

REDUCTION D'ACYL ET DE DIACYL-1,1'FERROCENES
PAR L'HYDRURE DE TRIPHENYLETAIN EN PRESENCE DE CHLORURE D'ACETYLE.

H. PATIN et R. DABARD

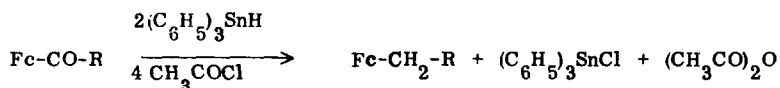
Laboratoire de Chimie Organique E, Faculté des Sciences de Rennes.

(Received in France 6 October 1969; received in UK for publication 11 November 1969)

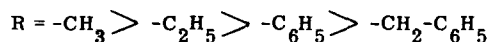
La réduction de cétones en alcools secondaires, par l'hydrure de triphénylétain a été décrite par différents auteurs (1 à 3), et par ailleurs KAPLAN (4) a constaté que cette réduction, effectuée en présence de chlorure d'acide et en solution benzénique, conduisait à l'ester correspondant. Cependant quelles que soient les conditions opératoires utilisées, la réduction de cétones en carbures par cet hydrure n'a jamais été signalée.

Contrairement à notre attente, l'action de l'hydrure de triphénylétain en présence de chlorure d'acétyle sur des cétones dérivées du ferrocène en solution benzénique nous a conduit à des carbures.

A température ordinaire et en solution benzénique, la réduction de divers acylferrocènes (0,01 mole) par $(C_6H_5)_3SnH$ (0,02 mole) en présence de chlorure d'acétyle (0,04 mole) conduit toujours aux alcoylferrocènes correspondants (5). Au cours de cette réaction, la majorité de l'hydrure est transformé en chlorure de triphénylétain (6), et nous isolons également des petites quantités d'hexaphényldiétain. Enfin, nous avons mis en évidence l'existence d'anhydride acétique dans le milieu réactionnel.

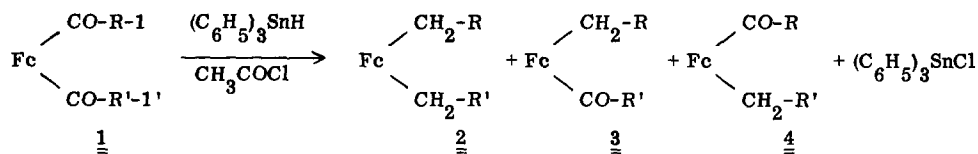


Nous avons constaté que la nature du substituant R influe sur la facilité de la réduction, c'est ainsi que pour différentes cétones traitées, pendant cinq heures, dans les conditions décrites ci-dessus, le rendement en composé réduit s'établit dans l'ordre décroissant suivant :



Cette réduction en milieu benzénique n'est possible qu'en présence d'un chlorure d'acide. Le chlorure d'acétyle permet d'obtenir les meilleurs rendements dans le temps le plus court. L'emploi de chlorure de benzoyle conduit à de très faibles rendements en alcoylferrocène après 24 heures de réaction. Enfin, nous n'avons jamais constaté la présence de produits d'addition de l'hydrure sur les carbonyles.

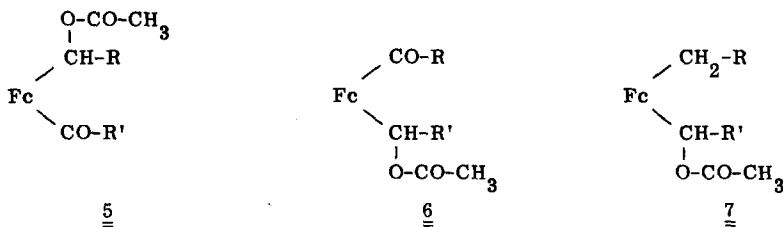
La réduction de 0,01 mole de dicétone 1 par 0,02 mole d'hydrure en présence de 0,04 mole de chlorure d'acétyle, s'effectue préférentiellement sur un seul carbonyle et conduit ainsi à des acyl-1' ferrocènes 3 ou 4 et aux dialcoylferrocènes 2



Un léger excès d'hydrure augmente la proportion de carbure 2 et l'emploi d'un large excès de réactifs conduit après un temps de réaction suffisant à la réduction complète des deux fonctions cétones.

Les résultats relatifs aux réductions réalisées et les caractéristiques des composés isolés sont rassemblés dans le tableau (I).

Dans le cas du dérivé X (1, R = C₄H₃S (thénylole) et R' = -CH₂ - C₆H₅), nous avons identifié en plus des composés de structure correspondante à 3 et 4 les esters 5 et 6 avec des rendements respectifs de 10 % et 4 %.



L'évolution de la réduction de X suivie par analyse C. C. M. montre que les esters 5 (F. 117° C) et 6 (F. 49° C) ne se forment qu'en fin de réaction. Enfin, dans le cas du composé VII (1, R = C₂H₅ et R' = C₄H₃S) nous avons pu isoler une très faible quantité d'ester 7.

De l'ensemble des résultats obtenus, il apparaît que les facteurs stériques jouent un rôle au moins aussi important que les effets électroniques. Lorsque l'influence des substituants est suffisamment différenciée, la réduction porte principalement sur une seule des fonctions cétones.

Nos résultats sont actuellement insuffisants pour établir de façon certaine le mécanisme de cette réduction. Toutefois, nous avons constaté que l'addition d'azobisisobutyronitrile n'accélère pas la réaction, ce qui semble écarter la possibilité d'un mécanisme radicalaire.

Nous avons observé de plus, que (C₆H₅)₃SnH réduit rapidement en carbures les alcools du ferrocène et plus lentement leurs acétates, mais dans tous les cas la présence de chlorure d'acétyle est indispensable. Ces observations conduisent à envisager le passage par un dérivé intermédiaire chloré du type Fc-CHCl-R, aisément réductible en carbure. La réduction des dérivés halogénés par l'hydrure de triphénylétain a été décrite par de nombreux auteurs et en particulier par NOLTES (1) et KUTVILA (12).

TABLEAU I

Réduction de 1 : Fc (-CO-R)-1, (-CO-R')-1' (11)

Composés	<u>1</u>		<u>2</u>		<u>3</u>		<u>4</u>	
	R	R'	Rdt%	Caract. °C	Rdt%	Caract. °C	Rdt%	Caract. °C
I	CH ₃	CH ₃ (7)	19	E _{0,7} 95 (8)	33	E _{0,3} 130 (8)		
II	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅ (7)	16	F. 102 (8)	21	F. 78 (8)		
III	CH ₃	C ₆ H ₅ (9)	13	E _{0,3} 170(10)	48	E _{0,6} 192		
IV	CH ₃	C ₄ H ₃ S	15	E ₂ 193	40	E _{0,1} 180		
V	CH ₃	CH ₂ C ₆ H ₅ (10)	12	E _{0,2} 178	48	F. 45		
VI	C ₂ H ₅	C ₆ H ₅ (10)	19	E _{0,4} 182	20	E _{0,6} 185	16	E ₁ 190
VII	C ₂ H ₅	C ₄ H ₃ S	20	E ₃ 194	16	E _{0,4} 183	21	E _{0,7} 188
VIII	C ₆ H ₅	C ₄ H ₃ S	6	F. 70	40	F. 89	traces	
IX	C ₆ H ₅	CH ₂ C ₆ H ₅ (10)	17	F. 60(10)	38	F. 125	traces	
X	C ₄ H ₃ S	CH ₂ C ₆ H ₅	12	F. 38	8	F. 104	3	F. 102

Nous étudions actuellement la cinétique de cette réaction et nous essayons de préciser ses limites d'application en séries métallocéniques ou aromatiques. Nos premiers essais en ce sens, nous ont permis de caractériser de l'éthylbenzène et du diphenylméthane par réduction de l'acétophénone et de la benzophénone.

En série du ferrocène, cette méthode de réduction constitue un moyen d'accès original aux acyl-1 alcoyl-1' ferrocènes dont il n'existe actuellement aucun mode de préparation général et facile à mettre en œuvre.

Ce travail a été réalisé avec l'aide matérielle de la D. R. M. E.

BIBLIOGRAPHIE et RENVOIS

- 1 - J. G. NOLTES et G. J. M. VAN DER KERK, Chem. and Ind., 294 (1959)
- 2 - J. VALADE, M. PEREYRE et R. CALAS, C. R. Acad. Sci. Paris, 253, 1216 (1961)
J. VALADE, R. CALAS et M. PEREYRE, Bull. Soc. Chim. Fr., 2213 (1961)
- 3 - H. G. KUIVILA et O. F. BEUMEL, J. Amer. Chem. Soc., 83, 1246 (1961)
- 4 - L. KAPLAN, J. Amer. Chem. Soc., 88, 1833 (1966)
L. KAPLAN, J. Amer. Chem. Soc., 88, 4970 (1966)
- 5 - La structure des composés réduits a été établie d'après leurs spectres de R. M. N. ou par comparaison avec des échantillons authentiques.

- 6 - Les produits de la réaction restent souillés par le chlorure de triphénylétain, pour l'éliminer, il suffit de le transformer en hydroxyde en faisant agir une base sur une solution hydroalcoolique du dérivé à purifier.
- 7 - N.D. RAUSCH, E.O. FISCHER et H. GRUBERT, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 76 (1960)
- 8 - A.F. ELLIS, *Diss. Abstract*, 24, 510 (1963)
- 9 - A.N. NESMEYANOV et N.A. VOL'KENAU, *Dokl. Akad. Nauk. S.S.S.R.*, 111, 605 (1956)
- 10 - R. DABARD et H. PATIN, *C.R. Acad. Sci. Paris*, 263, série C, 1153 (1966)
- 11 - Tous les rendements figurant dans le tableau I ont été calculés par rapport à la quantité de dérivé carbonyle mis en réaction.
- La structure de tous les composés isolés a été établie d'après les résultats de l'analyse élémentaire et les données physico-chimiques. (I.R. et R.M.N.).
- 12 - L.W. MENAPACE et H.G. KUIVILA, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86, 3047 (1964)