

Journal of Organometallic Chemistry, 133 (1977) 77–86
© Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

ETUDE PAR RMN ^1H ET ^{13}C DES FERROCENOPHANES-CAGE. MONO- ET BIS-(1,3-CYCLOPENTYLENE) FERROCENE ET DE LEURS DERIVES ACYLES ET ALKYLES

DIDIER ASTRUC,

Laboratoire de Chimie des Organométalliques, E.R.A., C.N.R.S. No. 477, Université de Rennes, 35031 Rennes-Cédex (France)

PATRICK BATAIL

Laboratoire de Cristalochimie, Université de Rennes, 35031 Rennes-Cédex (France)

et MARYVONNE L. MARTIN

Laboratoire de Chimie Organique Physique, E.R.A., C.N.R.S. No. 314, Université de Nantes, 44037 Nantes-Cédex (France)

(Reçu le 19 novembre 1976)

Summary

The asymmetry of the bridge in (1,1')(1,3-cyclopentylene)ferrocenophane (I) affords a route for synthesizing a series of ferrocenophane cage compounds. Their detailed study in ^1H (100 and 250 MHz) and ^{13}C NMR establishes the nature and the position of the substituents. The anisotropic effects of each substituent on the various ferrocene ring sites is shown. The NMR data also allow us to discuss the conformation of the cyclopentylene bridge and correlate the results with the X-ray data in the solid state. In particular, the asymmetry of the bridge in I in relation to the plane passing through the iron, C(7) and the middle of C(9)—C(10) does not appear in solution because of the rapid exchange between two equally populated conformations, but is well-characterized by NMR when one conformer is sterically favored by a substituent in the α -position.

Résumé

La dissymétrie du pont cyclopentylène dans le (1,3-cyclopentylène)1,1' ferrocène (I) permet d'accéder à une série de ferrocénophanes à cage plus ou moins ouverte. Leur étude détaillée par RMN ^1H (100 et 250 MHz) et ^{13}C a permis d'établir la nature et la position des substituents. Les effets d'anisotropie de chaque substituant sur les différents sites ferrocénique ont été mis en évidence. Les caractéristiques RMN ont en outre permis de discuter la conformation du cyclopentylène ponteur en corrélation avec les résultats des rayons X. En parti-

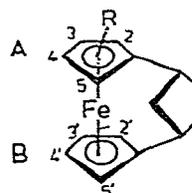
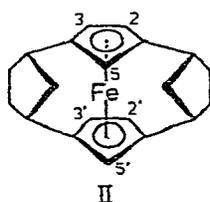
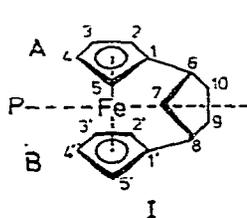
culier la dissymétrie du pont par rapport à un plan P passant par le fer, C(7) et le milieu de C(9)—C(10), mise en évidence à l'état solide, n'apparaît pas en solution en raison de l'échange rapide entre deux positions équipéoplées, mais est bien caractérisée par RMN dès qu'apparaît en α par rapport au pont un substituant qui favorise stériquement l'un des isomères conformationnels.

Introduction

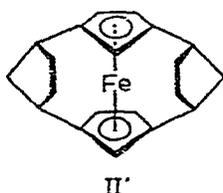
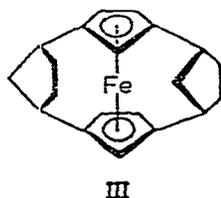
La RMN constitue une puissante méthode d'investigation structurale et conformationnelle des dérivés ferrocéniques [1] et en particulier des ferrocénophanes [2 à 7]. En effet, le pontage par une ou plusieurs chaînes entre les deux cycles provoque un empêchement à la libre rotation des ligands cyclopentadiényles ainsi qu'une inclinaison de ces 2 cycles, due à la faible longueur du pont. Ces phénomènes ont donné lieu, en RMN, à nombreuses interprétations souvent divergentes mettant en cause l'anisotropie du motif ferrocénique [2], l'hybridisation du fer [3] l'anisotropie des substituants [4], les distortions du système [3]. Jusqu'à présent, les études ont porté seulement sur des ferrocénophanes pontés par des chaînes linéaires polyméthylènes permettant encore une certaine rotation des ligands cyclopentadiényles par oscillation autour d'une position moyenne.

Dans deux notes préliminaires [6,7] nous avons présenté la synthèse et la structure par RMN ^1H et ^{13}C et par rayons X de systèmes à cage plus ou moins ouverte dont la structure est quasiment rigide.

Dans le *syn*-bis-(1,1')(3,3')(1,3-cyclopentylène) ferrocène, motif à deux ponts cyclopentylènes disposés symétriquement, nous avons montré pour la première fois une distortion des cycles ferrocéniques avec un écart de 4.5° par rapport à la planéité [7,8]. Des études Mössbauer récentes ont conduit Nagy et Dezsi à proposer une distorsion du même type dans des ferrocénophanes présentant plusieurs chaînes linéaires [9]. Il est donc actuellement possible d'examiner le comportement des paramètres RMN sous l'influence du site et de la nature de sub-



IV: $\text{R} = \text{COCH}_3$
 en 5: IVa
 en 2: IVb



V: $\text{R} = \text{CH}_2\text{CH}_3$
 en 5: Va
 en 2: Vb

VI: $\text{R} = \text{CH}_2\text{Ph}$ en 5

VII: $\text{R} = \text{COPh}$ en 5

stituants acyles, alkyles ou ponteurs (cyclopentylènes) et de comparer les conclusions structurales et conformationnelles avec les résultats obtenus à l'état solide par rayons X [8,10].

Dans la molécule la plus simple de la série (I), la dissymétrie du pont cyclopentylène différencie les quatre positions du cyclopentadiénylène [11] et l'attaque de I par un ion acylium peut donc donner naissance à quatre isomères 1,2 (α) (IVb, Vb), 1,3 (β), 1,4 (β'), 1,5 (IVa, Va).

L'introduction en 3,3' d'un second pont cyclopentylène est associée à un nouveau type d'isomérisation [7] entraînant la présence éventuelle de trois structures II, II', III dont deux seulement présentent un plan de symétrie vertical (II et II'). L'isomère II' est stériquement défavorisé car l'inclinaison mutuelle des cycles exigée par le double pontage doit s'opérer de 5 vers 5' et est donc gênée par l'encombrement des ponts.

I. Synthèse

Les ferrocénophanes I, II et III [7,8,10] ont été obtenus directement à partir des réactions de coupure du ferrocène par AlCl_3 dans un solvant aromatique ou inerte [12], mais on ne décèle pas la présence de II' [8].

Les acylations de I conduisent aux cétones IV. L'acétylation conduit à 4 isomères [6]. Le mélange des deux cétones α * est facilement séparé du mélange des deux isomères β *, mais les deux cétones α sont séparées avec grande difficulté. Les deux cétones β n'ont pu être séparées. Le rapport β/α des cétones obtenues est égal à 2 ce qui montre que l'encombrement moyen du pont cyclopentylène est voisin de celui de deux groupements méthyles en 1,1', (β/α 1.95) mais supérieur à celui d'un pont triméthylène (β/α 1.57) et inférieur à celui de deux groupements éthyles en 1,1' (β/α 2.88) [11]. Pour les deux positions en α du pont cyclopentylène, le rapport des deux cétones IVa/IVb est aussi égal à 2, ce qui traduit la différence d'encombrement des deux côtés du pont et constitue déjà un élément d'identification.

Dans les mêmes conditions, la benzylation est beaucoup plus sensible aux différences d'encombrement stérique des sites ferrocéniques de I. Le rapport β/α est égal à 20 et le dérivé de benzylation en α du côté du pont le plus encombré n'est présent qu'à l'état de traces. Cependant les deux isomères β n'ont pu être séparés.

Seules les cétones α ont été étudiées en RMN, et réduites en carbures.

II. Identification structurale

Les spectres ^1H et ^{13}C des composés I, II et III confirment la structure proposée [7]. Le spectre des protons cyclopentadiényliques de I par exemple est de type ABCD et le spectre ^{13}C correspondant est constitué de quatre raies C—H et une raie C-substitué. La symétrie moyenne par rapport à un plan P passant par le fer, le carbone 7 et le milieu de la liaison 9—10 (I) est confirmée par l'existence dans la partie cyclopentylénique, d'une raie C—H [6—8] et de deux raies CH_2

* Nous désignerons ici par α un dérivé ferrocénique comportant un substituant en α du pont et par β le mélange des deux dérivés ferrocéniques isomères comportant un substituant en β du pont.

TABLEAU I

DEPLACEMENTS CHIMIQUES DES PROTONS CYCLOPENTADIENYLIQUES DES FERROCENES I A VII. Les paramètres des substituants R sont les suivants, en ppm: IVa: CH₃ (CDCl₃) 2.32; (C₆H₆) 2.07. IVb: (CDCl₃) CH₃ 2.35. Va: (CDCl₃) CH₂ 2.29; CH₃ 1.09; (C₆H₆), CH₂ 2.17 et 2.21 (*J* 14.5 Hz), CH₃ 1.05. Vb: (CDCl₃) CH₂ 2.20 et 2.41 (*J* -14.5 Hz) CH₃ 1.08. VI: (CDCl₃) CH₂ 3.57 et 3.73 (*J* 15.4 Hz), C₆H₅ ≈ 7.14. VII: (CDCl₃) C₆H₅ 8.08 (H_α); 7.44 (H_β) et 7.34 (H_γ). Les constantes de couplage des protons des cyclopentadiényles sont de l'ordre de ³*J* 2.3 à 2.6 Hz ⁴*J* 1.3 à 1.6 Hz.

Composé	Solvant	H ₂	H ₃	H ₄	H ₅	H ₂ '	H ₃ '	H ₄ '	H ₅ '
I	CDCl ₃ ³	3.97 à 4.06			3.84	3.97 à 4.06			3.84
I	C ₆ D ₆	3.97	4.05	3.98	3.72	3.87	4.05	3.98	3.72
II	CDCl ₃	3.98		—	3.67	3.98		—	3.67
III	CDCl ₃	4.03	3.76	—	3.82	4.03	3.76	—	3.82
IVa, COCH ₃ en 5	CDCl ₃	4.37	4.28	4.65	—	3.95	4.07	4.22	3.77
IVa, COCH ₃ en 5	C ₆ D ₆	4.05	4.05	4.38	—	3.97	3.89	3.61	3.69
IVe, COCH ₃ en 2	CDCl ₃	—	4.50	4.22	4.18	3.84	4.13	4.19	4.05
Va, CH ₂ CH ₃ en 5	CDCl ₃	3.98 ^b	3.90	4.03 ^b	—	3.98	4.03	4.11	3.52
Va, CH ₂ CH ₃ en 5	C ₆ D ₆	3.84	3.89	4.03	—	3.85	4.03	4.13	3.43
Vb, CH ₂ CH ₃ en 2	CDCl ₃	—	3.81	3.88	3.69	3.54	4.02	3.95	3.71
VI, CH ₂ C ₆ H ₅ en 5	CDCl ₃	—	3.90 à 4.02		—	3.90 à 4.02		4.12	3.54
VII, COC ₆ H ₅ en 5	CDCl ₃	4.25 à 4.37		4.51	—	3.88 ^a	4.07 à 4.20		3.88

^a Attribué à H₂, plutôt qu'à H₄, par analogie avec IVa. ^b Attribution incertaine.

[7 et 9—10]. Les spectres de résonance ¹H et ¹³C de II, du même type que ceux de I, prouvent la structure symétrique du composé. Par contre les positions 2,2' deviennent différentes de 3,3' dans III et il en est de même pour les motifs cyclopentylènes (Tableaux 1, 2 et 3).

L'allure du spectre protonique permet d'identifier sans ambiguïté un site de substitution R en α ou β par rapport au pont. Par contre la distinction des isomères α (site 2) et α' (site 5) est basée sur des critères plus indirects mettant en jeu les valeurs des déplacements chimiques.

TABLEAU 2

DEPLACEMENTS CHIMIQUES ¹³C DES CYCLES CYCLOPENTADIENYLES DES FERROCENES I A IV

Composé	C ₁ ou 1'	C ₂ ou 2'	C ₃ ou 3'	C ₄ ou 4'	C ₅ ou 5'	C _{6,8} ou 6',8'	C ₇ ou 7'	C _{9,10} ou 9',10'
I	86.9	69.6	68.4	68.15	68.1	32.5	45.1	26.5
II	85.9	71.1	71.1	85.9	71.4	33.3	44.5	26.8
	88.3			83.3		33.1	45.0	26.6
III		72.5	70.5	ou	72.0			
	83.8			88.3		33.3	48.6	26.8
	90.3	73.1	69.9 ^b	75.6	164.2	30.9 ^c		26.2
IVa ^a							45.5	
	80.1	70.5	68.9	70.2 ^b	71.0	33.2		27.7
		68.4(2C)	70.4	71.4	71.6	32.7	46.2	27.1
IVb			73.8	76.3		33.1		27.5

^a δ(CO) 203.9 ppm; δ(CH₃) 28.3 ppm. ^b Attribution incertaine. ^c δ 30.9 ppm associé à δ(H) 2.80 et δ 33.2 ppm associé à δ(H) 3.17.

TABLEAU 3

PARAMETRES PROTONIQUES DES CYCLOPENTYLENES EN PONT. (H(7A) est le proton orienté vers le fer. Les valeurs suivantes des constantes de couplage ont été déterminées: IVa: ${}^2J_{7A,7B} - 12.8$ Hz; ${}^3J_{6,7A}$ et ${}^3J_{8,7A} < 2$ Hz; ${}^3J_{6,7B}$ et ${}^3J_{8,7B}$ de l'ordre de 5.5 Hz pour δ 2.80 ppm, $\Sigma J \approx 13.5$ Hz pour δ 3.17 ppm; $\Sigma J \approx 10$ Hz. IVb: ΣJ de δ 3.07 ppm $>$ ΣJ de δ 2.81 ppm. Va: (C_6D_6) $J_{7A,7B} \approx 12.4$ Hz; $J_{7A,8} < 2$ Hz. Pour δ 2.76 ppm; $\Sigma J \approx 14.5$ Hz pour δ 2.63 ppm; $\Sigma J \approx 11.5$ Hz. Les couplages de H à 2.76 ppm et H à 2.63 ppm (8.6 avec un proton en 9 ou 10 sont respectivement voisins de 6 Hz et 5.5 Hz. Les couplages de ces mêmes protons avec 7B sont voisins de 5.5 Hz et 5.0 Hz. Vb: ΣJ pour H à 2.84 ppm $<$ ΣJ pour H à 2.89 ppm.

Composé	Solvent	H ₆	H ₈	H _{7A}	H _{7B}	H ₉ et H ₁₀
I	CDCl ₃		2.82		2.04	≈ 1.79
I	C ₆ D ₆		2.68		1.75 à 1.87	≈ 1.60
II	CDCl ₃		2.86		≈ 1.95	1.74
III	CDCl ₃		2.83		≈ 1.94	1.74
IVa	CDCl ₃	3.17	2.80	1.99	2.12	1.75 à 2.12
IVb	CDCl ₃	3.07	2.81		1.70 à 2.15	
Va	CDCl ₃	2.80 ^a	2.88 ^a	2.30	2.03	1.79 à 1.84
Va	C ₆ D ₆	2.63	2.76	2.14	1.76	$\approx 1.64(3H)$, -1.54
Vb	CDCl ₃	2.84 ^a	2.89 ^a	2.05	1.97	1.65 à 2.0
VI	CDCl ₃		2.88 à 2.72	2.39	2.05	≈ 1.82
VII	CDCl ₃	3.32	2.72		1.74 à 2.10	

^a Attribution incertaine.

III. Attribution des paramètres RMN des cyclopentadiényles

On observe dans plusieurs composés un déplacement diamagnétique important de l'un des protons α par rapport aux trois autres (≈ 0.2 ppm dans I et III et 0.35 ppm dans II). L'analyse spectrale de II et III indique qu'il s'agit des protons 5,5' et le phénomène est confirmé par l'influence de la substitution éthylée en 5 (Va); en effet le massif situé à champs forts ne correspond plus qu'à un proton et peut alors être associé à la position 5'. Un proton α , en regard du côté "pointe" d'un pont cyclopentylène subit donc un effet diamagnétique. On remarque que l'écart est accru par le voisinage de deux "pointes" dans le composé II.

La similitude des différents couplages ${}^3J(H-H) \approx 2.4$ Hz et ${}^4J(H-H) \approx 1.3$ Hz rend délicate l'identification des positions 3' et 4' ou 2' et 5' lorsque les systèmes sont faiblement couplés. L'examen des intensités permet parfois de résoudre ce problème. Dans d'autres cas nous avons eu recours à des expériences d'INDOR; l'observation d'une transition du proton α résonnant à δ 3.43 ppm dans Va (C₆D₆) indique que ce noyau est couplé par environ 2.3 Hz et 1.2 Hz respectivement au proton δ 4.13 ppm (β) et aux protons δ 4.04 (β) et 3.85 ppm (α); si le déplacement à champs forts est associé à la position 5' les trois autres déplacements chimiques correspondent respectivement à H_{4'}, H_{3'} et H_{2'}. Des expériences de couplage apportent des résultats analogues; l'irradiation du groupement δ 3.54 ppm de Vb supprime un couplage 3J sur le site δ 4.02 ppm; δ 3.54 ppm correspond à H_{2'}, δ 4.02 ppm doit être associé à H_{3'} et δ 3.95 ppm (β) à H_{4'}, δ 3.71 ppm (α) à H_{5'}.

L'ensemble des résultats conduit à attribuer au proton du cycle B situé sous le groupement R un déplacement diamagnétique susceptible de s'ajouter à l'effet de "pointe". La comparaison de $\delta(H_5)$, dans I et IVa ou I et Va fait ap-

paraître un incrément dû à R de -0.07 et -0.32 ppm respectivement; les effets sont voisins de -0.15 et -0.45 ppm pour la position 2' de IVb et Vb. Par contre le proton du cycle B adjacent à la position R subit un effet diamagnétique; on détermine des écarts $\Delta\delta(H_4')$ de l'ordre de 0.2 et 0.1 ppm lorsque $R = \text{COCH}_3$ et C_2H_5 en 5 et $\Delta\delta(H_3')$ de l'ordre de 0.1 et 0.05 ppm pour R en 2. Un effet analogue de la substitution par COCH_3 a aussi été observé dans des ferrocéno-phanes [3].

Les déplacements chimiques ^{13}C ont été attribués par découplage protonique partiel; compte tenu du fait que les couplages $J(^{13}\text{C}-\text{H})$ des motifs cyclopentadiényles sont voisins, un découplage à champs faibles du spectre protonique laisse subsister des dédoublements résiduels d'autant plus élevés que le proton $\text{C}-\underline{\text{H}}$ correspondant possède un écran plus fort.

IV. Attribution des paramètres RMN des ponts cyclopentylènes

Les spectres des protons cyclopentyléniques sont complexes et n'ont pu être que partiellement interprétés. Dans les composés non substitués I, IV et V il existe un plan de symétrie moyen, P, qui rend équivalents les motifs 6 et 8 ou 9 et 10. Les expériences de découplage partiel en résonance de ^{13}C confirment l'attribution des protons 7 et 6,8-puisqu'elles associent le doublet $\underline{\text{C}}-\text{H}$ de V aux protons δ 2.83 ppm et le triplet $\underline{\text{C}}\text{H}_2$ aux protons δ 2.04 ppm.

La diastéréotopie des protons en pointe 7(A) (situé vers Fe) et 7(B) de I, II, III, faible dans CDCl_3 , est accrue dans C_6D_6 , elle devient plus importante en présence d'un substituant en 5 (Tableau 3). D'autre part l'introduction de R fait disparaître le plan de symétrie P et les protons en pont 6 et 8 par exemple sont très différenciés dans les dérivés acétylés $\Delta\delta_{6,8} \approx 0.3-0.4$ ppm. Une analyse partielle complétée par des expériences de découplage met en évidence une différence des constantes 3J impliquant les deux protons 7; les couplages $J_{7,6}$ et $J_{7,8}$ de IVa mettant en jeu le proton de déplacement chimique 1.99 ppm sont inférieurs à 2 Hz. Ce comportement est en accord avec les valeurs voisines de 90° des angles dièdres associés à 7(A). On remarque d'autre part que les couplages 3J des protons 6 et 8 sont légèrement différents ce qui caractérise des angles dièdres non identiques dans les moitiés supérieure et inférieure du cyclopentylène.

V. Discussion

L'influence des substituants sur les déplacements protoniques des cyclopentadiényles a été fréquemment discutée et les variations des écarts $\delta(H_\beta) - \delta(H_\alpha)$ en fonction de la longueur des ponts hydrocarbonés ont été diversement interprétées [1-4]. L'introduction de centres chiraux a permis une analyse stéréochimique des chaînes en pont et la mise en évidence d'une isomérie conformationnelle [5]. Les paramètres RMN des protons cyclopentadiényles se sont révélés très sensibles à la conformation du pont. Ces résultats mettent l'accent sur l'importance des effets d'atomes voisins.

Les structures pontées étudiées ici étant presque totalement bloquées constituent de bons tests des effets de substituants. Les répercussions de R sur le cycle inférieur sont relativement importantes et, pour la plus grande part, sont

probablement à mettre au compte des contributions d'anisotropie et de champ électrique; on n'attend en effet qu'une faible perturbation des facteurs électroniques et de la géométrie au niveau du cycle B. Une influence du substituant sur les orbitales hybrides non liantes du fer et la modification corrélative des effets d'anisotropie a aussi été invoquée [3]. Il faut souligner cependant que le calcul des contributions d'atomes voisins associées au substituant sont difficiles à évaluer; dans le cas d'un carbonyle, par exemple, les paramètres magnétiques et électriques sont fortement dépendants de la conjugaison; dans cet ordre d'idées, les répercussions d'un groupement C=O de type amide par exemple sont extrêmement différentes de celles du carbonyle d'une cétone saturée; les paramètres utilisables dans ce dernier cas ne sont donc pas généralement transposables. A l'appui d'une prédominance des effets d'atomes voisins remarquons qu'à encombrements peu différents un groupement R = C₂H₅ provoque des effets plus importants qu'un groupement COCH₃; ces deux substituants ont aussi des effets opposés sur les protons 7(A) et 7(B). De même l'introduction d'un second cycle en pont sur le composé I n'a qu'une influence très faible sur les paramètres du premier cyclopentylène et sur δ_2 et δ_3 de II alors que de nouvelles exigences stériques, susceptibles de perturber les orbitales du fer, sont introduites.

En ce qui concerne le cycle A on note que les diminutions d'écran provoquées par une substitution COCH₃ en 2 sont légèrement plus faibles que pour une substitution en 5; ceci est sans doute l'indice d'une conjugaison perturbée en raison de l'encombrement stérique en 2.

Nos résultats montrent aussi que le cyclopentylène existe dans une structure non symétrique par rapport au plan P; les carbones 9 ou 10 se situent à des distances différentes de l'atome de fer. La symétrie spectrale caractérisant les composés I, II et III est en fait une symétrie moyenne résultant d'un échange rapide entre les deux conformations équipéoplées. L'introduction d'un substituant en 2 ou 5 rend les deux isomères conformationnels différents et privilégie l'un d'eux pour des raisons stériques. Il en résulte une différence des angles dièdres impliquant les liaisons 6—9 et 8—10 donc une différence des couplages. Ce phénomène est corroboré par l'étude structurale aux rayons X qui montre que le composé I présente à l'état solide une géométrie non symétrique du motif cyclopentylène [10].

Une carte d'écran du motif ferrocénique proposée sur la base des susceptibilités magnétiques [2b] prévoit une diminution d'écran dans la zone inter-cycles; cette propriété est vérifiée par l'écart entre δ_7 et δ_{9-10} .

Remarquons enfin que la chiralité du système introduit une diastéréotopie des protons méthyléniques H_A et H_B d'un substituant R = C₂H₅. L'écart $\delta(H_A) - \delta(H_B)$ est beaucoup plus important pour une substitution en 2; ceci est en accord avec un plus grand déséquilibre conformationnel associé aux contraintes stériques plus importantes en 2.

Partie expérimentale

La synthèse et la séparation de I, II et III sont décrites dans les références 8, 10 et 12. La structure I, controversée, à déjà été proposée par Goldberg [13] et Cottis [14].

Acétylation du (1,3-cyclopentylène)-1,1' ferrocène (I)

A une solution contenant 2.5 g de dérivé ferrocénique (0.01 mol) dans 25 ml de dichloroéthane sec, on ajoute sous azote 1.5 g de chlorure d'aluminium (0.011 mol) puis, goutte à goutte en 15 minutes et sous agitation magnétique, une solution de 0.9 g de chlorure d'acétyle (0.011 mol) dans 10 ml de dichloroéthane. Le cours de la réaction est suivi par chromatographie sur couche mince (éluant: éther de pétrole/éther 1/1; révélation à la vapeur d'iode). Après 3 heures de réaction, le dérivé ferrocénique a totalement réagi sans que l'on décèle la formation de dicétone. Le mélange réactionnel est alors hydrolysé par un mélange glace/eau. La solution organique est lavée deux fois au bicarbonate de sodium et à l'eau, puis séchée sur $MgSO_4$. Après élimination du solvant sous pression réduite, le résidu huileux est soumis à la chromatographie sur colonne d'acide silicique (éluant: hexane progressivement enrichi d'éther, 5/1 à 1/1). On sépare ainsi 0.9 g de cétones "α" (mélange de IIa et IIIa) et 1.8 g de cétones "β" (F 99–103°C). Les cétones IVa et IVb sont préparées par chromatographie sur couche épaisse ou sur couche mince, avec comme éluant l'hexane contenant 3% d'éther. Les meilleurs résultats sont obtenus sur couche mince de 0.3 mm d'acide silicique en élution continue pendant 36 heures, avec 2 mg de mélange par plaque de 10 × 10 cm. On obtient ainsi 0.3 g de cétone IVa (F 162°C, UV: λ_1 220 nm, $\epsilon_1 = 15125$; λ_2 262 nm, $\epsilon_2 = 5550$) et 0.6 g de cétone IVb (F 102°C, UV: λ_1 223nm, $\epsilon_1 = 15000$; $\lambda_2 = 263$ nm, $\epsilon_2 = 5750$). Cette réaction d'acétylation est effectuée deux fois et les résultats sont reproductibles.

Le spectre RMN du mélange des cétones β présente dans la partie ferrocénique un motif déplacé à champs faibles correspondant à deux protons, et pour les deux protons méthyniques un signal identique à celui observé pour I (ces deux éléments démontrant la structure "β"). Les essais de séparation de ces deux cétones β par cristallisation fractionnée dans l'hexane, suivis par RMN 1H , sont restés vains. UV: λ_1 228 nm, $\epsilon_1 = 14750$; λ_2 265 nm, $\epsilon_2 = 7125$.

Benzoylation de (1',3'-cyclopentylène)1,1' ferrocène (I)

La réaction de benzoylation de I est conduite de façon similaire à celle d'acétylation. On utilise 1.3 mol de $AlCl_3$ et de $PhCOCl$ par mol de dérivé ferrocénique. A partir de 2 g de I on obtient après chromatographie 0.13 g de VII (4%) et 2.4 g du mélange huileux des cétones β (76%) (caractérisé par RMN, comme les dérivés acétylés β). VII est recristallisé dans l'hexane: F 121°C. On décèle en outre des traces d'un dérivé qui, d'après son indice de réfraction frontale (supérieur à celui de IIIc) et son spectre RMN 1H (signaux Ph similaires à ceux de IIIc, le signal d'un proton méthynique déplacé à champ faible) est probablement l'isomère de VII comportant le groupement benzoyle du côté le plus encombré en α du pont.

Réduction des cétones en carbures

Les cétones IVa, IVb, VII sont réduites quantitativement en carbures Va, Vb, Vc par le mélange $AlCl_3/LiAlH_4$ suivant le mode opératoire classique: Va: Eb 132–134°C/0.8 mmHg, n_D^{25} 1.607; Vb: Eb 140–141°C/0.2 mmHg; après recristallisation de VI dans l'hexane, F 111°C.

Le mélange des carbures β, résultant de la réduction du mélange des dérivés acétylés β, présente en RMN deux protons résonnant à champs forts dans la

région ferrocénique, comme pour I (δ 3.8 ppm), ce qui confirme leur structure: Eb 150–151°C/0.4 mmHg, n_D^{25} 1.612. Les spectres IR et UV [15] sont en accord avec les structures proposées conformément aux remarques de Rosenblum [1j] et Rinehart [4a et 16] en IR et de Watts en UV [4c et 11] concernant des ferrocénophanes à pont linéaire.

Spectrographie de masse (Varian MAT 311)

Le spectre de I présente les principaux pics suivants: 252 (M^+), 237 ($M^+ - CH_3$), 223 ($M^+ - C_2H_5$), 184 ($M^+ - \text{cyclopentylène}$), 211 ($M^+ - \text{cyclopentylène} - \text{cyclopentadiényle}$), 56 (fer).

Les spectres de II et III présentent des pics correspondant à la perte des mêmes fragments, mais sensiblement moins intenses: 318 (M^+), 303 ($M^+ - CH_3$), 289 ($M^+ - C_2H_5$), 250 ($M^+ - \text{cyclopentylène}$), 235 ($M^+ - \text{cyclopentylène} - CH_3$), 221 ($M^+ - \text{cyclopentylène} - C_2H_5$), 182 ($M^+ - 2 \text{ cyclopentylène}$), 121 ($M^+ - 2 \text{ cyclopentylène} - \text{cyclopentadiényle}$), 56 (fer).

RMN

Les études RMN ont été réalisées sur des solutions dans $CDCl_3$ ou C_6H_6/C_6D_6 d'échantillons recristallisés dans le pentane ou l'hexane. L'utilisation du benzène comme solvant RMN 1H facilite souvent l'analyse des spectres (cf. Tableau 1 et 3). Les spectres RMN 1H ont été enregistrés à l'aide d'appareils Varian A60, EM360 et XL100 ou Cameca (250 MHz). Les spectres ^{13}C ont été obtenus à l'aide d'un spectrographe XL100 (25.18 MHz).

Remerciements

Nous remercions vivement Madame Mabon pour l'enregistrement de spectres 1H et ^{13}C et Madame Hajdukovic (Cameca) pour la réalisation d'expériences à 250 MHz.

Bibliographie

- (a) Y. Nagai, J. Hooz and R. Benkeser, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **37** (1964) 53; (b) M.D. Rausch et V. Mark, *J. Inorg. Chem.*, **3** (1964) 1067; (c) G.G. Dvoryantseva, S.L. Portnova, K.I. Grandberg, S.P. Gubin et Yu.N. Sheinker, *Dokl. Akad. Nauk, SSSR*, **160** (1965) 1075; (d) D.S. Butler et H.C. Beachell, *J. Inorg. Chem.*, **5** (1966) 1820; (e) A.N. Nesmeyanov, E.I. Fedin, O.V. Nogina, N.S. Kochetkova, V.A. Dubonitsky et P.V. Petrovsky, *Tetrahedron.Suppl.*, **8**, pt II (1966) 389; (f) D.W. Slocum, T.R. Englemann, R. Lewis et R.J. Kurland, *J. Chem. Eng. Data*, (1968) 378; (g) G.V. Bykov, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.*, **8** (1968) 1773; (h) R.W. Creceley, K.M. Creceley et J.H. Goldstein, *J. Inorg. Chem.*, **8** (1969) 252; (i) M.D. Rausch et A. Siegel, *J. Organometal. Chem.*, **17** (1969) 117; (j) M. Rosenblum, *Chemistry of the Iron Group Metallocene*, part I, John Wiley, New York, 1965; (k) D.W. Slocum, W.E. Jones et C.R. Ernst, *J. Org. Chem.*, (1972) 37.
- (a) L.N. Mulay et M.E. Fox, *J. Chem. Phys.*, **38** (1963) 760; (b) T.D. Turbitt et W.E. Watts, *Tetrahedron*, **28** (1972) 1227.
- R.R. McGuire, R.E. Cochoy et J.A. Winstead, *J. Organometal. Chem.*, **84** (1975) 269.
- (a) K.L. Rinehart, D.E. Bublitz et D.H. Gustafson, *J. Amer. Chem. Soc.*, **85** (1963) 970; (b) M.I. Levenberg et J.H. Richards, *J. Amer. Chem. Soc.*, **86** (1964) 2634; (c) T.H. Baar et W.E. Watts, *Tetrahedron*, **24** (1968) 6111.
- M.L. Martin, J. Tirouflet, B. Gautheron, *J. Organometal. Chem.*, **97** (1975) 261.
- D. Astruc et R. Dabard, *C.R. Acad. Sci., Paris, sér. C*, **272** (1971) 1248.
- D. Astruc, R. Dabard, M.L. Martin, P. Batail et D. Grandjean, *Tetrahedron Lett.*, **11** (1976) 829.
- P. Batail, D. Grandjean, D. Astruc et R. Dabard, *J. Organometal. Chem.*, **91** (1976) 110.
- A.G. Nagy, I. Dezsi et M. Hillman, *J. Organometal. Chem.*, **117** (1967) 55.

- 10 P. Batail, D. Grandjean, D. Astruc et R. Dabard, *J. Organometal. Chem.*, 102 (1975) 79.
- 11 T.H. Baar, E.S. Bolton, H.L. Lentner et W.E. Watts, *Tetrahedron*, 25 (1969) 5245.
- 12 D. Astruc et R. Dabard, *Bull. Soc. Chim. France*, (1975) 2571.
- 13 S.I. Goldberg, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84 (1962) 3022.
- 14 S.G. Cottis and H. Rosenberg, *Chem. Ind.*, (1963) 860.
- 15 D. Astruc, Thèse d'Etat, Rennes, 1975, chapitre VI.
- 16 K.L. Rinehart, K.L. Motz et S. Moon, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79 (1965) 2749.