

Journal of Organometallic Chemistry, 146 (1978) 151–167
© Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

PREPARATION ET PROPRIETES CHIMIQUES DE L'INORGANOMAGNESIEN $\text{Cp}(\text{DPPE})\text{FeMgBr}$

HUGH FELKIN, PETER J. KNOWLES et BERNARD MEUNIER *

Institut de Chimie des Substances Naturelles, C.N.R.S., 91190 Gif-sur-Yvette (France)

(Reçu le 12 septembre 1977)

Summary

The first crystalline bimetallic complex with a covalent iron–magnesium bond, $\text{Cp}(\text{DPPE})\text{FeMgBr}$, is prepared directly by treating magnesium metal with the bromide $\text{Cp}(\text{DPPE})\text{FeBr}$ in tetrahydrofuran.

This inorgano-Grignard reagent is basic: it is protonated by acetone. It easily reduces carbon dioxide to give the complex $[\text{Cp}(\text{DPPE})\text{Fe}(\text{CO})]\text{BF}_4$. On the other hand, this complex appears to be a weak nucleophile. However, it readily reacts with organic bromides by a single electron transfer process as shown by the formation of cyclic products from 5-hexenyl bromide.

Résumé

Le premier complexe bimétallique cristallisé avec une liaison covalente fer–magnésium, $\text{Cp}(\text{DPPE})\text{FeMgBr}$, se prépare directement dans le tétrahydrofurane par action du magnésium métal sur le bromure $\text{Cp}(\text{DPPE})\text{FeBr}$.

Cet inorganomagnésien est très basique: il est protoné par l'acétone. Il réduit facilement l'anhydride carbonique pour donner le complexe $[\text{Cp}(\text{DPPE})\text{Fe}(\text{CO})]\text{BF}_4$. Par contre ce complexe s'est avéré être un faible nucléophile. Toutefois, il réagit facilement avec les bromures organiques selon un processus de transfert d'un électron, ainsi que le montre la formation de produits cyclisés à partir du bromo-1 hexène-5.

Introduction

La synthèse organique s'est enrichie ces dernières années de nouvelles méthodes faisant souvent appel à l'utilisation de complexes de métaux de transi-

tion. C'est dans ce domaine que s'est récemment développée l'activation catalytique des réactifs de Grignard par des complexes de différents métaux de transition (cuivre, nickel, fer, titane, etc.) [1]. Parallèlement à la description de ces nouvelles méthodes de synthèse, plusieurs études ont porté sur le mécanisme de ces réactions catalytiques [2]. Dans le cas des complexes du nickel, Felkin et Swierczewski ont proposé un cycle catalytique faisant intervenir un complexe bimétallique tel que $(PR'_3)_2Ni(R)MgX$ possédant une liaison covalente nickel—magnésium [2a]. La littérature ne signalait alors aucun complexe avec une liaison covalente métal de transition—magnésium. Les seuls composés bimétalliques avec le magnésium ayant été décrits comportaient des ligands carbonyle [3]. Dans ces complexes la densité électronique du métal est fortement délocalisée sur les ligands carbonyle très π -accepteurs. De tels composés ne présentent pas de liaison métal de transition—magnésium, mais un enchaînement du type métal—carbonyle—magnésium, comme cela a été mis en évidence par la structure aux rayons X du composé $[Cp(CO)_3Mo]_2Mg(Py)_4$ [4]. La densité électronique est plus forte sur les oxygènes des carbonyles que sur le métal: la coordination du magnésium se fait alors sur l'oxygène du carbonyle.

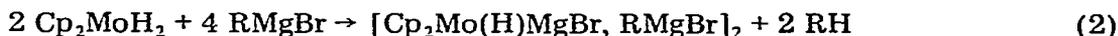
Par contre, il a été montré dans la laboratoire que le magnésium métal réagit avec un bromure de nickel sans ligand carbonyle, $CpLNiBr$ *, pour donner une solution dont les propriétés chimiques permettent de penser qu'il s'agit d'un



inorganomagnésien en solution (éq. 1) [5]. Toutefois, le complexe $CpLNiMgBr$ n'a pu être isolé à l'état solide à partir de ces solutions.

Dans ce mémoire, nous montrons que cette même réaction avec le bromure $Cp(DPPE)FeBr$ ** (I) conduit à l'inorganomagnésien $Cp(DPPE)FeMgBr$ (II) cristallisable, comportant une liaison fer—magnésium covalente. Nous étudions également les propriétés chimiques de ce nouveau type de complexe bimétallique.

Conjointement à ce travail, Green et ses collaborateurs ont préparé et étudié des inorganomagnésiens du tungstène et du molybdène [6]. Ces composés sont obtenus par métallation des dihydrures correspondants à l'aide d'un organomagnésien (éq. 2).



Résultats et discussion

Préparation de l'inorganomagnésien $Cp(DPPE)FeMgBr$ (II)

L'inorganomagnésien II se prépare à partir du bromure de fer I, qui ne comporte pas de ligands carbonyle. La préparation du composé I s'effectue par irradiation du composé dicarbonylé $Cp(CO)_2FeBr$ en présence de la phosphine

* $Cp = \eta^5$ -cyclopentadiényle; L = phosphine tertiaire.

** DPPE = bis(diphénylphosphino)-1,2 éthane.

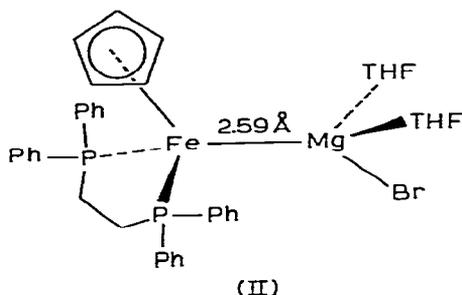
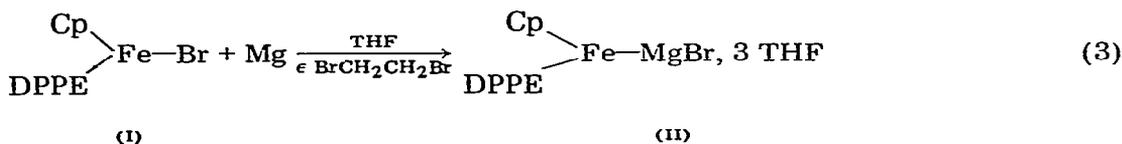


Fig. 1. Structure du complexe $\text{Cp}(\text{DPPE})\text{FeMgBr}, 3 \text{ THF}$ (II); le THF non lié n'est pas représenté.

chélatante DPPE [7]. Un excès de magnésium métal, activé par une faible quantité de dibromo-1,2 éthane *, réagit avec le bromure de fer I dissous dans le tétrahydrofurane pour donner une solution rouge très sensible à l'air et à l'humidité (éq. 3). L'excès de magnésium est éliminé par filtration en fin de réaction.



Il est alors possible de déterminer la quantité de magnésium incorporée dans la solution par pesée du métal restant. Il est à noter que cette quantité de magnésium consommée correspond, à $\pm 2\%$ près, à un atome-gramme de magnésium pour une molécule de composé I. Ce résultat très reproductible constitue une méthode simple pour s'assurer du bon déroulement de la préparation de l'inorganomagnésien II.

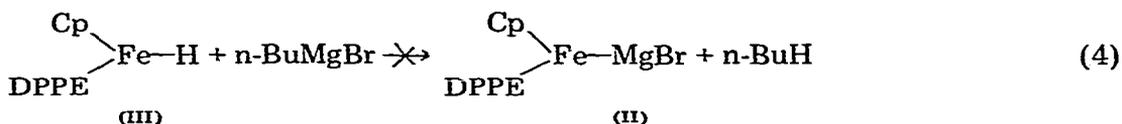
Les solutions du composé II dans le tétrahydrofurane (concentration 0.1–0.2 M) laissent déposer des cristaux rouges très sensibles à l'air et à l'humidité avec un rendement de 40–60%. Ces cristaux ont été caractérisés par analyse élémentaire et résonance magnétique du proton (voir partie expérimentale). L'analyse est correcte pour les métaux: elle indique un rapport Fe/Mg/Br égal à 1.0/1.0/1.1.

La structure de II a été déterminée par diffraction aux rayons X [8]. Cette structure met en évidence pour la première fois une liaison métal de transition—magnésium (Fig. 1). Deux autres composés de ce type sont actuellement connus: ils possèdent une ou plusieurs liaisons molybdène—magnésium [6a,6c].

Dans le complexe II, la longueur de la liaison covalente fer—magnésium est de 2.59 Å.

Il est à noter que l'inorganomagnésien II ne peut être préparé par métallation de l'hydruure correspondant (III) (éq. 4). Même à chaud, on n'observe au-

* Le dibromo-1,2 éthane n'est pas indispensable. Toutefois, il permet d'améliorer la reproductibilité du démarrage de la réaction.



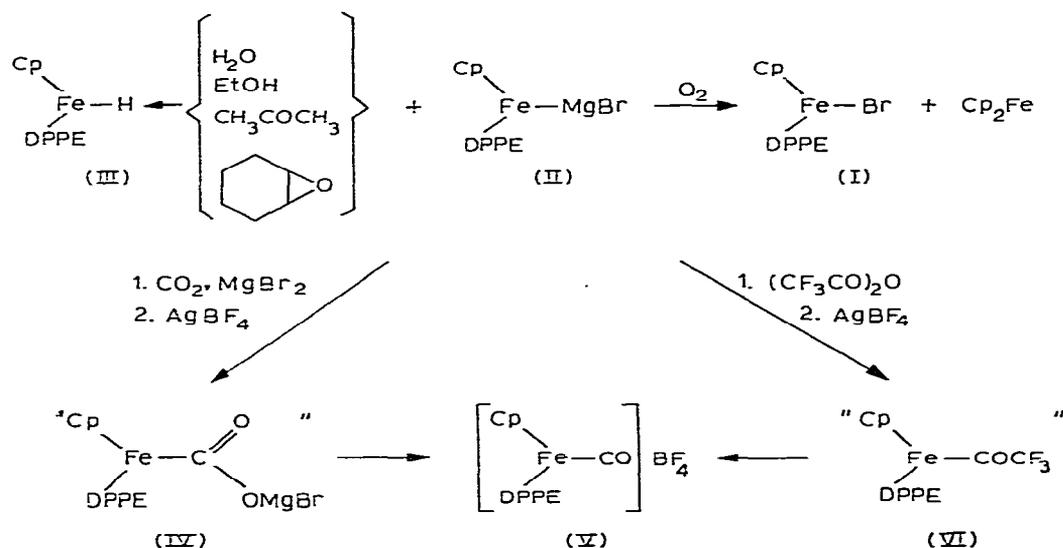
cune réaction et l'hydrure III est quantitativement récupéré. Il semble que cet hydrure soit trop encombré (ou trop peu acide) pour réagir avec les réactifs de Grignard comme le fait l'hydrure Cp_2MoH_2 [6] *.

Dans le cas de l'inorganomagnésien II, la seule voie d'accès reste jusqu'à présent l'action du magnésium métal sur le bromure I.

Propriétés chimiques du composé $\text{Cp}(\text{DPPE})\text{FeMgBr}$ (II)

L'inorganomagnésien II réagit rapidement avec l'eau et l'éthanol pour donner l'hydrure III avec un bon rendement. Il est également suffisamment basique pour prendre un proton d'une molécule d'acétone ou d'oxyde de cyclohexène (voir Schéma 1). Dans ce dernier cas, les seuls produits organiques sont le cyclohexénoal allylique (moins de 1% en CPG) et un produit (13%) ayant le même temps de rétention en CPG que le cyclohexanol; il est alors difficile de discuter sur la façon dont le complexe III réagit avec l'oxyde de cyclohexène.

SCHEMA 1



Les solutions du complexe II sont rapidement oxydées par l'air sec pour donner un mélange de ferrocène et du bromure I. Il est raisonnable de penser que le composé I provient de la décomposition d'un intermédiaire du type VII

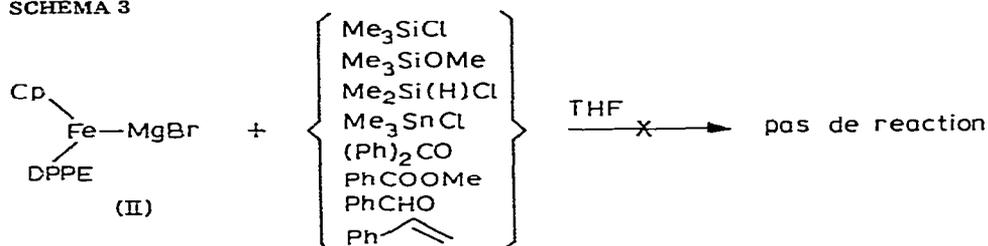
* Notons que III est métallé par n-BuLi, on obtient une poudre rouge pyrophorique dont l'analyse indique un rapport Fe/Li égal à 1.0/1.1.

et ses propriétés chimiques ont fait l'objet d'une étude particulière [13].

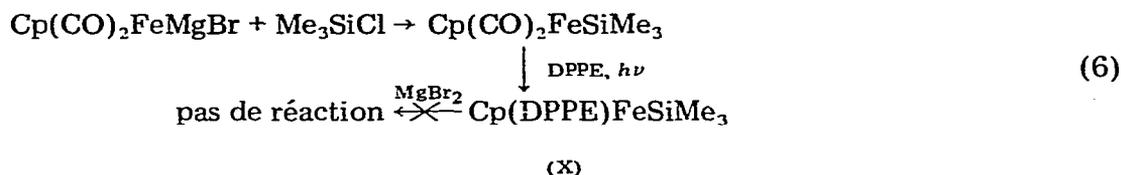
En général, des composés tels que les triméthylchlorosilane, diméthylchlorosilane et triméthylchlorostannane sont considérés comme de bons substrats pour des réactifs nucléophiles. Un complexe anionique tel que $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{FeNa}$ réagit facilement avec de tels substrats. Par contre, on n'observe pas de réaction avec l'inorganomagnésien II après un temps de contact de 3–4 jours à température ambiante (Schéma 3).

Avec des dérivés carbonylés non énolisables tels que la benzophénone, le benzaldéhyde ou le benzoate de méthyle, l'inorganomagnésien II ne réagit pas (Schéma 3).

SCHEMA 3



Dans le cas de Me_3SiCl , on pouvait penser que la réaction inverse, c'est-à-dire la coupure de la liaison fer—silicium par le bromure de magnésium, fût la réaction favorable (éq. 6). En effet, une réaction analogue avec un complexe comportant une liaison tungstène—élément Groupe IV et le bromure de magnésium a déjà été signalée dans la littérature [3a].

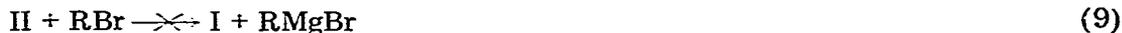


Ce n'est pas le cas avec le composé X; celui-ci est récupéré inchangé après 3 jours à température ambiante et un jour à 65°C. La préparation du complexe X [16] est effectuée à partir de $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{FeMgBr}$ [3]. Nous avons montré que ce complexe réagit facilement avec le triméthylchlorosilane.

De même, on n'observe pas de réaction du composé II avec une oléfine telle que le styrène (on pouvait penser, par exemple, à une réaction d'insertion de l'oléfine dans la liaison fer—magnésium). Pour les essais cités dans le Schéma 3, les temps de mise en contact des réactifs sont de 3–4 jours à température ambiante. On peut alors isoler du milieu réactionnel, après deutérololyse, 65–75% du complexe $\text{Cp}(\text{DPPE})\text{FeD}$ (IIIa). On peut également montrer que les substrats organiques sont retrouvés inchangés à la fin de la réaction (RMN ou CPG). Dans le cas du triméthylchlorosilane et du benzaldéhyde, nous avons vérifié que la réaction n'est pas favorisée par un solvant moins basique que le tétrahydrofuranne, comme dans le cas de la réaction avec l'anhydride carbonique. Dans le benzène, en présence d'un excès de bromure de magnésium, on ne constate aucune réaction.

peut donc fournir qu'une faible partie du dibenzyle formé lors de l'action de l'inorganomagnésien II sur les halogénures benzyliques.

La formation des hydrocarbures indiqués dans le Tableau 1 a lieu avant l'hydrolyse du milieu réactionnel. Celle-ci ne fournissant pas d'autres hydrocarbures, on peut rejeter la possibilité d'un échange fonctionnel (éq. 9).

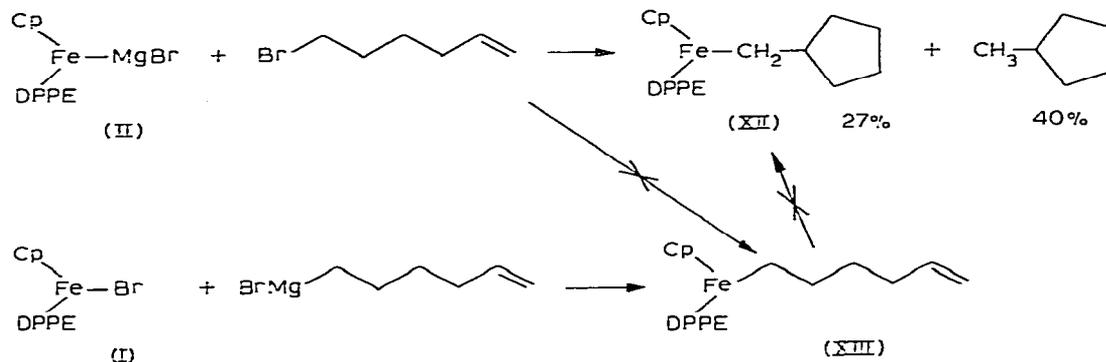


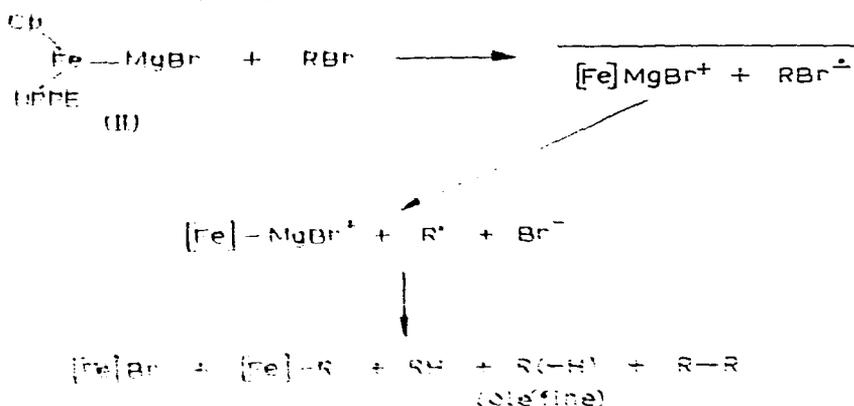
Toutes les réactions avec les dérivés halogénés conduisent à une solution rouge foncé (le changement est faible par rapport à la couleur rouge de départ). Dans le cas du bromure de butyle secondaire, le milieu réactionnel examiné en RPE présente un signal extrêmement large (1200 G) sans structure hyperfine à g 2.19. Des spectres analogues ont été décrits pour des complexes paramagnétiques du fer [15]. Notons également que ces solutions rouges réagissent lentement au cours de l'hydrolyse (30 min) pour donner des solutions noires du bromure de fer I. Pour $\text{R} = s\text{-Bu}$, on isole 73% du composé I après hydrolyse.

Ces différents résultats semblant compatibles avec un mécanisme radicalaire, nous avons étudié la réaction de l'inorganomagnésien II avec le bromo-1 hexène-5 (Schéma 4). La réaction se fait en moins de 3 h et donne principalement des produits cyclisés: le méthylcyclopentane et l'alkylfer XII. L'hexène-1 et (ou) l'hexadiène-1,5 sont détectés en faibles quantités (3–4%). Dans le milieu réactionnel final, on n'observe pas la présence du complexe alkylfer linéaire XIII. Ce dernier, préparé à partir du bromure I et du bromure d'hexèn-5 yl-1 magnésium, ne contient que 2–3% de produit cyclique XIII; nous avons ainsi vérifié que le complexe linéaire XIII est stable et ne se cyclise pas dans les conditions de la réaction. Tous ces faits semblent donc confirmer l'existence d'un mécanisme radicalaire pour l'action de l'inorganomagnésien II avec ce bromure d'alkyle. En effet, il est connu que le radical hexèn-5 yl-1 se cyclise rapidement en radical cyclopentylméthyle (k 10^5 sec^{-1} à 25°C) [16].

D'après l'ensemble des résultats concernant les bromures organiques et l'inorganomagnésien II, il semble raisonnable de penser que ces réactions se font par transfert d'un électron du complexe II vers le bromure organique pour former le radical-anion correspondant (voir Schéma 5).

SCHEMA 4



SCHEMA 5. $\{[Fe] = Cp(DPPE)Fe\}$ 

La formation de produits cyclisés avec le bromo-1 hexène-5 indique que les recombinaisons de radicaux se font hors-cage. En effet, la vitesse de cyclisation du radical hexène-5 yl-1 est nettement plus lente que la vitesse de la recombinaison de radicaux en cage [17]. Les radicaux intermédiaires conduisent à différents produits suivant leur nature: ceux qui ne se dismutent pas donnent le produit de dimérisation lorsqu'ils sont stables (allyle ou benzyle) ou l'hydrocarbure ΔH lorsqu'ils sont très réactifs (aromatique). Dans ce cas la source d'atomes d'hydrogène est probablement le solvant. Les radicaux saturés conduisent aux produits de dismutation. On pouvait également s'attendre à trouver des carbures de dimérisation (côtanes lorsque $R = \text{butyle}$). Nous n'avons pas d'explication sur l'absence de ces produits dans les réactions avec l'inorganomagnésien II. On peut noter toutefois qu'une telle absence de carbures de dimérisation a été observée dans les produits de réaction entre un complexe bis-arénique ou encore α des halogénures d'alkyle [15].

En ce qui concerne les halogénures benzyliques, la distribution des produits dépend de la nature de l'halogène (Tableau 1). Le chlorure donne plus de complexe alkyle (84% de XIb) que le bromure (9%). Cela est probablement dû à une participation d'un mécanisme S_N2 dans le cas du chlorure, la réduction des chlorures étant moins facile que celle des bromures [19, 20]. De même on a pour la réduction des halogénures benzyliques a été observé par Kornblum et al. lors de l'étude cinétique comparative de l'alkylation des anions α -nitro- β -propone par les halogénures benzyliques γ -nitro [21]. Toutefois, dans ce dernier cas, la nitration en para de l'halogénure benzylique favorise plus la substitution nucléophile que la réduction, ce qui fait apparaître globalement une plus forte participation de S_N2 que de transfert à un électron pour les bromures [21].

Cette réduction des dérivés halogénés par l'inorganomagnésien II peut se replacer dans un contexte plus général. En effet, on constate que les réactions entre des complexes organométalliques riches en électrons et des dérivés halogénés ont souvent lieu de manière radicalaire. Ceci a été récemment illustré pour l'addition oxydante de dérivés halogénés avec des complexes de type d'oxydation zéro [19], et dans certaines réactions d'alkylation des complexes $Cp_2ZrFeNa$ [20] et $DPPE_2MoN_2$ [22].

TABLEAU 2
 CARACTERISTIQUES INFRA-ROUGE, ANALYSES ET COULEUR DES COMPOSES NOUVEAUX

Composé	IR ^a	Analyse trouvé (calc.) (%)			Couleur à l'état solide
		C	H	Autres éléments	
Cp(DPPE)FeMgBr, 3 THF (II)		56,9 ^b (61,4)	5,7 ^b (6,3)	Fe: 6,6 (6,6) Mg: 2,9 (2,9) Br: 10,5 (9,5)	rouge
Cp(DPPE)FeH (III)	Fe-H 1830 et 1880 1840 (CH ₂ Cl ₂)				jaune
Cp(DPPE)FeD (IIIa)	Fe-D 1340	71,0 (71,4) ^c	5,7 (5,6) ^c		jaune
Cp(DPPE)Fe-n-Bu (XIa)					rouge (huile)
Cp(DPPE)FeCH ₂ Ph (XIb)		74,2 (74,7)	6,0 (5,9)		rouge
Cp(DPPE)FeCH ₂ -  (XII)		73,8 (73,7) ^c	6,7 (6,7) ^c		rouge
Cp(DPPE)Fe(CH ₂) ₄ CH=CH ₂ (XIII)	vinyl 1640 (faible) et 910				rouge (huile)

^a Fréquence en cm⁻¹, nul ou indication contraire. ^b Valeurs très faibles, cela a déjà été signalé pour des composés bimétalliques très sensibles [6b, 27]. ^c Produit ne pouvant être purifié par cristallisation.

Conclusion

Le magnésium métal réagit facilement avec le bromure de fer $\text{Cp}(\text{DPPE})\text{FeBr}$ (I) dans le THF pour donner l'inorganomagnésien $\text{Cp}(\text{DPPE})\text{FeMgBr}$ (II). L'étude aux rayons X a montré pour la première fois l'existence d'une liaison covalente fer—magnésium dont la longueur est ici de 2.59 Å.

Cet inorganomagnésien est un complexe très basique capable d'arracher un proton de l'acétone, et peu nucléophile. Par contre, il réagit facilement avec les dérivés halogénés selon un processus de transfert d'un électron. Il a été possible de confirmer cette réaction radicalaire dans le cas du bromo-1 hexène-5 qui conduit à la formation de produits cyclisés.

Le complexe II est également un bon réducteur de l'anhydride carbonique en oxyde de carbone.

Partie expérimentale

Toutes les manipulations ont été effectuées sous atmosphère d'azote. Pour celles mettant en jeu l'inorganomagnésien II, l'azote utilisé est purifié par passage dans une solution de benzophénone-sodium dans le THF à -78°C , puis dans un piège refroidi à l'azote liquide afin d'éliminer les traces de solvant.

Les solvants sont distillés avant utilisation. Le THF, après traitement au chlorure cuivreux, est distillé sur hydrure de calcium, puis conservé et redistillé avant utilisation sur benzophénone-sodium. Le dichlorométhane et l'éthanol sont séchés sur hydrure de calcium.

Les colonnes employées en chromatographie en phase gazeuse (CPG) sont les suivantes: colonne A: Squalane—Ucon (95 : 5), 3 m, 5% sur brique; colonne B: SE 30, 3 m, 20% sur Chromosorb W HMDS; colonne C: OV 17, 4 m, 5% sur Chromosorb W/ΔW HMDS; colonne D: Carbowax 20M, 2 m, 5% sur Chromosorb P.

Les spectres IR et RMN ^1H ont été respectivement enregistrés à l'aide des appareils Perkin—Elmer 257 et R12 B.

Le complexe $\text{Cp}(\text{DPPE})\text{FeBr}$ (I) a été préparé selon [7] *. Les composés $\text{Cp}(\text{DPPE})\text{FeH}$ (III) et $\text{Cp}(\text{DPPE})\text{FeMe}$ (VIII) obtenus selon [23], sont purifiés par chromatographie sur alumine; dans les deux cas la préparation se fait avec un rendement de 80—90%. Les données IR et RMN de ces produits n'ayant pas été décrites, elles figurent dans les Tableaux 2 et 3. Le complexe $\text{Cp}(\text{DPPE})\text{-FeSiMe}_3$ (X) est préparé selon [14] à partir de $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{FeSiMe}_3$. Ce dernier est obtenu par action de $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{FeMgBr}$ sur Me_3SiCl [3b]. Après un temps de réaction de 18 h, et chromatographie sur alumine, on obtient le complexe $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{-FeSiMe}_3$ avec un rendement de 58%.

Les caractéristiques des composés nouveaux sont rassemblées dans les Tableaux 2 et 3.

* Toutefois, il faut noter que l'irradiation (lampe Hanovia de 450 W pour 1200 ml de solution) peut s'effectuer à des concentrations plus élevées (jusqu'à $3 \times 10^{-2} \text{ M}$), que celles décrites initialement par King et al. [7], ce qui permet d'accéder à des quantités importantes du bromure V.

TABLEAU 3
 CARACTERISTIQUES DES SPECTRES DE RMN ¹H DES COMPOSES NOUVEAUX ^a

Composé	Solvant	Ph	Cp	Protons d'autres groupes
II	C ₆ D ₆	2,00-3,00 (m) (~20 H)	5,77 (s large) (5 H)	-CH ₂ -O THF 6,58 (s large) (12 H) -CH ₂ - THF et DPPE 8,70 (s large) (~16 H) Fe-H 26,1 (t) J 72 Hz (1 H)
III ^b	C ₆ D ₆	2,00-3,00 (m) (~20 H)	5,84 (t) J 1,5 Hz (5 H)	
VIII	CS ₂	2,10-3,00 (m) (~20 H)	6,10 (t) J 1,5 Hz (5 H)	-CH ₂ - de DPPE 7,65-8,05 (m) (4 H) Fe-CH ₃ 11,63 (t) J 6,7 Hz (3 H)
XIa	CS ₂	2,30-3,10 (m) (~20 H)	6,12 (t) J 1 Hz (5 H)	-CH ₂ - de DPPE 7,70-8,20 (m) (4 H) Fe-Bu { 9,40-9,80 (m) (7 H) { 0,60 (m) (2 H) (Fe-CH ₂ -)
XIb	CS ₂	2,10-4,15 (m) (~25 H)	6,38 (t) J 1,5 Hz (5 H)	-CH ₂ - de DPPE 7,85 (d) J 10 Hz (4 H) Fe-CH ₂ - 9,48 (t) J 7,3 Hz (2 H)
XII	C ₆ D ₆	2,20-3,10 (m) (~20 H)	5,70 (t) J 1,2 Hz (5 H)	-CH ₂ - de DPPE et C ₅ H ₉ 7,60 à 9,50 (m) (13 H) Fe-CH ₂ - 9,80-10,2 (m) (2 H)
XIII	C ₆ D ₆	1,90-3,00 (m) (~20 H)	5,70 (s large) (5 H)	-CH=CH ₂ 3,70-5,30 (m) (3 H) -CH ₂ - de DPPE + Fe(CH ₂) ₄ 7,30-9,50 et 10,1 (m) (12 H)

^a En τ par rapport au TMS; s = singulet, d = doublet, t = triplet, m = multiplet, l'intensité est indiquée entre parenthèses. ^b Identique pour IIIa, sans le signal à 7 26,1.

Préparation du [bis(diphénylphosphino)-1,2 éthane](bromomagnésio)(η^5 -cyclopentadiényl)fer(tris-tétrahydrofurannate) (II)

On sèche à la flamme un tube de Schlenk contenant 1.02 g (42 mmol) de magnésium en tournures (qualité "pur nucléaire", Société Générale du Magnésium, Paris). Après avoir ajouté 3.60 g (6 mmol) de Cp(DPPE)FeBr (I), le tube de Schlenk est relié directement à la rampe à vide. On distille d'un autre tube de Schlenk sur la rampe à vide 60 ml de THF d'une solution contenant de l'hydruure d'aluminium et de lithium. Puis on ajoute 50×10^{-3} ml de dibromo-1,2 éthane. Après 1 h au reflux du solvant avec une agitation magnétique, la solution devient rouge foncé. Après 8 h à température ambiante, on filtre à l'aide d'un tube en polyéthylène muni d'un papier filtre sec (l'usage des verres frittés s'est avéré infructueux). La solution laisse déposer des cristaux rouges par refroidissements intermittents à -30°C . Rdt. 40–60%.

Réactions de l'inorganomagnésien II

Les solutions de l'inorganomagnésien II sont généralement préparées à partir de 6–7 mmol du bromure I dans 50–70 ml de THF (voir ci-dessus); en effet, le démarrage de la réaction est plus versatile avec une faible quantité de I (1–2 mmol). Pour les réactions décrites ci-dessous à partir de solutions de II, nous indiquons seulement le volume utilisé et entre parenthèses nous indiquons le nombre de millimoles de bromure I correspondant à ce volume. Les rendements sont alors exprimés par rapport à I.

(a) *Avec l'éthanol.* A une solution de 0.170 g (0.20 mmol) de II dans 10 ml de THF, refroidie à -78°C , on ajoute 0.5 ml d'EtOH, la solution vire en quelques minutes au jaune foncé. Après chromatographie sur alumine neutre (éluant: hexane/benzène, 1/3), on obtient 0.087 g de Cp(DPPE)FeH (III) (rdt. 83%).

(b) *Avec l'acétone.* A une solution de 20 ml de II à -78°C (3 mmol de I, THF), on ajoute 1 ml d'acétone séchée sur P_2O_5 ; la solution vire lentement au jaune. Après 3 h à température ambiante, le spectre de RMN du milieu réactionnel montre la présence du signal Fe–H de III. Après évaporation à sec, on extrait avec de l'éther anhydre. Après addition d'hexane sec et concentration, on obtient 1.35 g de cristaux jaunes de III (rdt. 87%).

(c) *Avec l'oxyde de cyclohexène.* A une solution de 20 ml de II à -78°C (2 mmol de I), on ajoute 0.20 ml (2 mmol) d'oxyde de cyclohexène. Après une nuit à température ambiante, on ajoute 1 ml de D_2O , puis de l'hexane sec. En concentrant et après recristallisation (éther/hexane) on obtient 0.70 g de III (rdt. 67%). L'analyse par CPG (colonne D) de la phase organique indique la présence de cyclohexanol (rdt. 13%) et de 2-cyclohexène-1-ol (1%).

(d) *Avec l'air.* Dans une solution de 0.51 g de II dans 15 ml de THF, on fait barboter de l'air à température ambiante. Le spectre RMN (C_6D_6) d'un aliquot met en évidence la formation de I et de ferrocène. Après évaporation du solvant, extraction au benzène et cristallisation par addition de pentane, on obtient 0.11 g de I (rdt. 30%). Après chromatographie des eaux-mères sur alumine neutre (éluant: pentane/benzène 4/1), la fraction jaune obtenue est identifiée par infrarouge comme étant du ferrocène (rdt. 16%).

(e) *Avec l'anhydride carbonique.* Dans une solution de 0.54 g (0.64 mmole) de II dans 30 ml de benzène, on ajoute une solution de MgBr_2 (préparée à partir de 0.085 g de Mg et 0.25 ml (2.9 mmoles) de dibromo-1,2 éthane dans 3 ml d'éther

et homogénéisée avec 2 ml de benzène, l'éthérate de bromure de magnésium étant très soluble dans ce solvant [24]); puis on fait barboter du CO₂ pendant 2 h. Le spectre IR du produit brut montre une absorption à 1970 cm⁻¹. Après addition de 0.31 g (1.2 mmole) de AgBF₄ et chromatographie sur alumine neutre (éluant: acétone), on obtient une fraction jaune: 0.26 g de cristaux de V après recristallisation (acétone/éther) (rdt. 65%). Le produit est identique à un échantillon préparé selon [25].

(f) Avec l'anhydride trifluoroacétique. A une solution refroidie à -78°C de 0.76 g (0.89 mmol) de II dans 35 ml de THF, on ajoute 0.14 ml (1 mmol) de (CF₃CO)₂O dilué dans 10 ml de THF. La solution devient noire vers 0°C. Après évaporation à sec, le résidu est extrait avec 45 ml d'acétone et la solution est traitée avec 0.20 g (0.9 mmol) de AgBF₄. Après addition d'éther et recristallisation du précipité dans un mélange acétone/éther, on obtient 0.08 g de V (rdt. 13%).

(g) Avec le *p*-toluène sulfonate de méthyle. 0.76 g (0.90 mmol) de II est traité avec 0.74 g (3.8 mmol) de TsOMe dans 18 ml de THF. Après 1 h à température ambiante, la solution devient noire. Une chromatographie sur alumine neutre (éluant: pentane/benzène 3/1) conduit à une fraction rouge sombre. Après concentration et addition de pentane on obtient 0.18 g de I et, à partir des eaux-mères, 0.15 g de VIII (rdt. 31%).

(h) Avec le bromure d'acétyle. A 20 ml d'une solution, gelée dans l'azote liquide, de II (2 mmol de I, THF), on ajoute 0.15 ml (2 mmol) de CH₃COBr. Après réchauffement, la solution vire au noir vers 0°C. Après 1 h à température ambiante, la solution est évaporée à sec (on n'observe pas de CH₃CHO ou CH₃COCOCH₃ dans le distillat). Le résidu est traité avec 15 ml de benzène, 5 ml d'hexane et 1 ml d'eau. Après décantation et filtration, la phase organique est concentrée; par addition d'hexane, on obtient par cristallisation 1.01 g de I (rdt. 84%).

(i) Avec les bromures de butyle. Les réactions avec les trois bromures de butyle sont effectuées dans les mêmes conditions. A 20 ml d'une solution, gelée dans l'azote liquide, de II (2 mmol de I, THF), on ajoute 2 mmol de BuBr et 2 mmol de toluène (étalon pour suivre en CPG la disparition du dérivé halogéné). Le milieu réactionnel reste rouge en revenant à la température ambiante. Après 3 h de réaction, on condense les produits volatils dans l'azote liquide. Les rendements en hydrocarbures indiqués dans le Tableau 1 sont déterminés par CPG par la méthode d'exaltation des pics (colonne A). Après extraction de la partie non volatile avec 20 ml de benzène et hydrolyse avec 1 ml H₂O, on obtient le bromure I par cristallisation. Dans le cas du bromure de *n*-butyle, les eaux-mères filtrées sur une courte colonne de florasil donnent ~17% de XIa.

(j) Avec le bromure de benzyle. On ajoute 0.24 ml (2 mmol) de PhCH₂Br à 20 ml d'une solution de II à -78°C (2 mmol de I, THF). Après 5 h à température ambiante, la solution rouge foncé est distillée à sec. Un dosage par CPG (colonne B) avec un étalon interne (*m*-xylène) montre la présence de 0.28 mmol de toluène. Le résidu est traité avec 15 ml de benzène et 1 ml d'eau. Après décantation, filtration et addition d'éther, on obtient 0.74 g de I (rdt. 61%). On évapore les eaux-mères, le spectre de RMN (CS₂) indique la présence de XIb (dosé par rapport au dibenzyle) et le dibenzyle (dosé par CPG, colonne B, avec du diphenyle comme étalon interne) (rdts. voir Tableau 1).

(b) Avec la chlorure de benzyle. Dans les mêmes conditions et avec les mêmes quantités de II, on obtient 0,44 mmol de toluène après distillation au bout d'une heure de réaction. Le spectre de RMN (CS_2) des résidus après hydrolyse indique la présence de I, de $Cp(DPPE)FeCH_2Ph$ (Xib) et d'une faible proportion de dibenzyle. Après chromatographie sur florisisil, on isole 0,42 g (0,08 mmol) de Xib. Le dibenzyle récupéré au cours de la chromatographie est donné par CPG, colonne B (rdt, voir Tableau 1).

(c) Avec le bromo-4 toluène. On ajoute 20 ml d'une solution de II (2 mmol de I, TTP) à 0,31 g (3 mmol) de bromo-4 toluène et 0,27 ml (2 mmol) de tétrahydropentalone pour CPG, colonne B) gelés dans l'azote liquide. Après retour à la température ambiante, la solution reste rouge. Au bout de 24 h, il reste encore 0,06 g de bromo-4 toluène; le distillat contient 1,26 mmol de toluène (donné par CPG, colonne B à l'aide de m-xylène).

(d) Avec le bromure de benzyle. On ajoute 2 mmol de bromure de benzyle à 20 ml d'une solution gelée dans l'azote liquide de II (2 mmol de I, TTP) et 0,27 ml de tétrahydropentalone pour CPG, colonne B) dans le réacteur. Le système est laissé pendant 24 h à température ambiante. Au bout de 24 h, il reste encore 0,06 g de bromure de benzyle; le distillat contient 1,26 mmol de toluène (donné par CPG, colonne B à l'aide de m-xylène). Le résidu est analysé par CPG, colonne B (rdt, voir Tableau 1).

(e) Avec le bromure de benzyle. On ajoute 2 mmol de bromure de benzyle à 20 ml d'une solution gelée dans l'azote liquide de II (2 mmol de I, TTP) et 0,27 ml de tétrahydropentalone pour CPG, colonne B) dans le réacteur. Le système est laissé pendant 24 h à température ambiante. Au bout de 24 h, il reste encore 0,06 g de bromure de benzyle; le distillat contient 1,26 mmol de toluène (donné par CPG, colonne B à l'aide de m-xylène). Le résidu est analysé par CPG, colonne B (rdt, voir Tableau 1).

(f) Avec le bromure de benzyle. On ajoute 2 mmol de bromure de benzyle à 20 ml d'une solution gelée dans l'azote liquide de II (2 mmol de I, TTP) et 0,27 ml de tétrahydropentalone pour CPG, colonne B) dans le réacteur. Le système est laissé pendant 24 h à température ambiante. Au bout de 24 h, il reste encore 0,06 g de bromure de benzyle; le distillat contient 1,26 mmol de toluène (donné par CPG, colonne B à l'aide de m-xylène). Le résidu est analysé par CPG, colonne B (rdt, voir Tableau 1).

(g) Avec le bromure de benzyle. On ajoute 2 mmol de bromure de benzyle à 20 ml d'une solution gelée dans l'azote liquide de II (2 mmol de I, TTP) et 0,27 ml de tétrahydropentalone pour CPG, colonne B) dans le réacteur. Le système est laissé pendant 24 h à température ambiante. Au bout de 24 h, il reste encore 0,06 g de bromure de benzyle; le distillat contient 1,26 mmol de toluène (donné par CPG, colonne B à l'aide de m-xylène). Le résidu est analysé par CPG, colonne B (rdt, voir Tableau 1).

(h) Avec le bromure de benzyle. On ajoute 2 mmol de bromure de benzyle à 20 ml d'une solution gelée dans l'azote liquide de II (2 mmol de I, TTP) et 0,27 ml de tétrahydropentalone pour CPG, colonne B) dans le réacteur. Le système est laissé pendant 24 h à température ambiante. Au bout de 24 h, il reste encore 0,06 g de bromure de benzyle; le distillat contient 1,26 mmol de toluène (donné par CPG, colonne B à l'aide de m-xylène). Le résidu est analysé par CPG, colonne B (rdt, voir Tableau 1).

(i) Avec le bromure de benzyle. On ajoute 2 mmol de bromure de benzyle à 20 ml d'une solution gelée dans l'azote liquide de II (2 mmol de I, TTP) et 0,27 ml de tétrahydropentalone pour CPG, colonne B) dans le réacteur. Le système est laissé pendant 24 h à température ambiante. Au bout de 24 h, il reste encore 0,06 g de bromure de benzyle; le distillat contient 1,26 mmol de toluène (donné par CPG, colonne B à l'aide de m-xylène). Le résidu est analysé par CPG, colonne B (rdt, voir Tableau 1).

Préparation du benzyl[bis(diphénylphosphino)-1,2 éthane](η^5 -cyclopentadiényl)-fer (XIb)

A une solution de 2.40 g de I (4 mmol) dans 50 ml de THF, on ajoute 6 mmol de chlorure de benzylmagnésium préparé dans l'éther. Après 2 h à température ambiante, l'excès de magnésien est détruit par 0.5 ml d'éthanol. La solution est chromatographiée sur alumine (éluant: pentane); la fraction rouge donne après recristallisation (CH_2Cl_2 /hexane) 1.61 g de cristaux rouges de XIb (rdt. 66%).

Préparation du [bis(diphénylphosphino)-1,2 éthane](η^5 -cyclopentadiényl)-(hexèn-5 yl-1)fer (XIII)

A une solution de 1.20 g (2 mmol) de (I) dans 20 ml de THF, on ajoute 5 mmol de bromure d'hexèn-5 yl-1 magnésium préparé dans l'éther selon [26]. Après 18 h à température ambiante et évaporation à sec, le milieu réactionnel est extrait avec de l'éther et hydrolysé avec une solution saturée de NH_4Cl . Séchage sur sulfate de magnésium. L'addition de pentane permet de cristalliser du bromure I. Les eaux-mères, évaporées à sec, sont extraites avec 5 ml de pentane. Après 2 jours à -30°C on obtient 0.46 g d'une huile rouge (rdt. 38%). La coupure de XIII avec HCl dans le dioxanne donne essentiellement de l'hexène-1 et 2-3% de méthylcyclopentane (CPG, colonne C).

Bibliographie

- 1 (a) J.F. Normant, *Synthesis*, (1972) 63; (b) A.E. Jukes, *Adv. Organometal. Chem.*, 12 (1974) 215; (c) H. Felkin et G. Swierczewski, *Tetrahedron*, 31 (1975) 2735.
- 2 (a) H. Felkin et G. Swierczewski, *Tetrahedron Lett.*, (1972) 1433; (b) R.S. Smith et J.K. Kochi, *J. Org. Chem.*, 41 (1976) 502; (c) K. Tamao, K. Sumitani, Y. Kiso, M. Zembayashi, A. Fujioka, S.I. Kodama, I. Nakajima, A. Minato et M. Kumada, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 49 (1976) 1958.
- 3 (a) A. Carrick et F. Glockling, *J. Chem. Soc. A*, (1968) 913; (b) J.M. Burlitch et S.W. Ulmer, *J. Organometal. Chem.*, 19 (1969) P21; (c) G.B. McVicker, *Inorg. Chem.*, 14 (1975) 2087.
- 4 S.W. Ulmer, P.M. Skarstad, J.M. Burlitch et R.E. Hughes, *J. Amer. Chem. Soc.*, 95 (1973) 4469.
- 5 H. Felkin et P.J. Knowles, *J. Organometal. Chem.*, 37 (1972) C14.
- 6 (a) M.L.H. Green, G.A. Moser, I. Packer, R.A. Forder et C.K. Prout, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1974) 839; (b) M.L.H. Green, T. Luong-Thi, G.A. Moser, I. Packer, F. Pettit et D.M. Roe, *J. Chem. Soc. Dalton*, (1976) 1988; (c) S.G. Davies, M.L.H. Green, K. Prout, A. Coda et V. Tazzoli, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1977) 135.
- 7 R.B. King, L.W. Houk et K.H. Pannell, *Inorg. Chem.*, 8 (1969) 1042.
- 8 H. Felkin, P.J. Knowles, B. Meunier, A. Mitschler, L. Ricard et R. Weiss, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1974) 44.
- 9 M.E. Volpin et I.S. Kolomnikov, *Pure Appl. Chem.*, 33 (1973) 567.
- 10 P. Svoboda, T.S. Belopotapova et J. Hetflejs, *J. Organometal. Chem.*, 65 (1974) C37.
- 11 T. Ito et A. Yamamoto, *J. Chem. Soc. Dalton*, (1975) 1398.
- 12 H.F. Klein et H.H. Karsch, *Chem. Ber.*, 108 (1975) 944.
- 13 H. Felkin, B. Meunier, C. Pascard et T. Frangé, *J. Organometal. Chem.*, 135 (1977) 361.
- 14 R.B. King et K.H. Pannell, *Inorg. Chem.*, 7 (1968) 1510.
- 15 M. Gargano, P. Giannoccaro, M. Rossi, G. Vasapollo et A. Sacco, *J. Chem. Soc. Dalton*, (1975) 9.
- 16 D. Lal, D. Griller, S. Husband et K.U. Ingold, *J. Amer. Chem. Soc.*, 96 (1974) 6355.
- 17 T. Koenig et H. Fischer, In J.K. Kochi (Réd.) *Free Radicals*, Vol. 1, Wiley, New York, 1973, p. 157.
- 18 G.A. Razuvaev et G.A. Domrachev, *Tetrahedron*, 19 (1963) 341.
- 19 (a) M.F. Lappert et P.W. Lednor, *Adv. Organometal. Chem.*, 14 (1976) 345; (b) J.A. Connor et P.I. Riley, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1976) 634; (c) A.V. Kramer, J.A. Labinger, J.S. Bradley et J.A. Osborn, *J. Amer. Chem. Soc.*, 96 (1974) 7145; (d) A.V. Kramer et J.A. Osborn, *J. Amer. Chem. Soc.*, 96 (1974) 7832.
- 20 P.J. Krusic, P.J. Fagan et J. San Filippo, *J. Amer. Chem. Soc.*, 99 (1977) 250.
- 21 (a) N. Kornblum, *Ang. Chem. Int. Ed.*, 14 (1975) 734; (b) R.C. Kerber, O.W. Urry et N. Kornblum, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86 (1964) 3904.

- 22 J. Chatt, R.A. Head, G.J. Leigh et C.J. Pickett, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1977) 299.
- 23 M.J. Mays et P.L. Sears, *J. Chem. Soc. Dalton*, (1973) 1873.
- 24 H.H. Rowley, *J. Amer. Chem. Soc.*, 72 (1950) 3305.
- 25 M.L.H. Green et R.N. Whiteley, *J. Chem. Soc. A*, (1971) 1943.
- 26 R.C. Lamb, P.W. Ayers, M.K. Toney et J.F. Garst, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88 (1966) 4261.
- 27 R.B. Petersen, J.J. Stezowski, Che'ng Wan, J.M. Burlitch et R.E. Hughes, *J. Amer. Chem. Soc.*, 93 (1971) 3532.