

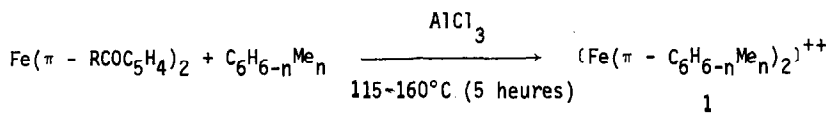
DOUBLE ECHANGE DE LIGANDS ENTRE LES ACYLFERROCENES ET LES DERIVES METHYLES DU BENZENE.
 REACTIVITE SPECIFIQUE DES SUBSTRATS FERROCENIQUES MONO- ET DIACYLES EN 1,1'.

Didier ASTRUC

Laboratoire de Chimie des Organométalliques, UER Structure et Propriétés de la Matière,
 Université de Rennes, 35031 RENNES-CEDEX

(Received in France 18 July 1973; received in UK for publication 23 July 1973)

Les réactions de substitution de ligand cyclopentadiényle par des entités benzéniques dans les dérivés ferrocéniques ont été largement étudiées (1 à 7). Toutefois l'échange d'un seul cycle a pu jusqu'à présent être mis en évidence. Dans cette note, nous signalons la possibilité de remplacement simultané des deux cycles cyclopentadiényles par deux ligands benzéniques. Ce résultat a été atteint en faisant réagir les dérivés méthylés du benzène sur les diacyl-1,1' ferrocènes (schéma A) et sur l'acétylferrocène (schéma B). Cependant il existe une discrimination entre les comportements des substrats ferrocéniques selon qu'ils sont monoacylés ou diacylés en 1 et 1'.



R = Me ou Ph ; 1 < n <= 6

Schéma A

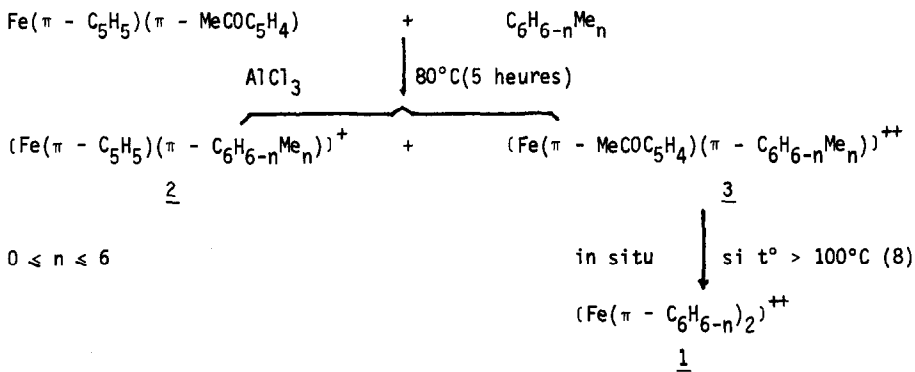


Schéma B

NESMEYANOV et Coll. (1, 9) ont annoncé l'échange d'un seul cycle par le mésitylène dans le cas du ferrocène, de l'éthyl- et du diéthylferrocène, mais aussi dans le cas de l'acétyl- et du diacétyl-1,1' ferrocène, bien que les substituants attracteurs défavorisent la réaction. Ces auteurs annoncent un rendement de 22 % en $(\text{Fe}(\pi\text{-MeCOC}_5\text{H}_4)(\pi\text{-C}_6\text{H}_3\text{Me}_3))^+$ en faisant réagir le diacétyl-1,1' ferrocène sur le mésitylène à 120-130°C (1).

En répétant cette expérience, nous n'avons pas trouvé trace de ce produit, mais obtenu avec de bons rendements (60 à 80 %) le cation 1 résultant du double échange. Le résultat est semblable à ceux obtenus avec les autres dérivés méthylés du benzène. On opère à reflux du dérivé benzénique ou, s'il est solide, dans le nonane ou la décaline. On utilise 4 moles de AlCl_3 par mole de dérivé ferrocénique, le dérivé benzénique étant toujours en excès. Si la température est insuffisante, par exemple dans le benzène ou le mésitylène à 80°C, le diacylferrocène résiste aux coupures et est récupéré dans sa quasi-totalité. L'analyse est en accord avec la structure $(\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_{6-n}\text{Me}_n)_2)^{++}$, 2X^- avec $\text{X}^- = \text{PF}_6^-$ ou $(\text{BPh}_4)^-$ et la RMN établit la nature π des liaisons métal-arène (CD_3COCD_3 : $\delta_{\text{PH}} = 6,6$ à 7 ppm ; $\delta_{\text{CH}_3} = 2,2$ à $2,6$ ppm, selon n). Ces sels ont été synthétisés pour la première fois par FISHER (10) à partir de FeCl_2 et $\text{C}_6\text{H}_{6-n}\text{Me}_n$ en présence de AlCl_3 . Leur décomposition rapide en milieu basique redonne le ligand aromatique.

Le monoacétylferrocène réagit différemment suivant la température (schéma B). Contrairement aux diacyl-1,1' ferrocènes, il réagit totalement à 80°C en subissant l'échange d'un seul cycle, essentiellement (à 80-90 %) le cycle non acétylé. Quelque soit le dérivé méthylé du benzène utilisé, on obtient avec un rendement de 60 à 70 % le mélange des deux sels possibles 2 et 3. Ce résultat concorde avec les travaux de NESMEYANOV et Coll. (1). Par contre, à une température supérieure, on obtient parallèlement à cette réaction l'échange des 2 ligands cyclopentadiényles, avec formation des mêmes dications 1 que ceux obtenus avec les diacyl-1,1' ferrocènes. Leur proportion dans le mélange est d'autant plus forte que la température de réaction est plus élevée. De 10 % à 100-115°C, elle passe à 50 % à 150°C et 90 % à 195°C. Au cours des réactions d'échange avec les dérivés ferrocéniques mono- ou diacylés en 1,1', les cycles chassés subissent des polymérisations et des dégradations sous l'influence de AlCl_3 en se recombinaient entre eux et avec les arènes (12).

DISCUSSION ET MECANISME

Les complexes acylferrocène-chlorure d'aluminium constituent d'excellents modèles de structure de type ions α -ferrocénylcarboniums (13, 14) que la présence du métal stabilise très fortement (15, 16). Par contre les ions α, α' -ferrocényldicarboniums sont instables (17) car la participation du fer est alors sollicitée dans deux directions de la molécule. L'effet attracteur des deux substituants $\text{Me}-\text{C}=\text{O} : \text{AlCl}_3$ affaiblit les deux liaisons Fe-cycle, exposant ainsi la molécule à la rupture de ces liaisons. Le fer (II) "natif" ainsi obtenu est très réactif vis à vis des dérivés méthylés du benzène (18). Par contre, pour les dérivés monoacylés, le cycle libre subit plus facilement que le cycle acylé l'échange selon le mécanisme propre aux dérivés alcoylés du ferrocène supposant la complexation du cycle par AlCl_3 (5). Les cations organométalliques 2 et 3 formés sont alors résistants vis à vis d'un second échange suivant le même mécanisme. Cependant, si ce cation comporte un substituant acyle, il semble qu'un deu-

xième échange soit possible à température suffisamment élevée, mais selon un mécanisme différent, peut être voisin de celui proposé pour les diacyl-1,1' ferrocènes.

La différence de comportement entre mono- et diacyl-1,1' ferrocènes, vis à vis des substitutions de ligands que nous avons observées, permet de suggérer que ces substitutions en série ferrocénique sont conditionnées par le mode de complexation de $AlCl_3$.

NOTES ET REFERENCES

- (1) A.N. NESMEYANOV, N.A. VOL'KENAU et I.N. BOLESOVA, Dokl. Akad. Nauk. SSSR, 149, 615 (1963)
- (2) A.N. NESMEYANOV, N.A. VOL'KENAU et I.N. BOLESOVA, Dokl. Akad. Nauk. SSSR, 166, 607 (1966)
- (3) I.U. KHAND, P.L. PAUSON et W.E. WATTS, J. Chem. Soc. (C), 2257 (1968) et 2261 (1968).
- (4) D.E. BUBLITZ, J. Organometal. Chem., 16, 149 (1969) et références citées.
- (5) D. ASTRUC et R. DABARD, C.R. Acad. Sci. Paris, série C, 272, 1337 (1971).
- (6) D.W. SLOCUM, S.P. TUCKER, T.R. ENGELMANN, Tetrahedron Letters, 621 (1970).
- (7) C.C. LEE, R.G. SUTHERLAND, B.J. THOMSON, J.C.S. Chem. Comm., 907 (1972).
- (8) Quand la température de réaction atteint $150^{\circ}C$, le groupement acétyle du sel 3 est transformé en un autre substituant dont la nature n'a pas encore été déterminée.
- (9) A.N. NESMEYANOV, N.A. VOL'KENAU et L.S. SHILOVTSEVA, Dokl. Akad. Nauk. SSSR, 160, 1327, (1965).
- (10) E.O. FISHER et R. BÖTCHER, Chem. Ber., 89, 2397 (1956).
- (11) A partir du benzoylferrocène, les dérivés 3 sont instables.
- (12) D. ASTRUC et R. DABARD, C.R. Acad. Sci. Paris, série C, 272, 1248, (1971) et références citées.
- (13) C.P. LILLYA et R.A. SAHATJIAN, J. Organometal. Chem., 32, 371 (1971).
- (14) H.L. LENTZNER et W.E. WATTS, Tetrahedron, 28, 121 (1972).
- (15) T.G. TRAYLOR et J.C. WARE, J. Am. Chem. Soc., 89, 2304 (1967).
- (16) E.A. HILL et R. WIESNER, J. Am. Chem. Soc., 91, 509 (1969).
- (17) C.U. PITTMAN, Tetrahedron Letters, 3619 (1967).
- (18) J.F. HELLING, S.L. RICE, D.M. BRAITSCH et T. MAYER, Chem. Comm., 930 (1971).