

TRANSFORMATION DIRECTE DES FERROCENYLMETHANOLS EN FERROCENYLMETHYLAMINES

P. DIXNEUF

Laboratoire de Chimie Organique E

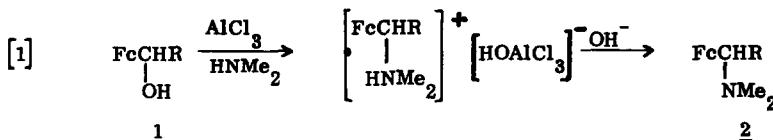
U.E.R. Structure et Propriétés de la Matière. 35 - RENNES

(Received in France 31 March 1971; received in UK for publication 2 April 1971)

Nous avons mis au point une méthode de synthèse des aminométhylferrocènes à partir des ferrocénylméthanols. Cette transformation illustre la mobilité particulière de l'hydroxyle fixé en α d'un groupement ferrocényle.

La substitution d'un groupement aminé à de tels hydroxyles a déjà été effectuée, dans quelques cas particuliers, par l'hexamétopol (1) et l'aniline (2); nous avons également obtenu des amines 2 par action du N, N, N', N'-tétraméthylaminométhane sur les alcools 1 dans des conditions où elles sont partiellement transformées (3).

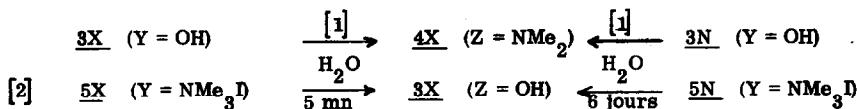
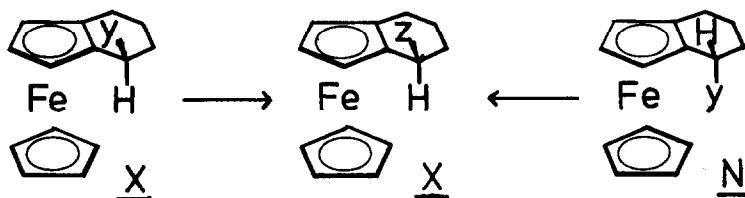
Nous avons réalisé la transformation univoque et quantitative des ferrocénylméthanols 1 en amines correspondantes 2, par action conjuguée du chlorure d'aluminium et de la diméthylamine dans le dichloro-1, 2 éthane. Elle peut être représentée selon l'équation [1].



En utilisant 1, 5 mole de Me_2NH , AlCl_3 pour une mole d'alcool on obtient les amines 2 pures, $\text{R} = \text{CH}_3$, C_2H_5 , Fc , avec un rendement dépassant 80 %. Lorsque $\text{R} = \text{H}$ la formation de l'ion $(\text{FcCH}_2)_2^+ \text{N}(\text{CH}_3)_2^-$ accompagne celle de l'amine 2 correspondante (10 %).

Cette réaction ne s'applique pas à des alcools, tels que le benzhydrol ou le triphénylcarbinol, qui possèdent un hydroxyle moins mobile. Elle semble générale cependant en série ferrocénique où nous avons pu substituer d'autres groupements aminés.

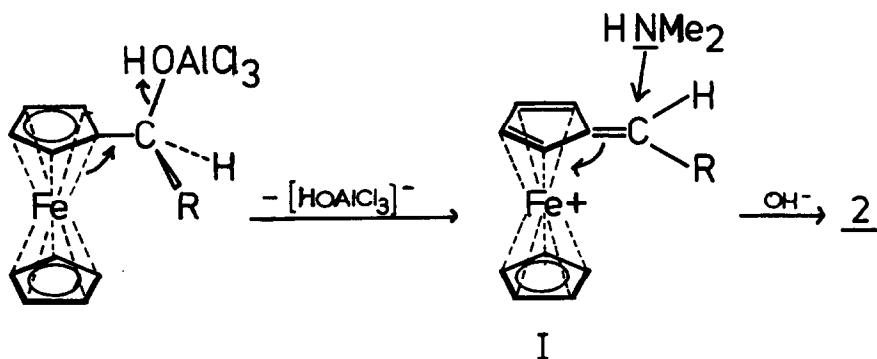
Pour préciser la stéréochimie de la réaction et la nature de l'intermédiaire nous avons appliqué la transformation [1] aux deux alcools 3X (EXO) et 3N (ENDO). Ils conduisent, dans des conditions identiques, à la même amine 4X (EXO) avec des rendements de 86 et 76 % respectivement.



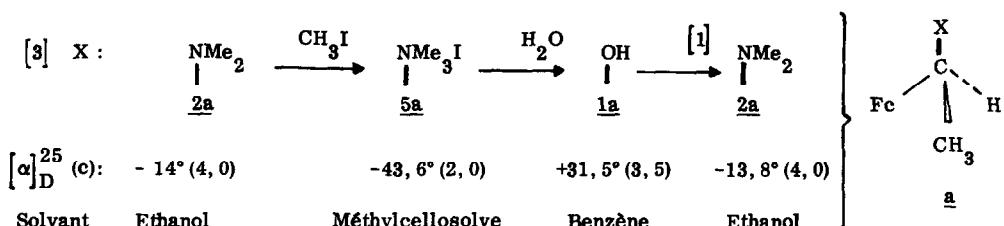
Nous avons constaté une même stéréospécificité lors de l'hydrolyse [2] des sels d'ammonium 5X et 5N. La formation du seul alcool 3X est beaucoup plus rapide à partir du sel 5X que de son isomère 5N. Notons que la suite des réactions [1] et [2] constitue une voie d'accès rapide à l'alcool 3X à partir de son isomère 3N. Cette solvolysé est comparable à celle des acétates correspondant à 3X et 3N qui conduit, suivant une cinétique d'ordre un, au seul alcool 3X (4). Par ailleurs, les ferrocényl-méthanols sont transformés, en milieu acide, en des ions "carboniums" stables (5).

On peut donc penser que la synthèse [1] se fait par fixation de $AlCl_3$ sur l'hydroxyle puis élimination de l'anion $[HOAlCl_3]^-$ conduisant à un intermédiaire ionique capable de subir la seule attaque EXO de l'amine.

La structure I de l'intermédiaire proposé par TRAYLOR et WARE (6) explique, par une conjugaison $\pi - \sigma$, la facilité d'élimination EXO et rend compte, mieux qu'un ion carbonium, de la transformation [1]. Le stade final serait alors analogue à l'addition d'une amine secondaire sur une double liaison activée. Dans ce cas, le retour à l'entité ferrocénique, par attaque EXO de l'amine, déplacerait l'équilibre vers la formation de l'amine 2.



La nature de l'intermédiaire proposé nous a incité à entreprendre une étude en série active. Nous avons effectué la suite de transformations [3] à partir de l'amine optiquement pure 2a (7).



Le rendement optique (98 %) de la transformation globale implique que la pureté optique de l'alcool 1a soit au moins du même ordre (8). Les résultats de la séquence [2] montrent que l'élimination du groupement NMe_3I est préférentielle dans la conformation EXO et que la rétention observée dans la transformation 5X → 3X est la conséquence d'une attaque stéréospécifique EXO. On peut en déduire raisonnablement que l'alcool 1a conserve la configuration de l'amine 2a et que la réaction [1] s'effectue également avec rétention de configuration.

La méthode de HOREAU (9) appliquée à l'alcool 1a (+ 31° 5), en considérant que le groupement ferrocényle est le plus encombrant, conduit à lui attribuer la configuration S; résultat concordant avec la configuration S de l'amine 2a (- 14°) (7).

La stéréospécificité remarquable de la transformation [1] apporte un repère nouveau pour l'étude de filiations stéréochimiques en série ferrocénique.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) C. MOISE et J. TIROUFLET, Bull. Soc. Chim. Fr., 2656, (1970)
- (2) G. MARR, B.W. ROCKETT et A. RUSHWORTH, Tetrahedron Letters, n° 16, 1317 (1970)
- (3) P. DIXNEUF, C.R. Acad. Sci., Paris série C., 269, 424 (1969)
- (4) E.A. HILL et J.H. RICHARDS, J. Amer. Chem. Soc., 83, 4216 (1961)
- (5) M. CAIS, Organométal. Chem. Rev., 1, 435 (1966)
- (6) T.G. TRAYLOR et J.C. WARE, J. Amer. Chem. Soc., 89, 2304, (1967)
- (7) D. MARQUADING, H. KLUSACEK, G. GOKEL, P. HOFFMANN et I. UGI, J. Amer. Chem. Soc., 92, 5389 (1970)
- (8) Cet alcool n'avait pu être que partiellement dédoublé ($[\alpha]_D = + 2^{\circ} 50$)
H. FALK, C. KRASA et K. SCHLÖGL, Monatsh. Chem., 100, 254 (1969)
- (9) A. HOREAU et H. KAGAN, Tetrahedron, 20, 2431 (1964).