

SELS DE COBALTICINIUM

I. SYNTHÈSE DES DÉRIVÉS HOMO- ET HÉTÉRO-DISUBSTITUÉS

NABIL EL MURR

Laboratoire de Polarographie Organique associé au C.N.R.S. (L.A. 33), Faculté des Sciences Gabriel - 21000 Dijon (France)

(Reçu le 18 décembre 1975)

Summary

Unlike ferrocene, cobalticinium cation is chemically inactive towards electrophilic substitutions and for this reason the number of derivatives in this series is limited. Substituted cobalticinium salts are usually prepared indirectly from substituted cyclopentadienyl derivatives. These intermediates can be obtained by treating substituted cyclopentadienes with strong bases or by reducing fulvenes. Various homo- and hetero-substituted cobalticinium salts have been prepared using this type of reaction. Due to the remarkable stability of the metallocenic skeleton of cobalticinium ion, we have succeeded in obtaining new derivatives transforming ring-substituted cobalticinium salts by known reactions.

Résumé

L'ion cobalticinium est inactif vis à vis des agents électrophiles, ce qui rend la substitution des hydrogènes des cycles impossible, et limite, contrairement au ferrocène, le nombre des dérivés dans cette série. Les sels de cobalticinium substitués sont habituellement obtenus par voies indirectes en utilisant comme matière première des ions cyclopentadiényles substitués. Ces derniers sont obtenus par action d'une base forte sur un cyclopentadiène substitué ou d'un agent réducteur sur les fulvènes. Ces deux sources d'ions cyclopentadiényles ont été utilisées pour préparer divers sels de cobalticinium homo et hétérodisubstitués. La stabilité remarquable du squelette métallocénique dans la série de l'ion cobalticinium nous a permis d'étendre la gamme de ces dérivés par transformation à l'aide de réactions classiques des substituants déjà présents sur les cycles.

Introduction

La chimie de sels de cobalticinium n'a pas connu le même essor que celle du ferrocène, bien que ces deux complexes organométalliques possèdent des struc-

tures isoélectroniques. Une des causes de ce retard est imputable à l'impossibilité de substitution directe sur les sommets des cyclopentadiényles. En particulier et contrairement au ferrocène, l'ion cobalticinium est inactif vis à vis des agents électrophiles. Toutefois, différentes voies d'accès à des sels de cobalticinium substitués sont décrites dans la littérature [1-4]. Deux de ces méthodes ont plus particulièrement retenu notre attention. La première consiste à condenser des ions cyclopentadiényles convenablement substitués sur un sel de cobalt, la deuxième, développée par Sheats et Rausch [4] pour les dérivés monosubstitués, préconise la transformation par voie chimique de groupements déjà présents sur les cycles de l'ion cobalticinium. Contrairement à la chimie du ferrocène, la stabilité remarquable du squelette métallocénique de l'ion cobalticinium permet l'utilisation de différents agents chimiques traditionnels, en particulier des oxydants puissants.

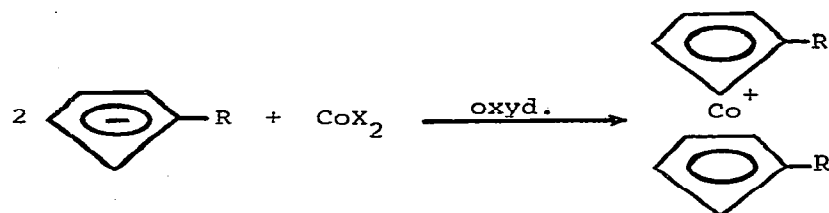
Au cours de notre travail, nous avons utilisé ces deux méthodes et les avons étendues à la synthèse de dérivés nouveaux dans la série de l'ion cobalticinium. Dans ce mémoire, nous voudrions présenter nos résultats obtenus dans la série des dérivés hétéro- et homo-disubstitués.

Résultats

Synthèse directe

Dérivés hétérodisubstitués en 1,1'. Ce type de synthèse ne pose pas de problèmes spéciaux; il suffit de mettre en présence d'un sel de cobalt(II) deux ions cyclopentadiényles convenablement substitués (Schéma 1).

SCHEMA 1



Le cobaltocène se forme in situ, mais étant instable et particulièrement vis à vis des oxydants, c'est toujours l'ion cobalticinium qu'on obtient après traitement du milieu réactionnel.

Lors de notre travail, nous avons utilisé deux voies d'accès aux ions cyclopentadiényles:

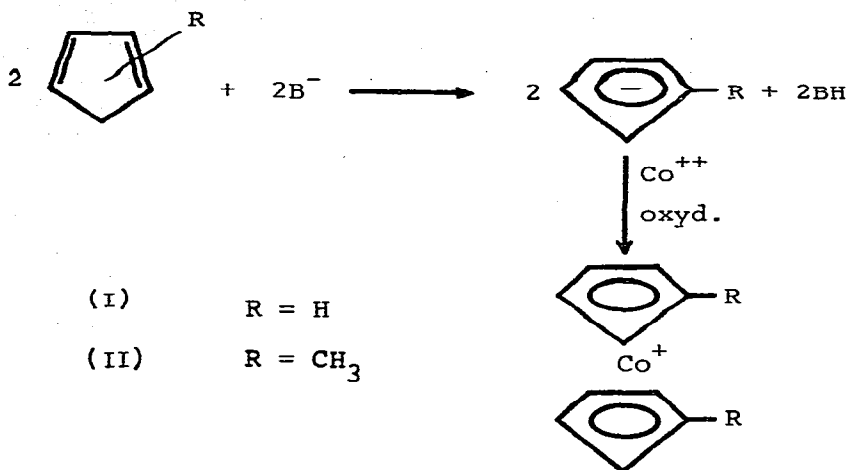
La première consiste à traiter les cyclopentadiènes dans un milieu basique (Schéma 2).

La deuxième résulte de la réduction des fulvènes convenablement substitués (Schéma 3).

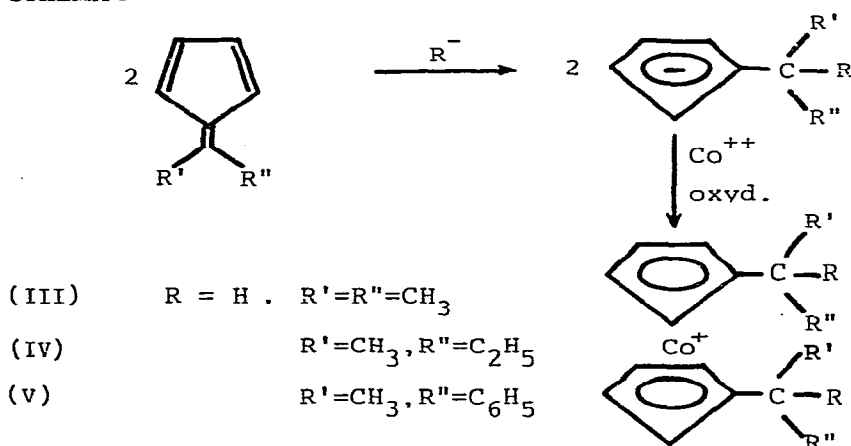
A l'aide de la première technique, nous avons préparé selon une méthode déjà décrite dans la littérature [4] le sel de diméthyl-1,1' cobalticinium (II). Pour la synthèse à partir de fulvènes, nous avons repris les travaux déjà décrits [5], mais les faibles rendements obtenus dans les cas qui nous intéressent nous ont amenés à modifier les techniques opératoires.

Synthèse des dérivés homodisubstitués. L'utilisation de fulvènes comme

SCHEMA 2



SCHEMA 3

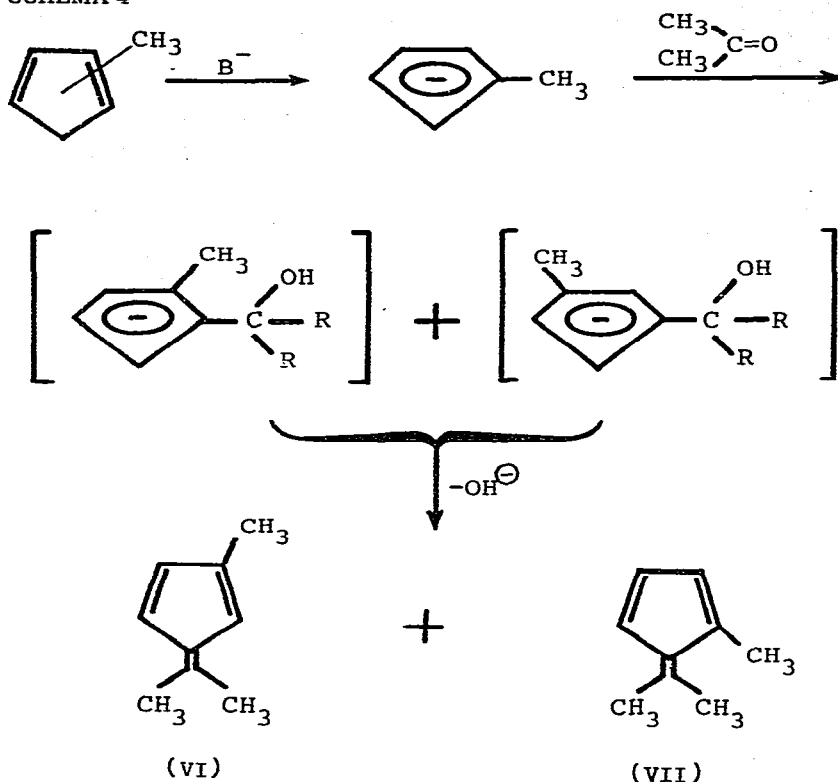


générateurs d'ions cyclopentadiényles a servi principalement à la synthèse de metallocènes hétérodisubstitués. Nous avons étendu cette méthode à la préparation de sels de cobalticinium homodisubstitués.

La condensation de cétones sur le méthylcyclopentadiène, en présence d'éthylate de sodium nous a permis la préparation de fulvènes substitués sur le cycle par un groupement méthyle. Cette réaction conduit théoriquement aux deux isomères VI et VII (Schéma 4).

L'analyse par chromatographie en phase gazeuse d'un mélange fraîchement préparé, ainsi que l'étude du spectre de RMN de l'adduit obtenu selon Diels—Alder avec l'anhydride maléique, montrent que VI est nettement prépondérant. La distillation sous vide pour séparer ces deux isomères provoque une polymérisation considérable des fulvènes, une telle observation a été signalée par Smith et coll. [6]. La séparation de ces deux isomères étant très difficile, nous avons tra-

SCHEMA 4



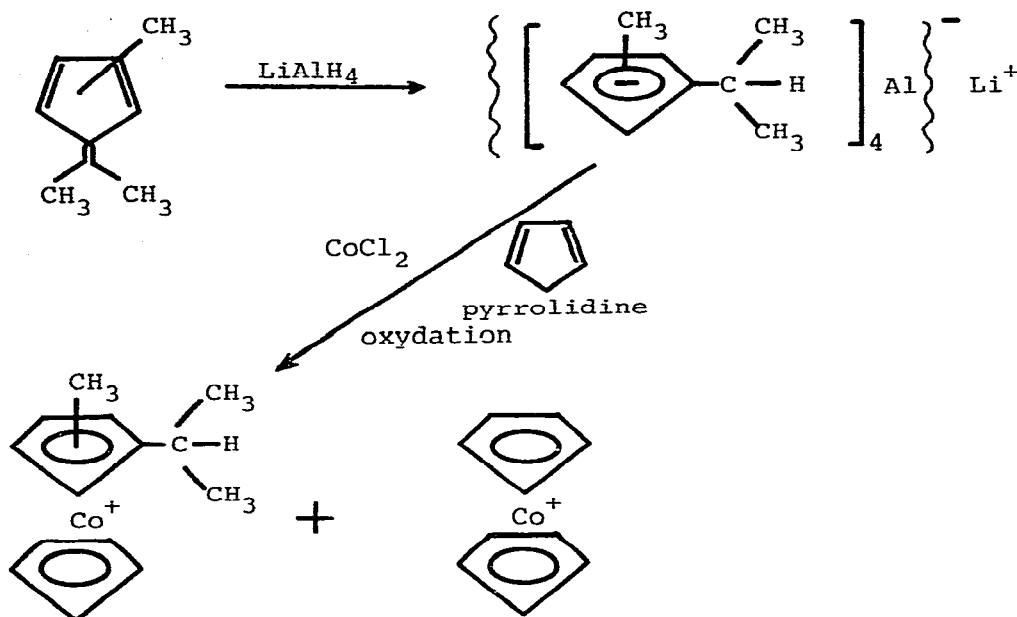
vaillé par la suite sur le mélange brut, et il s'est avéré que l'isomère minoritaire VII, au cours des réactions ultérieures et après purification du sel de cobalticinium obtenu, ne gênait pas la suite de notre travail.

Les fulvènes trisubstitués par des méthyles ainsi obtenus sont réduits par LiAlH_4 puis condensés avec le cyclopentadiène sur le chlorure de cobalt dans la pyrrolidine. Le traitement du milieu réactionnel conduit à un mélange de différents dérivés de sels de cobalticinium. L'analyse du spectre RMN de ce mélange montre qu'il est principalement formé de l'ion cobalticinium non substitué (25–30%), et de son dérivé homodisubstitué (70–75%) (Schéma 5).

Les sels de cobalticinium homodisubstitué 1,2 et tétrasubstitué qui se forment probablement en très faibles quantités n'ont pas été mis en évidence. Le mélange de dérivés ainsi obtenus a été chromatographié sur colonne d'alumine neutre et désactivée (éluant: acétone/eau, ou THF/eau). Le produit majoritaire (dérivés disubstitués en 1,3) a été récupéré et reprécipité à l'état d'hexafluorophosphate. La disubstitution 1,3 a été établie grâce à l'étude des spectres de RMN, de plusieurs produits de filiations représentées dans le Schéma 8.

Notre méthode de préparation de dérivés homodisubstitués à partir de fulvènes obtenus à partir du méthylcyclopentadiène, a été appliquée avec succès dans d'autres séries telles que le titane [7,8] et le zirconium [9], de même une étude par rayons X de certains de ces complexes [10] est en accord avec nos résultats préliminaires sur la nature de cette homodisubstitution 1,3 [11]. Les dérivés homodisubstitués 1,2 se forment probablement dans notre série, mais les quan-

SCHEMA 5



tités très faibles de ces isomères dans le mélange réactionnel ainsi que la suite de réaction et de purification nécessaire à chaque étape, fait que nous n'avons pas pu les mettre en évidence, et plus particulièrement par RMN.

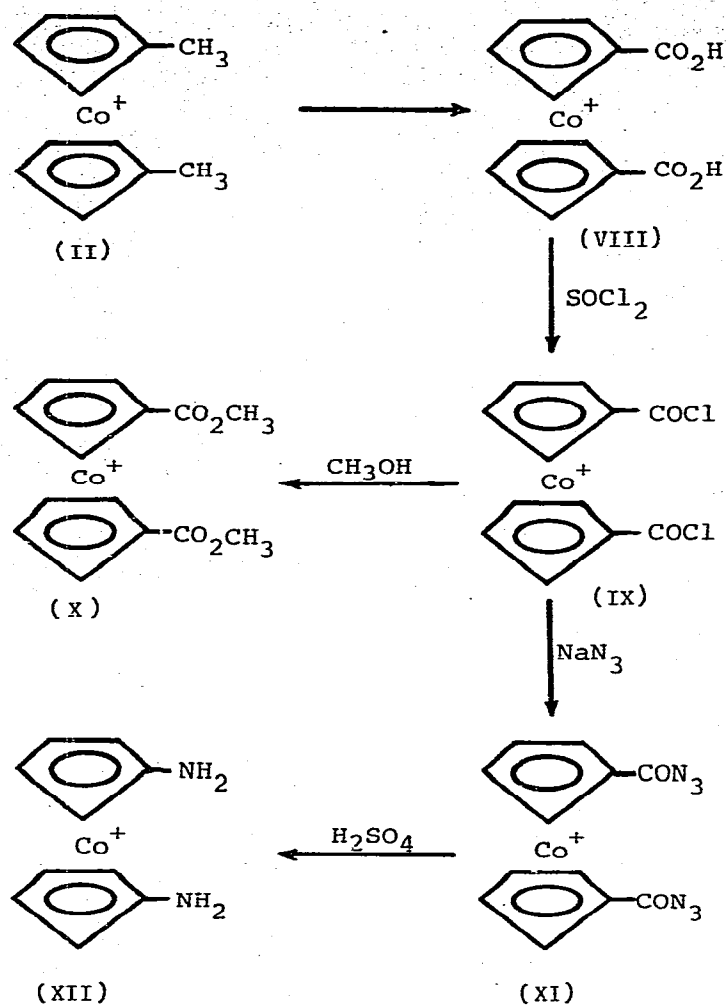
Transposition par voies chimiques

Grâce à la stabilité remarquable des sels de cobalticinium, particulièrement vis à vis des agents oxydants, plusieurs réactions classiques peuvent être appliquées pour transformer le substituant en laissant intacte le squelette métallocénique. Nous avons réalisé, au départ du diméthyl-1,1' cobalticinium, une série de réactions analogues à celles déjà effectuées au départ du dérivé monométhylé (Schéma 6).

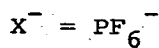
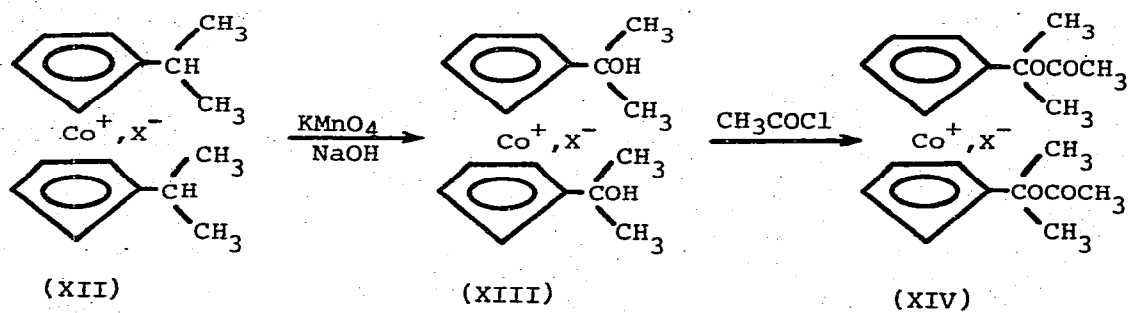
Les sels de cobalticinium III, IV et V, obtenus après réduction des fulvènes disubstitués en 6,6' par LiAlH_4 et condensation sur le chlorure de cobalt dans la pyrrolidine, présentent moins de possibilités de transformations des substituants. Seule, leur oxydation par le permanganate de potassium en milieu basique permet d'obtenir l'alcool tertiaire correspondant, puis l'acétate (Schéma 7). Bien que sur le plan de la synthèse, l'intérêt soit limité, les alcools tertiaires sont intéressants pour l'étude de la formation et de la stabilité de carbocations en α des cycles de l'ion cobalticinium [12].

L'oxydation par un excès de KMnO_4 en milieu basique de l'hexafluorophosphate d'isopropyl-1 méthyl-3 cobalticinium (XV) conduit au dérivé possédant une fonction acide et une fonction alcool tertiaire XVI. En utilisant un défaut de KMnO_4 , l'oxydation n'affecte que le groupement isopropyle et conduit au composé XVII. A partir de ces deux composés, une série de réactions a été réalisée (Schéma 8).

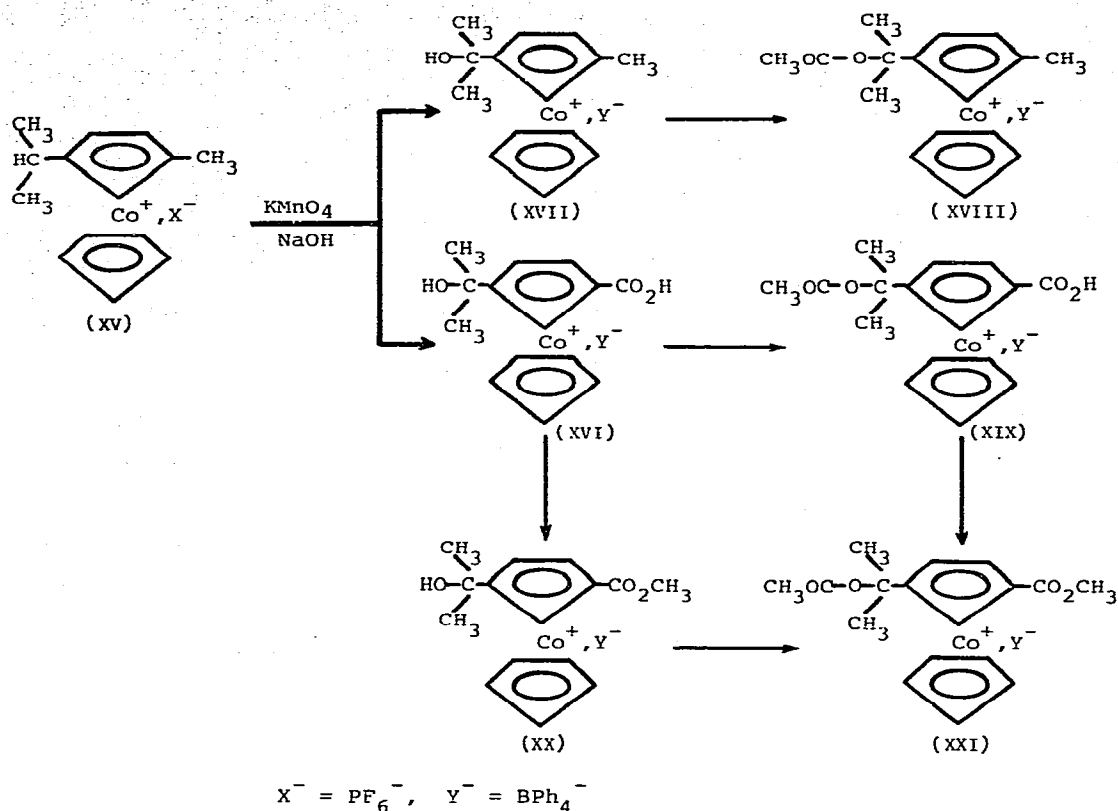
SCHEMA 6



SCHEMA 7



SCHEMA 8



Partie expérimentale

Préparation et transformation du sel de diméthyl-1,1' cobalticinium

Dans cette série, nous avons suivi le protocole opératoire déjà décrit pour les dérivés monosubstitués. Nous n'indiquerons dans cette partie que les rendements et les caractéristiques physiques des dérivés (Tableau 1).

Dans certains cas, nous avons été amenés, principalement pour des raisons de purification, à transformer les hexafluorophosphates en tétraphénylborates, soit par dissolution du premier et addition d'une solution de $NaBPh_4$, soit par addition directe de solution $NaBPh_4$ dans le milieu réactionnel.

Synthèse de sel de cobalticinium à partir des fulvènes

Synthèse des fulvènes

Diméthyl-6,6' fulvène. 250 ml d'alcool absolu sont placés dans un ballon d'un litre à trois tubulures muni d'un réfrigérant, d'une entrée d'azote, d'une ampoule à brome et d'une agitation magnétique.

TABLEAU 1

RENDEMENTS, POINTS DE FUSION ET ANALYSES CENTESIMALES DE QUELQUES COMPOSES PREPARES

Dérivé	Anion	F.(°C)	Rdt. (%)	Analyse tr. (calc.) (%)		
				C	H	N
II	PF ₆ ⁻	308—309 (déc.)	25—30	39.87 (39.80)	4.00 (3.87)	
VIII	PF ₆ ⁻		65	^a	^a	
VIII	BPh ₄ ⁻	258—260 (déc.)		72.25 (72.48)	5.15 (5.04)	
IX ^b	PF ₆ ⁻		67			
X	PF ₆ ⁻	176—177	80	36.99 (37.33)	3.05 (3.11)	
XI	PF ₆ ⁻ + N ₃ ⁻		≈80	^c	^c	
XII	PF ₆ ⁻	260 (déc.)	57	32.96 (32.98)	3.47 (3.32)	7.74 (7.69)
XII	BPh ₄ ⁻	204—206	58	75.76 (76.04)	6.04 (5.95)	5.27 (5.21)

^a Analyse non satisfaisante. ^b Produit très hygroscopique utilisé uniquement comme intermédiaire. ^c Analyse non satisfaisante; c'est probablement un mélange de sel d'azide et d'hexafluorophosphate.

L'alcool est refroidi à 0°C et on y ajoute lentement 23 g (1 at.-g) de sodium. Lorsque le sodium a entièrement réagi, on ajoute goutte à goutte à température ambiante, un mélange de 66 g (1 mol) de cyclopentadiène fraîchement distillé et 58 g (1 mol) d'acétone. Le milieu réactionnel est porté à ébullition, et l'agitation est maintenue pendant 2 h. Après refroidissement et hydrolyse, on extrait la phase organique à l'éther.

Le brut de réaction est soumis à l'entraînement à la vapeur d'eau et le fulvène est séparé de la phase aqueuse par extraction à l'éther. La phase étherée est séchée sur MgSO₄ et après distillation du solvant, le mélange obtenu est fractionné sous vide. On recueille la fraction qui bout à 46—48°C/11 mm Hg, on obtient ainsi 46 g de liquide jaune qui doit être conservé sous atmosphère inerte et à basse température ≈ -20°C pour limiter la polymérisation (43%).

Ethyl-6 méthyl-6' fulvène. A une solution de méthylate de sodium (préparée à partir de 4.5 g de Na dans le méthanol absolu), on ajoute goutte à goutte et sous atmosphère d'azote, un mélange de 10 g (0.15 M) de cyclopentadiène fraîchement distillé et 10.8 g (0.15 M) de butanone. Le mélange réactionnel est porté à 40°C. Après 2 h d'agitation, il est hydrolysé en milieu acide et extrait par l'éther. La phase étherée est lavée jusqu'à pH neutre, puis séchée sur MgSO₄. Après évaporation du solvant, on récupère 12.5 g d'un liquide jaune.

Les essais de purification de ce produit par distillation ou par chromatographie s'accompagnent d'une dégradation importante du fulvène; le brut de réaction a été condensé directement sur le chlorure de cobalt.

Méthyl-6 phényl-6' fulvène. A une solution de 10 g de CH₃ONa dans le méthanol, on ajoute un mélange de 10 g (0.15 M) de cyclopentadiène et de 18 g (0.15 M) de phénylacétone.

Ce mode opératoire est identique à celui de l'éthyl-6 méthyl-6' fulvène. On obtient 25 g de brut de réaction (liquide rouge) qui n'a pas été purifié.

Mélange du méthyl-2 et méthyl-3 diméthyl-6,6' fulvène Le mode opératoire est analogue à celui utilisé pour la préparation de diméthyl-6,6' fulvène.

A partir de 40 g de méthylcyclopentadiène fraîchement distillé, nous avons obtenu 50 g de produit brut qui a été purifié, soit par entraînement à la vapeur d'eau, soit par distillation sous vide (30°C/2 mm Hg). On récupère 44 g de produit (rdt. 73%).

L'analyse par chromatographie en phase gazeuse du produit ainsi obtenue montre que le méthyl-2 diméthyl-6,6' fulvène constitue environ 10% du mélange.

Synthèse de sels de cobalticinium

Hexafluorophosphate de diisopropyl-1,1' cobalticinium (III). A une suspension de 1.9 g (0.05 M) de LiAlH_4 dans 70 ml d'éther anhydre, placée dans un ballon muni d'une entrée d'azote, d'un réfrigérant, d'une ampoule à brome et d'une agitation magnétique, on ajoute goutte à goutte une solution de 5.3 g (0.05 M) de diméthyl-6,6' fulvène fraîchement préparé, dans 70 ml d'éther anhydre. Après 2 h d'agitation à la température ambiante, le milieu réactionnel est refroidi à 0°C et 5 g (0.04 M) de chlorure de cobalt dissous dans 120 ml de pyrrolidine sont ajoutés par petites fractions.

Après 12 h d'agitation, à température ambiante, le mélange réactionnel est hydrolysé en milieu acide, puis laissé à l'air pendant environ trente minutes. Le mélange est filtré et extrait par l'éther.

De la phase aqueuse, on précipite, sous forme de poudre jaune, l'hexafluorophosphate de diisopropyl-1,1' cobalticinium, par addition d'une solution saturée de NaPF_6 .

Le sel est cristallisé dans le méthanol, on en obtient 4.5 g (rdt. 43%).

Hexafluorophosphate de di(s-butyl)-1-1' cobalticinium (IV). Selon le mode opératoire précédant, et à partir de 10 g d'éthyl-6 méthyl-6' fulvène, 3.8 g de LiAlH_4 , 5 g de CoCl_2 , on obtient, après traitement et addition de NaPF_6 , 4 g de sel de cobalticinium (rdt. 24%).

Hexafluorophosphate de di(phényl éthyl)-1,1' cobalticinium (V). 16.8 g de méthyl-6 phényl-6' fulvène à l'état brut sont réduits par 3.8 g (0.01 M) de LiAlH_4 dans le THF, puis condensés sur 5 g (0.038 M) de CoCl_2 dans la pyrrolidine.

De ce mélange, on précipite, à l'aide du NaPF_6 , 5.2 g de sel de cobalticinium (rdt. 25%).

Ce sel de cobalticinium est cristallisé dans un mélange chloroforme/éther.

Hexafluorophosphate de méthyl-1 isopropyl-3 cobalticinium (XV). A une suspension de 4 g (0.1 M) de LiAlH_4 dans 100 ml de THF anhydre, on ajoute goutte à goutte à l'aide d'une ampoule à brome 15 g de fulvène. Après 4 h d'agitation, le milieu réactionnel est refroidi à 0°C et 4.2 g (0.064 M) de cyclopentadiène puis 8.3 g (0.064 M) de CoCl_2 dans 70 ml de pyrrolidine sont ajoutés.

Après agitation pendant 12 h, à la température ambiante, le milieu réactionnel est hydrolysé puis traité de la même façon que précédemment.

L'addition d'une solution de 10.5 g de NaPF_6 nous permet d'obtenir 10 g de produit jaune, dont le spectre de RMN montre qu'il est un mélange de sel de cobalticinium non substitué et de dérivé homodisubstitué.

La chromatographie sur colonne d'alumine neutre et désactivée de ce mé-

lange dissous dans l'acétone puis élué par un mélange THF/eau (6 : 1 v/v) nous a permis de récupérer 6.2 g de dérivé homodisubstitué (recristallisation dans le méthanol).

Le rendement de cette réaction en dérivé homodisubstitué par rapport au cyclopentadiène est de l'ordre de 74%.

Hexafluorophosphate de di(hydroxy-2 propyl)-1,1' cobalticinium (XIII). Une solution de 5 g (0.012 M) d'hexafluorophosphate de diisopropyl-1,1' cobalticinium, de 3.9 g (0.025 M) de KMnO_4 et de 0.72 g (0.018 M) de NaOH dans 100 ml d'eau est chauffée à 90°C jusqu'à disparition complète de la couleur violette de permanganate de potassium.

Le mélange réactionnel est filtré à chaud pour éliminer le bioxyde de manganèse et le filtrat refroidi est neutralisé par HCl dilué.

L'addition d'une solution de NaPF_6 permet de précipiter 3.7 g d'hexafluorophosphate de di(hydroxy-2 propyl)-1,1' cobalticinium.

Le précipité jaune ainsi obtenu est cristallisé dans l'eau. Le rendement de cette oxydation est de 68%.

Hexafluorophosphate de di(acétate-2 propyl)-1,1' cobalticinium (XIV). 0.7 g (0.0015 M) d'hexafluorophosphate de di(hydroxy-2 propyl)-1,1' cobalticinium sont dissous dans 50 ml de chlorure d'acétyle. Cette solution est chauffée à reflux pendant 15 min, puis concentrée par distillation du chlorure d'acide. Un précipité jaune se forme, il est filtré, puis cristallisé dans l'eau.

TABLEAU 2

RENDEMENTS, POINTS DE FUSION ET ANALYSES CENTESIMALES DE QUELQUES DERIVES PREPARES

Dérivé	Anion	F.(°C)	Rdt. (%)	Analyse tr. (calc.) %	
				C	H
III	PF_6^-	113—114	50	45.92 (45.90)	5.24 (5.26)
IV	PF_6^-	86—87	24	48.14 (48.43)	5.76 (5.84)
V	PF_6^-	102—103	25	57.26 (57.58)	5.54 (4.83)
XIII	PF_6^-	134—135	68	42.79 (42.66)	4.68 (4.88)
XIV	PF_6^-	122—123	73	44.88 (44.90)	4.90 (4.86)
XV	PF_6^-	88—89	73	42.50 (43.07)	4.47 (4.62)
XVI	BPh_4^-	164—165	66	74.27 (74.75)	5.88 (5.90)
XVII	BPh_4^-	250 (déc.)	50	78.22 (78.64)	6.57 (6.58)
XVIII	BPh_4^-	177—178	72	77.06 (77.17)	6.35 (6.43)
XIX	BPh_4^-	158—159	70	74.00 (73.62)	5.69 (5.82)
XX	BPh_4^-	209—210	45	75.23 (75.03)	6.06 (6.12)
XXI	BPh_4^-	165—166	65	73.09 (73.87)	5.98 (6.00)

On obtient 0.6 g d'ester (rdt. 73%).

La suite des réactions représentées dans le Schéma 8 fait appel à des réactions classiques ou déjà signalées pour d'autres dérivés. Nous nous limiterons dans cette partie expérimentale à représenter dans le Tableau 2, les rendements de ces réactions et les caractéristiques physiques des dérivés obtenus.

Remerciements

Un partie de ce travail a été effectuée dans le Laboratoire des Organométalliques à Rennes dirigé par le Professeur Dabard que nous remercions vivement.

Bibliographie

- 1 G. Wilkinson, J. Amer. Chem. Soc., 74 (1952) 6148.
- 2 E.O. Fisher et R. Jira, Z. Naturforsch. B, 8 (1953) 1.
- 3 G.R. Knox, J.D. Munro, P.L. Pauson, G.H. Smith et W.E. Watts, J. Chem. Soc., (1961) 4619.
- 4 J.E. Sheats et M.D. Rausch, J. Org. Chem., 35 (1970) 3245.
- 5 E.O. Fisher et B.J. Weimann, J. Organometal. Chem., 8 (1967) 535.
- 6 W.B. Smith, S. Biesemeier et D.L. Davenport, J. Org. Chem., 36 (1971) 2853.
- 7 F. Le Moigne, A. Dormond, J.C. Leblanc, C. Moïse et J. Tirouflet, J. Organometal. Chem., 54 (1973) C13.
- 8 A. Dormond, J. Tirouflet et F. Le Moigne, J. Organometal. Chem., 101 (1975) 71.
- 9 B. Gautheron, communication personnelle.
- 10 C. Lecomte, Y. Dusausoy, J. Protas, J. Tirouflet et A. Dormond, J. Organometal. Chem., 73 (1974) 67.
- 11 N. El Murr et R. Dabard, J. Organometal. Chem., 39 (1972) C82.
- 12 N. El Murr et J.E. Sheats, Publication en cours.