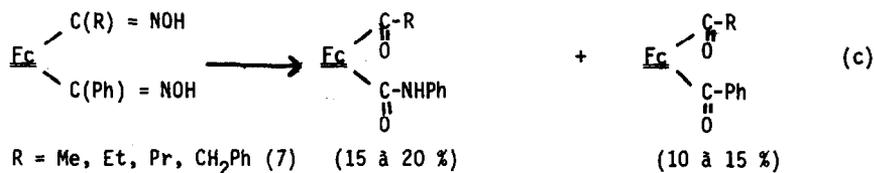


En soumettant au même traitement quelques dioximes hétérodisubstituées (équation c) on obtient les résultats suivants :

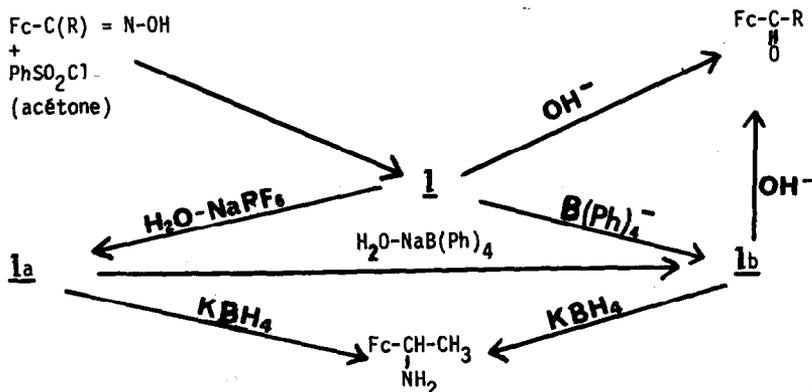


L'ensemble de cette étude montre que la transposition s'effectue seulement si R = Ph ; dans les autres cas, on observe la conversion des oximes en acylferrocènes par hydrolyse d'un intermédiaire ionique.

2. En l'absence de base.

Pour R ≠ Ph, l'action de PhSO₂Cl sur les oximes en solution dans l'acétone anhydre conduit à la formation quasi-quantitative d'un dérivé ionique 1 peu soluble dans le milieu et que l'on précipite totalement par addition d'éther sec. Comme précédemment l'action des ions OH⁻ sur une solution aqueuse de 1 entraîne sa conversion totale en acylferrocènes. Le sel 1 dissous dans l'eau est extrait sous forme d'hexafluorophosphate 1a ou de tétraphénylborate 1b.

Pour R = Ph, on observe encore la transposition partielle en amide accompagnée de la formation d'un sel qui est facilement hydrolysé en benzoylferrocène. Le diagramme ci-dessous rassemble les transformations effectuées au départ du composé 1 (pour R = Me, Et et partiellement pour d'autres substituants).



3. Identification de 1.

Le sel 1 est filtré sous N₂ et abondamment lavé par un mélange acétone anhydre - éther éthylique (1-2). Il est dissous à l'ébullition du dichloroéthane et précipité avec précautions par addition de pentane ; il est soluble à froid dans le DMSO et reprécipité par un mélange acétone-éther (3-7)(8). Les principales caractéristiques des dérivés 1, 1a et 1b (R = CH₃) sont rassemblées dans le tableau I.

TABLEAU I

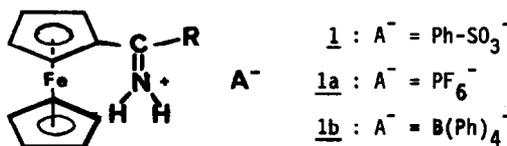
Composé	F°C	Formule brute (9)	Caractéristiques RMN (ppm δ)
<u>1</u>	215-220 (décomp.)	$C_{18}H_{19}FeNSO_3$	$CD_3-SO-CD_3$ 2,58 (3H) ; 4,38 (5H) ; 5,03 (2H) 5,27 (2H) ; 7,3 à 7,8 (5H) ; 11,33 (2H).
<u>1a</u>	148	$C_{12}H_{14}FeNPF_6$	CD_3COCD_3 2,75 (3H) ; 4,47 (5H) ; 5,18 (2H) 5,27 (2H) ; 10,30 (2H).
<u>1b</u>	152-154	$C_{36}H_{34}FeBN$	CD_3COCD_3 2,53 (3H) ; 4,38 (5H) ; 5,06 (4H) 6,7 à 7,8 (20H) ; 9,80 (2H).

On remarque, dans tous les cas, les signaux relatifs à un cycle ferrocénique libre et à un cycle substitué (10). Le reste aliphatique n'est jamais couplé avec un proton méthinique et le signal des deux protons qui résonnent à champ faible disparaît par addition de D_2O .

En spectrographie de masse, les sels 1 et 1a ont tous les deux pour pic moléculaire l'ion $[Fc-C(CH_3)=N-H]^+$ et présentent les mêmes fragmentations. Cependant, le spectre de 1a comporte les pics relatifs à PF_4 et HF alors que celui de 1 possède le fragment caractéristique d'un cycle benzénique.

Les propriétés chimiques des sels isolés : réduction facile en amines par KBH_4 (eau-DME), transformation rapide en acylferrocènes en milieu basique sont à rapprocher des propriétés bien connues des sels d'immonium (11).

Ces données nous permettent de conclure que les parties cationiques de 1, 1a et 1b correspondent à l'entité $C_{12}H_{14}FeN^+$ ($R=CH_3$) représentée ci-dessous sous la forme sels d'immonium.



ACTION DE PCl_5 SUR LES OXIMES α -FERROCENYLEES.

A part le cyanoferrocène obtenu par action de PCl_5 sur l'oxime du ferrocénaldéhyde (3) aucun produit ne semble avoir été identifié par les différents auteurs qui ont tenté la transposition de Beckmann de $Fc-C(R) = N-OH$ au moyen de ce réactif.

Nous avons constaté que PCl_5 réagit très rapidement sur les oximes, en solution dans l'acétone ou dans l'éther :

- si $R = H$, nous obtenons aussi $Fc-C \equiv N$
- si $R = Ph$, comme avec $PhSO_2Cl$, nous observons la transposition partielle en

amide

- si $R \neq H$ et $R \neq Ph$, après hydrolyse et addition de $NaPF_6$ ou $NaB(Ph)_4$ à la phase aqueuse, nous isolons les mêmes sels d'imminium que ceux décrits plus haut.

En résumé, cette étude fait apparaître plusieurs faits intéressants. Parmi ceux-ci, nous retiendrons d'abord que la transposition selon Beckmann de $Fc-C(R) = N-OH$ ne s'effectue que si $R = Ph$, c'est à dire lorsque le groupe migrant peut stabiliser suffisamment l'intermédiaire ionique généralement postulé dans les migrations vers des centres déficitaires en électrons (12). Dans tous les autres cas la transposition est empêchée par une réaction concurrente aboutissant à la formation du sel d'imminium 1, selon un mécanisme qui reste à préciser. On peut cependant proposer le passage par un intermédiaire N-chlorimine ($Fc-C \equiv N$ en dériverait aisément par déshydrohalogénéation) résultant par exemple du déplacement par un ion chlorure de l'anion benzènesulfonate (13)(14). Cet intermédiaire pourrait évoluer selon un mode déjà observé avec les N-haloimines (15) pour conduire au sel d'imminium finalement isolé (16). La vérification de ces hypothèses est actuellement en cours.

REFERENCES

- (1) C.R. HAUSER et J.K. LINDSAY, J. Org. Chem., 1957, 22, 482.
- (2) F.S. ARIMOTO et A.C. HAVEN, J. amer. chem. Soc., 1955, 77, 6295.
- (3) G.D. BROADHEAD, J.M. OSGERBY et P.L. PAUSON, J. chem. Soc., 1958, 650.
- (4) N. WELIKY et E.S. GOULD, J. amer. chem. Soc., 1957, 79, 2742.
- (5) K. SCHLÖGL et H. MECHTLER, Monatsh. Chem., 1966, 97, 150.
- (6) Les esters benzenesulfoniques sont obtenus avec des rendements voisins de 15 % si l'on remplace la soude par de la pyridine.
- (7) Les symboles Fc- et Fc- représentent le noyau ferrocénique respectivement monosubstitué et disubstitué en 1,1'.
- (8) Il est nécessaire de purifier plusieurs fois le sel 1, après deux "cristallisations" il contient encore 2 % de chlore.
- (9) Tous ces dérivés ont fourni des résultats analytiques correspondant à la formule indiquée.
- (10) M. ROSENBLUM, Chemistry of the Iron Group metallocenes, John Wiley, New-York, 1965.
H. PATIN et R. DABARD, Bull. Soc. Chim., 1973, p. 2158.
- (11) S. PATAI, the Chemistry of the carbon-nitrogen double bond, Interscience Publishers, London, 1970.
J.V. PAUKSTELIS, Enamines, M. Dekker, New-York, 1969, p. 169.
- (12) P.A. SMITH, Molecular Rearrangement, P. de Mayo, Interscience Publishers, New-York, 1963, p. 457.
- (13) a) K.A. ZAITIS et V.D. LYASHENKO, Zh. Obshch. Khim., 32, 3833 (1962) et C.A. 58, 12 379 f.
b) T. KOENIG et J.S. WIECZOREK, J. Org. Chem., 1968, 33, 1530.
- (14) La remarquable stabilité des ions α -ferrocénylcarbonium a de nombreuses conséquences ; en particulier, elle labilise les liaisons carbone α -hétéroatome. Cette propriété, grâce à la conjugaison carbone-azote peut faciliter le départ d'un bon nucléofuge en β du squelette métallocénique. On peut noter que l'existence transitoire du cation imminium a été souvent postulée (11)(12)(17).
- (15) D.Y. CURTIN et G. Mc CARTY, J. org. Chem., 1967, 32, 225.
- (16) La N-chlorimine peut d'ailleurs être protonée avant la réduction (voir référence 8). Quel que soit le pourcentage de chlore contenu dans l'échantillon considéré la RMN indique toujours un rapport de 5 à 9 entre les protons benzéniques et ferrocéniques ce qui nous incite à penser qu'il s'agit d'un sel de N-chloriminium et non d'un chlorhydrate d'imine.
- (17) P.T. LANSBURY et J.G. COLSON, J. amer. chem. Soc., 1962, 84, 4167.