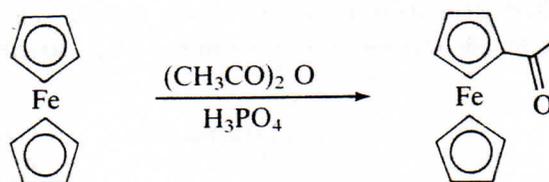


Réf : Chimie organique expérimentale
 N. Blanchard-Desce, B. Fasset
 F. Guyot, L. Jullien, S. Palacin
 Hermann, p 149

7) ACYLATION DE FRIEDEL-CRAFTS : ACÉTYLATION DU FERROCÈNE

\$\$



M

- ballon de 100 ml
- réfrigérant à eau
- agitateur magnétique chauffant
- thermomètre
- becher de 100 ml
- colonne
- filtre verre fritté
- garde au chlorure de calcium

P

- ferrocène
- anhydride acétique ⚠
- benzène ⚠
- acide phosphorique à 85 % ⚠
- Hydrogénocarbonate de sodium NaHCO_3
- alumine pour colonne
- éther de pétrole
- éther diéthylique
- glace pilée

Le ferrocène possède une pression de vapeur saturante élevée : il faut bien refermer le flacon après utilisation et éviter l'inhalation.

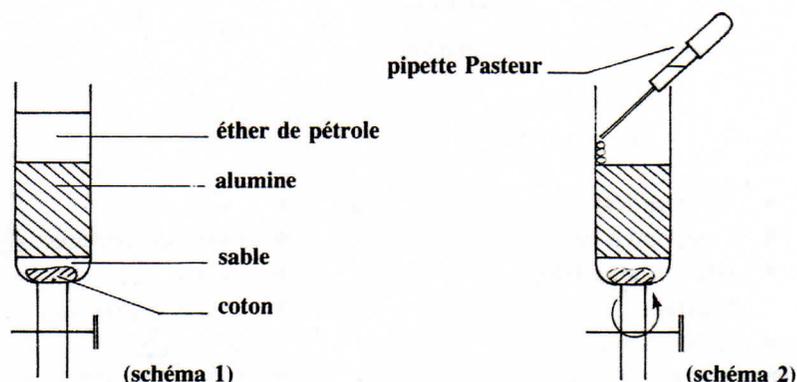
L'anhydride acétique est un composé dangereux pour la peau, les muqueuses et les poumons.

Le benzène est un solvant cancérigène : travailler donc sous une hotte bien ventilée.

Mode opératoire

Dans un ballon de 100 ml préalablement placé à l'étuve pour le sécher, placer 1 g de ferrocène (5,4 mmole). Ajouter 10 ml d'anhydride acétique ⚠ (106 mmole) puis, avec précaution, 2 ml d'acide phosphorique à 85 % ⚠ tout en assurant une agitation efficace. Adapter le réfrigérant puis la garde au chlorure de calcium et chauffer sur bain d'eau ($t = 60^\circ\text{C}$) pendant 10 minutes. Refroidir et verser sur 40 g de glace pilée contenue dans un becher de 100 ml. La solution est neutralisée en ajoutant de petites portions d'hydrogénocarbonate de sodium, tout en maintenant l'agitation. Lorsque le dégagement de dioxyde de carbone cesse, la neutralisation est terminée. Refroidir dans un bain de glace pendant un quart d'heure. Filtrer sur verre fritté et laisser sécher par aspiration.

Le produit est purifié par chromatographie sur colonne d'alumine. Préparer une suspension de 25 g d'alumine neutre dans 60 ml d'éther de pétrole. Introduire dans la colonne un morceau de coton, puis un peu de sable et enfin la suspension préalablement préparée en versant doucement afin de ne pas disperser le sable dans l'alumine (schéma 1). Ajuster le niveau supérieur du solvant à hauteur de l'alumine. Dissoudre l'acétylferrocène dans une quantité minimale de benzène Δ (environ 4 ml) et introduire très délicatement cette solution en tête de colonne (schéma 2).



Cette solution doit être régulièrement répartie sur la surface de l'alumine. Pour cela, on utilise une pipette Pasteur et on verse la solution grâce à cette pipette sur le verre de la colonne en tournant de façon à répartir le produit uniformément.

De cette façon, la solution descend lentement sur l'alumine. Quand le produit est en tête de colonne, on ouvre le robinet pour le faire pénétrer dans la colonne, sans amener pour autant celle-ci à sec. Il faut alors, comme précédemment, couvrir la tête de colonne avec le premier éluant (éthier de pétrole), en évitant toujours de perturber la surface de l'alumine. Éluer avec l'éther de pétrole. Collecter les différentes fractions dans des erlenmeyers de 50 ml. Le ferrocène (la bande jaune orangée) migre immédiatement. Éluer ensuite avec un mélange éther de pétrole-éthier diéthylique 50-50 en volume. On récupère ainsi une fraction rouge. Les solvants des fractions colorées sont évaporés : on obtient deux solides.

Les produits sont aisément identifiés par leurs points de fusion :

$$T_{\text{fus}}(\text{ferrocène}) = 173^{\circ}\text{C} \text{ orangé}$$

$$T_{\text{fus}}(\text{acétylferrocène}) = 85^{\circ}\text{C} \text{ rouge orangé.}$$

Spectres RMN :

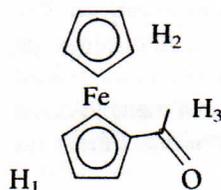
Ferrocène $\delta = 4,1$ (s) 10 protons.

Acétylferrocène

H_1 : $\delta_1 = 4,5$ et $4,8$ (AA'BB') 4 protons

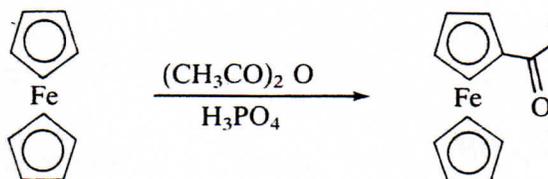
H_2 : $\delta_2 = 4,2$ (s) 5 protons

H_3 : $\delta_3 = 2,4$ (s) 3 protons.

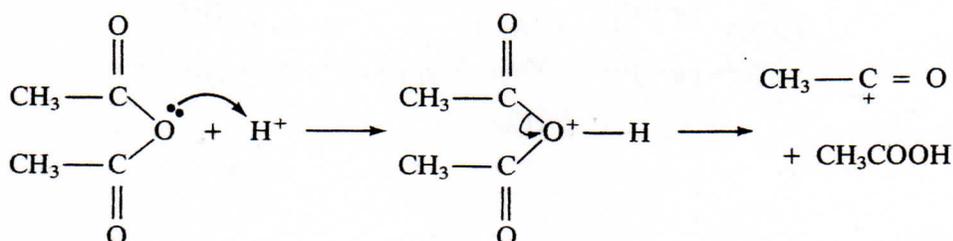


Discussion

1) Cette réaction de substitution électrophile illustre le caractère aromatique du ferrocène (six électrons π délocalisés sur chaque cycle).

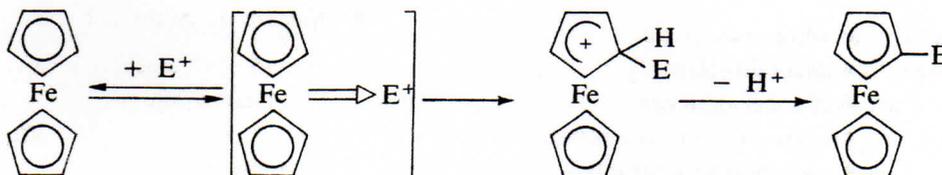


Le réactif électrophile est l'ion acylium CH_3CO^+ obtenu de la façon suivante :



2) L'emploi de l'acide orthophosphorique permet de limiter les réactions de disubstitution.

3) Le ferrocène est un bon donneur d'électrons : il est acétylé 10^6 fois plus rapidement que le benzène. Une participation directe du métal a été suggérée pour expliquer cette différence de réactivité :



4) Le ferrocène est un composé non polaire : il est élué facilement par un solvant non polaire (éther de pétrole). L'acétylferrocène, composé plus polaire (présence d'une liaison $\text{C}=\text{O}$) est élué par un solvant plus polaire (éther diéthylique).

Bibliographie

R.M. Roberts, J.C. Gilbert, L.B. Rodewald, A.S. Wingrove, *An Introduction to Modern Experimental Organic Chemistry*. 2^e éd., p. 361. Holt, Rinehart and Winston, Inc.