

METHODE GENERALE D'IDENTIFICATION DES DERIVES DISUBSTITUES DU

FERROCENE :

SYNTHESE ET STRUCTURE DES QUATRE

(α -OXOTETRAMETHYLENE)-1,2 ETHYLFERROCENES.

J. Tirouflet et G. Tainturier

Laboratoire de Chimie Organique Générale

Faculté des Sciences, Dijon, France

(Received 10 September 1965)

De nombreuses publications ont été consacrées à l'étude de l'isomérisation en chimie du ferrocène (1,2,3), mais aucune série de transformations systématiques n'a été réalisée à ce jour pour définir par voie chimique la structure des différents isomères de position.

Dans un travail précédent nous avons pu réaliser dans un cas relativement simple une telle série de transformations (4). Nous indiquons maintenant le cycle complet qui établit sans ambiguïté la structure des trois isomères disubstitués -1,2 ; -1,3 et -1,1'.

L'action, dans les conditions de monosubstitution, du chlorure de butanoyle-oate de méthyle sur l'éthylferrocène conduit normalement à un mélange de trois esters méthyliques, séparables par des chromatographies systématiques. Par saponification on obtient les trois acides β -(éthylferrocénoyl) propioniques attendus (5) : I, F 120°, dérivé -1,2 ; II, F 108-110°, dérivé -1,3 ; et III, F 94-96°, dérivé -1,1'.

méthylène)-1,2 éthyl-1' ferrocène, F 67°.

Par contre II' donne deux cétones séparables par chromatographie :

II"_A (α -oxotétraméthylène)-1,2 éthyl-5 ferrocène, F 58-60° et II"_B (α -oxotétraméthylène)-1,2 éthyl-4 ferrocène, F 66-67°.

Les quatre cétones sont réduites selon CLEMMENSEN :

- I" et II"_A donnent le même carbure (I"^m \equiv II"_A^m), tétraméthylène-1,2 éthyl-3 ferrocène, Eb₂, 134-136°.

- II"_B conduit à II"_B^m, tétraméthylène-1,2 éthyl-4 ferrocène, Eb₂, 137-138°.

- et III" conduit à III"^m, tétraméthylène-1,2 éthyl-1' ferrocène, Eb₂, 137-139°.

L'identification des carbures I"^m et II"_A^m, établie par voie spectroscopique, suffit pour démontrer la structure de tous les composés signalés.

La méthode proposée ne se limite d'ailleurs pas aux dérivés succinoylés. Il est en effet possible d'établir par voie de filiation la structure de nombreux autres dérivés en utilisant des transformations analogues à celles que nous avons déjà signalées (4).

Références

1. K.L. Rinehart Jr., K.L. Motz et S. Moon, J. Amer. Chem. Soc. **79**, 2749 (1957).
2. M. Rosenblum et R.B. Woodward, J. Amer. Chem. Soc. **80**, 5443 (1958).
3. M. Rosenblum et W.G. Howells, J. Amer. Chem. Soc. **84**, 1167 (1962).
4. J. Tirouflet, G. Tainturier et R. Dabard, Bull. Soc. Chim. France, p. 2403 (1963).
5. J. Tirouflet, J.P. Monin, G. Tainturier et R. Dabard, C.R. Acad. Sci. **256**, 433 (1963).