

PREPARATION DU COMPLEXE CATIONIQUE $[\eta^5\text{-CYCLOPENTADIENYL FER-}\eta^6\text{-PENTAMETHYLANILINE}]^+$ ET DE QUELQUES AMIDES ET SULFONAMIDES DERIVES

C. MOINET * et E. RAOULT

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

(Reçu le 17 décembre 1981)

Summary

The $[\eta^5\text{-cyclopentadienyl-}\eta^6\text{-pentamethylanilineiron}]^+$ cation has been prepared from ligand exchange between ferrocene and pentamethylaniline. Acidic chlorides (CH_3COCl , $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}$) and sulfonyl chlorides ($p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{Cl}$, camphorsulfonyl- d_{10} chloride) react in situ with deprotonated species after treatment of this cation with $t\text{-BuOK}$ in THF. An acid–base reaction between amide or sulfonamide derivatives and deprotonated species takes place and can limit the yield; the mechanism is discussed. Amide derivatives also have been prepared by direct action of acidic chlorides with $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe-}\eta^6\text{-C}_6\text{-(CH}_3)_5\text{NH}_2]^+$ in acetone solution. An optically active sulfonamide has been prepared.

Résumé

Le cation $[\eta^5\text{-cyclopentadiényl fer-}\eta^6\text{-pentaméthylaniline}]^+$ a été préparé par échange de ligande entre le ferrocène et la pentaméthylaniline. L'addition in situ de chlorures d'acides (CH_3COCl , $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}$, $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{Cl}$, chlorure de l'acide camphorsulfonique- d_{10}) à l'espèce déprotonée, obtenue par action de $t\text{-BuOK}$ sur la cation aminé dans le THF, conduit aux amides et sulfonamides correspondants. Une réaction acide–base entre l'amide ou le sulfonamide formé et l'espèce déprotonée est mise en évidence et peut limiter le rendement de la réaction; le mécanisme est discuté. Les amides peuvent également être préparés par action directe du chlorure d'acide sur le cation $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe-}\eta^6\text{-C}_6\text{(CH}_3)_5\text{NH}_2]^+$ en solution dans l'acétone. Un sulfonamide optiquement actif est ainsi préparé.

Introduction

L'étude électrochimique de cations de la série $[\eta^5\text{-cyclopentadiényl fer-}\eta^6\text{-arène}]^+$, symbolisés par $\text{CpFe}^+\text{-arène}$, a mis en évidence la stabilité du radical $\text{CpFe}^+\text{-arène}$ vis-à-vis de la décomposition et de la dimérisation lorsque l'arène est l'hexaméthylbenzène [1,2]. Compte tenu, par ailleurs, de la valeur très négative du potentiel normal du couple redox cation ($\text{CpFe}^+\text{-arène}$)/radical ($\text{CpFe}^+\text{-arène}$) ($E_0 -1.55$ V ENH en milieu aqueux 0.1 M en LiOH lorsque l'arène est l'hexaméthylbenzène [2]), le radical peut réduire soit divers substrats organiques par transfert de phase [3] soit l'eau ou l'ion nitrate par catalyse redox [4,5]; dans chaque cas, le réducteur organométallique est régénéré électrochimiquement. La solubilisation de l'espèce radicalaire, en milieux aqueux basiques, par l'introduction d'un groupement carboxylique sur le cyclopentadiényle [4,6] permet, en outre, une meilleure efficacité du réducteur.

Dans le même esprit et afin d'accroître les possibilités d'utilisation de ce type de composés en électrochimie, nous avons préparé de nouveaux complexes CpFe^+ arène dans lesquels l'arène est la pentaméthylaniline ou quelques amides et sulfonamides dérivés de cette amine. En particulier, la préparation de complexes optiquement actifs de cette série doit permettre d'accéder, par réduction cathodique, à des réducteurs chiraux utilisables comme intermédiaires en synthèse asymétrique.

Résultats et discussion

I. Synthèse de l'amine $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe-}\eta^6\text{-C}_6(\text{CH}_3)_5\text{NH}_2]^+ \text{PF}_6^-$

L'échange de ligande du ferrocène avec l'aniline [7] et les toluidines [8] est réalisé en présence d'un excès de chlorure d'aluminium (AlCl_3 , le ferrocène et l'amine sont dans le rapport molaire 4/1/1). Nous avons préparé, avec un bon rendement (79%), le cation $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe-}\eta^6\text{-C}_6(\text{CH}_3)_5\text{NH}_2]^+$ par échange de ligande du ferrocène avec la pentaméthylaniline, en opérant dans les conditions généralement utilisées [9] (AlCl_3 , le ferrocène, la pentaméthylaniline et la poudre d'aluminium sont dans le rapport molaire 2/1/1/1). Cependant, l'addition de NH_4PF_6 à la phase aqueuse acide obtenue après hydrolyse du milieu réactionnel, filtration puis extraction à l'éther du filtrat, ne précipite, à l'état d'hexafluorophosphate, qu'environ 30% du cation formé. Pour isoler le sel avec un bon rendement, il est nécessaire, avant d'ajouter NH_4PF_6 , d'alcaliniser la phase acide par une lessive de soude et de filtrer la solution basique afin d'éliminer les traces d'hydroxyde ferrique, les sels d'aluminium étant solubilisés à l'état d'aluminate.

La pentaméthylaniline utilisée pour l'échange de ligande a été synthétisée par réduction du pentaméthylnitrosobenzène [10] préparé lui-même par la méthode de Smith et Taylor [11].

Nous avons résumé dans les Tableaux 1 et 2 diverses caractéristiques du cation $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe-}\eta^6\text{-C}_6(\text{CH}_3)_5\text{NH}_2]^+$.

TABLEAU 1

CARACTERISTIQUES DES CATIONS $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe-}\eta^6\text{-C}_6\text{(CH}_3)_5\text{NH}_2]^+$ (I), $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe-}\eta^6\text{-C}_6\text{(CH}_3)_5\text{NHCOR}]^+$ (II, R = CH₃; III, R = C₆H₅) ET $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe-}\eta^6\text{-C}_6\text{(CH}_3)_5\text{NHOSO}_2\text{R}]^+$ (IV, R = C₆H₄CH₃(4); V, R = camphoryl-d₁₀)

Cation	Analyse (trouvé (calculé) (%))				RMN ¹ H (δ, ppm) (référence TMS)			IR (cm ⁻¹) (CH ₂ Cl ₂)	
	C	H	N	Fe	Op	(CH ₃) _s	Autres	ν(NH)	ν(CO)
I	44.59 (44.76)	5.17 (5.13)	3.18 (3.26)	13.11 (13.05)	4.56(s) (5H)	2.50(s) (3H) 2.53(s) (6H) 2.60(s) (6H)	5.30(s, élargi) (2H) NH ₂	3420, 3500	
II	45.72 (45.86)	5.15 (5.10)	2.82 (2.97)	11.82 (11.89)	4.95(s) (5H)	2.55(s) (6H) 2.65(s) (9H)	2.30(s) (3H) COCH ₃	3380	1690
III	51.68 (51.78)	4.99 (4.88)	2.57 (2.63)	10.59 (10.51)	5.15(s) (5H)	2.62(s) (6H) 2.70(s) (9H)	7.95-8.45(m) (5H) COC ₆ H ₅	3390	1670
IV	47.18 (47.34)	4.92 (4.80)	2.48 (2.40)	9.75 (9.61)	5.03(s) (5H)	2.55(s) (6H) 2.65(s) (9H)	2.45(s) (3H) CH ₃ Ar 7.65-8.05(m) (4H) C ₆ H ₄		
V	48.31 (48.52)	5.71 (5.60)	2.09 (2.18)	8.76 (8.71)	4.90(s) (5H)	2.62(s) (9H) 2.75(s) (6H)	0.93(s) (3H) } C(CH ₃) ₂ 1.12(s) (3H) 2.35(s) (2H) SO ₂ CH ₂ 1.60-2.20(m) (7H) Camphre		1720

TABLEAU 2

POTENTIEL DE DEMI-VAGUE $E_{1/2}$ RELATIF A LA PREMIERE VAGUE DE REDUCTION DES CATIONS $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe-}\eta^6\text{-C}_6(\text{CH}_3)_5\text{NH}_2]^+$ (I), $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe-}\eta^6\text{-C}_6(\text{CH}_3)_5\text{NHCOR}]^+$ (II, R = CH_3 ; III, R = C_6H_5) ET $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe-}\eta^6\text{-C}_6(\text{CH}_3)_5\text{NHSO}_2\text{R}]^+$ (IV, R = $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3(4)$; V, R = camphoryl- d_{10}) EN MILIEU DMF (0.1 M $\text{Bu}_4\text{N}^+ \text{Br}^-$): $c = 10^{-3}$ M; 25°C ; PERIODE DE CHUTE DE LA GOUTTE τ 1 s

Cation	I	II	III	IV	V
$E_{1/2}$ (V, ECS)	-1.70	-1.47	-1.45	-1.40	-1.43

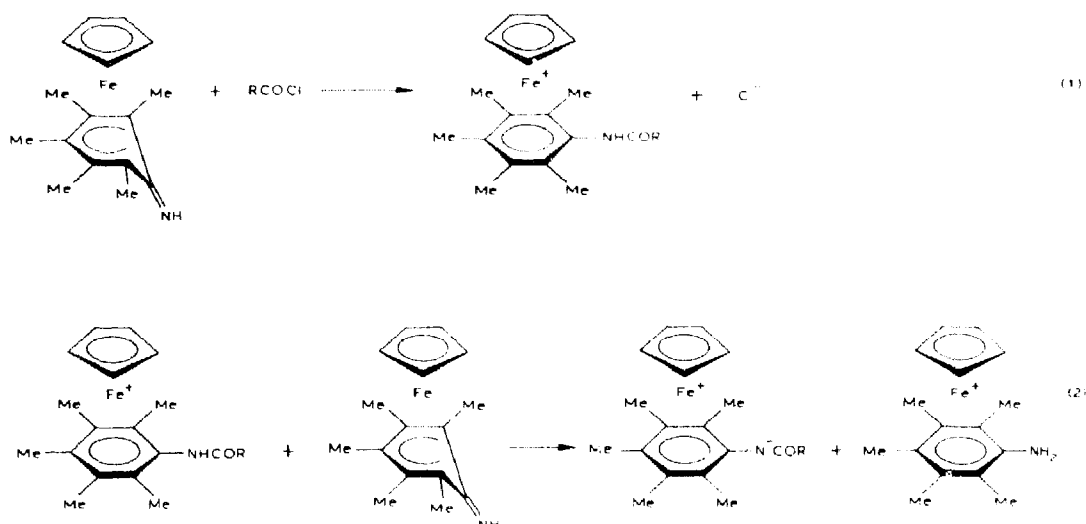
II. Synthèse des amides $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe-}\eta^6\text{-C}_6(\text{CH}_3)_5\text{NHCOR}]^+ \text{PF}_6^-$ (R = CH_3 , C_6H_5)

Dans une publication récente, Sutherland et al. [8] ont montré que la déprotonation des cations $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe-}\eta^6\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2]^+$ par t-BuOK dans le THF porte exclusivement sur le groupement amino: l'acylation "in situ" des espèces déprotonées conduit aux amides avec, dans certains cas, de bons rendements. Afin de synthétiser des amides dérivés du cation $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe-}\eta^6\text{-C}_6(\text{CH}_3)_5\text{NH}_2]^+$, nous avons utilisé la méthode décrite par Sutherland et al. [8,12] dans des conditions opératoires très voisines (partie expérimentale § II.1a): $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe-}\eta^6\text{-C}_6(\text{CH}_3)_5\text{NH}_2]^+$, t-BuOK et le chlorure d'acide sont introduits dans un rapport molaire 1/1/1. La réaction semble rapide mais l'analyse polarographique du mélange isolé montre qu'il contient en quantités sensiblement équimoléculaires l'amine $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe-}\eta^6\text{-C}_6(\text{CH}_3)_5\text{NH}_2]^+$ et l'amide $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe-}\eta^6\text{-C}_6(\text{CH}_3)_5\text{NHCOR}]^+$. Ce rapport n'est pas changé si l'on augmente le temps de réaction.

Pour rendre compte de ce résultat, il est nécessaire d'une part, de faire intervenir (Schéma 1) une réaction acide-base (réaction 2) entre l'amide formé par acylation (réaction 1) et l'espèce déprotonée et, d'autre part, d'admettre que la vitesse de la réaction 2 est plus élevée que celle de la réaction 1. L'amide possède en effet un hydrogène relativement acide compte tenu des effets électro-attracteurs cumulés du reste cationique $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}^+$ et du groupement COR; cette propriété est d'ailleurs mise à profit pour séparer, à l'état d'hexafluorophosphate, les cations $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe-}\eta^6\text{-C}_6(\text{CH}_3)_5\text{NH}_2]^+$ et $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe-}\eta^6\text{-C}_6(\text{CH}_3)_5\text{NHCOR}]^+$: l'amide est soluble à l'état de zwitterion dans une solution aqueuse de soude 0.2 N tandis que l'amine est insoluble (partie expérimentale § II.1a).

Compte tenu de la réaction acide-base décrite ci-dessus (Schéma 1), pour préparer l'amide avec un rendement supérieur à 50%, on pourrait penser doubler la quantité de t-BuOK. En fait, si l'on traite le cation $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe-}\eta^6\text{-C}_6(\text{CH}_3)_5\text{NH}_2]^+$ par une quantité double de t-BuOK avant d'ajouter le chlorure d'acide, le rendement est plus faible que précédemment (partie expérimentale § II.1b); cette diminution de rendement résulte en fait de la grande réactivité des chlorures d'acides (acétyle ou benzoyle) vis à vis de t-BuOK initialement en excès.

Il est donc nécessaire d'opérer par étapes (partie expérimentale § II.1b): d'abord, faire réagir $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe-}\eta^6\text{-C}_6(\text{CH}_3)_5\text{NH}_2]^+$, t-BuOK et le chlorure d'acide dans le rapport molaire 1/1/0.5, puis additionner au mélange précédent t-BuOK et le chlorure d'acide dans le rapport 0.5/0.25 et répéter l'opération avec un rapport 0.25/0.125 et ainsi de suite jusqu'à ce que le rapport 1/2/1 pour $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe-}\eta^6\text{-C}_6(\text{CH}_3)_5\text{NH}_2]^+$, t-BuOK et le chlorure d'acide soit



SCHEMA 1

atteint. Cette façon de procéder est longue et délicate puisqu'il est nécessaire d'additionner des quantités parfaitement déterminées des réactifs mais aussi de consommer, avant toute nouvelle addition, le réactif précédemment ajouté; malgré ces difficultés, le rendement est sensiblement augmenté (partie expérimentale § II.1b).

Les résultats publiés récemment par Sutherland et al. [8] semblent en contradiction avec nos observations: ces auteurs obtiennent certains amides avec des rendements bien supérieurs à 50% lorsqu'ils font réagir en milieu THF, les cations $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe-}\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{NH}_2]^+$ ou $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe-}\eta^6\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2]^+$, t-BuOK et le chlorure d'acide dans le rapport 1/1/1. Dans l'hypothèse où le mécanisme réactionnel représenté sur le Schéma 1 s'applique également à ces cations, les rendements ne devraient jamais excéder 50%. Pour rendre compte des résultats obtenus, il est nécessaire de considérer une acylation directe par le chlorure d'acide, des cations $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe-}\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{NH}_2]^+$ ou $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe-}\eta^6\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2]^+$ régénérés par la réaction acide-base (Schéma 1, réaction 2). Nous avons contrôlé l'intervention d'une telle réaction en plaçant, en solution dans le THF, $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe-}\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{NH}_2]^+$, le chlorure d'acétyle (ou de benzoyle) et la triéthylamine; après 2 h (ou 5 h) l'acétylation (ou la benzylation) est pratiquement totale (partie expérimentale § V).

Par contre, la benzylation directe, par le chlorure de benzoyle (en présence de triéthylamine) du cation $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe-}\eta^6\text{-C}_6(\text{CH}_3)_5\text{NH}_2]^+$ en suspension dans le THF, n'intervient pratiquement pas; ainsi, après trois jours, l'analyse polarographique montre que le mélange isolé est constitué à plus de 90% de l'amine initiale et moins de 10% de l'amide cherché. Cependant, si au lieu du THF, on utilise l'acétone dans lequel $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe-}\eta^6\text{-C}_6(\text{CH}_3)_5\text{NH}_2]^+$ est plus soluble, une partie importante (environ 70%) d'amide s'est formé après 20 h (partie expérimentale § II.2).

Avec le chlorure d'acétyle, même en solution acétonique, il ne se forme

qu'environ 10% du dérivé acétylé. Le sel $[(C_2H_5)_3NCOCH_3]^+ PF_6^-$ produit rapidement par action du chlorure d'acétyle sur la triéthylamine (on observe un échauffement de la solution acétonique lorsque l'on met les réactifs en présence l'un de l'autre) est un agent acétylant moins réactif que le chlorure d'acétyle lui-même, et plus volumineux.

III. Synthèse des sulfonamides $[\eta^5-C_5H_5Fe-\eta^6-C_6(CH_3)_5NHSO_2R]^+ PF_6^-$ ($R = C_6H_4CH_3(4)$, camphoryl- d_{10})

L'addition d'un chlorure de sulfonyle sur l'espèce préalablement déprotonée du cation $[\eta^5-C_5H_5Fe-\eta^6-C_6(CH_3)_5NH_2]^+$ conduit au sulfonamide correspondant. Un sulfonamide est généralement plus acide qu'un amide, de sorte que la réaction acide—base décrite dans le paragraphe précédent (Schéma 1) ne peut être évitée; pour obtenir de bons rendements, il est nécessaire de faire réagir $[\eta^5-C_5H_5Fe-\eta^6-C_6(CH_3)_5NH_2]^+$, t-BuOK et le chlorure de sulfonyle dans le rapport molaire 1/2/1.

L'addition de t-BuOK en une seule étape au cation $[\eta^5-C_5H_5Fe-\eta^6-C_6(CH_3)_5NH_2]^+$, suivie de l'addition du chlorure de paratoluène sulfonyle ne conduit pas au sulfonamide correspondant avec un bon rendement; par contre, le rendement est élevé avec le chlorure de l'acide camphorsulfonique- d_{10} . Dans le premier cas, la réactivité du chlorure de paratoluènesulfonyle vis-à-vis de t-BuOK, initialement en excès, mais aussi l'instabilité du sulfonamide formé $[(\eta^5-C_5H_5Fe-\eta^6-C_6(CH_3)_5NHSO_2C_6H_4CH_3(4))]^+$ mis dans une solution aqueuse de soude 0.1 N conduit en moins d'une heure à $[\eta^5-C_5H_5Fe-\eta^6-C_6(CH_3)_5NH_2]^+$ limitent le rendement; le mélange isolé en fin de réaction contient de l'amine initiale et du sulfonamide formé et une séparation est nécessaire (partie expérimentale § III). Dans le second cas, le chlorure de l'acide camphorsulfonique- d_{10} ne réagit que lentement avec t-BuOK; le sulfonamide formé est stable et représente la totalité du sel isolé après réaction. Le composé est optiquement actif: $[\alpha]_D^{25} +10^\circ$.

Il convient de signaler qu'en présence de triéthylamine, les chlorures de sulfonyles sont sans action sur le cation $[\eta^5-C_5H_5Fe-\eta^6-C_6(CH_3)_5NH_2]^+$ en solution dans l'acétone.

Conclusion

La synthèse d'amides et de sulfonamides dérivés de l'amine $[\eta^5-C_5H_5Fe-\eta^6-C_6(CH_3)_5NH_2]^+$ a mis en évidence une réaction acide—base qui limite le rendement de leur préparation.

Le caractère acide marqué de ces composés présente cependant certains avantages: (1) les composés sont solubles en milieux aqueux basiques, en présence d'hexafluorophosphate, sous forme zwitterionique et il n'est pas nécessaire d'introduire une autre fonction solubilisante telle qu'un groupement carboxylique sur le cyclopentadiényle; et (2) par ailleurs, les composés sont utilisables comme agents protonants en milieux non aqueux [13].

Partie expérimentale

I. Synthèse de l'amine $[\eta^5-C_5H_5Fe-\eta^6-C_6(CH_3)_5NH_2]^+ PF_6^-$

On chauffe à 140–150°C pendant 6 h, 8.1 g (50 mmol) de pentaméthyl-

aniline, 9.3 g (50 mmol) de ferrocène, 13.35 g (100 mmol) de AlCl_3 et 1.35 g (50 mmol) d'aluminium en poudre dans 50 ml de décaline. Au mélange réactionnel refroidi, on ajoute 300 g de glace; après quelques minutes d'agitation, la masse solide est facilement dispersée dans la phase liquide puis filtrée. Le filtrat est extrait deux fois à l'éther, alcalinisé par une lessive de soude et filtré. Le précipité jaune obtenu après addition d'une solution concentrée aqueuse de NH_4PF_6 au nouveau filtrat, est séparé par filtration, séché à l'air libre à 40°C environ, puis dissous dans le minimum d'acétone et reprécipité à l'éther.

Nous avons obtenu 16.9 g de l'amine cherchée (rendement 79%).

II. Synthèse de l'amide $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe-}\eta^6\text{-C}_6(\text{CH}_3)_5\text{NHCOC}_6\text{H}_5]^+ \text{PF}_6^-$

1. Action du chlorure de benzoyle sur l'espèce déprotonée de l'amine $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe-}\eta^6\text{-C}_6(\text{CH}_3)_5\text{NH}_2]^+ \text{PF}_6^-$

(a) *t*-BuOK et le chlorure de benzoyle sont en quantités équimoléculaires.

On ajoute 1.12 g (10 mmol) de *t*-BuOK à 4.3 g (10 mmol) de $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe-}\eta^6\text{-C}_6(\text{CH}_3)_5\text{NH}_2]^+ \text{PF}_6^-$ en suspension dans 25 ml de THF sec, sous courant d'azote. La solution rouge foncé obtenue est agitée 5 min à température ambiante puis elle est refroidie à 5°C. L'addition à cette solution de 1.25 ml (10.8 mmol) de chlorure de benzoyle entraîne la disparition de la coloration rouge et l'apparition immédiate d'un précipité jaune. L'agitation est maintenue 1 h et l'on additionne 80 ml d'une solution diluée de HPF_6 au mélange réactionnel. La majeure partie du THF est évaporée sous vide et le précipité jaune isolé par filtration est séché sur papier filtre. Le dosage polarographique de ce précipité montre qu'il est constitué de l'amide cherché et de l'amine initiale en quantités sensiblement égales.

Le précipité est traité par une solution aqueuse de soude 0.2 N et l'amide soluble est séparé de l'amine insoluble par filtration. L'addition au filtrat, jusqu'à réaction nettement acide, d'une solution à 60% de HPF_6 dans l'eau, provoque la précipitation de l'amide. Le précipité isolé par filtration est séché au maximum sur papier filtre et dissous dans le minimum d'acétone; après nouvelle filtration, l'amide $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe-}\eta^6\text{-C}_6(\text{CH}_3)_5\text{NHCOC}_6\text{H}_5]^+ \text{PF}_6^-$ est reprécipité par addition d'éther à la solution acétonique. Nous avons obtenu 2.05 g d'amide pur (rendement 38%).

Avec le chlorure d'acétylène, dans les mêmes conditions, on isole 1.3 g du dérivé acétylé correspondant (rendement 27%).

(b) *t*-BuOK et le chlorure de benzoyle sont dans le rapport molaire 2/1. L'addition de *t*-BuOK est globale. Le mode opératoire est le même que celui décrit ci-dessus (§ 1a) mais la quantité de *t*-BuOK ajoutée est double (2.25 g ou 20 mmol). Un dosage polarographique portant sur le précipité isolé après réaction montre qu'il est constitué d'environ 30% d'amide et 70% d'amine. Après séparation (cf. § 1a), nous avons obtenu 1.2 g d'amide $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe-}\eta^6\text{-C}_6(\text{CH}_3)_5\text{NHCOC}_6\text{H}_5]^+ \text{PF}_6^-$ pur (rendement 22%).

L'addition de *t*-BuOK et du chlorure de benzoyle s'effectue par étapes. A une suspension de 4.3 g (10 mmol) de $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe-}\eta^6\text{-C}_6(\text{CH}_3)_5\text{NH}_2]^+ \text{PF}_6^-$ dans 25 ml de THF sec, sous courant d'azote et à 5°C, on ajoute 1.12 g (10 mmol) de *t*-BuOK. La solution rouge obtenue est agitée 5 min puis on additionne, à la seringue 0.6 ml (5.1 mmol) de chlorure de benzoyle, un précipité jaune se

forme et la coloration rouge foncé disparaît assez rapidement. Après 15 min d'agitation, on introduit 0.56 g (5 mmol) de t-BuOK dans le mélange réactionnel, la coloration rouge foncé se développe à nouveau rapidement, puis après 5 min d'agitation on additionne 0.3 ml (2.6 mmol) de chlorure de benzoyle. L'agitation est maintenue à nouveau 15 min et l'on répète les opérations précédentes en introduisant successivement et alternativement 0.28 g, 0.14 g, 0.14 g de t-BuOK et 0.15 ml, 0.08 ml et 0.08 ml de chlorure de benzoyle.

Un dosage polarographique portant sur le précipité isolé après réaction (cf. § 1a) montre qu'il est constitué d'environ 75% d'amide et 25% d'amine. Après séparation, nous avons obtenu 3.4 g d'amide $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe-}\eta^6\text{-C}_6(\text{CH}_3)_5\text{NHCOC}_6\text{H}_5]^+ \text{PF}_6^-$ (rendement 64%).

Avec le chlorure d'acétyle, dans les mêmes conditions, on isole 2.5 g du dérivé acétylé correspondant (rendement 53%).

2. Action directe du chlorure de benzoyle sur l'amine $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe-}\eta^6\text{-C}_6(\text{CH}_3)_5\text{-NH}_2]^+ \text{PF}_6^-$

On agite pendant 20 h à température ambiante un mélange de 2.15 g (5 mmol) de $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe-}\eta^6\text{-C}_6(\text{CH}_3)_5\text{NH}_2]^+ \text{PF}_6^-$, de 3.1 g (30 mmol) de triéthylamine et de 5 ml (43 mmol) de chlorure de benzoyle, en solution dans 20 ml d'acétone sec. Puis on ajoute 40 cm³ d'une solution diluée de HPF_6 . Le précipité obtenu, après évaporation sous vide de l'acétone, est isolé par filtration et le filtrat est extrait par CH_2Cl_2 ; après séchage sur MgSO_4 et évaporation sous vide de CH_2Cl_2 , le précipité restant est joint à celui précédemment obtenu. Le dosage polarographique de ce précipité montre qu'il est constitué d'environ 70% de l'amide cherché et 30% de l'amine initiale. Après séparation (cf. § 1a) nous avons isolé 1.3 g d'amide $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe-}\eta^6\text{-C}_6(\text{CH}_3)_5\text{NHCOC}_6\text{H}_5]^+ \text{PF}_6^-$ (rendement 49%).

III. Synthèse du sulfonamide $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe-}\eta^6\text{-C}_6(\text{CH}_3)_5\text{NHSO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3(4)]^+ \text{PF}_6^-$

On ajoute 2.24 g (20 mmol) de t-BuOK à 4.3 g (10 mmol) de $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe-}\eta^6\text{-C}_6(\text{CH}_3)_5\text{NH}_2]^+ \text{PF}_6^-$ en suspension dans 25 ml de THF sec sous courant d'azote. Après 5 min d'agitation à température ambiante, la solution rouge obtenue est refroidie à 5°C, puis on ajoute 3.8 g (20 mmol) de chlorure de paratoluène sulfonyle. On laisse revenir à température ambiante en laissant sous agitation 1 h. On ajoute alors 50 ml d'une solution diluée de HPF_6 et l'on évapore sous vide la majeure partie du THF. Le précipité jaune isolé par filtration est séché sur papier filtre. Un dosage polarographique montre que ce précipité est constitué d'environ 30% du sulfonamide et 70% de l'amine. Après séparation (cf. § 1) par de la soude 0.1 N, nous avons obtenu 1.1 g de $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe-}\eta^6\text{-C}_6(\text{CH}_3)_5\text{NHSO}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3(4)]^+ \text{PF}_6^-$ (rendement 19%).

IV. Synthèse du sulfonamide optiquement actif $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe-}\eta^6\text{-C}_6(\text{CH}_3)_5\text{NHSO}_2\text{-(camphoryl-}d_{10})]^+ \text{PF}_6^-$

A une suspension de 4.3 g (10 mmol) de $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe-}\eta^6\text{-C}_6(\text{CH}_3)_5\text{NH}_2]^+ \text{PF}_6^-$ dans 25 ml de THF sec, sous courant d'azote, on ajoute 2.5 g (22 mmol) de t-BuOK. Après 5 min d'agitation à température ambiante, la solution rouge obtenue est refroidie à 5°C, puis on additionne 5.5 g (22 mmol) du chlorure de l'acide camphorsulfonique- d_{10} (préparé par action de PCl_5 sur cet acide [14]).

La coloration rouge disparaît progressivement en maintenant l'agitation 2 h et en laissant revenir à température ambiante; on ajoute alors 50 ml d'une solution diluée de HPF_6 . La majeure partie du THF est évaporée sous vide et le précipité jaune pâle formé est isolé par filtration, séché sur papier filtre et dissous dans le minimum d'acétone. Après une nouvelle filtration, le composé est reprécipité par addition d'éther à la solution acétonique. Le sulfonamide isolé $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe-}\eta^6\text{-C}_6(\text{CH}_3)_5\text{NHSO}_2(\text{camphoryl-}d_{10})]^+ \text{PF}_6^-$ est pur et optiquement actif ($[\alpha]_D^{25} +10^\circ$; $c = 0.5$, acétone).

Nous avons obtenu 5.75 g (rendement 85%).

V. Action directe du chlorure d'acétylure sur l'amine $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe-}\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{NH}_2]^+ \text{PF}_6^-$

On agite pendant 2 h à température ambiante un mélange de 0.72 g (2 mmol), 0.2 g (2 mmol) de triéthylamine et 2 ml de chlorure d'acétylure (28 mmol), en solution dans 30 ml de THF sec. Puis on ajoute 40 cm³ d'une solution aqueuse concentrée de NH_4PF_6 et le mélange est extrait par CH_2Cl_2 ; après séchage sur MgSO_4 et évaporation sous vide d'une partie de CH_2Cl_2 , l'addition d'éther provoque la précipitation de 0.5 g (62%) d'un composé jaune dont les caractéristiques sont celles du cation $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe-}\eta^6\text{-C}_6(\text{CH}_3)_5\text{NHCOCH}_3]^+ \text{PF}_6^-$ (RMN [8] et IR, $\nu(\text{NH})$ 3380 cm⁻¹, $\nu(\text{CO})$ 1710 cm⁻¹ (CH_2Cl_2)).

VI. Dosages polarographiques

Le mélange des cations obtenus après réaction est dissous dans une solution de DMF (0.1 M en $\text{Bu}_4\text{N}^+ \text{Br}^-$). La solution, maintenue à 25°C, est préalablement désaérée par un courant d'azote avant de tracer les polarogrammes à l'aide d'un dispositif à trois électrodes. Les mesures tiennent compte des réactions chimiques intervenant à l'électrode et étudiées par ailleurs [15]. Les $E_{1/2}$ relatifs à la première vague de réduction des différents cations préparés sont rassemblées dans le Tableau 2.

Remerciements

Nous remercions A. Darchen qui nous a fourni le cation $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe-}\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{NH}_2]^+ \text{PF}_6^-$ et le CNRS pour son aide financière (ATP "Structures chirales 1978", décision No. 3826).

Bibliographie

- 1 C. Moinet, E. Roman et D. Astruc, *J. Organometal. Chem.*, 128 (1977) C45.
- 2 C. Moinet, E. Roman et D. Astruc, *J. Electroanal. Chem.*, 121 (1981) 241.
- 3 M. Brutus, A. Darchen et C. Moinet, *Journées d'Electrochimie*, Strasbourg, 1979.
- 4 A. Buet, A. Darchen et C. Moinet, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1979) 447.
- 5 A. Buet-Leguistin, Thèse de 3ème Cycle, Rennes, 1980.
- 6 E. Roman, D. Dabard, C. Moinet et D. Astruc, *Tetrahedron Lett.*, 16 (1979) 1433.
- 7 J.F. Helling et W.A. Hendrickson, *J. Organometal. Chem.*, 168 (1979) 87.
- 8 C.C. Lee, U.S. Gill et R.G. Sutherland, *J. Organometal. Chem.*, 206 (1981) 89.
- 9 A.N. Nesmeyanov, N.A. Vol'kenau et I.N. Bolesova, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 140 (1963) 615; *Tetrahedron Lett.* (1963) 1725.
- 10 L.I. Smith et J.H. Paden, *J. Amer. Chem. Soc.*, 56 (1934) 2169.
- 11 L.I. Smith et F.L. Taylor, *J. Amer. Chem. Soc.*, 57 (1935) 2460.
- 12 R.G. Sutherland, B.R. Steele, K.J. Demchuk et C.C. Lee, *J. Organometal. Chem.*, 181 (1979) 411.
- 13 C. Moinet, Travaux non publiés.
- 14 A. Reyckler, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 19 (1898) 124.
- 15 C. Moinet et E. Raoult, *Journées d'Electrochimie*, Bruxelles, 1981.