

### Preliminary communication

## ACTION DU CHLORURE DE FER(III) SUR LES ALCYNES: REDUCTION DU FER(III) EN FER(II) ET FORMATION D'UN CHLORO-ALCENE

D. CASSAGNE et J. BRAUN

*Laboratoire de Recherches de Chimie Organique et E.R.A. 390, Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris, II, rue P. et M. Curie, Paris Vème (France)*

(Reçu le 4 octobre 1976)

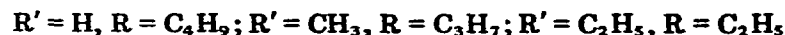
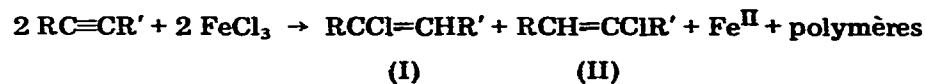
### Summary

The behaviour of some mono- and di-substituted acetylenes in the presence of iron(III) chloride has been studied. The reduction of iron(III) to iron(II) is accompanied by chloroalkene formation.

Au cours de ces dernières années, de nombreux travaux ont porté sur les réactions des composés organiques insaturés (surtout éthyléniques) avec des complexes de métaux de transition [1]. Par contre, la réactivité, vis à vis des composés acétyléniques, des dérivés halogénés de métaux de transition (sans autre ligand que des halogènes) a reçu peu d'attention. Les halogénures de nickel(II) et de palladium(II) [2] donnent des réactions de polymérisation ou de cyclisation avec les acétyléniques vrais ou substitués. Les halogénures de molybdène(V) [3] et de fer(III) [4] se comportent comme des agents de monochloration de la triple liaison, vis à vis, respectivement, des hydrocarbures acétyléniques disubstitués et de l'acétylène dicarboxylate de méthyle.

Les mécanismes de ces réactions sont assez mal connus et, dans certains cas [5, 8] un changement de valence du métal a pu être mis en évidence.

De nombreux essais ont été faits dans notre laboratoire, concernant l'action du chlorure ferrique sur les hexynes (-1, -2 et -3), en présence de solvant. Ils ont montré que l'acétylénique se transforme en chloroalcène, tandis que le fer(III) est réduit en fer(II):



l'atome d'hydrogène fixé sur la triple liaison provient, soit du solvant, soit de l'acétylénique lui-même [6]. Les pourcentages en produits I et II sont variables.

TABLEAU 1

REACTION:  $C_2H_5C\equiv CC_2H_5 + FeCl_3 \rightarrow C_2H_5CH=CClC_2H_5 + FeCl_2$   
 (Solvant: triméthyl-2,2,4 pentane)

$Fe^{II}/(Fe^{II} + Fe^{III})^a$ (%)	$C_2H_5CH=CClC_2H_5$ (%)	Durée de la réaction (h)
$3^b$	$0^b$	témoin <sup>b</sup>
25	13	2.5
50	40	3
60	53	6
78	54	8
78	83	15
82	90	27
$63^c$	$60^c$	$72^c$
$80^c$	$82^c$	$72^c$

<sup>a</sup>La somme fer(III) + fer(II) dosés correspond au fer total initialement mis en réaction. <sup>b</sup> $FeCl_3$  + solvant seuls. <sup>c</sup>Deux essais différents, dont l'un, pour une raison inconnue a évolué plus lentement que l'autre; mais les rapports des % de fer(II) et la formation de l'éthylénique sont en bon accord avec les autres résultats.

TABLEAU 2

REACTION:  $C_4H_9C\equiv CH + FeCl_3 \xrightarrow{CCl_4} C_4H_9CCl=CH_2 + FeCl_2 + \text{polymères}$   
 (Solvant I, 5M)

$Fe^{II}/(Fe^{II} + Fe^{III})$ (%)	$C_4H_9CCl=CH_2$ (%)	$C_4H_9C\equiv CH$ (%)	Durée de la réaction (h)
44.5	19	43	2
56	28	28	3.75
67.5	32	13	6.5
76	22	0	14.25
92	5	0	19.5

L'objet de la présente communication concerne la relation existant entre la formation du chloroalcène et la réduction du fer(III) en fer(II).

Dans des conditions excluant la présence d'humidité et d'oxygène, le composé acétylénique, en solution dans un solvant hydrocarboné ou dans du tétrachlorure de carbone et en quantité équimoléculaire par rapport au chlorure ferrique, est additionné à 0°C à du chlorure ferrique, fraîchement sublimé. Après un temps de contact variable des réactifs, le milieu réactionnel est analysé par spectrométrie infrarouge et hydrolysé par de l'acide chlorhydrique 4 N; un dosage de fer(II) et de fer(III) est effectué alors sur la fraction aqueuse.

L'analyse infrarouge effectuée sur la phase liquide centrifugée avant l'hydrolyse, permet, à l'aide d'une courbe d'étalonnage établie avec un authentique, de calculer le pourcentage de chlorohexène formé (la même valeur est obtenue après hydrolyse): Le dosage par infrarouge des produits organiques a été confirmé par d'autres méthodes utilisées en parallèle (RMN et CPV (avec étalon interne) et spectrométrie de masse).

Tous les dosages de fer sont des dosages volumétriques classiques d'oxydo-réduction, en présence d'indicateurs colorés [7]. Etant donné la complexité du système analysé, deux méthodes sont utilisées concurremment, pour le dosage du fer(II) comme celui du fer(III): Dans le premier cas les ions ferreux sont oxydés en ions ferriques, soit par le permanganate de potassium en solution phosphorique, soit par le bichromate de potassium (indicateur de fin de réaction le

diéthylglyoxime ou le diphénylaminosulfonate de baryum). Dans le second cas, cette fois les ions ferriques sont réduits à l'état ferreux, soit par les ions iodures en milieu acide fort, soit par les sels titanéux (indicateur: la sulfofocyanure de potassium); les degrés d'oxydation I et 0 du fer ne pouvant exister dans les conditions de dosage utilisées, la valeur du rapport (fer(III) + fer(II))/fer initial (mesurés) donne une idée approchée de la validité du dosage (de l'ordre de 5% en moyenne). La constance des résultats des mesures, dans l'intervalle de temps nécessaire au dosage de tous les essais, a été vérifiée.

Les rapports fer(II)/chloro alcène formé sont différents suivant la classe de l'hexyne. Dans le cas des hexynes-2 et -3, les résultats sont tout à fait comparables: le Tableau 1 rassemble ceux obtenus avec l'hexyne-3.

On constate une croissance régulière du pourcentage de fer(II) dans le mélange, en fonction de l'avancement de la réaction; par ailleurs, il apparaît autant de chloroéthylénique qu'il disparaît de fer(III).

Dans le cas de l'hexyne-1 (Tableau 2) les résultats sont différents.

On constate cette fois une croissance régulière du pourcentage de fer(II) dans le mélange, tandis que la concentration du chloro-2 hexène-1 passe par un maximum avant de diminuer dans le temps. Globalement dans le premier temps de la réaction, où il reste de l'acétylénique dans le milieu, la disparition de 3 moles d'acétylénique s'accompagne de la réduction de deux fer(III) en fer(II) et de la formation d'une de chloroéthylénique. Quand tout l'acétylénique a disparu, le chlorure ferrique restant réagit avec le chlorohexène formé.

L'étude du mécanisme et des différents facteurs de ces réactions sera publiée ultérieurement.

## Bibliographie

- 1 G.E. Coates, M.L.H. Green et K. Wade, *Organometallic compounds*, Vol. II, 3me éd., Chapman and Hall, London, 1962.
- 2 (a) G. Wittig et P. Fritze, *Liebigs Ann. Chem.*, 712 (1963) 79.  
(b) P.M. Maitlis, *The organic Chemistry of Palladium*, Academic Press, New-York, 1972, p. 53.  
(c) Y. Odaira, M. Hara et S. Tsutsumi, *Technol. Rept., Osaka Univ.*, 16 (1966) 325; *Chem. Abstr.*, 65 (1966) 10670f.
- (d) H. Dieit et P.M. Maitlis, *Chem. Commun.*, (1968) 481.
- 3 J.F. Filippo, A.F. Sowinsky et L.J. Romano, *J. Amer. Chem. Soc.*, (1975) 1599.
- 4 B.L. Fox et H.M. Rosenberg, *J. Org. Chem.*, 33 (1968) 1292.
- 5 J.K. Kochi, *Acc. Chem. Res.*, 7 (1974) 351.
- 6 D. Cassagne, Thèse Doctorat d'Etat Paris 1976, No. CNRS: AO 12670.
- 7 G. Charlot et D. Beziers, *Analyse quantitative minérale*, 3me éd., Masson, Paris, 1955, p. 525-539.
- 8 A. Or, M. Levy, M. Asscher et D. Vofsi, *J. Chem. Soc. Perkin II*, (1974) 857.