableau 1). La réduction des diverses fonctions apparaît réversible. Un second pic est également présent. En revanche, aucun pic n'apparaît dans le domaine anodique jusque 1,5 V ECS.

L'addition d'ion cyanure (Schéma 3) à la solution précédente provoque un changement de couleur et se traduit sur le voltammogramme (Fig. 1) par le déplacement, vers des potentiels plus cathodiques, du pic de réduction de la fonction portée par le cycle hexadiényle (Tableau 1). L'espèce hexadiényle non chargée, au contraire de l'espèce cationique initiale, défavorise donc logiquement la réduction de la fonction. Par ailleurs, un pic attribué à l'oxydation du complexe hexadiényle apparaît dans le domaine anodique (Tableau 2). Remar-

Tableau 2

Potentiel du pic d'oxydation de l'espèce hexadiényle issue de l'addition de l'ion cyanure sur les complexes (η^5 -cyclopentadiényl)(η^6 -arène)fer(1+) en milieu acétonitrile 0,1 M en $[Bu_4N][BF_4]$ ^a

Hexadiényle	Epa (V ECS)	Hexadiényle	Epa (V ECS)
I_b	+0,98	VIII_b	+0,95
II_b	+0,91	IX_b	+0,74
III_b	+0,94	X_b	+0,59
IV_b	+1,00	XI_b	+0,60
V_b	+0,80	XII_b	+0,70
VI_b	+0,87	XIII_b	+0,88
VII_b	+1,04		

^a $c = 5 \times 10^{-3}$ mol l^{−1}; 25°C; électrode de carbone vitreux.

que: dans le cas particulier du cation $[CpFe\{C_6H_5-N(O)=N-C_6H_4CN-2\}]^+$ **XIV_a**, l'addition d'ion cyanure à une solution de l'espèce cationique dans l'acétonitrile ne modifie pas la position de la vague de réduction de la fonction azoxy. L'absence de réactivité est confirmée à l'échelle préparative (vide infra).

La voltammétrie sur électrode tournante de carbone vitreux (Fig. 2) conduit aux mêmes conclusions: réduction plus difficile de la fonction après addition d'ion cyanure et apparition d'une vague en oxydation. Dans certains cas, nous observons une passivation de l'électrode, mise en évidence par l'absence d'un palier de diffusion et une décroissance importante du courant d'oxydation après un début de vague normal.

L'espèce hexadiényle formée apparaît stable pendant plusieurs heures en solution, à température ambiante, à l'abri de la lumière et sous gaz inerte.

La double activation du ligande arène par le reste $CpFe^+$ et par un substituant électroattracteur est nécessaire pour réaliser l'addition de l'ion cyanure. Ainsi, la voltammétrie montre qu'aucune réaction n'intervient entre le cation $[CpFe(benzène)]^+$ et l'ion cyanure en

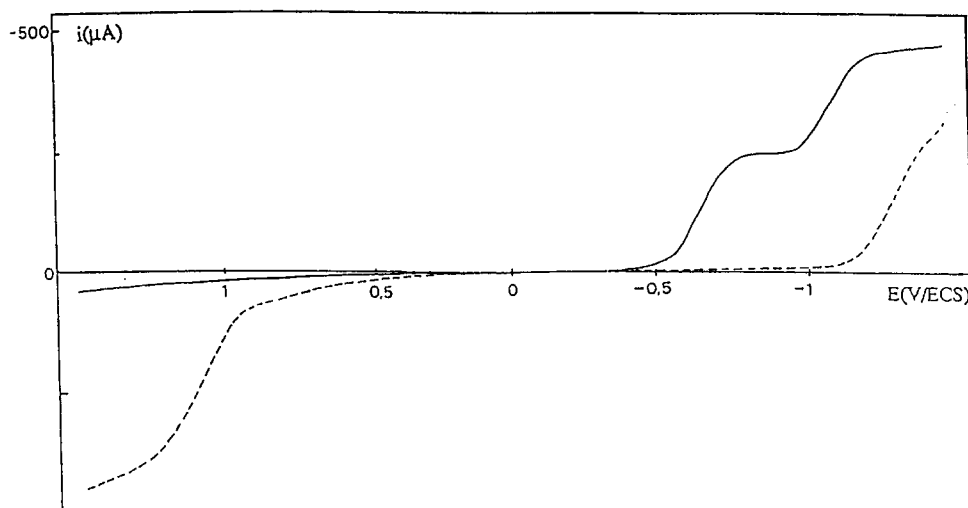


Fig. 2. Voltammogrammes sur électrode tournante de carbone vitreux du complexe $[CpFe(nitrobenzène)] + I_a$ (4×10^{-3} mol l^{−1}) dans 25 cm³ d'acétonitrile 0,1 M en $[Bu_4N][BF_4]$. (—) avant addition de cyanure de tétraéthylammonium; (---) après addition de 200 µl d'une solution à 0,5 mol l^{−1} de cyanure dans l'acétonitrile.

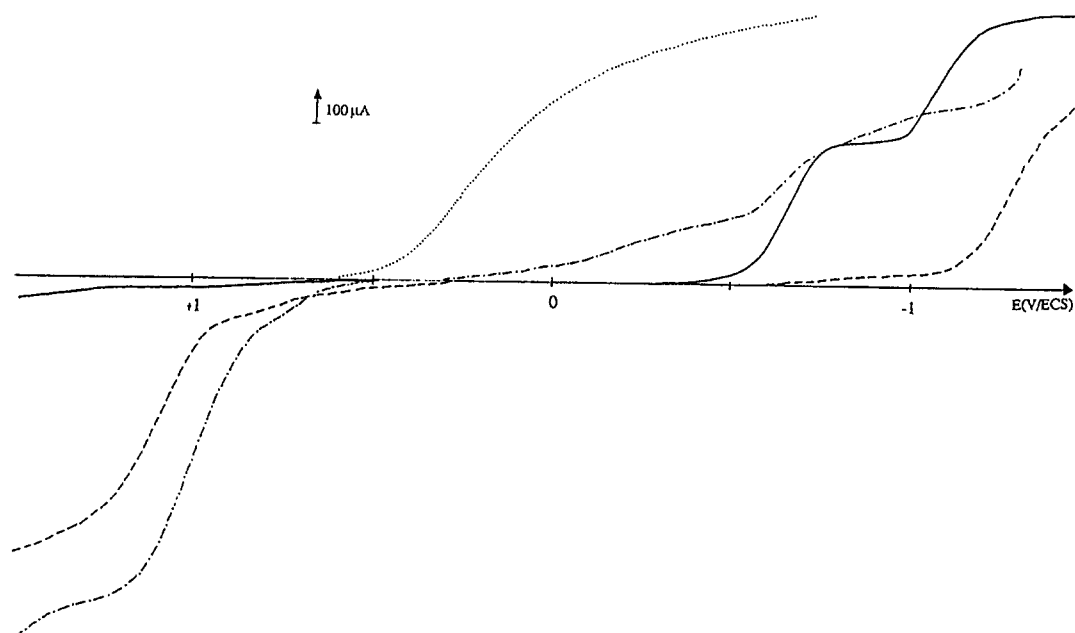


Fig. 3. Voltammogrammes sur électrode tournante de carbone vitreux. (a) Du complexe $[\text{CpFe}(\text{nitrobenzène})] + \text{I}_a$ ($4 \times 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$) dans 25 cm^3 d'acétonitrile $0,1 \text{ M}$ en $[\text{Bu}_4\text{N}] + [\text{BF}_4]$; (—) avant addition de cyanure de tétraéthylammonium; (---) après addition de $200 \mu\text{l}$ d'une solution à $0,5 \text{ mol l}^{-1}$ de cyanure dans l'acétonitrile; (-·-·-) après addition de NBS ($4 \times 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$). (b) (·····) Du *N*-bromosuccinimide ($4 \times 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$) dans l'acétonitrile $0,1 \text{ M}$ en $[\text{Bu}_4\text{N}] + [\text{BF}_4]$.

milieu acétonitrile. Cependant, l'introduction sur l'arène d'un substituant électrodonneur (groupement méthyle) à côté du substituant électroattracteur n'empêche pas la formation du complexe hexadiényle.

2.1.2. Oxydation chimique de l'espèce hexadiényle

Nous avons recherché, à l'échelle analytique, divers oxydants chimiques susceptibles d'oxyder l'espèce

hexadiényle cyanée. Sutherland et al. [2,3] ont montré l'efficacité de la DDQ qui conduit, après décomplexation, à un benzonitrile ortho-substitué. Ces auteurs ont également mis en évidence l'instabilité du complexe hexadiényle en milieu acide avec perte de l'ion cyanure et retour au cation initial. Le caractère réversible de l'addition de l'ion cyanure aux cations $[\text{CpFe}(\text{arène})]^+$ a ainsi été mis en évidence.

Tableau 4
Caractéristiques RMN ^{13}C des espèces hexadiényles

Hexadiényle	δ (ppm) (TMS) (CD_3COCD_3)									m/z (M^+)	
	Cp	C_1^a	C_2^a	C_3^a	C_4^a	C_5^a	C_6^a	CN	Autres	Trouvé	Calculé
IV_b	77,8	61,4 ^b	78,8	83,5	99,4 ^b	33,8 ($J_{\text{CH}} = 178 \text{ Hz}$)	28,6 ($J_{\text{CH}} = 150 \text{ Hz}$)	117,4	—	284,02265	284,0248
IX_b	76,0	62,6 ^b	82,7	83,1	83,5	29,6 ($J_{\text{CH}} = 173 \text{ Hz}$)	24,7 ($J_{\text{CH}} = 147 \text{ Hz}$)	118,5	122,4 130,2 130,3 154,1 ^b	^c	
X_b	76,5	62,8 ^b	97,7 ^b	84,1	81,8	29,2 ($J_{\text{CH}} = 173 \text{ Hz}$)	24,3 ($J_{\text{CH}} = 147 \text{ Hz}$)	118,6	122,3 130,0 130,2 154,5 ^b		
									18,5 (CH_3)		
XII_b	76,5	62,5	82,4	83,3	97,9 ^b	31,3 ($J_{\text{CH}} = 171 \text{ Hz}$)	25,3 ($J_{\text{CH}} = 147 \text{ Hz}$)	118,5	122,2 130,1 130,2 154,1 ^b 22,0 (CH_3)	343,07526	343,07717

^a Cf. Schéma 3.

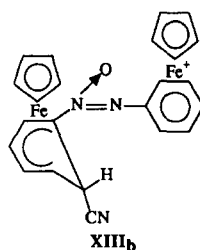
^b Carbone quaternaire.

^c Le pic moléculaire n'est pas observé; anal. trouvé (calculé): C 65,34 (65,68); H 5,06 (4,59); N 12,66 (12,76); Fe 16,64 (16,97%).

Parmi les agents oxydants étudiés, les sels d'argent (à l'état de triflate) ne présentent aucune réactivité vis-à-vis des espèces hexadiényles. En revanche, l'étude voltammétrique sur carbone vitreux précise une oxydation rapide des complexes hexadiényles par l'iode ou le *N*-bromo-succinimide (NBS) qui se traduit, par exemple dans le cas du NBS, par la disparition de la vague de réduction relative à cette espèce oxydante et par la présence d'une vague d'oxydation des ions bromures formés (Fig. 3). L'iode et le NBS sont, a priori, utilisables puisque le proton libéré lors de l'oxydation doit être consommé dans une réaction avec l'anion cyclopentadiényle obtenue après décomplexation, mais également dans la formation du succinimide.

2.2. Synthèse des espèces hexadiényles

Les différentes espèces hexadiényles ont été préparées selon le même mode opératoire: à la solution du cation $[\text{CpFe}(\text{arène})]^+$ dans l'acétonitrile est additionnée une quantité stoechiométrique de cyanure de tétraéthylammonium. La réaction est immédiate et l'isolement du complexe hexadiényle, à l'exception de l'espèce monocationique XIII_b issue du complexe dicationique azoxybenzène XIII_a , est réalisé aisément après évaporation du solvant et extraction par de l'éther sec.



Les caractéristiques des différents produits isolés sont rassemblées dans les Tableaux 3 et 4. Les espèces hexadiényles provenant des cations nitrotoluènes III_a – IV_a , diphénylsulfone VIII_a et azobenzènes IX_a – XII_a n'ont pas été décrites précédemment.

Les analyses RMN montrent que l'addition d'ion cyanure est, à l'exception des complexes cationiques III_a , XI_a et VI_a , régiosélective ainsi que l'ont observé précédemment d'autres auteurs [1–4]: l'ion cyanure s'additionne en position ortho du substituant électroattracteur. Toutes les espèces cationiques étudiées possèdent soit deux positions *ortho* non substituées équivalentes (si l'on excepte la présence d'isomères optiques) hormis les complexes $[\text{CpFe}(3\text{-nitrotoluène})]^+$ III_a et $[\text{CpFe}(3\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{N}=\text{NC}_6\text{H}_5)]^+$ XI_a , soit une seule position *ortho* non substituée dans le cas des composés $[\text{CpFe}(2\text{-nitrotoluène})]^+$ II_a , $[\text{CpFe}(\text{fluorène})]^+$ VI_a , $[\text{CpFe}(2\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{N}=\text{NC}_6\text{H}_5)]^+$ X_a et $[\text{CpFe}(\text{anthraquinone})]^+$ VII_a . Pour les espèces

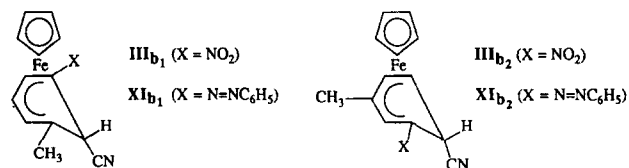


Schéma 4.

hexadiényles méthylées II_b , IV_b , X_b et XII_b , la RMN ^1H ne montre qu'un singlet relatif aux protons du groupement méthyle. En revanche, pour les espèces hexadiényles III_b et XI_b pour lesquelles il existe deux positions *ortho* différentes (Schéma 4), deux singlets d'intensités voisines sont observables sur le spectre RMN pour les protons des groupement méthyles; compte-tenu du mélange des deux isomères, il ne nous a pas été possible d'attribuer les signaux RMN ^1H et ^{13}C relatifs à chaque isomère.

Par ailleurs, l'étude des différents signaux et couplages RMN montre que généralement l'addition des ions cyanures s'effectue sur un carbone non substitué situé en ortho du groupement électroattracteur. Cependant, dans le cas particulier du cation fluorène VI_a , comme cela a été observé précédemment lors de l'addition de cyanure de sodium, en milieu DMF [1], il se forme un mélange de deux isomères résultant de l'attaque de l'ion cyanure sur l'un ou l'autre des deux atomes de carbone en ortho du groupement cétonique (Schéma 5).

L'analyse des spectres de RMN montre que, dans notre cas, l'isomère VI_{b2} est présent à moins de 10% dans le mélange; il représente 25% dans le procédé au cyanure de sodium dans le DMF [1].

En revanche, un seul isomère a été isolé et caractérisé à partir des cations 2-nitrotoluène II_a , 2-azotoluène X_a et anthraquinone VII_a .

En outre, l'absence de bande fine vers 2770 cm^{-1} en IR (C–H *exo*) [7] montre que l'ion cyanure s'additionne stéréosélectivement en *exo* pour toutes les espèces hexadiényles isolées.

2.3. Oxydation des espèces hexadiényles

Nous avons étudié diverses méthodes d'oxydations chimiques et électrochimiques qui ont porté, pour comparaison, sur le dérivé hexadiényle $[\text{CpFe}(\text{C}_6\text{H}_5\text{-(CN)NO}_2)]$ I_b .

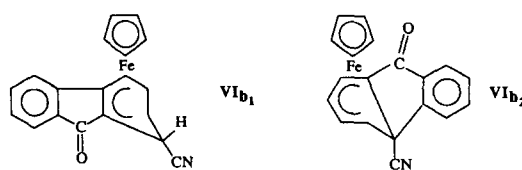


Schéma 5.

Tableau 3
Rendements et caractéristiques RMN ^1H (300 MHz) et IR des espèces hexadiényles

Hexadiényle	δ (ppm) (TMS) (CD_3COCD_3)	H_2^a	H_3^a	H_4^a	H_5^a	H_6^a	Autres	IR (cm^{-1}) (KBr)	Rendement (%)
IV_b	4,50 (s, 5H) $J_{(2-3)} = 4,20$ Hz; $J_{(5-6)} = 5,40$ Hz	6,57 (d) ^b	5,99 (d) ^b	—	3,70 (d)	4,54 (d)	2,02 (s, 3H, CH_3)	2224 (CN) 1345 (NO_2) 1525 (NO_2)	85
VI_b ^c [1]	4,14 (s, 5H)	—	7,21 (d) $J_{(3-4)} = 5,30$ Hz; $J_{(4-5)} = 5,80$ Hz; $J_{(5-6)} = 6,25$ Hz	5,11 (t)	3,20 (t)	4,17 (d)	7,20–7,30 (m, 1H)	2217 (CN) 1713 (CN)	71
VIII_b ^d	4,76 (s, 5H) $J_{(2-3)} = 5,45$ Hz	5,39 (d) $J_{(3-4)} = 5,55$ Hz;	6,47 (t) $J_{(4-5)} = 6$ Hz;	4,98 (t) $J_{(5-6)} = 6,70$ Hz	3,24 (t)	3,82 (d)	7,50–7,65 (m, 3H) 7,80–7,90 (m, 2H)	2224 (CN) 1159 (SO_2) 1323 (SO_2)	72
IX_b	4,46 (s, 5H) $J_{(2-3)} = J_{(3-4)} = 5,35$ Hz; $J_{(4-5)} = 5,80$ Hz;	5,73 (d)	6,62 (t) $J_{(5-6)} = 6,45$ Hz	5,12 (t)	3,45 (t)	4,67 (d)	7,45–7,55 (m, 3H) 7,80–7,85 (m, 2H)	2212 (CN)	45
X_b	4,41 (s, 5H) $J_{(3-4)} = 5,30$ Hz;	— $J_{(4-5)} = 5,50$ Hz;	6,52 (d) $J_{(5-6)} = 6,43$ Hz	5,13 (t)	3,43 (t)	4,69 (d)	2,48 (s, 3H, CH_3) 7,50–7,55 (m, 3H) 7,80–7,90 (m, 2H)	2220 (CN)	65
XII_b	4,41 (s, 5H) $J_{(2-3)} = 5,45$ Hz;	5,72 (d) $J_{(5-6)} = 6,55$ Hz	6,56 (d)	—	3,46 (d)	4,62 (d)	2,06 (s, 3H) 7,45–7,50 (m, 3H) 7,75–7,85 (m, 2H)	2219 (CN)	60

^a Cf. Schéma 3.

^b Signaux non différenciables.

^c Spectre réalisé dans CDCl_3 .

^d Anal. trouvé (calculé): C 59,33 (59,20); H 4,19 (4,14); N 3,89 (3,84); Fe 14,87 (15,29%). Spectre de masse: $m/z = 365,013972$ (M^+) (théo: 365,01728).

2.3.1. Oxydation électrochimique

2.3.1.1. Sur anode de carbone vitreux. L'analyse voltammétrique (Fig. 1 et 2) précise l'oxydation électrochimique des espèces hexadiényles à des potentiels voisins de 1 V ECS (Tableau 2). L'électrolyse du complexe hexadiényle $[\text{CpFe}(\text{C}_6\text{H}_5(\text{CN})\text{NO}_2)]$ I_b en solution dans l'acétonitrile, sur anode de carbone vitreux de grande surface à 1,2 V ECS n'a pu être réalisée compte-tenu d'une passivation de l'électrode qui se traduit par une décroissance rapide du courant d'électrolyse, pratiquement dès la mise sous tension. La passivation de l'anode de carbone vitreux a déjà été observée lors de l'étude analytique (cf. Partie 2.1.1).

Pour éviter la passivation de l'électrode, nous avons envisagé l'utilisation d'un catalyseur redox. Le choix s'est porté sur l'anion $[\text{Cr}(\text{CO})_5\text{CN}]^-$ dont les propriétés catalytiques ont été mises en évidence au Laboratoire [8]. La voltammétrie cyclique sur microélectrode de carbone vitreux (Fig. 4) de l'anion du chrome en milieu acétonitrile, en absence et en présence de l'espèce hexadiényle $[\text{CpFe}(\text{C}_6\text{H}_5(\text{CN})\text{NO}_2)]$ I_b confirme l'oxydation catalytique de I_b par le complexe oxydé du chrome.

L'électrolyse, sur anode de carbone vitreux maintenue à 0,9 V ECS, du dérivé I_b et de l'anion $[\text{Cr}(\text{CO})_5\text{CN}]^-$ en solution dans l'acétonitrile s'effectue sans phénomène de passivation. Le produit majoritaire isolé en fin d'électrolyse à côté du 2-nitrobenzonitrile attendu (21%) est le cation $[\text{CpFe}(\text{nitrobenzène})]^+$ I_a (63%). L'obtention d'une quantité importante du cation I_a peut résulter du départ de l'ion cyanure du complexe I_b sous l'effet d'espèces acides générées par oxydation,

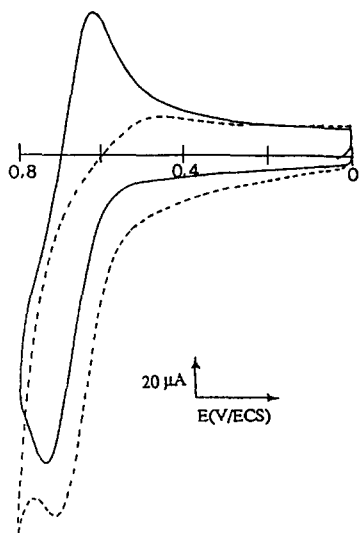


Fig. 4. Voltammogrammes cycliques sur électrode fixe de carbone vitreux du complexe $[\text{NEt}_4][\text{Cr}(\text{CO})_5\text{CN}]$ (4×10^{-3} mol l^{-1}) dans l'acétonitrile 0,1 M en $[\text{Bu}_4\text{N}]^+ + [\text{BF}_4]^-$. (—) Avant addition de l'espèce hexadiényle I_b ; (---) après addition de l'espèce hexadiényle (4×10^{-3} mol l^{-1}).

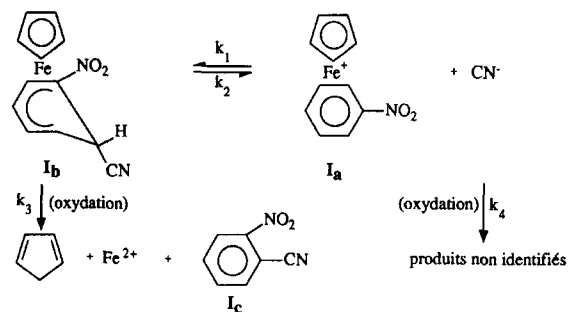


Schéma 6.

mais également, compte-tenu de la réversibilité de la réaction de cyanuration, des vitesses relatives qui régissent l'équilibre et les réactions d'oxydation¹ (Schéma 6). Le complexe du chrome est connu pour oxyder catalytiquement les ions cyanures en milieu organique [8].

2.3.1.2. En continu, sur électrode en feutre de graphite.

Divers résultats obtenus au Laboratoire tendent à montrer que la passivation observée sur électrode plane de carbone vitreux ne se produit pas nécessairement sur une électrode poreuse en feutre de graphite percolée par la solution à électrolyser. L'oxydation sur anode en feutre de graphite, dans une cellule à circulation, du complexe hexadiényle I_b en solution dans l'acétonitrile est effectivement réalisée sans passivation de l'électrode. Le rendement en 2-nitrobenzonitrile isolé reste faible (40%) et le produit majoritaire est encore le cation nitrobenzène I_a (60%).

2.3.2. Oxydation chimique

2.3.2.1. Oxydation par l'iode. L'addition stoechiométrique d'iode au complexe hexadiényle $[\text{CpFe}(\text{C}_6\text{H}_5(\text{CN})\text{NO}_2)]$ I_b mis en solution dans le dichlorométhane fournit le 2-nitrobenzonitrile avec un rendement limité (30%) et majoritairement le cation nitrobenzène I_a (63%).

L'oxydation par l'iode d'autres espèces hexadiényles a donné des résultats comparables.

De même, l'addition d'iode au mélange réactionnel obtenu après réaction de cyanure de tétraéthylammonium sur le cation $[\text{CpFe}(\text{nitrobenzène})]^+$ I_a en solution dans l'acétonitrile, conduit après extraction à une quantité faible de 2-nitrobenzonitrile (44%) à côté de l'espèce cationique initiale (37%).

2.3.2.2. Oxydation par le N-bromosuccinimide (NBS).

L'oxydation par le NBS de dérivés hexadiényles

¹ Un mécanisme a été proposé pour l'oxydation des ions cyanures en milieu organique [9].

Tableau 5

Rendements en benzonitrile isolé (a) et en cation initial régénéré (b) après oxydation par I_2 ou par NBS de l'hexadiényle isolé (A) ou in situ dans le milieu de cyanuration (B)

Cation initial	Oxydant	Conditions	Rendements (%)	
			(a)	(b)
I_a	I_2	A	30	63
I_a	I_2	B	44	37
I_a	NBS	A	89	8
II_a	NBS	A	45	25
III_a	NBS	A	55	30
IV_a	NBS	A	55	35
IV_a	NBS	B	60	12
V_a	NBS	A	70	2
VI_a	NBS	A	75	20
VII_a	NBS	A	85	10
VIII_a	NBS	A	70	30
X_a	NBS	A	65	traces
X_a	NBS	B	50	traces
XII_a	NBS	A	45	traces

résultant de l'addition d'espèces nucléophiles sur des cations $[CpFe(arènes)]^+$ a permis de préparer de nouveaux cations substitués sur le ligande arène [10]. Nous avons mis en oeuvre ce réactif pour oxyder les complexes hexadiényles cyanés mis en solution dans le dichlorométhane ou l'acétonitrile. Bien que le retour au cation initial soit toujours observé, le rendement en benzonitrile orthosubstitué est nettement plus important qu'après oxydation électrochimique ou par l'iode (Tableau 5). Le NBS apparaît donc comme un oxydant plus sélectif.

Contrairement à ce qui a été observé lors de l'oxydation d'autres espèces hexadiényles [10], la décomplexation du cation benzonitrile formé est totale: la présence de deux groupements électroattracteurs sur l'arène fragilise la liaison fer-arène.

L'addition de NBS au mélange réactionnel résultant de l'addition de cyanure de tétraéthylammonium à divers complexes $[CpFe(arène)]^+$, en solution dans l'acétonitrile, donne, à côté des espèces cationiques initiales en faibles quantités, des benzonitriles orthosubstitués avec des rendements comparables (Tableau 5) à ceux obtenus après oxydation des espèces hexadiényles préalablement isolées. L'espèce cationique $[CpFe(3\text{-nitrotoluène})]^+$ **III_a** conduit à un mélange de 2-nitro-6-méthylbenzonitrile **III_{c1}** et de 2-nitro-4-méthylbenzonitrile **III_{c2}** dans des proportions sensiblement égales. Nous n'avons pas cherché à séparer ces produits. Les caractéristiques des divers benzonitriles isolés sont rassemblées dans le Tableau 6.

Le monocation azoxy $^2 [CpFe(C_6H_5N(O)=NC_6H_4-CN-2)]^+$ **XIV_a** a été préparé avec un rendement limité (36%) après oxydation in situ de l'espèce hexadiényle

Tableau 6

Caractéristiques RMN 1H et IR des benzonitriles libres isolés

Benzo nitrile	δ (ppm) (TMS) (CD_3COCD_3)		ν (cm^{-1}) (KBr)
	CH_3	Aromatiques	
I_c	—	7,90–8,10 (m, 3H) 8,30–8,50 (m, 1H)	2233 (CN) 1346 (NO_2) 1532 (NO_2)
II_c	2,5 (s, 3H)	7,80–8,00 (m, 3H)	2237 (CN) 1361 (NO_2) 1536 (NO_2)
III_{c1}	2,7 (s, 3H)	7,75–8,25 (m, 6H)	2228 (CN) 1348, 1538 (NO_2)
III_{c2}	2,6 (s, 3H)	7,80–8,40 (m, 3H)	2235 (CN)
IV_c	2,6 (s, 3H)	7,80–8,40 (m, 3H)	2235 (CN) 1343 (NO_2) 1356 (NO_2)
V_c	—	7,40–7,90 (m, 7H)	2229 (CN) 1660 (CO)
VI_c	—	7,30–8,60 (m, 7H)	2230 (CN) 1715 (CO)
VII_c	—	7,40–7,90 (m, 7H)	2230 (CN) 1671 (CO)
VIII_c	—	7,70–8,50 (m, 7H)	2236 (CN) 1159 (CO) 1323 (CO)
X_c^a	2,57 (s, 3H)	7,35 (t, 1H) 7,90–8,05 (m, 2H) 7,45–7,65 (m, 5H)	2226 (CN)
XII_c	—	7,10–8,30 (m, 8H)	2231 (CN)

^a RMN ^{13}C (δ ppm): 103,2 *; 118,0 (CN); 123,2; 129,2; 129,3; 136,0 *; 132,3; 132,5; 135,5; 152,1 *; 152,2 *; 18,1 (CH_3). Spectre de masse: $m/z = 221$ (M^{+}); $m/z = 116$ ($M^{+} - C_6H_5N_2$)⁺; $m/z = 105$ ($M^{+} - C_8H_6N$)⁺.
RMN 1H (300 MHz).

cationique obtenue après addition d'un équivalent de cyanure de tétraéthylammonium au dication $[(CpFe)_2-(PhN(O)NPh)]^{2+}$ **XIII_a**. L'addition d'une quantité double de cyanure ne modifie ni la nature ni la quantité du produit isolé. Cette observation est confirmée par la non réactivité du monocation **XIV_a** en solution dans l'acétonitrile qui, après addition de cyanure puis de NBS, demeure inchangé. Ce résultat était prévisible à partir des données analytiques (cf. Partie 2.1.1.).

Il nous a été possible, par électrolyse du complexe

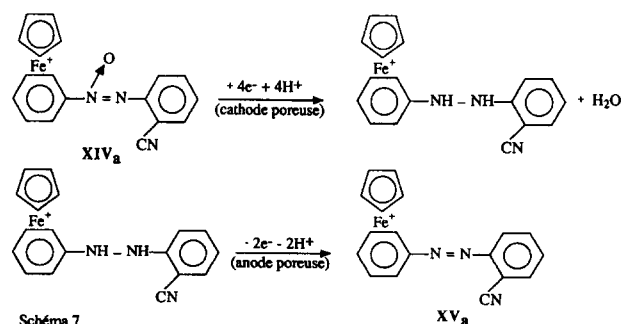


Schéma 7

Schéma 7.

² La position du $N \rightarrow O$ n'a pas été déterminée.

Tableau 7

Caractéristiques des complexes $[\text{CpFe}(\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{O})=\text{NC}_6\text{H}_4\text{CN}-2)]^+$ **XIV_a** et $[\text{CpFe}(\text{C}_6\text{H}_5\text{N}=\text{NC}_6\text{H}_4\text{CN}-2)]^+$ **XV_a**

Complexe	RMN ^1H (300 MHz) (δ ppm) (réf. TMS) (CD_3COCD_3)			IR ν (cm^{-1}) (KBr)	$E_{1/2}$ (V ECS) ^a
	C_5H_5	Arom. complexé	Arom. non complexé		
XIV_a	5,39 (s, 5H)	6,65 (t, 1H)	8,00 (td, 1H)	2233 (CN)	–0,14
		6,75 (t, 2H)	8,05 (td, 1H)		
		7,05 (t, 2H)	8,15 (dd, 1H)		
			8,45 (dd, 1H)		
XV_a	5,36 (s, 5H)	6,75 (t, 1H)	7,90–8,15 (m, 4H)	2231 (CN)	–0,11
		6,85 (t, 2H)			
		7,20 (d, 2H)			

^a Milieu tampon acétique ($\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ 2,5 M + $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na}$ 2,5 M) + méthanol (1–4 en volume).

cationique **XIV_a** dans une cellule “redox” à circulation, de synthétiser le cation $(\text{CpFeC}_6\text{H}_5\text{N}=\text{NC}_6\text{H}_4\text{CN}-2)^+$ **XV_a** selon la suite de réactions représentées sur le Schéma 7.

Ce produit n'avait pu être préparé précédemment par condensation du cation $(\text{CpFe}$ nitrosobenzène)⁺ et du 2-aminobenzonitrile [5]. Les caractéristiques des complexes **XIV_a** et **XV_a** sont précisées dans les Tableaux 7 et 8.

Nous avons complété notre étude par une tentative de préparation du 2-nitro-5-méthyl-benzonitrile en milieu méthanol. En effet le cyanure de sodium, plus accessible que le cyanure de tétraéthylammonium, est partiellement soluble dans le méthanol. L'addition de cyanure de sodium à une solution de cation $[\text{CpFe}(4\text{-nitrotoluène})]^+$ **IV_a** dans le méthanol provoque une variation brutale de la coloration traduisant la formation probable d'une espèce hexadiényle. Après oxydation par le NBS, il est possible d'isoler le 2-nitro-5-méthyl-benzonitrile avec un rendement limité (29%), le cation nitrotoluène **IV_a** initial et le cation $[\text{CpFe}(4\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3)]^+$ résultant de la substitution du groupement nitro par le groupement méthoxy. Le remplacement d'un substituant nitro par un substituant al-

coxy en milieu alcoolique basique a déjà été décrit [11]. La présence de l'ion cyanure qui présente un caractère basique marqué favorise donc cette substitution.

Il apparaît donc que la voie d'accès la plus intéressante à des benzonitriles ortho-substitués à partir de cations $[\text{CpFe}(\text{arène})]^+$ met en jeu du cyanure de tétraéthylammonium en milieu acétonitrile et du *N*-bromosuccinimide comme agent oxydant de l'espèce hexadiényle formée intermédiairement.

3. Conclusion

L'addition de cyanure de tétraéthylammonium à des cations $[\text{CpFe}(\text{arène})]^+$ doublement activés au niveau du ligande arène par le reste CpFe^+ et un substituant électroattracteur porté par l'arène constitue une alternative à la méthode proposée dans la littérature [1–4] pour la synthèse de complexes hexadiényles cyanés. L'utilisation du cyanure du tétraéthylammonium, en milieu acétonitrile, présente un certain nombre d'avantages: compte-tenu de la solubilité du cyanure dans le milieu réactionnel, l'addition sur le ligande arène est quasi immédiate; l'isolement de l'espèce hexadiényle formée

Tableau 8

Caractéristiques RMN ^{13}C des complexes $[\text{CpFe}(\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{O})=\text{NC}_6\text{H}_4\text{CN}-2)]^+$ **XIV_a** et $[\text{CpFe}(\text{C}_6\text{H}_5\text{N}=\text{NC}_6\text{H}_4\text{CN}-2)]^+$ **XV_a**

Complexe	Cp	(δ ppm) (réf. TMS) (CD_3COCD_3)		CN
		Arom. complexé	Arom. non complexé	
XIV_a	79,2 ($^1J_{\text{CH}} = 184$ Hz)	85,9 ($^1J_{\text{CH}} = 179$ Hz)	125,9 ($^1J_{\text{CH}} = 171$ Hz)	116,7
		89,0 ($^1J_{\text{CH}} = 174$ Hz)	134,1 ($^1J_{\text{CH}} = 168$ Hz)	
		89,2 ($^1J_{\text{CH}} = 174$ Hz)	135,2 ($^1J_{\text{CH}} = 168$ Hz)	
		108,0 ^a ou 110,6 ^a	136,2 ($^1J_{\text{CH}} = 175$ Hz)	
			149,3 ^a	
XV_a	79,4 ($^1J_{\text{CH}} = 184$ Hz)	84,9 ($^1J_{\text{CH}} = 178$ Hz)	108,0 ^a ou 110,6 ^a	117,0
		89,7 ($^1J_{\text{CH}} = 179$ Hz)	119,0 ($^1J_{\text{CH}} = 169$ Hz)	
		90,4 ($^1J_{\text{CH}} = 181$ Hz)	134,4 ($^1J_{\text{CH}} = 168$ Hz)	
		113,8 ^a ou 116,2 ^a	135,0 ($^1J_{\text{CH}} = 166$ Hz)	
			135,1 ($^1J_{\text{CH}} = 166$ Hz)	

^a Carbone quaternaire.

est facilitée (à l'exception du composé **XIII_b**, issu du dication $[(\text{CpFe})_2(\text{PhN}(\text{O})\text{NPh})]^{2+}$, par la mise en oeuvre de solvants de synthèse et d'extraction faciles à éliminer; l'oxydation chimique de l'espèce hexadiényle, par le NBS, peut être réalisée directement sur le milieu réactionnel après addition de l'ion cyanure.

La méthode que nous proposons nous a permis de synthétiser, en dehors des complexes déjà décrits dans la littérature [1–4], de nouvelles espèces hexadiényles issues de cations azobenzènes. Nous avons également pu préparer les cations $[\text{CpFe}(\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{O})=\text{NC}_6\text{H}_4\text{CN}-2)]^+$ **XIV_a** et $(\text{CpFe}[\text{C}_6\text{H}_5\text{N}=\text{NC}_6\text{H}_4\text{CN}-2])^+$ **XV_a** après cyanuration puis oxydation du dication $[(\text{CpFe})_2(\text{PhN}(\text{O})\text{NPh})]^{2+}$ **XIII_a** pour le premier et électrolyse, en cellule redox, de **XIV_a** pour le second.

4. Partie expérimentale

Les spectres RMN ^1H 60 MHz ont été tracés sur un spectromètre Varian EM 360 A; les spectres RMN 300 MHz et ^{13}C 75 MHz ont été réalisés à l'aide d'un spectromètre Bruker AH 300. Les spectres IR ont été obtenus à l'aide d'un spectromètre Nicolet type 205 FT-IR. Les spectres de masse ont été réalisés à l'aide d'un appareil Varian Mat 311.

Les polarogrammes et voltammogrammes ont été tracés en utilisant un potentiostat PAR modèle 362 équipé d'une table XY. Les voltammogrammes ont été obtenus sur électrode de carbone vitreux EDI Tacussel (diamètre 3 mm) sans correction de la chute ohmique.

Sauf indications contraires, les diverses expériences ont été conduites à température ambiante, sous gaz inerte et à l'abri de la lumière pour éviter la décomposition de certains complexes photosensibles.

Les électrolyses préparatives sur électrode plane de carbone vitreux ont été réalisées dans une cellule travaillant à potentiel contrôlé [12]. Elles mettent en jeu 50 cm³ de solution à électrolyser.

Le principe des cellules d'électrolyse à une (Fig. 5)

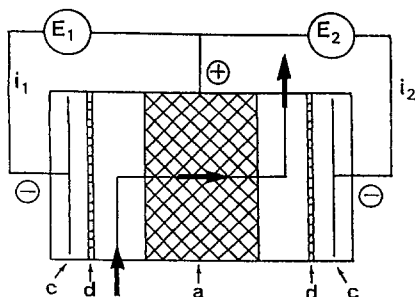


Fig. 5. Schéma de principe d'une cellule à circulation à une électrode poreuse et deux contre-électrodes: (a) anode poreuse; (c) contre-électrode; (d) membrane; E_1 , E_2 — alimentations stabilisées; i_1 , i_2 — intensités des courants; $\rightarrow$ sens de circulation de l'électrolyte.

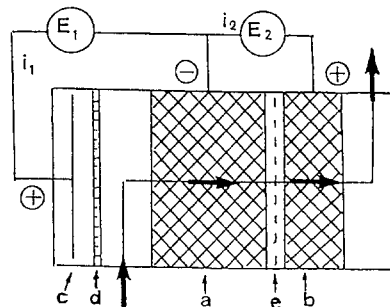


Fig. 6. Schéma de principe d'une cellule "redox" à circulation à deux électrodes poreuses: (a) et (b) cathode et anode poreuses; (c) contre-électrode; (d) membrane; (e) isolant poreux; E_1 , E_2 — alimentations stabilisées; i_1 , i_2 — intensités des courants; $\rightarrow$ sens de circulation de l'électrolyte.

[13] ou deux électrodes poreuses consécutives (Fig. 6) [14] a été publié précédemment. Pour assurer la circulation des électrolytes, nous avons utilisé des pompes péristaltiques en milieu tampon acétique-alcool et à membrane en milieu acétonitile.

Les cations $[\text{CpFe}(\text{nitrobenzène})]^+$ **I_a** et $[\text{CpFe}(\text{nitrotoluène})]^+$ **II_a–IV_a** ont été préparés selon les Réfs. [15,16] mais à température ambiante pour accroître les rendements [5].

Le cation $[\text{CpFe}(\text{benzophénone})]^+$ **V_a** résulte de l'hydrolyse de l'oxime correspondante [17] obtenue par nitrosation du cation $[\text{CpFe}(\text{diphénylméthane})]^+$ [17,18].

L'oxydation, par KMnO_4 des complexes $[\text{CpFe}(\text{fluorène})]^+$, $[\text{CpFe}(\text{anthracène})]^+$ [19] et $[\text{CpFe}(\text{diphénylsulfure})]^+$ [20] conduit respectivement aux cations $[\text{CpFe}(\text{fluorénone})]^+$ **VI_a**, $[\text{CpFe}(\text{anthraquinone})]^+$ **VII_a** et $[\text{CpFe}(\text{diphénylsulfone})]^+$ **VIII_a**.

Les cations $[\text{CpFe}(\text{azobenzène})]^+$ **IX_a–XII_a** ont été synthétisés par condensation de l'aniline sur les complexes $[\text{CpFe}(\text{nitrosobenzène})]^+$ correspondants [5]. Le dication $[(\text{CpFe})_2(\text{PhN}(\text{O})\text{NPh})]^{2+}$ a été préparé par électrolyse du cation **I_a** dans une cellule "redox" à deux électrodes poreuses [6].

Les benzonitriles **I_c** et **V_c** ont préalablement été préparés par Sutherland et al. [1]; les caractéristiques obtenues sont en accord avec celles annoncées par ces auteurs.

Les divers benzonitriles libres issus de l'oxydation des hexadiényles **II_c** [21], **III_c** [21,22], **IV_c** [23], **VI_c** [24], **VII_c** [25], **VIII_c** [26] et **XII_c** [27] ont précédemment été synthétisés sans passage par des intermédiaires organométalliques.

Le dérivé **X_c** n'a, à notre connaissance, jamais été décrit.

Les benzonitriles libres ont été purifiés sur colonne de silice (éluant CH_2Cl_2).

Le complexe $[\text{NEt}_4][\text{Cr}(\text{CO})_5\text{CN}]$ nous a été gracieusement fourni par le Professeur Fehlhämmer.

4.1. Etude analytique de l'addition de l'ion cyanure sur divers cations $[\text{CpFe}(\text{arène})]^+$ et de l'oxydation des espèces hexadiényles cyanées

Le protocole opératoire suivi est celui décrit ci-dessous pour le cation $[\text{CpFe}(\text{nitrobenzène})]^+ \text{I}_a$.

38,9 mg (10^{-4} mol) de cation $[\text{CpFe}(\text{nitrobenzène})][\text{PF}_6] \text{I}_a$ sont dissous dans 25 cm³ d'acétonitrile 0,1 M en $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{BF}_4]$. La vague de réduction de la fonction nitro est localisée à $E_{1/2} = -0,65$ V ECS ($E_{p_c} = -0,67$ V ECS); aucune vague n'apparaît en oxydation. L'addition de 200 μl d'une solution 0,5 M en $[\text{Et}_4\text{N}][\text{CN}]$ se traduit par un changement de coloration du milieu réactionnel, par un décalage de la vague de réduction de la fonction nitro vers des potentiels plus cathodiques ($E_{1/2} = -1,27$ V ECS; $E_{p_c} = -1,32$ V ECS) et par l'apparition, dans le domaine anodique, d'une vague ($E_{1/2} = +1,12$ V ECS; $E_{p_a} = +0,98$ V ECS) relative à l'oxydation de l'espèce hexadiényle formée. L'addition de 200 μl d'une solution d'iode 0,5 M provoque l'apparition d'une vague d'oxydation importante dès $E_{1/2} = +0,47$ V, relative à l'oxydation des ions iodures.

4.2. Synthèse des espèces hexadiényles

Nous avons suivi le mode opératoire précisé ci-dessous pour l'espèce hexadiényle issue du cation $[\text{CpFe}(\text{azobenzène})]^+ \text{IX}_a$.

L'addition de 0,35 g (2,23 mmol) de $[\text{Et}_4\text{N}][\text{CN}]$ à 1 g (2,23 mmol) de complexe $[\text{CpFe}(\text{azobenzène})][\text{PF}_6] \text{IX}_a$ dans 25 cm³ d'acétonitrile provoque un changement de couleur immédiat de la solution. L'agitation du milieu réactionnel est maintenue pendant 5 min puis le résidu obtenu après évaporation à sec de l'acétonitrile est extrait par de l'éther sec qui se colore en rouge. La phase étherée est séchée sur MgSO_4 puis évaporée sous pression réduite.

On isole 0,33 g (45%) de l'espèce hexadiényle IX_b sous forme d'un solide noir.

4.3. Oxydation des espèces hexadiényles

4.3.1. Oxydation électrochimique

4.3.1.1. Sur électrode plane de carbone vitreux. Une solution d'acétonitrile (50 cm³) 0,1 M en $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{BF}_4]$ contenant 1 g (2,6 mmol) du cation $[\text{CpFe}(\text{nitrobenzène})]^+ \text{PF}_6 \text{I}_a$ et 0,4 g (2,6 mmol) de cyanure de tétraéthylammonium est introduite dans la cellule. Pour un potentiel imposé à l'anode de carbone vitreux (diamètre 5,2 cm) de +1,2 V ECS, l'intensité du courant baisse rapidement pour pratiquement s'annuler. Pour maintenir une intensité de courant de 30 mA, il est

nécessaire de porter l'anode à un potentiel de +3 V ECS.

Après consommation de la quantité théorique d'électricité, l'acétonitrile est filtré avant d'être évaporé sous pression réduite. Le résidu obtenu est lavé plusieurs fois par des fractions de 50 cm³ d'eau. L'addition d'une solution concentrée de $[\text{NH}_4][\text{PF}_6]$ à l'eau de lavage provoque la précipitation d'un solide jaune. Celui-ci est filtré puis repris dans un minimum d'acétone et reprécipité à l'éther. On isole 0,60 g (60%) du cation initial I_a .

La masse de 2-nitrobenzonitrile I_c extraite du résidu par l'éther est très faible (< 5%).

4.3.1.2. Sur électrode plane de carbone vitreux en présence d'un complexe du chrome. L'oxydation de 0,35 g (1,3 mmol) de l'espèce hexadiényle I_b et 0,15 g (0,43 mmol) du complexe $[\text{NEt}_4][\text{Cr}(\text{CO})_5\text{CN}]$, dans 50 cm³ d'une solution d'acétonitrile 0,2 M en LiClO_4 est réalisée sur une anode de carbone vitreux maintenue à +0,9 V ECS. Après électrolyse, la solution est additionnée de 100 cm³ d'eau puis l'acétonitrile est évaporé sous pression réduite.

La phase aqueuse résiduelle est extraite par de l'éther; la phase étherée, séchée sur MgSO_4 puis évaporée sous pression réduite, conduit à 40 mg (21%) de 2-nitrobenzonitrile I_c . La phase aqueuse additionnée de $[\text{NH}_4][\text{PF}_6]$ est ensuite extraite par du dichlorométhane. La phase organique, séchée sur MgSO_4 puis évaporée sous pression réduite, permet d'isoler 0,32 g (63%) du complexe nitrobenzène I_a de départ.

4.3.1.3. Sur électrode de feutre de carbone. Une solution d'acétonitrile (200 cm³) 0,2 M en LiClO_4 contenant 0,35 g (1,3 mmol) de l'espèce hexadiényle I_b percole une anode poreuse (épaisseur 1,2 cm) avec un débit de 5 cm³ min⁻¹. Pour une intensité de courant d'électrolyse de 84 mA, les intensités imposées respectivement en amont et en aval sont 56 et 28 mA (Fig. 5).

Après oxydation, le milieu réactionnel est additionné de 100 cm³ d'eau. L'acétonitrile est évaporé sous pression réduite et la phase aqueuse résiduelle est d'abord extraite par de l'éther. La phase étherée, séchée sur MgSO_4 puis évaporée sous pression réduite, fournit 80 mg (40%) de 2-nitrobenzonitrile I_c . La phase aqueuse, additionnée de $[\text{NH}_4][\text{PF}_6]$, est ensuite extraite par du dichlorométhane qui est séché sur MgSO_4 puis évaporé sous pression réduite. Le solide jaune isolé (0,3 g; 60%) présente toutes les caractéristiques du cation I_a .

4.3.2. Oxydation chimique

4.3.2.1 Oxydation par l'iode. 0,46 g (1,8 mmol) d'iode est additionné à 0,49 g (1,8 mmol) de l'espèce hexadiényle I_c en solution dans 25 cm³ du

dichlorométhane. L'agitation du milieu réactionnel est maintenue pendant 30 min puis le dichlorométhane est évaporé sous pression réduite. Le résidu obtenu est repris par un mélange de 25 cm³ d'eau et 25 cm³ d'éther. Après filtration du résidu insoluble, les deux phases liquides sont séparées. La phase étherée est lavée plusieurs fois à l'eau avant d'être séchée sur MgSO₄ puis évaporée sous pression réduite. On isole 0,08 g (30%) de 2-nitrobenzonitrile **I_c**.

La phase aqueuse est additionnée d'une solution aqueuse concentrée de [NH₄][PF₆]. Le précipité obtenu est filtré sur büchner, puis dissous dans un minimum d'acétone et reprecipité dans un grand volume d'éther. On isole 0,44 g (63%) du complexe [CpFe(nitrobenzène)][PF₆] **I_a**.

4.3.2.2. Oxydation par le N-bromosuccinimide. Le mode opératoire décrit ci-dessous pour l'espèce hexadiényl **I_b** est général pour toutes les espèces hexadiényles.

Le N-bromosuccinimide (0,41 g; 2,3 mmol) est additionné à 0,65 g (2,3 mmol) de l'espèce hexadiényle **I_b** en solution dans 25 cm³ de dichlorométhane. L'agitation du milieu réactionnel est maintenue pendant 30 min. Après filtration, le dichlorométhane est évaporé sous pression réduite. Le résidu obtenu est repris par un mélange eau (25 cm³)–éther (25 cm³). La phase étherée, préalablement séchée sur MgSO₄, est évaporée sous pression réduite. On obtient 0,32 g (89%) d'un précipité de 2-nitrobenzonitrile **I_c**.

L'addition d'une solution aqueuse concentrée de [NH₄][PF₆] à la phase aqueuse donne un précipité qui est filtré, dissous dans un minimum d'acétone puis reprecipité dans un grand volume d'éther. On isole 0,08 g du complexe cationique **I_a** (8%).

Nous obtenons des rendements comparables lorsque l'oxydation est effectuée en milieu acétonitrile.

4.4. Addition d'ions cyanure aux espèces cationiques et oxydation in situ

4.4.1. En milieu acétonitrile

4.4.1.1. Oxydation par l'iode. Le cyanure de tétraéthylammonium (0,40 g; 2,6 mmol) est additionné à 1 g (2,6 mmol) du complexe [CpFe(nitrobenzène)][PF₆] **I_a** en solution dans 25 cm³ d'acétonitrile. L'agitation du mélange réactionnel est maintenue pendant 10 min. Après addition de 0,65 g (2,6 mmol) d'iode, la solution est agitée pendant 30 min avant d'ajouter 50 cm³ d'eau. Après évaporation sous pression réduite, la phase aqueuse est extraite par de l'éther. La phase étherée, séchée sur MgSO₄ puis évaporée, fournit 0,17 g (44%) de 2-nitrobenzonitrile **I_c**. L'addition d'une solution de [NH₄][PF₆] à la phase aqueuse donne un précipité jaune qui est filtré sur büchner puis dissous dans un minimum

d'acétone et reprecipité dans l'éther. On isole 0,37 g (37%) du complexe [CpFe(nitrobenzène)][PF₆] **I_a** initial.

4.4.1.2. Oxydation par le N-bromosuccinimide. Le mode opératoire suivi, avec comme composé de départ le cation [CpFe(4-nitrotoluène)]⁺ **IV_a**, est celui décrit ci-dessus pour le complexe **I_a**, le NBS remplaçant l'iode lors de l'étape d'oxydation. Les rendements obtenus en 2-nitro-5-méthylbenzonitrile **IV_c** et en cation **IV_a** sont respectivement de 60% et de 12%.

4.4.2. En milieu méthanol en présence de cyanure de sodium

L'addition de 64 mg (1,3 mmol) de NaCN à 0,52 g (1,3 mmol) du complexe [CpFe(4-nitrotoluène)][PF₆] **IV_a** dans 15 cm³ de méthanol se traduit par un changement immédiat de la coloration de la solution qui passe du jaune au rouge. Le mélange réactionnel est maintenu 5 min sous agitation avant d'ajouter 0,25 g (1,4 mmol) de NBS. La solution est alors maintenue 1 h sous agitation avant d'être additionnée de 15 cm³ d'eau. Après évaporation sous pression réduite, la phase aqueuse résiduelle est extraite par de l'éther. La phase étherée, séchée sur MgSO₄ puis évaporée sous pression réduite, conduit à 60 mg (29%) de 2-nitrotolunitrile **IV_c**.

La phase aqueuse, additionnée d'une solution aqueuse concentrée de [NH₄][PF₆] est extraite à son tour par du dichlorométhane. La phase organique est séchée sur MgSO₄ puis évaporée sous pression réduite. Le précipité obtenu est repris dans un minimum d'acétone et reprecipité à l'éther. On isole 0,2 g d'un mélange de [CpFe(4-CH₃C₆H₄NO₂)]⁺[PF₆] **IV_a** (57%) et de [CpFe(4-CH₃C₆H₄OCH₃)]⁺[PF₆] (43%). Les pourcentages respectifs de chaque composé sont déduits de dosages polarographiques et RMN.

RMN ¹H (60 MHz) (δ ppm) du composé **IV_a** (CD₃COCD₃): 2,65 (s, 3H, CH₃); 5,40 (s, 5H, C₅H₅); 6,50–7,85 (m, 4H, C₆H₄).

RMN ¹H (60 MHz) (δ ppm) du complexe [CpFe(4-CH₃C₆H₄OCH₃)]⁺ (CD₃COCD₃): 2,45 (s, 3H, CH₃); 4,05 (s, 3H, OCH₃); 5,13 (s, 5H, C₅H₅); 6,00–6,40 (m, 4H, C₆H₄).

Pour vérifier la substitution du groupement NO₂ par le groupement OCH₃ en milieu basique, nous avons placé le complexe [CpFe(4-CH₃C₆H₄NO₂)]⁺ PF₆⁻ **IV_a** dans le méthanol en présence de méthylate de sodium.

Le méthylate de sodium (70 mg; 1,3 mmol) est additionné à une suspension de 0,52 g (1,3 mmol) du complexe [CpFe(4-CH₃C₆H₄NO₂)]⁺[PF₆] **IV_a** dans 30 cm³ de méthanol. Le mélange hétérogène est maintenu une nuit sous agitation avant d'ajouter 40 cm³ d'une solution aqueuse concentrée de NH₄PF₆.

Après évaporation du méthanol, le résidu est repris dans du dichlorométhane. La phase organique est séchée

sur MgSO_4 puis évaporée. On isole 0,8 g d'un précipité jaune constitué d'un mélange de cations $[\text{CpFe}(\text{4-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)]\text{PF}_6$ **IV_a** (33%) et $[\text{CpFe}(\text{4-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3)]\text{PF}_6$ (67%) qui présentent les mêmes caractéristiques que le mélange isolé après l'essai de cyanuration.

4.5. Synthèse du complexe $[\text{CpFe}(\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{O})=\text{NC}_6\text{H}_4\text{CN-2})]\text{PF}_6$ **XIV_a**

Le cyanure de tétraéthylammonium $[\text{Et}_4\text{N}][\text{CN}]$ (0,64 g; 4,1 mmol) est additionné à 3 g (4,1 mmol) du dication $[(\text{CpFe})_2(\text{PhN}(\text{O})\text{NPh})]\text{PF}_6$ **XIII_a** en solution dans 75 cm^3 d'acétonitrile. L'agitation du mélange réactionnel est maintenue pendant 30 min avant d'ajouter 0,75 g (4,2 mmol) de NBS. L'agitation est maintenue 1 h puis l'acétonitrile est évaporé sous pression réduite et le résidu est repris par un mélange eau–dichlorométhane. Après filtration, la phase organique est lavée plusieurs fois à l'eau, séchée sur MgSO_4 et partiellement évaporée sous pression réduite avant d'être versée sur un grand volume d'éther. On isole 0,72 g (36%) d'un précipité jaune de $[\text{CpFe}(\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{O})=\text{NC}_6\text{H}_4\text{CN-2})]\text{PF}_6$ **XIV_a**. Anal. trouvé (calculé): C 44,39 (44,19); H 2,53 (2,88); N 8,42 (8,59); Fe 11,55 (11,42%).

Le précipité obtenu après filtration du mélange eau–dichlorométhane est repris dans un minimum d'acétone et reprécipité à l'éther. On isole 0,6 g (20%) du complexe dicationique azoxybenzène **XIII_a** de départ.

4.6. Synthèse du complexe $[\text{CpFe}(\text{C}_6\text{H}_5\text{N}=\text{NC}_6\text{H}_4\text{CN-2})]\text{PF}_6$ **XV_a**

Une solution de 0,40 g (0,82 mmol) du cation azoxy $[\text{CpFe}(\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{O})=\text{NC}_6\text{H}_4\text{CN-2})]\text{PF}_6$ **XIV_a** dans 250 cm^3 d'un mélange méthanol–tampon acétique ($\text{CH}_3\text{-CO}_2\text{H}$ 2,5 M + $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na}$ 2,5 M) (4–1 en volume) est électrolysée dans une cellule "redox" à circulation (Fig. 6). Les intensités des courants imposés en amont (55 mA) et en aval (55 mA) correspondent à un courant cathodique de 110 mA et un courant anodique de 55 mA calculés pour un débit de 5,3 $\text{cm}^3 \text{ min}^{-1}$. En fin d'électrolyse, la solution est additionnée d'une solution aqueuse concentrée de $[\text{NH}_4][\text{PF}_6]$. Après évaporation du méthanol, le précipité jaune isolé par filtration est dissous dans un minimum d'acétone et reprécipité par

de l'éther. On isole 0,12 g du cation attendu (30%). Anal. trouvé (calculé): C 45,50 (45,69); H 3,18 (2,98); N 8,72 (8,88); Fe 11,42 (11,80%).

Bibliographie

- [1] R.G. Sutherland, R.L. Chowdhury, A. Piorko et C.C. Lee, *J. Organomet. Chem.*, **319** (1987) 379.
- [2] R.G. Sutherland, R.L. Chowdhury, A. Piorko et C.C. Lee, *J. Org. Chem.*, **52** (1987) 4618.
- [3] C.H. Zhang, R.L. Chowdhury, A. Piorko, C.C. Lee et R.G. Sutherland, *J. Organomet. Chem.*, **346** (1988) 67.
- [4] R.G. Sutherland, C.H. Zhang, A. Piorko et C.C. Lee, *Can. J. Chem.*, **67** (1989) 137.
- [5] N. Guennec et C. Moinet, *J. Organomet. Chem.*, **487** (1995) 177.
- [6] N. Guennec et C. Moinet, *J. Organomet. Chem.*, **465** (1994) 233.
- [7] I.U. Khand, P.L. Pauson et W.E. Watts, *J. Chem. Soc. C.* (1969) 2024.
- [8] W.P. Fehlhammer et C. Moinet, travaux non publiés.
- [9] T. Inoue et S. Tsutsumi, *J. Am. Chem. Soc.*, **87** (1965) 3525.
- [10] (a) J.C. Boutonnet et E. Rose, *J. Organomet. Chem.*, **221** (1981) 157; (b) G. Precigou, F. Leroy, J.C. Boutonnet et E. Rose, *Acta Cryst.*, **B38** (1982) 947.
- [11] R.L. Chowdhury, C.C. Lee, A. Piorko et R.G. Sutherland, *Synth. React. Inorg. Met.–Org. Chem.*, **15** (1985) 1237.
- [12] G. Jacob et C. Moinet, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1983) 291.
- [13] C. Moinet et E. Raoult, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1991) 214.
- [14] C. Lamoureux et C. Moinet, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1988) 59.
- [15] C.C. Lee, U.S. Gill et R.G. Sutherland, *J. Organomet. Chem.*, **346** (1988) 67.
- [16] C.C. Lee, U.S. Gill, M. Iqbal, C.I. Azogu et R.G. Sutherland, *J. Organomet. Chem.*, **231** (1982) 151.
- [17] M. Le Rudulier, C. Moinet et E. Raoult, *J. Organomet. Chem.*, **310** (1986) 209.
- [18] C. Moinet et E. Raoult, *J. Organomet. Chem.*, **229** (1982) C13.
- [19] C.C. Lee, K.J. Demchuk, U.S. Gill et R.G. Sutherland, *J. Organomet. Chem.*, **247** (1983) 71.
- [20] A.N. Nesmeyanov, N.A. Vol'kenau, E.I. Sirotkina et V.V. Deryabin, *Dokl. Akad. Nauk. SSSR*, **177** (1967) 1110.
- [21] H. Musso et H. Schweder, *Chem. Ber.*, **98** (1965) 1562.
- [22] R. Morisson et P. Popovich, *Proc. West. Va. Acad. Sci.*, **35** (1963) 95.
- [23] T.H. Fischer et A.W. Meierhoefer, *J. Org. Chem.*, **43** (1978) 220.
- [24] E.H. Huntress, K. Pfister 3rd et K.H.T. Pfister, *J. Am. Chem. Soc.*, **64** (1942) 2845.
- [25] R. Golden et L.M. Stock, *J. Am. Chem. Soc.*, **94** (1972) 3080.
- [26] G. Petrillo, M. Novi, G. Garbarino et C. Dell'erba, *Tetrahedron*, **43** (1987) 4625.
- [27] T.H. Fischer et A.W. Meierhoefer, *Tetrahedron*, **31** (1975) 2019.