

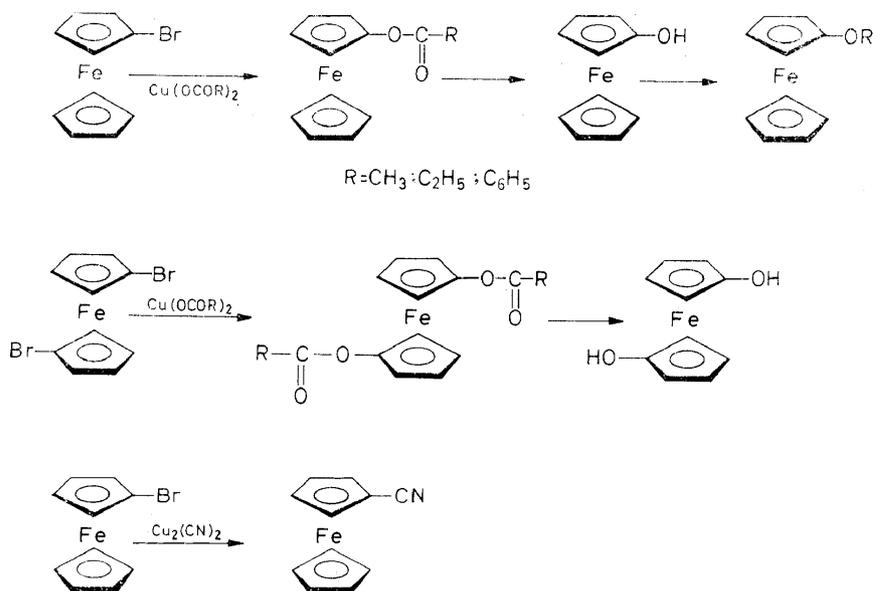
DÉVELOPPEMENTS RÉCENTS DE LA CHIMIE ORGANIQUE DU FERROCÈNE

A. N. NESMEYANOV

Institut des Composés élémentoorganiques de l'Académie des Sciences de l'U.R.S.S., Moscou

Le domaine de la chimie du ferrocène dont Pauson est père et Woodward est parrain, est devenu aujourd'hui tellement vaste qu'il est impossible d'en donner un aperçu général dans un seul rapport. Vu les limites du temps je suis obligé de m'arrêter seulement sur les recherches effectuées par notre groupe. C'est pourquoi je présente mes excuses à tous les autres collègues ferrocénistes. Outre cela je suis obligé de limiter encore davantage le sujet de mon exposé et de n'en choisir qu'un seul cycle de nos travaux.

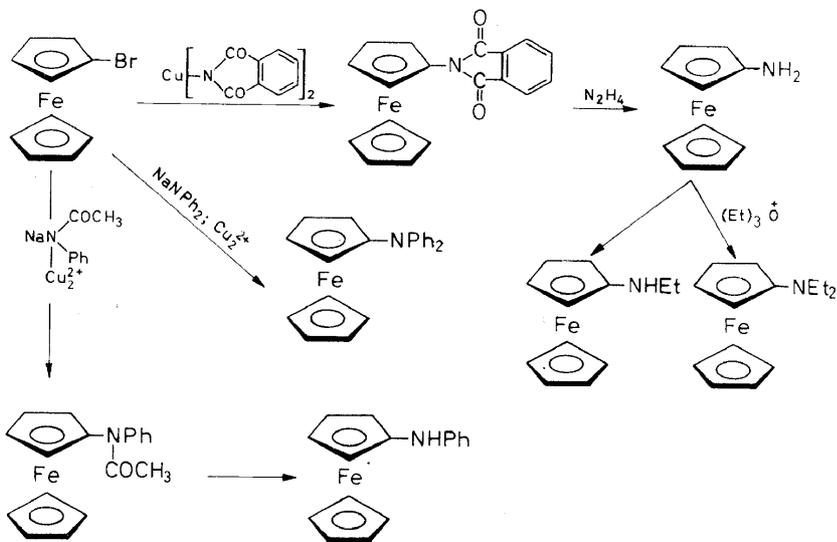
Les substitutions électrophiles en ferrocène sont largement connues. En ce qui concerne les recherches effectuées dans ce domaine par notre groupe,



j'en ai plusieurs fois fait part et j'envoie ceux qui s'y intéressent aux travaux publiés¹. La grande majorité de dérivés de ferrocène a été obtenue par la substitution électrophile et par la transformation ultérieure des produits substitués. Sous ce rapport, les réactions de substitution radicale et nucléophile en ferrocène ne sont pas si bien étudiées. L'halogène lié au noyau

ferrocénique possède les propriétés d'un halogène aromatique immobile, mais comme nous avons établi, en présence des sels de cuivre il devient capable d'échanger et on le remplace sans peine par les groupements anionoides. Les tableaux suivants contiennent certains des résultats d'un tel échange obtenus par le rapporteur, V. A. Sazonova, Drozde et nos collaborateurs².

En partant de l'acétoxyferrocène on a obtenu le ferrocénol trois fois moins acide que le phénol, en partant du diacétoxyferrocène-1,1'—le dioxyferrocène-1,1', un composé peu stable qui s'oxyde facilement, et encore toute une série d'éthers sels et d'éthers des ferrocnoéls.



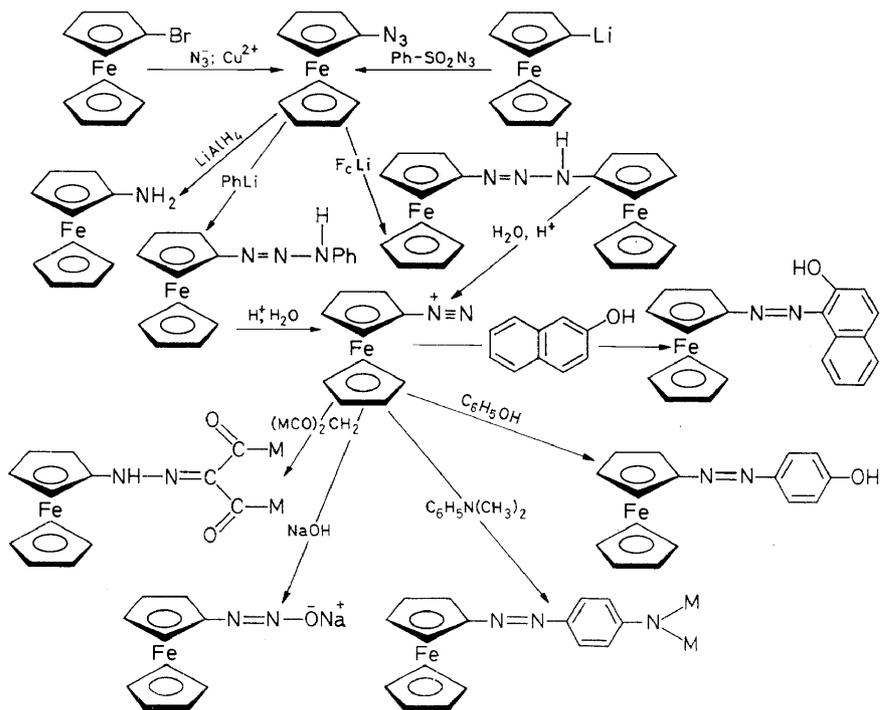
En faisant réagir le phtalimide de sodium et les amines métalliques substituées par métaux nous avons abouti à une série de ferrocénylaminés primaires, secondaires et tertiaires citées dans ce tableau.

L'échange du bromoferrocène avec l'azide de sodium a conduit au ferrocénylazide, et en partant du dibromoferrocène on a préparé le ferrocénylénédiazide. Les deux composés se réduisent par le litiumaluminiumhydride en ferrocénylamine et respectivement—en ferrocénylénédiamine-1,1'. On a transformé le ferrocénylazide, par la réaction avec le ferrocényllitium, en aminoazoferrocène. Par l'acidolyse on en a obtenu un sel du ferrocényldiazonium, et en partant de celui-ci—le ferrocényldiazotate de sodium et les azocolorants; la réaction avec les dicétones-1,3 a engendré les ferrocénylhydrazones des tricétones correspondantes.

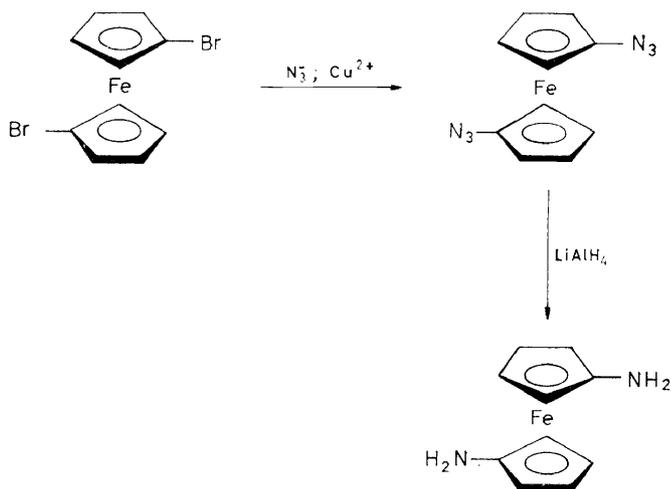
Je vais rappeler le fait que la ferrocénylamine ne peut pas être transformée en combinaisons diazo. Il est naturel que le ferrocényldiazonium représente un diazonium lent à réagir avec β -naphthol par exemple avec formation des azocolorants.

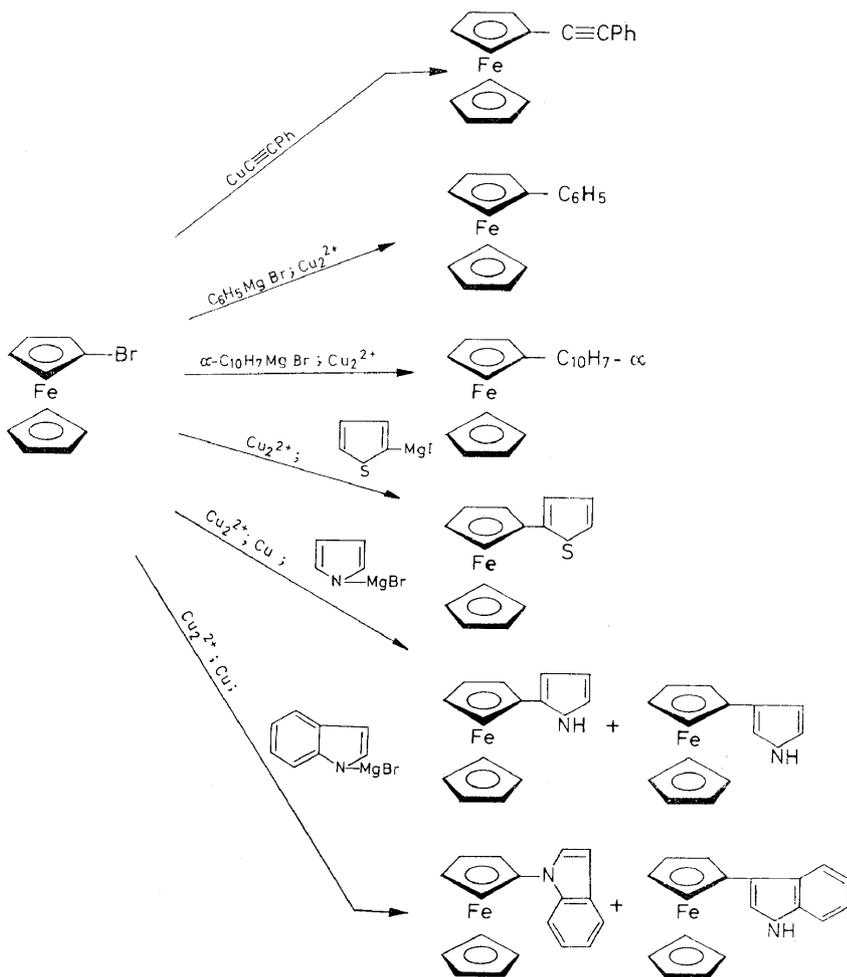
En partant du bromoferrocène on peut aussi préparer, avec de bons rendements, les ferrocénylhydrocarbures et les ferrocénylhétérocycles, si

DÉVELOPPEMENTS DE LA CHIMIE ORGANIQUE DU FERROCÈNE



l'on prend l'agent de Grignard en présence du bromure cuivreux, ou bien si l'on introduit par exemple le radical phényléthyne au moyen du phénylacétylide du cuivre. Dans ces conditions, sous l'action du bromomagnésilpyrrole et du bromomagnésilindole, la substitution par le radical ferrocényle s'effectue en α - et β -position du pyrrole, en N - et α -position de l'indole ce qui révèle un caractère homolitique propre à tout le groupe de réactions.

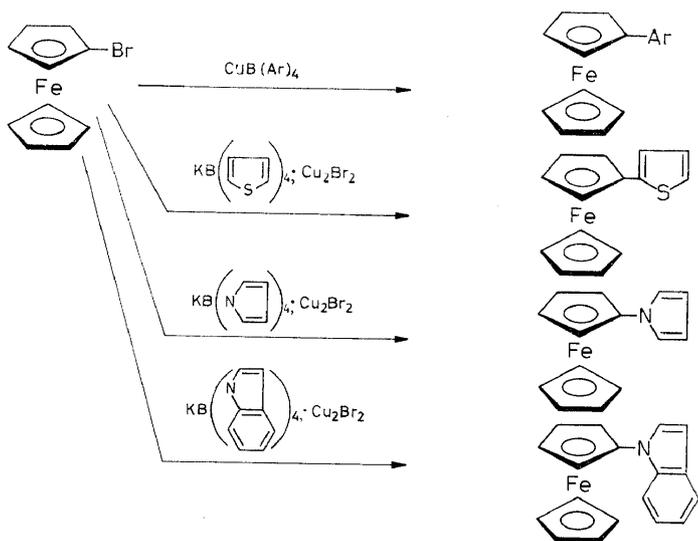




Par contre, si l'on traite le bromoferrocène par le sel du tetraarylborsodium en présence du bromure cuivreux le tetrarylborcuivre engendre un arylferrocène. Le tetrathiénylborpotassium et l'ion du cuivre donnent un α -thiénylferrocène, le tetra-*N*-indolylborpotassium un ferrocényl-*N*-indole et le pyrrolsodium (avec le bromure cuivreux) n'engendre que le *N*-ferrocénylpyrrole; ainsi ces réactions peuvent être conçues probablement comme une substitution nucléophile du brome dans le bromoferrocène.

Les bromo- et chloroferrocènes eux-mêmes, ainsi que plusieurs autres ferrocènes ayant un substituant anionoïde peuvent être préparés à la base des acides ferrocénylboriques².

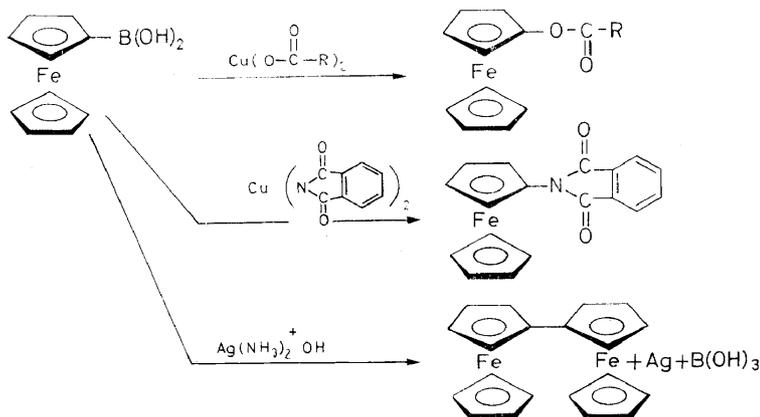
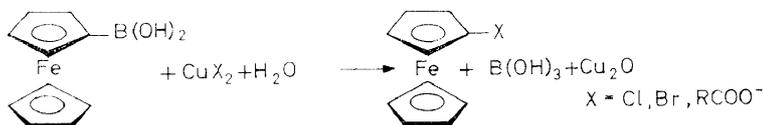
Ceux-ci, à leur tour, sont obtenus du ferrocényllitium et de l'alcoylborate. Au cours de la réaction, le cuivre se réduit en état monovalent, et souvent on voit apparaître un diferrocényle comme composé accessoire.



La réaction essentielle a-t-elle un caractère radical ou non? Il est impossible d'y répondre sans procéder aux recherches plus approfondies.

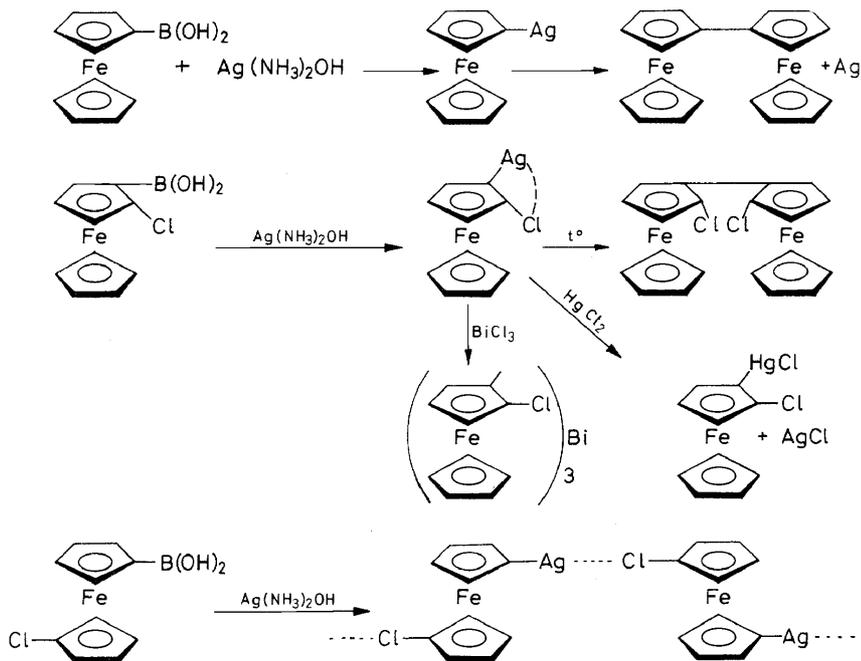
Le tableau suivant contient les exemples de l'utilisation des acides ferrocénylboriques dans la synthèse des dérivés ferrocéniques.

Par conséquent on peut, dans plusieurs cas, éviter le stade de l'obtention du bromoferrocène de l'acide ferrocénylborique et agir directement sur celui-ci par le dérivé de cuivre du groupement anionoïde qu'on désire introduire à la place du résidu de l'acide borique.



Quelque utile que soit l'utilisation directe des bromo-, chloro- et iodo-ferrocènes, jusqu'ici on les obtient seulement par une substitution secondaire.

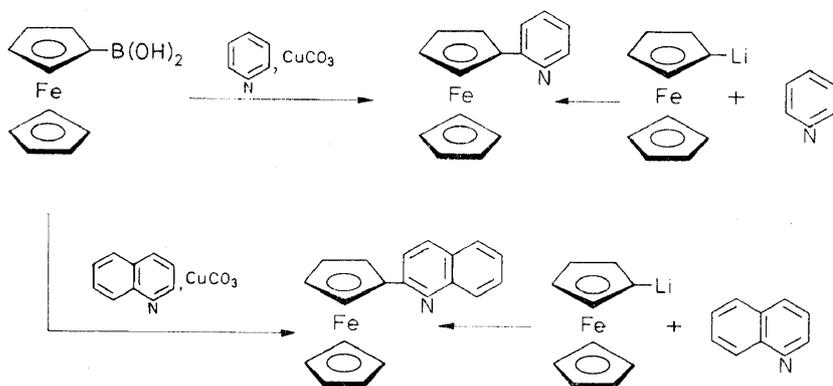
En parlant des réactions de substitution du résidus de l'acide borique je voudrais mettre en relief deux réactions qui sont citées sur les tableaux suivants. C'est d'abord la réaction de l'acide ferrocénylborique avec la solution de l'oxide d'argent dans l'ammoniac, la réaction qui conduit au ferrocénylargent. C'est une substance instable et elle est soumise à une



décomposition graduelle homolitique. Quant aux chloroferrocénylargent-1,2 et chloroferrocénylargent-1,1' isomériques, qui sont amenés à un état analytiquement pur, ces composés possèdent une stabilité beaucoup plus grande.

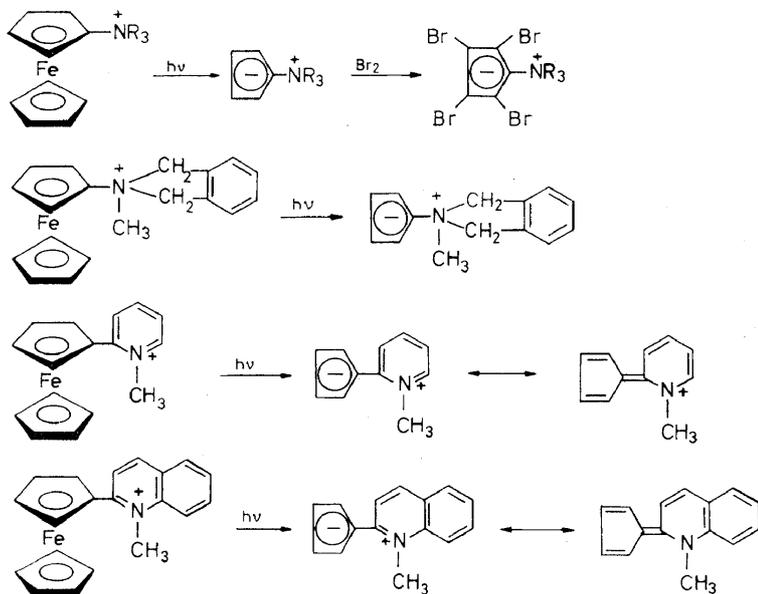
Si l'on élève la température un peu plus au-dessous de 140° les deux isomères se décomposent en formant un bis chloroferrocényle respectif ou, en présence du donneur d'hydrogène—un chloroferrocène. Contrairement à l'isomère homoannulaire, l'isomère hétéroannulaire n'est dissoluble en rien. Ce fait de même qu'une stabilité plus élevée des chloroferrocénylargent, à la comparer avec celle du ferrocénylargent, font penser à une coordination de l'argent et de l'halogène qui est intramoléculaire en cas de l'isomère homoannulaire et intermoléculaire en cas de l'isomère hétéroannulaire. Cependant l'argent est susceptible d'être substitué hétérolytiquement aussi et on en voit les exemples cités sur le tableau. Ainsi la réaction avec le chlorure mercurique conduit au chloromercureferrocène qui a été obtenu par le rapporteur et ses collaborateurs encore en 1954 au moyen de mercuration directe du ferrocène; la réaction avec le chlorure de bismuth engendre le triferrocénylbismuth.

Deuxièmement je dois mettre à part la synthèse de α -piridyl- et α -quinolyl-ferrocènes qu'on peut préparer ou bien en partant de l'acide ferrocénylborique et un hétérocycle avec le carbonate de cuivre comme catalyseur, ou bien alternativement on partant de l'hétérocycle et le ferrocényllitium.



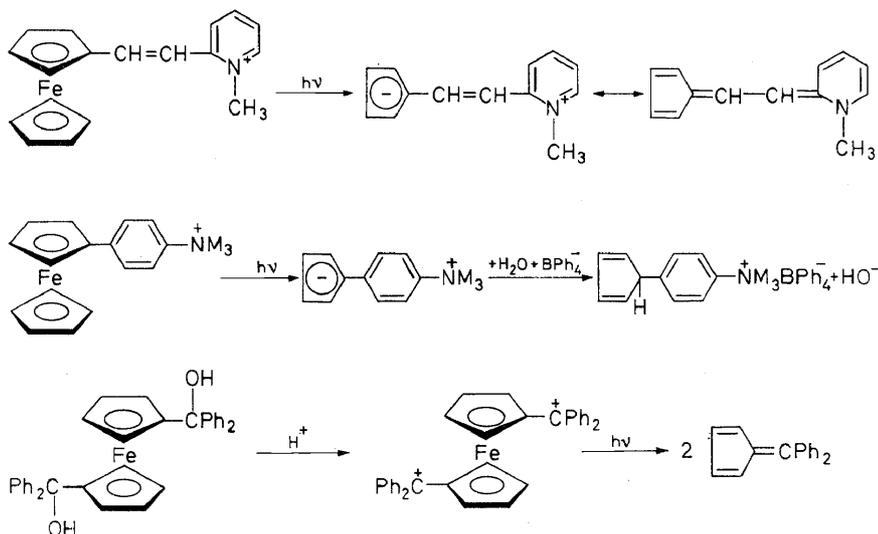
Les sels et les combinaisons d'iodure de méthyl des aminoferrocènes que j'ai décrits jouissent d'une propriété remarquable: ils sont sensibles à la lumière et ils subissent une photolyse, je vais en parler, avec la formation des cyclopentadiénylides. On peut observer cette propriété chez plusieurs dérivés ferrocéniques portant, dans la position- α envers le ferrocène, un atome chargé positivement³.

Un exemple le plus simple de ce genre c'est la photolyse du ferrocényltriéthylammonium formant au cours de ce processus un triéthylammonium-



cyclopentadiénylide. Ce type du composé a été obtenu par Spooncer par une autre voie, notamment par la destruction de Hofmann du trans-1,2-bis-triméthylammonium-cyclopentène-3. En se servant de la photolyse du sel de ferrocénylmethyldiéthylammonium nous avons aussi préparé un méthyl-diéthylammoniumcyclopentadiénylide. Celui-ci a un caractère super-aromatique. Par exemple il forme sans peine un dérivé tétrabrome substitué; il est susceptible d'être mercuré; sous l'action des composés diazo, il remplace l'hydrogène tout en formant les combinaisons azo.

Voici encore en exemple de la photolyse du sel de ferrocénylammonium. La réduction du *N*-ferrocénylphtalimide par litiumaluminiumhydride conduit au *N*-ferrocénylisoindoline. En le méthylant on a obtenu un sel d'ammonium quaternaire qui, à la suite de la photolyse, forme un *N*-methyl-isoindolinium-cyclopentadiénylide.

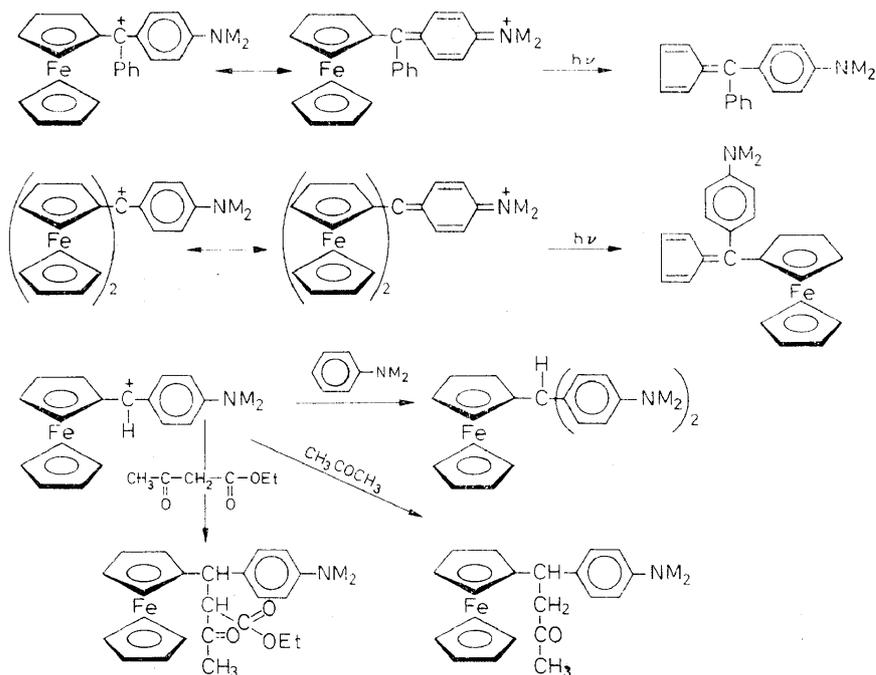


Il s'est avéré que le cation de α -ferrocényl-*N*-méthylpyridinium se décompose à son tour aussi sous l'action de la lumière en formant, en solution aqueuse alcaline, un cyclopentadiène et un *N*-méthyl- α -cyclopentadiénylidène-1,2-dihydropyridine; sa structure de résonance doit être celle du *N*-méthyl- cyclopentadiénylpyridinium.

On observe la conduite analogue dans le cas du cation de α -ferrocényl-*N*-méthylquinolinium. Donc, la charge positive sur le substituant du ferrocène substitué soumis à la photolyse, peut bien ne pas être située sur l'atome lié directement au ferrocène. Les exemples qui suivent prouvent que dans la structure ferrocénique soumise au photolyse, l'atome d'ammonium de l'azote peut être séparé du cycle ferrocénique par une chaîne d'atomes vinilogique ou phénilogique. A la suite de l'éclairage du cation du 1-ferrocényl-2- α (*N*-méthylpyridinium)éthylène (la première ligne) on voit se former un *N*-méthyl- α -pyridinium-1-éthényl-2-cyclopentadiénylide. En ce qui concerne le para-triméthylammoniumphénylferrocène, il se photolyse

aussi, tout en formant un ilide intéressant où la charge du cation et celle du cyclopentadiényl-anion sont séparées par un cycle benzénique (la deuxième ligne).

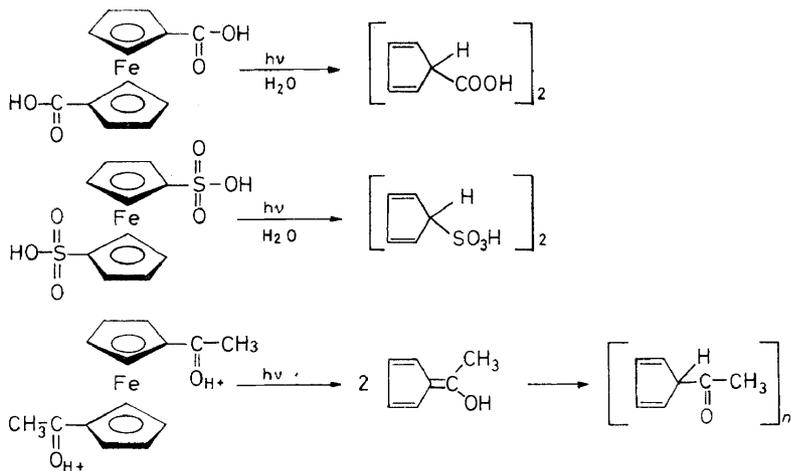
Maintenant en passant à la photodécomposition des cations de α -ferrocénylcarbonium, je me limiterai seulement de quelques exemples. Le diol tertiaire qu'on prépare facilement en partant du dibenzoylferrocène et du bromure de phénylmagnesium, se photolyse aisément dans l'acide acétique



additionné par l'acide chlorhydrique, ce diol se transformant quantitativement en diphénylfulvène. Il est intéressant de noter que le cation de carbonium—ammonium de résonance qui figure sur la première ligne du tableau et qui se forme en milieu acétique à la base du carbinole respectif, se photolyse facilement et forme un *p*-diméthylaminophényl-ferrocénylfulvène.

Il est hors de doute que la structure du premier cation correspond complètement en pratique à celle d'un ammonium. Néanmoins sa façon de se photolyser est telle comme s'il était un cation de carbonium. On peut supposer que la forme d'ammonium est excitée au préalable par la lumière tout en devenant celle d'un carbonium. D'ailleurs la partie photochimique de ces recherches est à peine abordée et toutes les conclusions sont prématurées. Le cation de différocényl-*p*-diméthylaminocarbonium se photolyse de la même façon en formant un ferrocényldiméthylaminophénylfulvène. (La deuxième ligne.)

Il est curieux peut-être de noter que l'analogue du cation discuté, notamment le cation de *p*-diméthylaminophénylferrocénylcarbonium dont la forme de résonance coïncide avec celle d'ammonium et qui se conduit de la façon analogue en cas de la photolyse, participe par son carbonium-centre à plusieurs réactions de substitution électrofile. Quelques réactions de ce genre sont indiquées en bas du tableau.



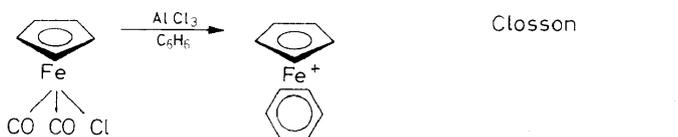
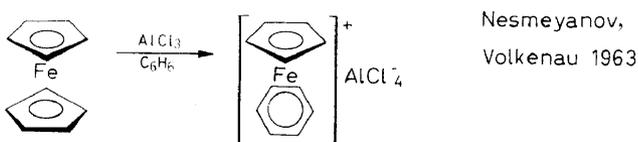
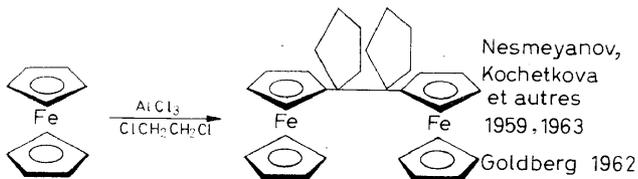
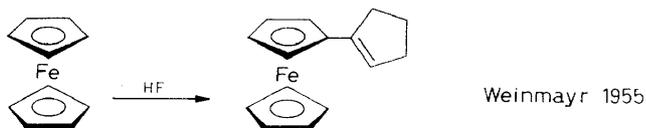
Enfin il est nécessaire de mettre en relief que les α δ^+ substitués ferrocéniques les plus simples tels que l'acide ferrocènedicarboxylique, l'acide ferrocènedisulfo, le diacétylferrocène en milieu acide, se prêtent à la photolyse. Le diacétylferrocène forme un polymère de l'acétylcyclopentadiène, les premières combinaisons engendrant les dimères de l'acide cyclopentadiènedicarboxylique ou de l'acide cyclopentadiènesulfo.

Ainsi toute une série de dérivés ferrocéniques dont les électrons sont détachés des noyaux cyclopentadiényles se sont avérés photosensibles et subissent la photodécomposition. La réaction présente une méthode préparative précieuse pour obtenir les cyclopentadiénylides divers.

Maintenant je passe aux autres réactions d'élimination de l'anneau cyclopentadiényliques du ferrocène. Il paraît que la première réaction de ce genre était décomposition du ferrocène par l'hydrogène fluoride observée par Weinmayr⁴; par la suite le cyclopentadiène libéré a alcoylé le ferrocène non décomposé. La réaction analogue a été observée par nous⁵ de même que par Goldberg⁶, sous l'action du chlorure d'aluminium sur le ferrocène dans le dichloroéthane.

Ici encore le cyclopentadiène éliminé d'une partie du ferrocène entre en réaction de Friedel-Krafts avec excès de ferrocène, et la substance obtenue subit une dimérisation. Comparativement il n'y a pas longtemps le rapporteur, Volkénaou, Chilovtseva, Bolessova et Issaïeva⁷ ont trouvé que, sous l'action du chlorure d'aluminium sur le ferrocène en milieu d'un hydrocarbure aromatique, un et seulement un des anneaux cyclopentadiényliques

DÉVELOPPEMENTS DE LA CHIMIE ORGANIQUE DU FERROCÈNE



est remplacé par l'anneau benzénique, la valence formelle du fer se conservant, c'est pourquoi il se forme un cation monovalent du cyclopentadiényl-arènefer. Ce sont là les mêmes cations qui ont été obtenus par Coffield, Sandel et Closson peu avant notre travail, par action des arènes sur le cyclopentadiényldicarbonylchlorure du fer en présence du chlorure d'aluminium.

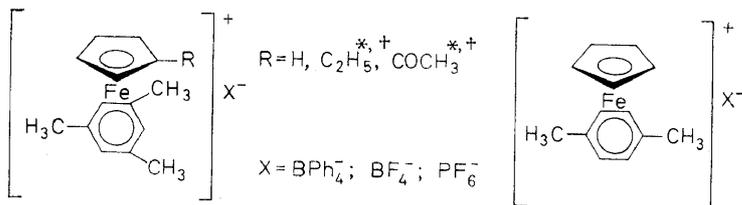
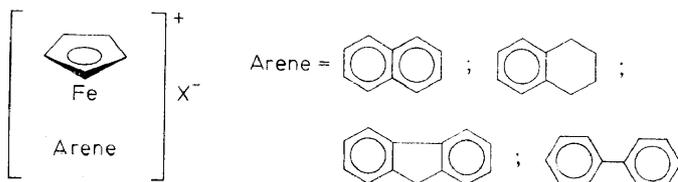
Ainsi les auteurs cités ont observé l'échange des ligandes carbonyles, et non pas celui du cyclopentadiényle.

Le rôle de l'anion dans les sels formés appartient au tetrachloraluminat-anion. Nous avons isolé le chloraluminat de benzène-cyclopentadiénylfer ($\text{C}_6\text{H}_5\text{FeC}_5\text{H}_5$)⁺(AlCl_4)⁻, mais cette substance est extrêmement instable.

Il s'est avéré plus maniable d'isoler ces cations sous forme de sels ayant les anions suivants: BPh_4^- , BF_4^- , PF_6^- .

On a appliqué la réaction découverte à plusieurs ferrocènes substitués ainsi qu'à une série de composés aromatiques⁸.

Ces tableaux-ci confrontent seulement les réactions réalisées et les cations d'arénecyclopentadiénylfer obtenus avec les arènes différents—benzène, naptalène, tétraline, fluorène et biphenyle; dans le tableau suivant figure le benzène aux substituants divers—c'est la deuxième ligne, et avec le cyclopentadiène aux substituants divers—sur la première ligne.



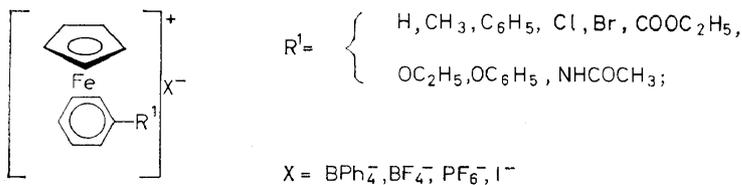
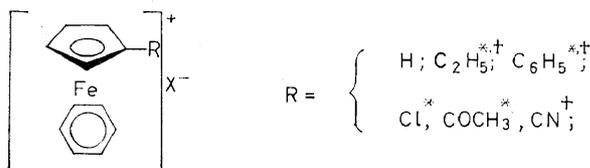
* Obtenu du ferrocène disubstitué

† Obtenu du ferrocène monosubstitué

En résultat, on a obtenu les sels suivants de l'arène-cyclopentadiénylfer. Ils sont cités sur le tableau. Il est à noter, que dans tous les cas où les agents ne contenaient pas de groupements—acetyl—CN et Cl, on ajoutait au mélange à réaction la poudre d'aluminium 1 par rapport à 1 à la combinaison ferrocénique. Ce procédé empêchait l'oxydation défavorable du ferrocène en ferricinium-cation sous l'action de chlorure d'aluminium.

Quant au ferricinium-cation, celui-ci n'échange pas la ligande.

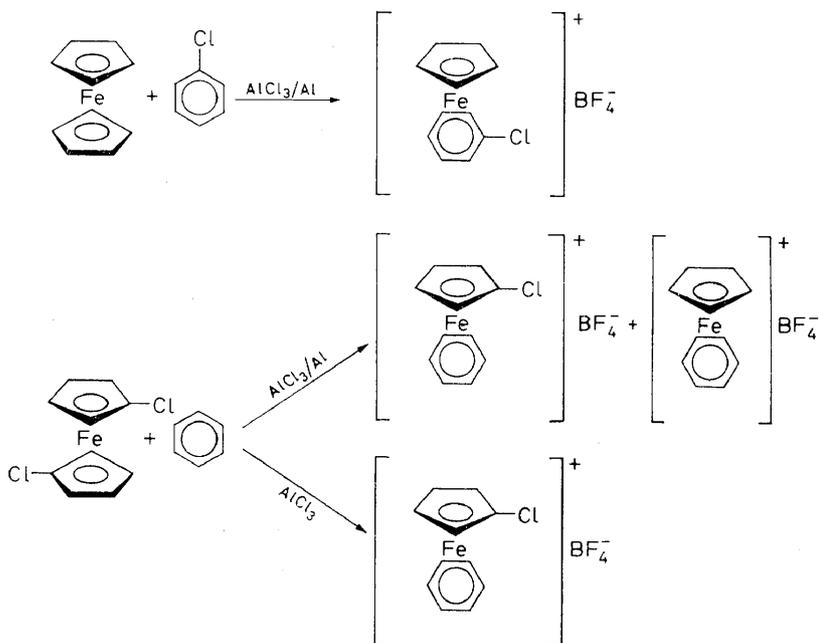
Les groupements—acétyle et—CN se réduisent sous l'action de Al/AlCl₃, mais ce sont eux encore qui rendent l'application de poudre d'aluminium



* Obtenu du ferrocène disubstitué

† Obtenu du ferrocène monosubstitué

inutile, puisque les substituants-accepteurs d'électrons empêchent l'oxydation du ferrocène. Pendant la synthèse de $(\text{ClC}_6\text{H}_4\text{FeC}_5\text{H}_5)^+\text{X}^-$ et de son isomère $(\text{ClC}_5\text{H}_4\text{FeC}_6\text{H}_6)^+\text{X}^-$ la poussière d'aluminium contribue à la déhalogénéation et à la formation partielle de $(\text{C}_6\text{H}_6\text{FeC}_5\text{H}_5)^+\text{X}^-$.



Le composé aromatique était pris, presque dans tous les cas, en excès. Pour les arènes durs, on utilisait comme dissolvant le décaline.

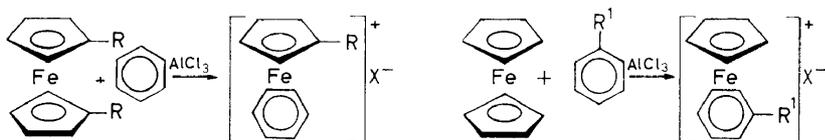
Dans la réaction étudiée, AlCl_3 pouvait être remplacé par AlBr_3 , mais SnCl_4 , TiCl_4 et $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ ne sont pas actifs.

On n'a pas réussi à remplacer dans le ferrocène le deuxième anneau cyclopentadiénylique et à passer au diarène-fer, malgré plusieurs tentatives (augmentation des quantités de chlorure d'aluminium, élévation de température de la réaction).

Pendant la synthèse des dérivés arène-cyclopentadiényliques de fer, la réaction concurrente c'est la destruction du ferrocène par le chlorure d'aluminium et l'alcoylation du résidu ferrocénique par le cyclopentadiène s'éliminant⁹. En présence d'un arène suffisamment actif ce processus accessoire devient moins important, mais il existe quand même. Les ferrocènes alcoylés sont soumis, à leur tour, à l'échange de ligande et produisent les additions difficiles à séparer.

Il a été établi que les substituants qu'il s'agisse du noyau ferrocénique, ou de l'arène, influencent l'échange de la ligande. Les substituants-donneurs d'électrons dans le ferrocène, de même que dans l'arène, facilitent l'échange, tandis que les substituants-accepteurs d'électrons, par contre, le rendent

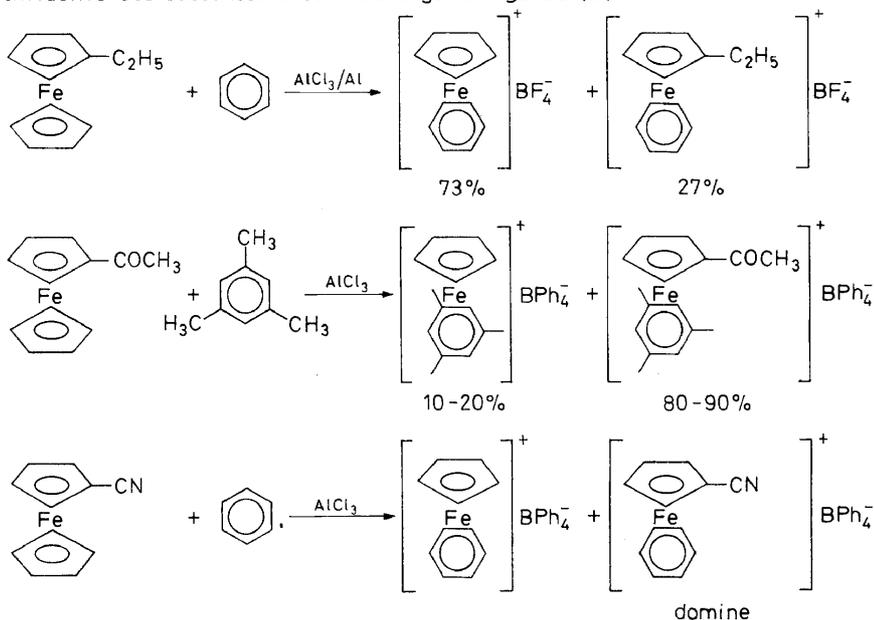
Influence des substituants sur l'échange de ligande (I)



R	Rendement	R ¹	Rendement	
Alk } Ar } Cl }	25 - 80 %	Alk, Ar, Cl, } Br, OAlk, } OAr, NHCOCH ₃ }	25 - 65 %	
COCH ₃		COCH ₃ } COOC ₂ H ₅ }		1 - 2 %
CN		CN		

plus difficile. C'est surtout dans l'anneau aromatique que les substituants-accepteurs d'électrons encombrant la réaction. Les données du tableau illustrent cette affirmation. C'est ce que prouvent aussi les expériences avec les monoacétylferrocène et l'éthylferrocène⁸. Au cours de la réaction entre le monoéthylferrocène et le benzène ou le mésitylène, c'est surtout le groupe substitué qui échangeait contre l'anneau aromatique. A la suite de la réaction du monoacétylferrocène avec le mésitylène, c'est au contraire l'anneau dépourvu du substituant qui est sujet à la substitution.

Influence des substituants sur l'échange de ligande (II)



Les propriétés de ces cations dont l'atome de fer contient l'anneau cyclopentadiényle et arène, ne ressemblent ni à celles du ferrocène, ni à celles des dérivés diarènes des métaux transitoires. Nous avons montré que le benzène-cyclopentadiénylfercation n'entre pas en réactions de substitution électrophile, ce qui est si propre au ferrocène.

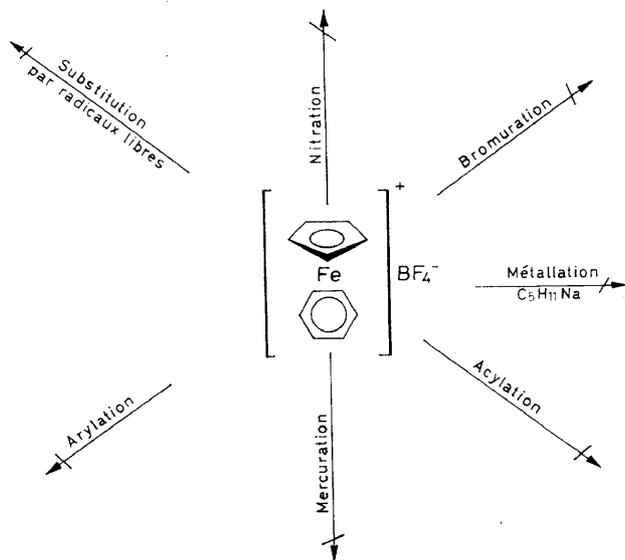
(i) la nitration (par $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$, HNO_3 dans CH_3COOH , le borofluorure de nitronium, benzoyle—et acétylnitrate); (ii) l'acylation (par CH_3COCl en CH_2Cl_2 ; en CS_2); (iii) la mercuration (par $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Hg}$ en $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$; (iv) la métallation par $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{Na}$; (v) la bromuration n'ont réussi.

Comme on sait, le ferrocène entre aisément en toutes ces réactions, sauf la bromuration. L'acylation est réalisée pour $\text{C}_6\text{H}_6\text{Cr}(\text{CO})_3$, et la métallation—pour $(\text{C}_6\text{H}_6)_2\text{Cr}$.

Le fait que les cations de l'arène-cyclopentadiénylfer ne sont pas susceptibles à la substitution électrophile d'après tout est du à la présence d'une charge positive sur l'atome de fer, qui empêche l'attaque électrophile. En effet, quant au ferricinium-cation, on ne connaît pas non plus la substitution électrophile.

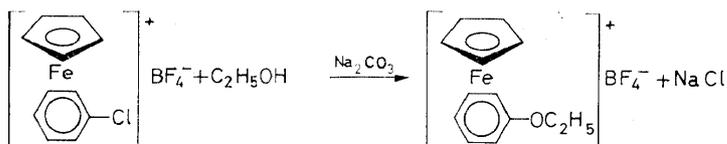
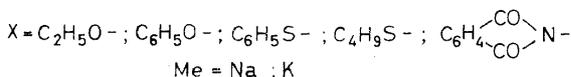
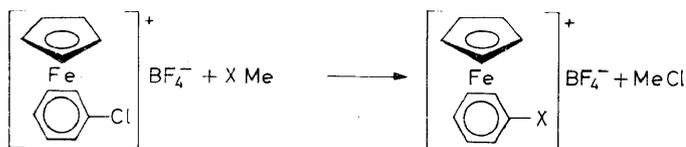
Le cation de benzène cyclopentadiénylfer n'entre pas non plus dans la réaction baptisée par moi "réaction par ricochet", tandis que le ferricinium-cation non substitué et substitué¹⁰ y entre facilement. Ni cyanisation par l'acide cyane-hydrique liquide, ni réaction avec anhydride acétique n'ont réussi. On peut supposer que cela s'explique par le fait que la réaction par ricochet a besoin d'une transition oxydo-réductive de l'atome de fer ce qui, comme on le verra par la suite, n'a pas été jusqu'ici réalisé quant au cation d'arène-cyclopentadiénylfer.

Le cation de benzène-cyclopentadiénylfer est indifférent aux attaques des radicaux libres, lesquelles interviennent avec le ferrocène, et quelquefois



aussi avec le cation de ferricinium: (a) action de l'azodinitrile de l'acide isobutyrique; (b) action du phénylazotriphénylméthane; (c) action des peroxydes d'acétyle et de benzoyle; (d) arylation par aryldiazoniums.

Comme à la suite de la majorité des réactions le composé initial est resté invariable, on ne peut pas expliquer l'échec par la décomposition de celui-ci.



Par contre, les combinaisons étudiées se sont avérées bien sensibles quant à l'attaque nucléophile. Nous avons analysé l'action des agents nucléophiles sur deux dérivés halogénés isomériques—cation de chlorobenzène-cyclopentadiénylfer et cation de benzènechlorocyclopentadiénylfer. Dans les deux positions, le chlore s'est montré assez mobile.

On a établi que l'atome de chlore se trouvant dans l'anneau.

benzénique de la combinaison arène-cyclopentadiényle, est incomparablement plus mobile qu'un halogène aromatique. Ce fait est illustré par les réactions d'échange de l'atome de chlore se trouvant dans le chlorobenzène lié- π , contre l'éthoxy, le phénoxy, le phénylmercaptide, le butylmercaptide, le phtalimide.

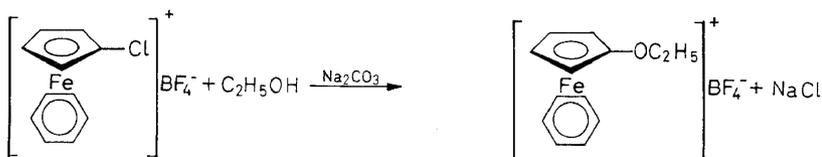
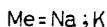
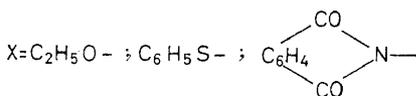
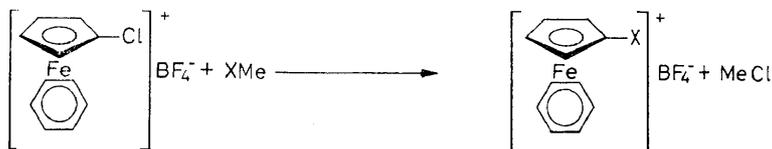
La substitution de l'halogène a été réalisée par action de l'éthylate de sodium, le phénolate et le thiophénolate de sodium, le butylmercaptide de sodium et le phtalimide de potassium, les conditions très douces, par chauffage des substances réagissantes à la température de 30–60 pendant 20–30 minutes (dans le cas du phtalimide de potassium—pendant 5 heures). La réaction avec l'éthylate de sodium commence déjà à la température ambiante.

Ces conditions n'ont rien à voir avec les conditions dures qui sont nécessaires pour remplacer le chlore dans le chlorobenzène. En outre, quant à $(\text{C}_5\text{H}_5\text{FeC}_6\text{H}_5\text{Cl})^+\text{BF}_4^-$, on a réussi à réaliser un alcoolysé au moyen de l'alcool éthylique, en présence de soude.

On connaît un exemple analogue illustrant l'augmentation de la mobilité d'un halogène dans l'halogénure de benzène en π -complexe avec le métal transitoire. Dans le chlorobenzène-chrometricarbone, l'halogène est remplacé par le groupement métoxy dans les conditions douces¹¹. On

considère que l'activation de l'halogène est due à la tendance des π -électrons de l'anneau benzénique d'être attirés vers l'atome du métal, ce qui rend plus faible la conjugaison des couples d'électrons célibataires de l'halogène avec le système des électrons- π de l'anneau aromatique. L'halogène du cation de chlorobenzène-cyclopentadiénylfer est plus mobile que dans le chlorobenzène-chrometricarbonyl, ce qui est naturel, si l'on tient compte de la charge du cation dans le premier composé.

A comparer avec l'halogène du chloroferrocène, l'halogène, dans l'anneau cyclopentadiényl de cation de benzènechlorocyclopentadiénylfer, a aussi



acquis de nouveaux traits caractéristiques. Comme j'ai indiqué avant, l'halogène de l'anneau cyclopentadiényl de ferrocène n'est sujet aux réactions de substitution qu'avec les sels de cuivre.

Quant au chloroferrocène, une simple réaction nucleophile par exemple avec $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$ lui est impossible.

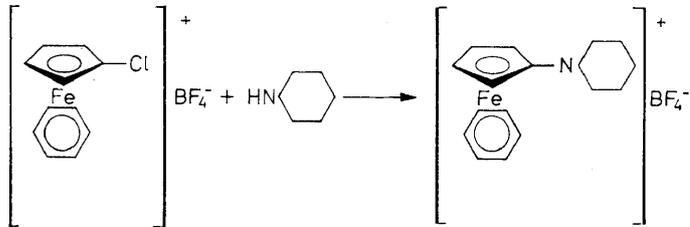
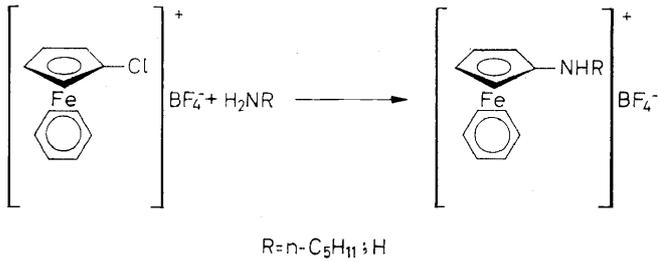
Autrement se conduit le benzène-chlorocyclopentadiénylfer. Nous avons réalisé la substitution du chlore dans le noyau cyclopentadiényl par l'éthoxy, le groupement phénylmercapto, le résidu de phtalimide.

On a réalisé aussi l'alcoololyse au moyen de l'alcool éthylique en présence de Na_2CO_3 .

Nous avons effectué les réactions avec les amines secondaires, le diamylamine et le pipéridine.

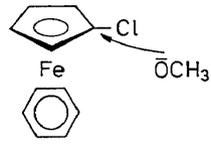
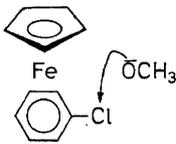
Dans l'autoclave, $[\text{ClC}_5\text{H}_4\text{FeC}_6\text{H}_6]^+ \text{BF}_4^-$ réagit aussi avec l'ammoniac en engendrant l'aminocyclopentadiényl-benzèneferborofluoride.

En même temps le chlore contenu dans le cation de benzènechlorocyclopentadiénylfer n'entre pas en réaction avec les sels de cuivre, par exemple avec le phtalimide de cuivre, le cyanure de cuivre, ce qui est si caractéristique pour le chloroferrocène.



Il faut noter que l'halogène de l'anneau cyclopentadiényle du dérivé arène-cyclopentadiénylique de fer est beaucoup moins mobile que l'halogène de l'anneau arène.

La constante de vitesse de deuxième ordre de la réaction d'échange du cation de chlorobenzène-cyclopentadiénylfer contre l'éthoxyle, dans les conditions égales, est de trois ordres plus, que la constante respective de l'isomère chlorocyclopentadiénylique. Les données respectives, on peut les voir dans le tableau suivant. Au point de vue de la synthèse, les réactions de substitutions décrites plus haut ouvrent une voie vers la préparation de



t°	$K \frac{\text{Mol}}{\text{m sec}}$
4,7°	$8,9 \times 10^{-3}$
9,0°	$14,7 \times 10^{-3}$
16,0°	$35,8 \times 10^{-3}$
24,6°	94×10^{-3}

E 19,5 kcal/Mol
 ΔH^\ddagger 18,9 kcal/Mol
 $\lg A = 13,3$

t°	$K \frac{\text{Mol}}{\text{m sec}}$
24,6°	$11,69 \times 10^{-5}$
32,2°	$28,8 \times 10^{-5}$
39,2°	$61,5 \times 10^{-5}$

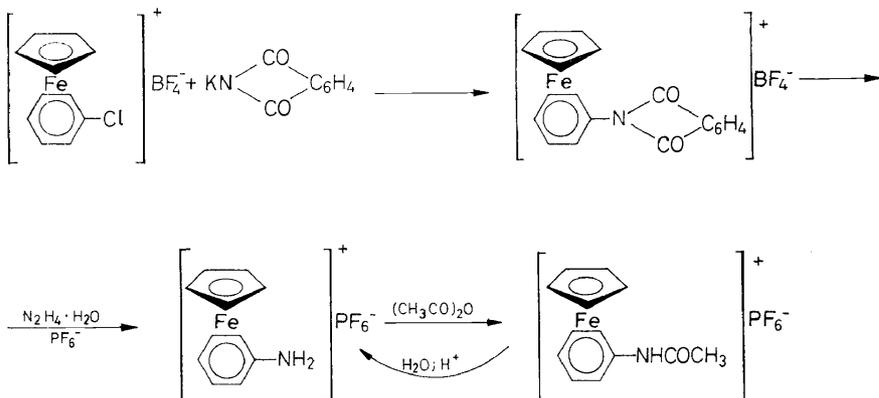
E 21,6 kcal/Mol
 ΔH^\ddagger 21 kcal/Mol
 $\lg A = 11,9$

DÉVELOPPEMENTS DE LA CHIMIE ORGANIQUE DU FERROCÈNE

plusieurs nouveaux dérivés d'arène-cyclopentadiénylfer : substances obtenues sont réunies dans le tableau.

L'amine $[\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{FeC}_5\text{H}_5]^+$ mérite d'être cité à part.

L'aniline-cyclopentadiénylfer a été transformé (par action de l'anhydride acétique en piridine) en acétanilide-cyclopentadiénylfer. Le composé s'est avéré identique à l'acétanilide-cyclopentadiénylfer, obtenu par action de ferrocène avec l'acétanilide (analyse, spectre infra-rouge, température de composition). On a réalisé aussi l'hydrolyse de l'acétanilide en amine initial.



Les deux amines isomères avec le groupement d'amine dans l'anneau Benzénique ($\text{pK}_a = -1,07$) et dans le groupement cyclopentadiényle ($\text{pK}_a = +0,20$) sont des bases très faibles, et on n'en a réussi à diazoter que la deuxième.

Quant au comportement de l'atome de fer dans les dérivés arène-cyclopentadiényliques, il s'est montré peu ordinaire.

Les cations de l'arène-cyclopentadiénylfer sont isoélectroniques au ferrocène, formellement le fer y étant bivalent. Cependant, le ferrocène est oxydé en ferricinium-cation même par des oxydants faibles, tandis que les cations de l'arène-cyclopentadiénylfer n'ont pas pu être oxydés en général en état de charge double, $[\text{C}_6\text{H}_6\text{FeC}_5\text{H}_5]^{2+}$ contenant le fer trivalent.

Les cations de l'arène-cyclopentadiénylfer résistent, sans subir de changements, à l'action de H_2SO_4 concentré, HNO_3 , de mélange nitrant, de peroxydes d'acétylène et de benzoyle, de bichromate et permanganate.

On a procédé aux expériences spéciales pour oxyder $(\text{C}_6\text{H}_6\text{FeC}_5\text{H}_5)^+ + \text{BF}_4^-$ au moyen de $\text{H}_2\text{O}_2/\text{NaOH}$, $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ en milieu acide. Dans tous les cas, les complexes initiaux sont revenus invariables (décomposés partiellement dans des conditions dures).

Une telle résistance à l'oxydation ouvre toute une série de possibilités de synthèse.

Le mésitylène-cyclopentadiénylfer a été oxydé en milieu neutre. Il a été établi que l'oxydation intervient en groupements méthyles, sans toucher

DÉVELOPPEMENTS DE LA CHIMIE ORGANIQUE DU FERROCÈNE

notamment ayant la constante de dissociation égale à $8,9 \cdot 10^{-4}$ dans l'éthanol à 50%. Par procédés ordinaires on a préparé et étudié une série des dérivés de cet acide tels que les éthers sels, l'amide et le nitrile. Quant à l'éther éthylique qui est identique à celui qui vient d'être mentionné, nous l'avons aussi obtenu par une réaction directe entre le ferrocène et l'éthylbenzoate.

En ce qui concerne l'acide isomérique au précédent de même que ses dérivés, nous les avons préparés en oxydant par le permanganate le cation d'éthylcyclopentadiénylbenzènefer. Il est nécessaire de mettre en relief cette réaction comme une réaction qui est tout à fait étrangère au ferrocène et à ses homologues, ceux-ci, dans les conditions pareilles, s'oxydant en ferricinium-cation et ensuite se détruisant. Aujourd'hui, nous avons à notre disposition une série de sels de carboxybenzène-cyclopentadiényl fer possédant des substituants-donneurs et—accepteurs d'électrons très variés dans le noyaux benzénique ou cyclopentadiénylique.

Je vais vous montrer en passant leur liste dans les deux *Tableaux 1 et 2* suivants.

Tableau 1. Les sels de arene-cyclopentadiényl-fer

Sels	t° (dec.)	Rendement (%)
$[C_5H_5FeC_6H_6]BPh_4$	250 — 251	30
BF_4^-	—	70
I^-	230 — 230,5	
I_3^-	226 — 227	
$FeCl_4^-$	—	
PF_6^-	—	
$[C_5H_5FeC_6H_5CH_3]BPh_4$	246 — 246,5	37
BF_4^-	~ 200	29
PF_6^-	180 — 190	50
$[C_5H_5FeC_6H_4(CH_3)_{2-p}]BPh_4$	246 — 248	
BF_4^-	217 — 220	38
$[C_5H_5FeC_6H_3(CH_3)_{3-1,3,5}]BPh_4$	257 — 258	66
BF_4^-	~ 128	
I^-	220 — 222	
$[C_5H_5FeC_6H_5C_6H_5]BPh_4$	225 — 226	47
BF_4^-	134 — 135,5	
$[C_2H_5C_5H_4FeC_6H_6]BF_4$	91 — 93	20
$[C_6H_5C_5H_4FeC_6H_5]BPh_4$	240 — 241	82
BF_4^-	122 — 124	
$[C_2H_5C_5H_4FeC_6H_3(CH_3)_{3-1,3,5}]BPh_4$	245,5 — 246,5	32
BF_4^-	136 — 138	
I^-	~ 150	
$[C_5H_5Fe(Naphtalene)]BF_4$	131 — 133	33
$[C_6H_5Fe(Tetralene)]BPh_4$	237,5 — 238,5	48
$[C_5H_5Fe(Fluorene)]BPh_4$	218 — 219	25
$[C_5H_5FeC_6H_5Cl]BF_4$	214	25
$[ClC_5H_4FeC_6H_6]PF_6$	70 — 75	26
$[C_2H_5OC_5H_4FeC_6H_6]BPh_4$	239 — 240	76
$[C_5H_5FeC_6H_5OC_2H_5]BPh_4$	217 — 218	76

Nous sommes en train d'examiner leurs constantes de dissociation, mais l'espoir que je cherissais de vous annoncer ici l'analyse de Hammett de l'influence des substituants, a été trop optimiste. C'est que la constante de dissociation du cation de carboxybenzènenecyclopentadiénylfer (sous forme de hexafluorophosphate) qui a été mesurée par voie potentiométrique dans la

Tableau 2.

Sels	t° (dec.)	Rendement (%)
$[\text{C}_6\text{H}_5\text{FeC}_6\text{H}_5\text{OC}_6\text{H}_5]\text{BPh}_4$	221 — 222	82
$[\text{CH}_3\text{COC}_6\text{H}_4\text{FeC}_6\text{H}_6]\text{BPh}_4$ $[\text{CH}_3\text{COC}_6\text{H}_4\text{FeC}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)_3]\text{BPh}_4$	197 — 198	1 — 2 22
$[\text{C}_5\text{H}_5\text{FeC}_6\text{H}_5\text{COOH}]\text{PF}_6$ $[\text{C}_5\text{H}_5\text{FeC}_6\text{H}_5\text{COOC}_2\text{H}_5]\text{BPh}_4$ $[\text{C}_5\text{H}_5\text{FeC}_6\text{H}_5\text{CONH}_2]\text{PF}_6$ $[\text{C}_5\text{H}_5\text{FeC}_6\text{H}_5\text{CN}]\text{PF}_6$	200 — 205 220 — 221 194,5 — 195,5 210	93 81 57 —
$[\text{HOOC}_6\text{H}_4\text{FeC}_6\text{H}_6]\text{PF}_6$ $[\text{H}_5\text{C}_2\text{OOC}_6\text{H}_4\text{FeC}_6\text{H}_6]\text{BPh}_4$ $[\text{NCC}_6\text{H}_4\text{FeC}_6\text{H}_6]\text{BPh}_4$	210 — 215 212 — 213 191 — 194	66 86 —
$[\text{C}_5\text{H}_5\text{FeC}_6\text{H}_4(\text{COOH})\text{Cl}-p]\text{PF}_6$ $[\text{C}_5\text{H}_5\text{FeC}_6\text{H}_4(\text{COOH})\text{OC}_2\text{H}_5-p]\text{PF}_6$ $[\text{C}_5\text{H}_5\text{FeC}_6\text{H}_4(\text{COOH})\text{SC}_6\text{H}_5-p]\text{PF}_6$ $[\text{C}_5\text{H}_5\text{FeC}_6\text{H}_4(\text{COOH})\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_5-p]\text{PF}_6$ $[\text{C}_5\text{H}_5\text{FeC}_6\text{H}_5\text{NHCOCH}_3]\text{PF}_6$ $[\text{H}_2\text{NC}_5\text{H}_4\text{FeC}_6\text{H}_6]\text{BF}_4$ $[\text{CH}_3\text{CONHC}_5\text{H}_4\text{FeC}_6\text{H}_6]\text{BF}_4$ $[\text{C}_6\text{H}_4(\text{CO})_2\text{NC}_5\text{H}_4\text{FeC}_6\text{H}_6]\text{PF}_6$ $[m\text{-C}_5\text{H}_{11}\text{NHC}_5\text{H}_4\text{FeC}_6\text{H}_6]\text{PF}_6$ $[\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NC}_5\text{H}_4\text{FeC}_6\text{H}_6]\text{BF}_4$	190 — 191 185 — 187 186 — 187 165 — 167 160,5 — 162 186 — 188 200 — 206 157 — 159 110 — 113 107 — 110	95 67,5 51 80 23 64 82 47 33 54
$[\text{C}_5\text{H}_5\text{FeC}_6\text{H}_5\text{SC}_4\text{H}_9-n]\text{BPh}_4$ $[\text{C}_5\text{H}_5\text{FeC}_6\text{H}_5\text{SC}_6\text{H}_5]\text{BPh}_4$ $[\text{C}_6\text{H}_5\text{SC}_5\text{H}_4\text{FeC}_6\text{H}_6]\text{PF}_6$	240 231,5 — 233 139 — 141	89 88 51
$[\text{C}_5\text{H}_5\text{FeC}_6\text{H}_4(\text{Cl})\text{CH}_3-p]\text{BF}_4$ $[\text{C}_5\text{H}_5\text{FeC}_6\text{H}_4(\text{Cl})\text{CH}_3-m]\text{BF}_4$ $[\text{C}_2\text{H}_5\text{C}_5\text{H}_4\text{FeC}_6\text{H}_5\text{Cl}]\text{BF}_4$	198 — 199 210 — 211 78 — 79	53 37 29

solution d'éthanol à 50% est presque de 3 ordres plus élevée que celle de l'acide benzoïque, tandis que les constantes des dérivés substitués respectifs dans le noyau benzénique sont pratiquement les mêmes (Tableau 3). Ainsi l'influence de la charge positive sur l'atome de fer domine.

Quant aux acides ferrocénecarboniques que nous avons étudiés avec E. G. Péréalova, S. P. Goubine et K. I. Grandberg, je vais vous rappeler que les logarithmes des constantes de dissociation des acides hétéroannulaires substitués sont en une très bonne corrélation avec δ_m de Hammett.

Je voudrais noter encore que les cations de l'arénecyclopentadiénylfer eux-mêmes sont sujets à la photolyse cette fois au moyen de la lumière

Tableau 3. 25° 50% éthanol (Vol)

	pK_a	K_a
$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$	$5,73 \pm 0,04$	$1,86 \cdot 10^{-6}$
$[\text{HOOC}_6\text{H}_5\text{FeC}_5\text{H}_5]\text{PF}_6$	$3,04 \pm 0,04$	$8,91 \cdot 10^{-4}$
$[p\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{COOHFeC}_5\text{H}_5]\text{PF}_6$	$2,87 \pm 0,04$	$1,35 \cdot 10^{-3}$
$[p\text{-C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOHFeC}_5\text{H}_5]\text{PF}_6$	$2,80 \pm 0,04$	$1,58 \cdot 10^{-3}$
$[p\text{-C}_2\text{H}_5\text{OC}_6\text{H}_4\text{COOHFeC}_5\text{H}_5]\text{PF}_6$	$\sim 2,97$	$1,07 \cdot 10^{-3}$
$\text{HOOC}_6\text{H}_4\text{FeC}_6\text{H}_6$	$\sim 3,53$	$2,95 \cdot 10^{-4}$

ultraviolette dans la solution de dioxane (celui-ci convient le mieux) tout en formant le ferrocène. On obtient le même effet par action de toute une série d'agents nucléophiles.

A la suite des observations effectuées par le rapporteur, Kotchechkova, Palitsine et Veynberg, les alcoylferrocènes se dismutent dans un mélange statistique du ferrocène, de l'alcoylferrocène et du dialcoylferrocène même en absence de la photolyse, mais sous l'action du chlorure d'aluminium et, surtout, en présence du lithialumohydrure. Ne faudrait-il pas supposer que la formation du mélange du ferrocène et du diméthoxyferrocène sous l'action du chlorure d'aluminium, ce qui a été observé par Morrison et Pauson¹³, ainsi que toutes les transformations analogues du méthyltioferrocène ne soient que les mêmes dismutations des anneaux cyclopentadiényles, et non pas les réactions de "méthoxylation" et de "méthylthiolation"?

Avant de terminer je tiens à noter le suivant :

Au cours des derniers 150 ans, les immenses continents de la chimie organique et inorganique se sont éloignés l'un de l'autre. Nos efforts communs, les efforts de ceux qui travaillent dans le domaine de la chimie métallo-organique et plus largement dans la chimie organique des éléments, sont orientés à la construction d'un pont reliant ces continents, la construction se réalisant des deux côtés. Aujourd'hui, grâce à nos efforts communs de même que grâce à ceux de nos prédécesseurs, le pont est relié et il est ouvert à la circulation.

Les symposia métalloorganiques groupant les organiciens et les inorganiciens ont joué et jouent un rôle important dans la réalisation de cette tâche. C'est aussi un grand mérite de notre président—le Professeur Fischer qui est un des plus grands constructeurs de ce pont et à qui je tiens à exprimer une reconnaissance profonde pour avoir merveilleusement organisé le symposium présent.

Bibliographie

- ¹ A. N. Nesmeyanov et E. G. Péréalova. *Uspechi chimii* **27**, 3 (1958).
A. N. Nesmeyanov. *Referatenband XIY Internationaler Kongress für reine und angewandte Chemie*, Zürich, 1955, p. 335.
A. N. Nesmeyanov et E. G. Perevalova. *Ann. N.Y. Acad. Sci.* **125**, 67 (1965).
- ² A. N. Nesmeyanov, V. A. Sazonova, et V. N. Drozd. *Dokl. Akad. Nauk USSR* **126**, 1004 (1959); **130**, 1030 (1960); **131**, 1088 (1960); **133**, 126 (1960); **137**, 102 (1961); **150**, 102, 321 (1963); **154**, 158 (1964); **159**, 591, 1334, (1964);
A. N. Nesmeyanov, V. A. Sazonova, et V. N. Drozd. *Tetrahedron Letters* No. 17, 13 (1959).
A. N. Nesmeyanov, V. A. Sazonova, et V. I. Romanenko. *Dokl. Akad. Nauk USSR* **152**, 1358 (1963); **157**, 922 (1964); **161**, 1085 (1965).
- ³ A. N. Nesmeyanov, V. A. Sazonova, A. V. Gerasimenko, et N. S. Sazonova. *Dokl. Akad. Nauk USSR* **149**, 1354 (1963).
Les mêmes auteurs et V. I. Romanenko. *Dokl. Akad. Nauk USSR* **152**, 1358 (1963);
A. N. Nesmeyanov, V. A. Sazonova, et V. N. Drozd. *Dokl. Akad. Nauk USSR* **154**, 158 (1964); **154**, 1394 (1964);
A. N. Nesmeyanov, V. A. Sazonova, V. I. Romanenko, N. A. Rodionova, et G. P. Solnikova. *Dokl. Akad. Nauk USSR* **155**, 1130 (1964);
A. N. Nesmeyanov, V. A. Sazonova, V. I. Romanenko, N. A. Rodionova, et G. P. Solnikova. *Izvest. Akad. Nauk USSR, Otdel. Khim. Nauk* 1695 (1965).
A. N. Nesmeyanov, V. A. Sazonova, G. I. Zudkova, et L. S. Isaeva. *Izvest. Akad. Nauk USSR, Otdel. Khim. Nauk* 2017 (1966).
- ⁴ V. Weinmayr. *J. Am. Chem. Soc.* **77**, 3009 (1955).
- ⁵ A. N. Nesmeyanov, N. S. Kotchetkova, P. V. Petrovskii, et E. I. Fedin. *Dokl. Akad. Nauk USSR* **152**, 875 (1963).

- ⁶ S. J. Goldberg. *J. Am. Chem. Soc.* **84**, 3022 (1962).
- ⁷ A. N. Nesmeyanov, N. A. Vol'kenau, et I. N. Bolesova. *Dokl. Akad. Nauk, USSR* **149**, 615 (1963); **166**, 607 (1966).
A. N. Nesmeyanov, N. A. Vol'kenau, et I. N. Bolesova. *Tetrahedron Letters* 1725 (1963).
A. N. Nesmeyanov, N. A. Vol'kenau, et L. S. Shilovtzeva. *Dokl. Akad. Nauk USSR* **160**, 1327 (1965).
- ⁸ A. N. Nesmeyanov, N. A. Vol'kenau, et L. S. Shilovtzeva. *Dokl. Akad. Nauk USSR* **160**, 1327 (1965).
A. N. Nesmeyanov, N. A. Vol'kenau, et I. N. Bolesova. *Tetrahedron Letters* 1725 (1963).
A. N. Nesmeyanov, N. A. Vol'kenau, et I. N. Bolesova. *Dokl. Akad. Nauk USSR* **166**, 607 (1966).
- ⁹ S. I. Goldberg. *J. Am. Chem. Soc.* **84**, 3022 (1962).
A. N. Nesmeyanov, N. S. Kotchetkova, P. V. Petrovskii, et E. I. Fedin. *Dokl. Akad. Nauk USSR* **152**, 875 (1963).
- ¹⁰ A. N. Nesmeyanov, E. G. Perevalova, L. P. Yur'eva, et K. I. Grandberg. *Izvest. Akad. Nauk USSR* 1772 (1962).
- ¹¹ B. Nicholls et M. C. Whiting. *J. Chem. Soc.* 551 (1959).
- ¹² A. N. Nesmeyanov, V. A. Sazonova, et V. N. Drozd. *Dokl. Akad. Nauk USSR* **130**, 1030 (1960).
- ¹³ I. G. Morrison et P. L. Pauson. *Proc. Chem. Soc.* 177 (1962).