

REACTIONS DE QUELQUES CYCLOPENTADIENYL METHANETHIOLATO FER ET RUTHENIUM AVEC DES ACÉTYLÈNES FLUORES. MISE EN EVIDENCE D'UNE DOUBLE INSERTION D'UN CARBONYLE ET D'UN ACÉTYLÈNE

F. Y. PETILLON, F. LE FLOCH-PERENNOU, J. E. GUERCHAIS

Laboratoire de chimie inorganique moléculaire, Faculté des Sciences et Techniques, 6, avenue V. Le Gorgeu, 29283 Brest-Cedex (France)

et D. W. A. SHARP

Department of Chemistry, University of Glasgow, Glasgow G12 8QQ (Great Britain)

(Reçu le 22 décembre 1978)

Summary

$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Fe}(\text{SCH}_3)]$ reacts with trifluoropropyne to give a number of products $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Fe}[\text{C}\equiv\text{C}(\text{CF}_3)]]$, $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})\text{FeC}(\text{O})\text{C}(\text{CF}_3)=\text{CH}-\text{S}(\text{CH}_3)]$, $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})\text{FeC}(\text{CF}_3)=\text{CHS}(\text{CH}_3)\text{Fe}(\text{CO})(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{S}(\text{CH}_3)]$, $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})\text{Fe}[(\text{CF}_3\text{C}_2\text{H})_2\text{SCH}_3]]$, $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Fe}[\text{C}(\text{CF}_3)=\text{CHSCH}_3]]$, $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})\text{Fe}[(\text{CF}_3\text{C}_2\text{H})_2\text{S}(\text{CH}_3)]]$ and $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})\text{FeC}(\text{CF}_3)=\text{CHS}(\text{CH}_3)]$ and with hexafluorobut-2-yne to give $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})\text{FeC}(\text{O})\text{C}(\text{CF}_3)=\text{C}(\text{CF}_3)\text{S}(\text{CH}_3)]$, $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})\text{FeC}(\text{CF}_3)=\text{C}(\text{CF}_3)\text{S}(\text{CH}_3)]$, $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}[\eta^4\text{-CF}_3\text{C}_2\text{CF}_3\text{CF}_3\text{C}_2\text{HS}(\text{CH}_3)]]$ and $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})\text{Fe}(\text{CF}_3\text{C}_2\text{H})(\text{CF}_3\text{C}_2\text{CF}_3)\text{S}(\text{CH}_3)]$. With the analogous ruthenium thiolate complex a compound $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})\text{RuC}(\text{O})\text{C}(\text{CF}_3)=\text{C}(\text{CF}_3)\text{S}(\text{CH}_3)]$ is obtained. Many of the products are heterocyclic compounds containing iron and sulphur. The acetylenic and carbonyl groups readily insert into Fe—SCH₃ bonds and the resultant Fe—C(=O)C=C—SCH₃ groups can undergo further insertion by acetylenes.

Résumé

Le thiolato complexe $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Fe}(\text{SCH}_3)]$ réagit avec le trifluoropropyne pour donner les complexes $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Fe}(\text{C}\equiv\text{CCF}_3)]$, $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})\text{FeC}(\text{O})\text{C}(\text{CF}_3)=\text{CHS}(\text{CH}_3)]$, $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})\text{FeC}(\text{CF}_3)=\text{CHS}(\text{CH}_3)\text{Fe}(\text{CO})(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{S}(\text{CH}_3)]$, $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})\text{Fe}[(\text{CF}_3\text{C}_2\text{H})_2\text{SCH}_3]]$, $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Fe}[\text{C}(\text{CF}_3)=\text{CHSCH}_3]]$, $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})\text{Fe}[(\text{CF}_3\text{C}_2\text{H})_2\text{S}(\text{CH}_3)]]$, $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})\text{FeC}(\text{CF}_3)=\text{CHS}(\text{CH}_3)]$, et avec l'hexafluorobutyne pour donner $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})\text{FeC}(\text{O})\text{C}(\text{CF}_3)=\text{C}(\text{CF}_3)\text{S}(\text{CH}_3)]$, $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})\text{FeC}(\text{CF}_3)=\text{C}(\text{CF}_3)\text{S}(\text{CH}_3)]$, $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}[\eta^4\text{-CF}_3\text{C}_2\text{CF}_3\text{CF}_3\text{C}_2\text{HS}(\text{CH}_3)]]$, $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})\text{Fe}(\text{CF}_3\text{C}_2\text{H})(\text{CF}_3\text{C}_2\text{CF}_3)\text{S}(\text{CH}_3)]$.

$\text{Fe}(\text{CF}_3\text{C}_2\text{H})(\text{CF}_3\text{C}_2\text{CF}_3)\text{S}(\text{CH}_3)]$. Avec le cyclopentadiényl méthanethiolato ruthénium dicarbonyle, le composé $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})\text{RuC}(\text{O})\text{C}(\text{CF}_3)=\text{C}(\text{CF}_3)\text{S}(\text{CH}_3)]$ est isolé. La plupart des complexes forment des hétérocycles avec le fer et le soufre. Les acétylènes et le carbonyle s'insèrent dans la liaison Fe-SCH_3 puis de nouvelles insertions d'alcyne peuvent avoir lieu.

Introduction

Il a été montré que des acétylènes s'insèrent dans la liaison métal-soufre pour donner des dérivés σ -vinyliques, puis ultérieurement des hétérocycles π liés [1]. Nous allons voir que dans les réactions avec le groupe $[\text{M}]\text{SMe}$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Ru}$), un carbonyle peut être inséré dans la liaison métal-soufre pour former des dérivés acylés, et, dans une seconde étape, que les complexes acylés peuvent être décarbonylés. Nous allons donc décrire ici les réactions du thiolato complexe $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Fe}(\text{SCH}_3)]$ avec les acétylènes $\text{CG}_3\equiv\text{CH}$ et $\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CCF}_3$ ainsi que la réaction de $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Ru}(\text{SCH}_3)]$ avec l'hexafluorobutyne.

Résultats

1. Réaction du cyclopentadiényl méthanethiolato fer avec le trifluoropropyne $\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CH}$

1.1. Réaction thermique entre $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Fe}(\text{SCH}_3)]$ (I) et $\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CH}$.

La réaction a lieu dans le tétrahydrofurane, entre 293 et 353 K, pour donner le dimère *cis*- $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})\text{Fe}(\text{SCH}_3)]_2$ et du $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$, en particulier à basse température, et les deux principaux produits $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Fe}(\text{C}\equiv\text{CCF}_3)]$ (II) jaune et $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})\text{FeC}(\text{O})\text{C}(\text{CF}_3)=\text{CHS}(\text{CH}_3)]$ (III) rouge.

II est identifié au complexe acétylénique préparé antérieurement par Stone



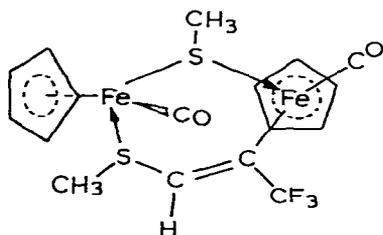
et al. [2] par action du lithien $\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CLi}$ sur l'iodure $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{FeI}]$. Les déplacements chimiques, sur le spectre RMN du carbone-13 (voir Tableau 3), des atomes de carbone provenant du trifluoropropyne sont en accord avec ce caractère acétylénique. Cependant, sur le spectre de masse, en plus du pic correspondant à l'ion moléculaire attendu (270), des pics de masse très supérieures (385, 428, 456, 484) ont été notés; ces valeurs laissent supposer soit une dimérisation, soit une interaction intermoléculaire avec formation d'un nouveau produit de masse plus élevée.

L'étude structurale aux rayons X [3] du complexe III montre qu'il résulte d'une double insertion d'un acétylène et d'un carbonyle dans la liaison $[\text{Fe}]-\text{SMe}$. Les résultats spectroscopiques sont en accord total avec cette structure. Sur le spectre de masse sont notés des pics correspondants à l'ion moléculaire $[\text{M}]^+$ et aux ions $[\text{M} - 1 \text{ CO}]^+$ et $[\text{M} - 2 \text{ CO}]^+$ qui mettent ainsi en évidence la facilité de l'insertion d'un carbonyle et celle de la décarbonylation des dérivés $[\text{M}](\text{CO})\text{C}(\text{CF}_3)=\overset{\text{I}}{\text{C}}-\text{R}$. Les spectres RMN du fluor et du proton permettent de déterminer la constante de couplage fluor-hydrogène, celle-ci est faible ($J(\text{F}-\text{H})$ 0.9 Hz) pour un composé *cis* du trifluorométhyl éthylène [4]; cette diminution de la constante serait due à la formation d'un métallocycle [5]. Sur le spectre RMN du carbone-13, en découplage total par bruit du proton, il est possible de distinguer un carbone cétonique de celui d'un carbonyle terminal; dans les complexes acylés, les atomes de carbone résonnent à très faible champ par suite d'une forte contribution à la liaison retour métal-carbone [6]. Aussi le signal noté à 257.4 ppm (TMS int.) est attribué au carbone cétonique. Ceci est confirmé lorsqu'on opère sans découplage; en effet, on observe dans ce cas un éclatement du pic pointé à 257.14 ppm ($^3J(\text{H}-\text{C})$ 3.7 Hz) tandis que celui qui résonne à 215.7 demeure un singulet, ce dernier est dû au carbone du carbonyle terminal. Le déplacement chimique du signal du carbone cétonique implique que le groupement CO soit lié au métal, en effet dans une dialkylcétone $\text{R}(\text{C}=\text{O})\text{R}'$, le carbone résonne vers des champs plus forts, au-delà de 210 ppm [7]. Les signaux des atomes de carbone oléfinique provenant du trifluoropropyne sont proches (147.4 et 152.6 ppm) et ceci malgré la présence de substituants électro-attracteurs très différents, CF_3 et H.

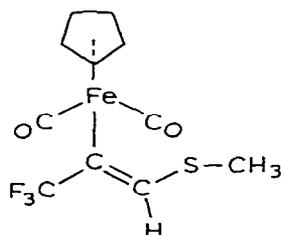
1.2. Réaction photolytique entre $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Fe}(\text{SCH}_3)]$ et $\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CH}$.

En plus des complexes II et III, isolés par voie thermique, des cristaux verts de $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})\text{FeC}(\text{CF}_3)=\text{CHS}(\text{CH}_3)\text{Fe}(\text{CO})(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{S}(\text{CH}_3)]$ (IV) sont obtenus avec un rendement variable selon le temps de la photolyse. En présence d'un excès de thiolate de fer, au lieu du complexe II des cristaux jaunes d'un composé $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})\text{Fe}[(\text{CF}_3\text{C}_2\text{H})_2\text{SCH}_3]]$ (V) sont isolés.

L'étude cristallographique [3] du composé IV montre qu'il possède une struc-



(IV)



(VI)

ture dimère. Les spectres RMN ne subissent aucune modification en solution par variation de la température entre -50 et $+30^\circ\text{C}$. Les résultats spectroscopiques sont en accord avec cette structure IV qui renferme un cycle original $\text{Fe}_2\text{S}_2\text{R}$. Cette structure rend bien compte de la contribution à la liaison retour métal-carbone de l'oléfine qui se traduit pour le carbone substitué par un groupement

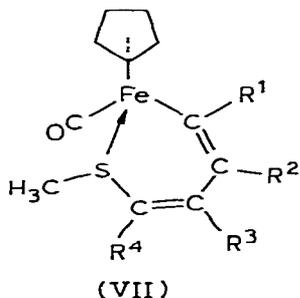
CF_3 par une résonance à très faible champ (179.6 ppm, TMS int.) sur le spectre RMN du carbone-13.

Les spectres de RMN du proton et du fluor présentent pour les atomes d'hydrogène deux quadruplets centrés à -6.60 ppm ($J(\text{F}-\text{H})$ 6.7 Hz) et -4.13 ppm ($J(\text{F}-\text{H})$ 8.2 Hz) et pour les atomes de fluor deux doublets correspondants centrés à $+59.3$ et $+56.6$ ppm. Ceci met en évidence l'existence, dans le composé V, de groupes CF_3 et H en position *géminalé*. Par ailleurs, l'hydrogène provenant d'un trifluoropropyne résonne à champ assez élevé (4.1 ppm TMS int.), ce qui permet de penser que l'oléfine correspondante est coordonnée au métal par une liaison π^* . Sur son spectre de masse, le pic de l'ion moléculaire (384) a été caractérisé.

1.3. *Etude de la réactivité du complexe* $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})\text{FeC}(\text{O})\text{C}(\text{CF}_3)=\text{CH}-\text{S}(\text{CH}_3)]$ (III). Ce composé est stable à l'air à l'état solide, et, en solution pendant plusieurs heures. Son irradiation aux rayons ultraviolets, dans le tétrahydrofurane, détruit la fonction acylée et conduit essentiellement à l'obtention d'un composé jaune $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Fe}[\text{C}(\text{CF}_3)=\text{CHSCH}_3]]$ (VI). Celui-ci est cependant accompagné de traces de IV et d'un produit violet qu'il n'a pas été possible de caractériser.

La structure de VI a été établie d'après son analyse spectrale. VI résulte de III par suite d'une désinsertion d'un carbonyle. L'existence de deux groupements carbonyles terminaux $\text{C}\equiv\text{O}$ a été mise en évidence à la fois par spectroscopie infrarouge et RMN du carbone-13. La valeur de la constante de couplage $J(\text{F}-\text{H})$ pour les groupements CF_3 et H provenant du trifluoropropyne est en accord avec une disposition *cis*.

La photolyse du complexe III, dans le tétrahydrofurane, en présence d'un excès de trifluoropropyne, donne le composé brun $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})\text{Fe}[(\text{CF}_3\text{C}_2\text{H})_2\text{S}(\text{CH}_3)]]$ (VII) qui résulte d'une décarbonylation de III suivie de l'insertion d'une deuxième molécule d'acétylène. Une structure cyclique est proposée pour le complexe VII d'après son analyse spectrale.



(VII a) : $\text{R}^1 = \text{R}^3 = \text{CF}_3$ et $\text{R}^2 = \text{R}^4 = \text{H}$;

VII b) : $\text{R}^1 = \text{R}^4 = \text{CF}_3$ et $\text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{H}$;

VII c) : $\text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{CF}_3$ et $\text{R}^1 = \text{R}^4 = \text{H}$;

VII d) : $\text{R}^2 = \text{R}^4 = \text{CF}_3$; $\text{R}^1 = \text{R}^3 = \text{H}$

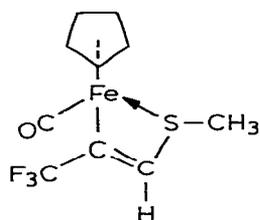
Le déplacement chimique des protons des deux oléfines, sur le spectre RMN de l'hydrogène, vers les champs faibles élimine la possibilité d'une coordination, par liaison π , de l'un ou de l'autre de ces ligands au fer. Le pic correspondant à l'un des protons est éclaté ($J(\text{F}-\text{H})$ 2.0 Hz) tandis que celui relatif au deuxième hydrogène, est un singulet. Des trois possibilités structurales que nous avons

* L'analyse spectrale de V serait en accord avec une structure de type: $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})\text{FeC}(\text{O})\text{C}(\text{CF}_3)=\text{CHCF}_3)-\text{C}(\text{SCH}_3)=\text{CH}(\text{CF}_3)]$, cependant aucune mécanisme ne semble évident pour expliquer la formation de ce composé.

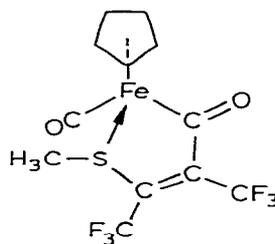
proposées, la configuration (a) semble la plus probable; en effet l'absence de tout couplage $J(\text{H}-\text{H})$ ou $J(\text{CF}_3-\text{CF}_3)$ [5a] semble exclure les configurations (b) et (c). Nous n'avons pas retenu les hypothèses (c) et (d) d'une structure où le métal serait lié à l'oléfine par le carbone C(H); en effet, dans cette position le signal de l'hydrogène serait situé vers des champs très faibles sur le spectre RMN du proton [8,9], ce qui n'est pas le cas pour VII. Il est d'ailleurs logique que le groupement électro-attracteur $\text{C}(\text{CF}_3)$ se fixe de préférence sur le métal, centre riche en électrons.

1.4. Etude de la réactivité de $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Fe}[\text{C}(\text{CF}_3)=\text{CHSCH}_3)]]$ (VI).

VI est stable à l'air, à l'état solide, mais en irradiant sa solution dans le tétrahydrofurane, seul ou en présence d'un excès de trifluoropropyne, il donne, par suite d'une décarbonylation, un complexe rouge $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})\text{FeC}(\text{CF}_3)=\text{CH}-\bar{\text{S}}(\text{CH}_3)]$ (VIII). La structure de VIII a été établie d'après son analyse spectrale, c'est un composé cyclométallique, avec le soufre lié au fer. Le chauffage de VI,



(VIII)



(IX)

en présence d'un excès de trifluoropropyne, donne lieu à la formation du composé VII.

2. Réactions du cyclopentadiényl méthanethiolato fer avec l'hexafluorobutyne

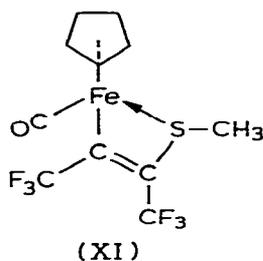
2.1. Réaction entre $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Fe}(\text{SCH}_3)]$ et $\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CCF}_3$. En irradiant ou en chauffant (333 K) une solution de thiolate de fer et d'hexafluorobutyne, dans le tétrahydrofurane, il se forme essentiellement le composé brun $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})\text{Fe}(\text{C}(\text{O})\text{C}(\text{CF}_3)=\text{C}(\text{CF}_3)\bar{\text{S}}(\text{CH}_3))]$ (IX), accompagné d'un polymère blanchâtre fluoré (X). Les caractéristiques spectrales de IX sont voisines de celles de III, aussi nous proposons pour ce complexe une structure semblable.

2.2. Etude de la réactivité du composé $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})\text{FeC}(\text{O})\text{C}(\text{CF}_3)=\text{C}(\text{CF}_3)-\bar{\text{S}}(\text{CH}_3)]$ (IX). IX est stable à l'air à l'état solide, et une solution pendant plusieurs heures. Son chauffage à reflux, sous une atmosphère d'azote, pendant plusieurs heures, dans du tétrahydrofurane, ne donne lieu à aucune transformation notable du composé. De plus, il ne réagit pas avec des ligands σ donneurs telle la triphénylphosphine. Par contre, son irradiation, dans le tétrahydrofurane, pendant plusieurs jours, le transforme en un produit rouge-brun $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})\text{FeC}(\text{CF}_3)=\text{C}(\text{CF}_3)\bar{\text{S}}(\text{CH}_3)]$ (XI), par suite d'une décarbonylation avec destruction de la fonction acylée.

D'après son analyse spectrale XI est un métallocycle de structure semblable à celle de VIII.

La constante de couplage $J(\text{F}-\text{F})$ 8 Hz est plus faible que celle obtenue habituellement pour des groupes CF_3 en position *cis* dans les unités $\text{CF}_3\overset{\text{I}}{\text{C}}=\overset{\text{I}}{\text{C}}\text{CF}_3$ [4],

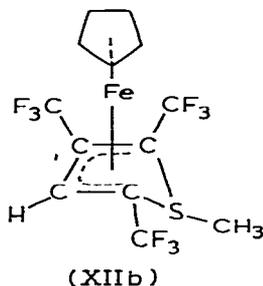
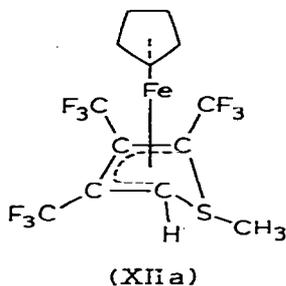
mais est tout à fait comparable à celle signalée pour d'autres métallocycles [1,5].



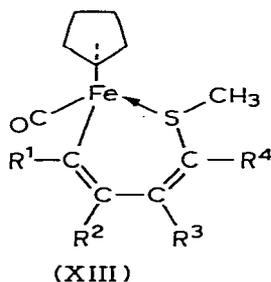
Sur le spectre RMN du carbone-13, le carbone éthylénique coordonné au métal est fortement déblindé.

XI réagit, photochimiquement, dans le tétrahydrofurane, avec le trifluoropropyne pour donner un mélange de cristaux rouges $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}[\eta^4\text{-CF}_3\text{C}_2\text{CF}_3\text{-CF}_3\text{C}_2\text{HS}(\text{CH}_3)]]$ (XII) et marrons $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})\text{Fe}(\text{CF}_3\text{C}_2\text{H})(\text{CF}_3\text{C}_2\text{CF}_3)\text{-S}(\text{CH}_3)]$ (XIII).

Dans le complexe XII, le fer serait lié à un hétérocycle, et on peut, d'après son analyse spectrale, considérer ce produit comme un thiaferrocène. Sur le spectre RMN du fluor, deux des pics sont éclatés en quartets et le troisième est un singulet, ce résultat serait plutôt en faveur de la structure (b). La délocalisation des doubles liaisons dans le cycle est mise en évidence, sur le spectre du carbone-13, par des déplacements chimiques à champ fort des pics des atomes de carbone provenant des acétylènes.



XIII est un composé mixte, ayant une structure cyclométallée comme (VII).



(XIII a) : $R^1 = R^3 = R^4 = \text{CF}_3$, $R^2 = \text{H}$;

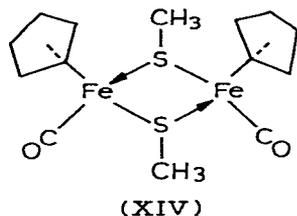
XIII b $R^1 = R^2 = R^4 = \text{CF}_3$, $R^3 = \text{H}$;

XIII c $R^1 = R^2 = R^3 = \text{CF}_3$, $R^4 = \text{H}$

Le spectre RMN du fluor est caractérisé par deux quartets ($J(\text{F}-\text{F})$ 17.0 Hz) et un singulet. Ce résultat élimine une structure de type (c) pour laquelle des multiplets sont attendus pour R^2 et R^3 . Par ailleurs, comme pour VII une structure

où $R^1 = H$ est incompatible avec le spectre RMN du proton et le caractère électronique déficitaire du groupement $C(CF_3)$.

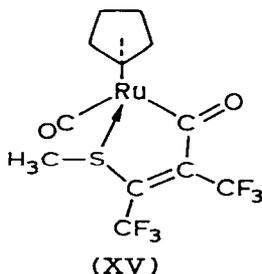
3. Réaction du dimère $[(\eta^5-C_5H_5)(CO)Fe(SCH_3)]_2$ (XIV) avec l'hexafluorobutyne. L'irradiation, dans le tétrahydrofurane, du thiolate *cis*, en présence d'hexa-



fluorobutyne permet d'obtenir les deux complexes IX et XI. L'entité dimère n'est donc pas conservée au cours de cette réaction.

4. Réaction de cyclopentadiényl méthanthiolato ruthénium avec l'hexafluorobutyne.

Un mélange de thiolates de ruthénium $[(\eta^5-C_5H_5)(CO)_2Ru(SCH_3)]$ et $[(\eta^5-C_5H_5)(CO)Ru(SCH_3)]_2$ réagit avec l'hexafluorobutyne pour donner essentiellement le complexe $[(\eta^5-C_5H_5)(CO)RuC(O)C(CF_3)=C(CF_3)S(CH_3)]$ (XV).



Les données spectrales (Tableaux 1 et 2) de ce complexe sont très proches de celles du composé correspondant du fer (IX), aussi nous lui avons attribué, par analogie, le même type de structure.

Discussion

Parmi les composés décrits dans ce travail (voir Schémas 1 et 3), les complexes IV présente une structure originale. Le cycle Fe_2S_2 n'est pas obtenu dans ce produit. Tout se passe comme si un acétylène s'était inséré dans ce cycle, conduisant à une structure dimère distincte de la structure $[Fe(CO)_3SR^1]_2C_2R_2^2$ ($R^1 = SCH_3, SCF_3$ ou SC_6F_5 ; $R^2 = CF_3, C(O)OCH_3$) obtenue par suite d'une addition oxydante sur deux sites avec insertion de l'alcyne dans la liaison métal—métal des complexes $[Fe(SR^1)(CO)_3]_2$ [10]. Dans ces derniers exemples, l'entité dimère existait préalablement à l'addition de l'alcyne, par contre le dimère IV résulte probablement de la substitution, dans VI, d'un carbonyle par un groupement $[(C_5H_5)(CO)Fe(SCH_3)]$, suivie de la coordination des deux soufres à deux atomes de fer. La structure IV se différencie également de celles où l'oléfine est coor-

TABLEAU 1
 DÉPLACEMENTS CHIMIQUES ET COUPLAGES EN RMN (¹H ET ¹⁹F) DES COMPLEXES ÉTUDIÉS

Composé	δ(H) ^a	δ(Cp)	δ(CH ₃)	δ(CF ₃) ^b	J(F-H) (Hz)	J(F-F) (Hz)
[(η ⁵ -C ₅ H ₅)(CO) ₂ Fe(C≡CCF ₃)]	—	-4,98 (s)	—	+45,8 (s)	—	—
[(η ⁵ -C ₅ H ₅)(CO)FeC(O)C(CF ₃)=CHS(CH ₃)]	-7,80 (qu)	-4,65 (s)	-2,52 (s)	+62,0 (d)	0,9	—
[(η ⁵ -C ₅ H ₅)(CO)FeC(CF ₃)=CHS(CH ₃)S(CH ₃)]	-6,45 (qu)	-4,72 (s)	-2,76 (s)	+58,0 (d)	1,9	—
[(η ⁵ -C ₅ H ₅)(CO)Fe[(CF ₃ C ₂ H) ₂ SCH ₃]]	-6,60 (qu)	-4,50 (s)	-1,24 (s)	+59,3 (d)	6,7	—
	-4,13 (qu)	-4,80 (s)	-2,30 (s)	+56,6 (d)	8,2	—
[(η ⁵ -C ₅ H ₅)(CO) ₂ Fe[C(CF ₃)=CHSCH ₃]]	-7,12 (qu)	-5,00 (s)	-2,40 (s)	+56,2 (d)	2,1	—
[(η ⁵ -C ₅ H ₅)(CO)Fe[(CF ₃ C ₂ H) ₂ S(CH ₃)]]	-6,98 (qu)	-4,59 (s)	-2,22 (s)	+68,0 (d)	2,0	—
	-6,12 (s)	—	—	+58,0 (s)	—	—
[(η ⁵ -C ₅ H ₅)(CO)FeC(CF ₃)=CHS(CH ₃)]	-6,20 (qu)	-4,53 (s)	-2,35 (s)	+58,8 (d)	1,8	—
[(η ⁵ -C ₅ H ₅)(CO)FeC(O)C(CF ₃)=C(CF ₃)S(CH ₃)]	—	-4,80 (s)	-2,80 (s)	+59,8 (qu)	—	11,2
	—	—	—	+55,2 (qu)	—	11,2
[(η ⁵ -C ₅ H ₅)(CO)FeC(CF ₃)=C(CF ₃)S(CH ₃)]	—	-4,65 (s)	-2,18 (s)	+61,2 (qu)	—	8,5
	—	—	—	+58,8 (qu)	—	8,5
[(η ⁵ -C ₅ H ₅)Fe[η ⁴ -CF ₃ C ₂ CF ₃ CF ₃ C ₂ HS(CH ₃)]]	-5,62 (s)	-4,45 (s)	-1,98 (s)	+54,1 (s)	—	—
	—	—	—	+53,2 (qu)	—	7,1
	—	—	—	+51,0 (qu)	—	7,1
[(η ⁵ -C ₅ H ₅)(CO)Fe(CF ₃ C ₂ H)(CF ₃ C ₂ CF ₃)S(CH ₃)]	-7,60	-4,59 (s)	-2,01 (s)	+66,5 (s)	—	17,0
	—	—	—	+57,5 (qu)	—	17
[(η ⁵ -C ₅ H ₅)(CO)RuC(O)C(CF ₃)=C(CF ₃)S(CH ₃)]	—	-5,19	-2,96	+50,5 (qu)	—	11,3
	—	—	—	+58,4 (qu)	—	11,3
	—	—	—	+53,8 (qu)	—	11,3

^a Déplacement chimique par rapport au TMS. ^b Déplacement par rapport au CCl₃F.

TABLEAU 2
 ATTRIBUTION DE QUELQUES BANDES INFRAROUGES SUR LES SPECTRES DES COMPLEXES ^a

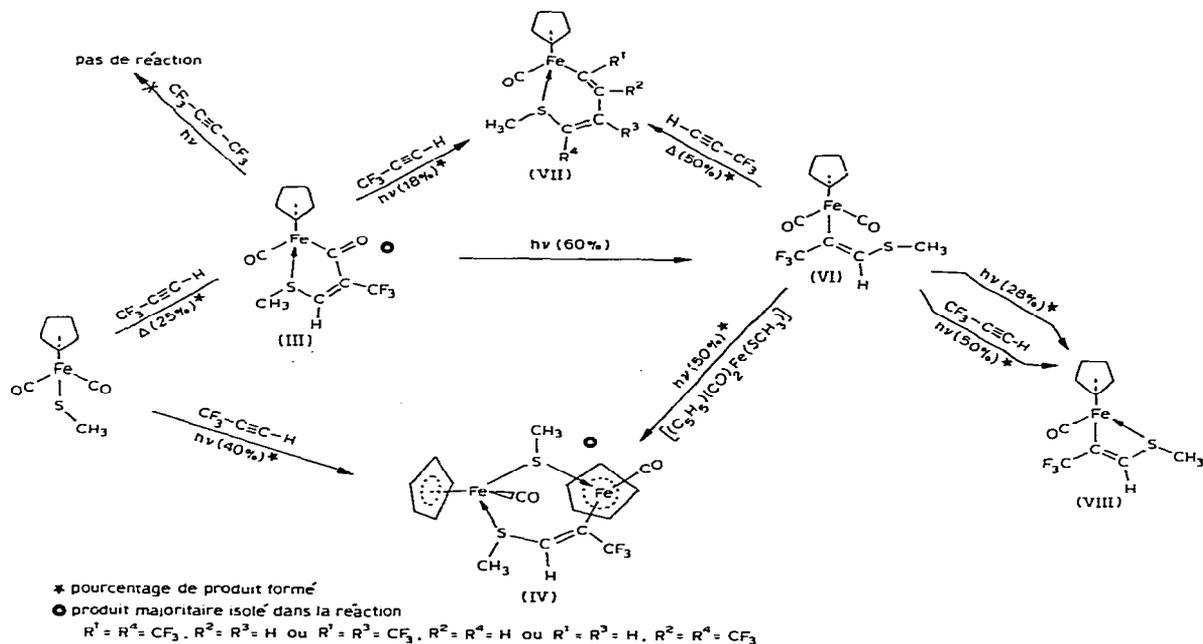
Composé	$\nu(\text{C}\equiv\text{O})$	$\nu(\text{C}=\text{C})$ (cm^{-1})
$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Fe}(\text{C}\equiv\text{CCF}_3)]$	2050 (TF)	2130 ^d
$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})\text{FeC}(\text{O})(\text{CF}_3)=\text{CHS}(\text{CH}_3)]$	1960 (ép) ^b {1960 (F)} ^b	1570 (M)
$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})\text{FeC}(\text{CF}_3)=\text{CHS}(\text{CH}_3)\text{Fe}(\text{CO})(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{S}(\text{CH}_3)]$	1940 (F) ^b {1960 (F)} ^b 1920 (F)	—
$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})\text{Fe}\{(\text{CF}_3\text{C}_2\text{H})_2\text{SCH}_3\}]$	2025 (M) ^b {2020 (F)} ^b	—
$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Fe}\{(\text{C}(\text{CF}_3)=\text{CHSCH}_3)\}]$	2040 (M) ^b {2030 (F)} ^b	1550 (f)
$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})\text{Fe}\{(\text{CF}_3\text{C}_2\text{H})_2\text{S}(\text{CH}_3)\}]$	1970 (F) ^c {1965 (F)} ^c	1550 (f)
$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})\text{FeC}(\text{CF}_3)=\text{CHS}(\text{CH}_3)]$	1852 (F) ^c {1960 (F)} ^c	1540 (f)
$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})\text{FeC}(\text{O})(\text{CF}_3)=\text{C}(\text{CF}_3)\text{S}(\text{CH}_3)]$	1965 (F) ^b {1975 (F)} ^b 11970 (TF)	1565 (M)
$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})\text{FeC}(\text{CF}_3)=\text{C}(\text{CF}_3)\text{S}(\text{CH}_3)]$	—	1618 (M) 1605 (F)
$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\eta^4\text{-CF}_3\text{C}_2\text{CF}_3\text{CF}_3\text{C}_2\text{HS}(\text{CH}_3))]$	1980 (F) ^c {1970 (F)} ^c	1640 (f) 1510 (f)
$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})\text{Fe}(\text{CF}_3\text{C}_2\text{H})(\text{CF}_3\text{C}_2\text{CF}_3)\text{S}(\text{CH}_3)]$	1980 (F)	—
$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})\text{RuC}(\text{O})(\text{CF}_3)=\text{C}(\text{CF}_3)\text{S}(\text{CH}_3)]$	1980 (F)	1575 (M)

^a En suspension dans le Nujol. ^b En solution dans le chloroforme. ^c En solution dans le tétrachlorure de carbone. $\nu(\text{C}=\text{O})$: 1630 (F), 1625 (F) et 1630 (F) cm^{-1} respectivement pour les complexes III, IX et XV (en solution dans le tétrachlorure de carbone). ^d $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$.

donnée à l'un des atomes de fer par une liaison σ et à l'autre par une liaison π [11]. Notons l'absence de liaison métal—métal dans ce composé IV.

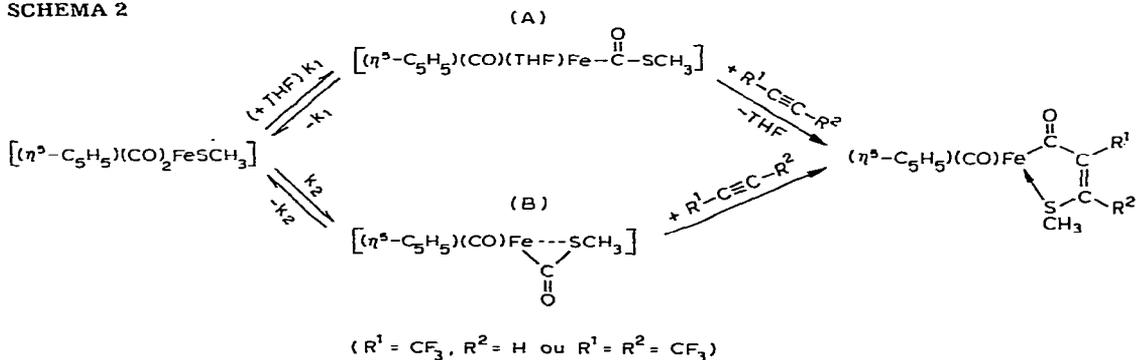
Les complexes acylés (III, IX et XV) ont des structures analogues à celles de dérivés soufrés ou azotés du manganèse ou du fer isolés préalablement par King et al. [12]. Ces composés diffèrent des complexes insérés $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Fe}[\text{C}(\text{CF}_3)=\text{C}(\text{CF}_3)(\text{SR}_f)]]$ ($R_f = \text{CF}_3, \text{C}_6\text{F}_5$) [1]. L'existence de ces derniers laisserait d'ailleurs supposer que, lors de la formation des composés acylés, l'insertion de l'acétylène dans la liaison métal—soufre précède la migration du carbonyle sur le ligand fluoro-carboné. Cependant, le complexe inséré VI, obtenu irréversiblement à partir du composé acylé III (voir Schéma 1), infirme une telle

SCHEMA 1



hypothèse. Nous pensons donc que III, IX et XV pourraient dériver d'une espèce intermédiaire acylée telle que A ou B selon un schéma identique à celui imaginé par Green et al. [13] pour des complexes du molybdène (voir Schéma 2). Cor-

SCHEMA 2

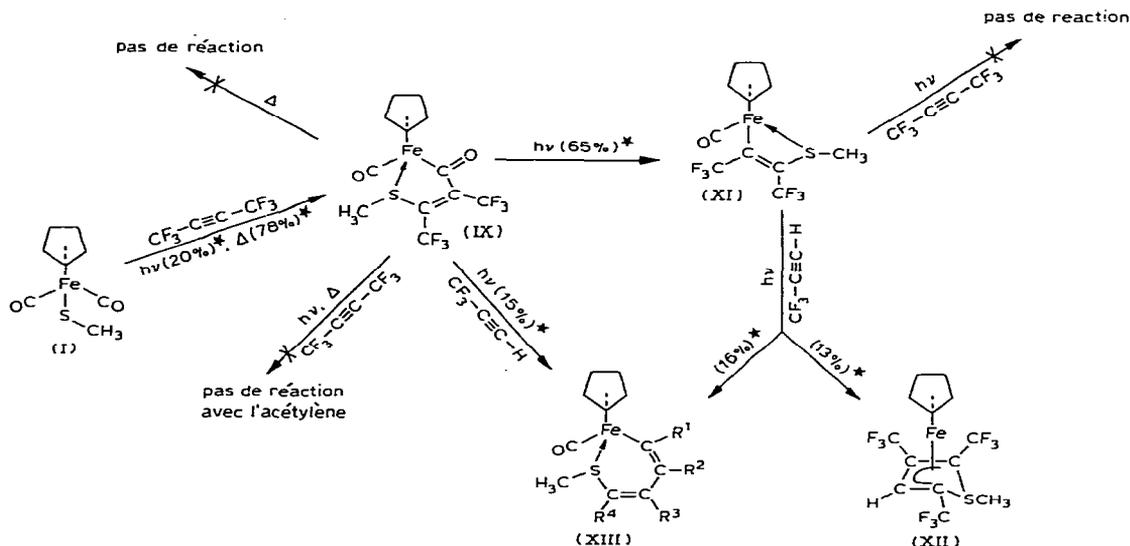


roborant ce schéma, le chauffage de VI dans les conditions expérimentales du passage de I à III ne conduit pas à la formation de III. Pour mettre en évidence un tel intermédiaire nous avons enregistré le spectre RMN du proton du réactif $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Fe}(\text{SCH}_3)$, dans le tétrahydrofuranne deutérié. Il n'est pas évident que le signal, de faible intensité, noté à 2.60 ppm (TMS int.) *, corresponde à une espèce acylée, d'autant plus que des pics de même type sont obtenus dans CCl_4 et CDCl_3 vers 2.70 ppm, TMS int. Cependant, ce résultat n'infirme pas le mécanisme proposé dans le Schéma 2, les vitesses $-k_1$ et $-k_2$ pouvant être très supérieures à k_1 et k_2 .

Nous avons utilisé le tétrahydrofuranne comme solvant de réaction, de préférence à d'autres solvants moins donneurs, dans l'espoir qu'il formerait, avec les complexes organométalliques étudiés, des espèces intermédiaires réactives.

Les réactions du trifluoropropyne et de l'hexafluorobutyne avec le méthane-thiolato de fer présentent de nombreuses similitudes, mais aussi quelques différences, en particulier au niveau de la photolyse des complexes acylés (Schémas 1 et 3). En effet, si le traitement photochimique de leurs solutions (tétrahydro-

SCHEMA 3



furanne) conduit à une même espèce cyclométallique $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})\text{-Fe}[C(\text{CR}^1)=C(\text{CR}^2)\text{S}(\text{CH}_3)]]$ ($R^1 = \text{CF}_3$, $R^2 = \text{CF}_3$ ou H), cette réaction se fait, pour le complexe avec le trifluoropropyne, en deux étapes. L'espèce intermédiaire VI avec $\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CH}$ est stable, et seule une irradiation prolongée aux ultraviolets permet de la transformer en VIII par suite d'une décarbonylation. Il est d'ailleurs étonnant que cette réaction photolytique conduise à la formation du complexe VIII avec un bien meilleur rendement lorsqu'elle est effectuée en présence de trifluoropropyne.

* Dans CS_2 , le pic caractéristique du méthyle dans le thiolate $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Fe}(\text{SCH}_3)]$ est noté à 1.61 ppm, TMS int.

Il est possible qu'un intermédiaire instable $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Fe}[\text{C}(\text{CF}_3)=\text{C}(\text{CF}_3)-(\text{SCH}_3)]]$ se forme au cours de la synthèse photochimique du composé XI.

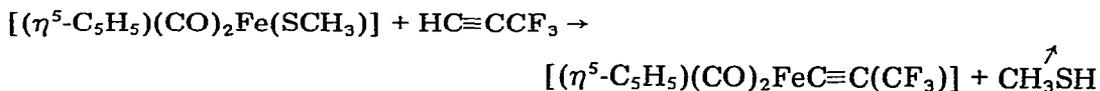
Le rôle du complexe VI semble être majeur dans la suite des réactions avec les composés du trifluoropropyne, ainsi l'absence de son équivalent avec l'hexafluorobutyne serait, en particulier, à l'origine de l'inobtention du produit similaire à IV avec $\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CCF}_3$.

Le carbone du trifluoropropyne portant le groupement CF_3 attaquera un centre riche en électrons, et le plus souvent ce centre sera le métal. C'est ce qui est observé dans cette étude. Les atomes de carbone éthylénique, liés au fer, donnent des signaux vers les champs faibles, sur les spectres RMN du carbone-13 des complexes IV et VIII (Tableau 3), mettant ainsi en évidence une forte contribution à la liaison retour fer-carbone qui est d'autant plus grande qu'un groupement électro-attracteur CF_3 est greffé sur ce carbone. Par contre, dans VI, l'atome de carbone éthylénique, portant le groupement CF_3 et lié au fer, résonne à champ plus élevé que l'atome de carbone portant l'hydrogène. Cette inversion des valeurs relatives des déplacements chimiques s'explique par le fait que, dans VI, le groupement donneur SMe n'est pas lié au métal et donc celui-ci, qui porte déjà deux carbonyles (au lieu d'un seul dans IV et VIII), sera moins donneur d'où une faible contribution à la liaison retour fer-carbone.

De l'observation des Schémas 1 et 3, il ressort que si les composés résultants d'une première insertion d'alcyne (III, VI, IX, XI) donnent facilement lieu à une deuxième insertion de trifluoropropyne, aucune insertion supplémentaire d'hexafluorobutyne n'est observée. Ceci est probablement dû au fait que ces molécules ne présentent aucun centre d'attaque suffisamment riche en électrons pour l'hexafluorobutyne. Les résultats montrent, également, l'influence que peut avoir le substituant R lors des réactions d'alcyne sur les thiolato-complexes $[\text{Fe}]SR$. Lorsque R est un groupement électro-attracteur ($R = \text{C}_6\text{F}_5$) une seconde insertion d'hexafluorobutyne est observée [1].

Les complexes cycliques VII et XIII présentent des analogies de structure avec le composé du manganèse $[(\text{CO})_4\text{Mn}[\text{C}(\text{CF}_3)=\text{CH}]_2\text{S}(\text{C}_6\text{F}_5)]$ [1]. Dans tous les produits étudiés, les groupements CF_3 et H ont une disposition *cis* par rapport à l'axe carbone-carbone de l'alcyne coordonné aucun isomère *trans* [4b], possible thermodynamiquement, n'est observé.

La formation d'un composé volatil CH_3SH expliquerait l'existence du complexe II dans la réaction du thiolate de fer avec le trifluoropropyne:



Notons par ailleurs, que l'irradiation du dimère du fer (XIV), and présence d'alcyne, ne donne lieu à aucune insertion qui puisse conserver l'entité dimère. Ce résultat est probablement dû à l'absence de liaison métal-métal dans le produit de départ.

Enfin, une différence de réactivité importante est observée lors de l'addition de trifluoropropyne au composé VI selon qu'on opère par voie thermique ou photolytique. Dans les deux cas, une décarbonylation est observée, cependant, par chauffage, une molécule supplémentaire d'alcyne est insérée.

Partie expérimentale

Les spectres infrarouges, en solution ou en suspension dans le Nujol, ont été enregistrés sur un spectrophotomètre PYE UNICAM SP 2000. Les spectres de masse ont été déterminés à 70 eV sur un spectromètre AEIMS 12. Les spectres RMN du proton à 60 MHz et du fluor-19 à 56.45 MHz ont été effectués avec un appareil JEOL C60 HL, et ceux du carbone-13 avec un JEOL CX 60.

Les solutions ont été irradiées par une lampe à vapeur de mercure Hanau TQ 150. Les produits ont été analysés au Centre de Microanalyse du C.N.R.S. Les résultats analytiques sont rassemblés dans le Tableau 4.

Toutes les réactions ont été effectuées en atmosphère contrôlée. Les solvants ont été séchés et distillés sous azote. Les produits de départ commerciaux utilisés sont le μ -(dicarbonyl)dicarbonyl-di- η -cyclopentadienyldifer(*Fe-Fe*), $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2]_2$ et le chlorure trihydraté du ruthénium(III) $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Le thiolate $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Fe}(\text{SCH}_3)]$ a été préparé selon une méthode décrite dans la littérature [14] que nous avons légèrement modifiée (photolyse des réactifs dans le tétrahydrofurane pendant 100 h), ce qui a permis d'améliorer le rendement de 22 à 75%. Les thiolates de ruthénium $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Ru}(\text{SCH}_3)]$ et $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})\text{Ru}(\text{SCH}_3)]_2$ ont été obtenus par irradiation, dans le tétrahydrofurane, du dimère $[\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2]_2$ en présence du disulfure $\text{CH}_3\text{S}_2\text{CH}_3$. Le dimère du ruthénium a été lui-même synthétisé à partir du composé $[\text{RuCl}_2(\text{CO})_3]_2$ selon une méthode de la littérature [15]; le dimère $[\text{RuCl}_2(\text{CO})_3]_2$ est obtenu par carbonylation du trichlorure de ruthénium [16].

Réaction du dicarbonyl(η -cyclopentadiényl)méthylthio fer

(a) Avec le trifluoropropyne. Dans un tube à réaction sont introduits 3.5×10^{-3} mol (0.8 g) de thiolate $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Fe}(\text{SCH}_3)]$ et 3.8×10^{-3} mol de trifluoropropyne dissous dans 80 ml de tétrahydrofurane. Le mélange réactionnel est ensuite soit chauffé pendant un jour environ, soit irradié. Après réaction, la solution est chromatographiée sur "Florasil" avec comme éluants un mélange d'hexane et de dichlorométhane, puis du dichlorométhane pur. Les composés sont cristallisés à froid dans un mélange de dichlorométhane et d'hexane. Lorsque l'on opère par voie thermique, les rendements pour les complexes II et III sont respectivement de 16 et 25% à 293 K et de 6 et 30% à 333 K; en chauffant à 353 K pendant 24 h, les rendements diminuent pour les deux produits. Ils sont optima pour le composé IV (40%) lorsque l'on irradie la solution pendant 48 h (1 et 11% respectivement pour I et II) et diminuent (8%) ensuite lorsqu'on augmente le temps (65 h) de la photolyse, alors que dans le même temps ceux des composés II et III progressent légèrement.

Lorsqu'on utilise comme solvant de réaction l'hexane au lieu du tétrahydrofurane, il se forme essentiellement, par irradiation (48 h), du dimère *cis*- $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})\text{Fe}(\text{SCH}_3)]_2$ (37%) accompagné d'un peu de complexe VII (12%).

(b) Avec l'hexafluorobutyne. De la même manière, 7.5×10^{-3} mol (1.7 g) de thiolate de fer est solubilisé dans 80 ml de tétrahydrofurane, puis 15×10^{-3} mol d'acétylène (2.5 g) est condensé dans un tube à réaction. Ce mélange réactionnel est chauffé pendant 48 h à 333 K. Le solvant est ensuite évaporé et le résidu est repris dans du dichlorométhane. Un insoluble (X) est séparé, par filtra-

TABLEAU 3
PARAMÈTRES RMN (CARBONE 13) DE QUELQUES COMPLEXES ^a

Composé	C≡O	C=O	C(CF ₃)=C	C(CF ₃)=C(H)(CF ₃)
$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Fe}(\text{C}\equiv\text{CCF}_3)]$	210.9		b	b
$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})\text{FeC}(\text{O})\text{C}(\text{CF}_3)=\text{CHS}(\text{CH}_3)]$	215.7	257.4 (d, c, 3 J(H-C) 3.7)	147.4 (qu., 2 J(F-C) 26.0)	152.6 (qu., 3 J(F-C) 3.7; d, c qu., 1 J(H-C) 186.7)
$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})\text{FeC}(\text{CF}_3)=\text{CHS}(\text{CH}_3)\text{S}(\text{CH}_3)]$	222.0		179.7	129.5
$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Fe}[\text{C}(\text{CF}_3)=\text{CHS}(\text{CH}_3)]]$	217.3		(qu., 2 J(F-C) 30.3)	(qu., 3 J(F-C) 11.7)
	212.5		123.3	144.9
			(qu., 2 J(F-C) 30.3; d, c qu., 2 J(H-C) 5.8)	(qu., 3 J(F-C) 11.0; d, m., 1 J(H-C) 168.0 et 5 J(H-C) 5.8)
$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})\text{FeC}(\text{CF}_3)=\text{CHS}(\text{CH}_3)]$	220.6		163.4	137.4
			(qu., 2 J(F-C) 29.2)	(qu., 3 J(F-C) 11.7)
$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})\text{FeC}(\text{O})\text{C}(\text{CF}_3)=\text{C}(\text{CF}_3)\text{S}(\text{CH}_3)]$	214.6	254.0	152.6	149.2
			(qu., 2 J(F-C) 39.0)	(qu., 2 J(F-C) 26.0)
$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})\text{FeC}(\text{CF}_3)=\text{C}(\text{CF}_3)\text{S}(\text{CH}_3)]$	218.9		176.1	123.6
			(qu., 2 J(F-C) 37.1)	(qu., qu., 2 J(F-C) 39.0 et 3 J(F-C) 8.0)
$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}[\eta^4\text{-CF}_3\text{C}_2\text{CF}_3\text{C}_2\text{HS}(\text{CH}_3)]]$			30.5	63.6
			31.2	67.9

Composé	CF ₃	C ₅ H ₅	SCH ₃
[$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Fe}(\text{C}\equiv\text{CCF}_3)$]	111.5 (qu., ¹ J(F-C) 254.0)	85.5	
[$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})\text{FeC}(\text{O})\text{C}(\text{CF}_3)=\text{CHS}(\text{CH}_3)$]	121.0 (qu., ¹ J(F-C) 278.3)	83.8 (m., ^c , ¹ J(H-C) 130.7)	27.7 (qu., ^c , ¹ J(H-C) 138.0)
[$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})\text{FeC}(\text{CF}_3)=\text{CHS}(\text{CH}_3)\text{S}(\text{CH}_3)$]	128.9 (qu., ¹ J(F-C) 276.5)	82.2	28.6
[$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Fe}(\text{C}(\text{CF}_3)=\text{CHSCH}_3)$]	127.7 (d.qu., ¹ J(F-C) 272.5; ⁵ J(H-C) 6.9)	85.6 (m., ^c , ¹ J(H-C) 181.5 et ⁵ J(H-C) 6.8)	17.2 (d., ^c qu., ¹ J(H-C) 139.6 et ⁵ J(H-C) 4.9)
[$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})\text{FeC}(\text{CF}_3)=\text{CHS}(\text{CH}_3)$]	128.0 (qu., ¹ J(F-C) 274.9)	84.2	29.8
[$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})\text{FeC}(\text{O})\text{C}(\text{CF}_3)=\text{C}(\text{CF}_3)\text{S}(\text{CH}_3)$]	121.1 119.6 (qu., ¹ J(F-C) 276.0)		
[$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})\text{FeC}(\text{CF}_3)=\text{C}(\text{CF}_3)\text{S}(\text{CH}_3)$]	123.9 (qu.qu., ¹ J(F-C) 278.5 et ⁵ J(CF ₃ -CF ₃) 4.8)	79.8	24.7
[$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}[\eta^4\text{-CF}_3\text{C}_2\text{CF}_3\text{CF}_3\text{C}_2\text{HS}(\text{CH}_3)]$]	114.7 (qu.qu., ¹ J(F-C) 275.0 et ⁵ J(CF ₃ -CF ₃) 4.8)	75.5	40.8
	126.8 (qu., ¹ J(F-C) 269.5)		
	128.1 (qu., ¹ J(F-C) 263.6)		

^a Dans CDCl₃ en ppm par rapport au TMS. ^b C≡C: 101.1 (²J(F-C) 47.8 Hz) et 104.3 (³J(F-C) 7.8 Hz). ^c Éclatements obtenus sans découplage du proton; ^j: constante de couplage en Hz (±1). ⁵_j: constante de couplage due à une interaction à travers l'espace.

TABLEAU 4
RÉSULTATS ANALYTIQUES ET CONSTANTES PHYSIQUES DES COMPLEXES

Composé	Point de fusion (°C)	Analyses (Trouvé (calculé) (%))					
		C	H	F	Fe	S	
$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Fe}(\text{C}\equiv\text{CCF}_3)]$	128	44.4 (a) (44.5)	1.82 (1.87)	20.7 (21.1)	20.4 (20.7)		
$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})\text{Fe}(\text{C}(\text{O})\text{C}(\text{CF}_3)=\text{CHS}(\text{CH}_3))]$	65	41.4 (41.5)	2.89 (2.85)	17.2 (17.9)	17.5 (17.5)	10.0 (10.0)	
$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})\text{Fe}(\text{C}(\text{CF}_3)=\text{CHS}(\text{CH}_3))\text{Fe}(\text{CO})(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{S}(\text{CH}_3)]$	déc.	41.8 (42.0)	3.53 (3.52)	11.3 (11.7)	22.7 (22.9)	13.0 (13.2)	
$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})\text{Fe}[(\text{CF}_3\text{C}_2\text{H})_2\text{SCH}_3]]$	84	39.9 (40.6)	2.94 (2.62)	29.4 (29.6)	14.6 (14.5)	8.2 (8.3)	
$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Fe}[\text{C}(\text{CF}_3)=\text{CHS}(\text{CH}_3)]]$	61	41.5 (41.5)	2.80 (2.85)	18.2 (18.0)	17.1 (17.5)	9.4 (10.0)	
$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})\text{Fe}[(\text{CF}_3\text{C}_2\text{H})_2\text{SCH}_3]]$	76	40.5 (41.3)	2.76 (2.62)	28.8 (29.6)	14.1 (14.5)	8.3 (8.3)	
$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})\text{Fe}[(\text{CF}_3\text{C}_2\text{H})_2\text{SCH}_3]]$	147	41.3 (41.4)	3.23 (3.13)	19.3 (19.6)	19.1 (19.2)	11.0 (11.0)	
$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})\text{Fe}(\text{C}(\text{CF}_3)=\text{CHS}(\text{CH}_3))]$	100	37.4 (37.3)	2.02 (2.08)	29.6 (29.5)	14.4 (14.4)	8.3 (8.3)	
$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})\text{Fe}(\text{C}(\text{O})\text{C}(\text{CF}_3)=\text{C}(\text{CF}_3)\text{S}(\text{CH}_3))]$	40	37.0 (36.9)	2.20 (2.23)	31.9 (31.9)	15.4 (15.6)	8.8 (8.9)	
$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}[(\eta^4\text{-CF}_3\text{C}(\text{CF}_3)\text{C}_2\text{HS}(\text{CH}_3))]]$	—	36.6 (36.8)	2.32 (2.14)	40.0 (40.3)	13.4 (13.1)	7.3 (7.5)	
$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})\text{Fe}(\text{CF}_3\text{C}_2\text{H})(\text{CF}_3\text{C}_2\text{CF}_3)\text{S}(\text{CH}_3)]$	67	36.9 (37.2)	2.35 (2.00)	37.5 (37.8)	12.2 (12.3)	(6.6) (7.0)	
$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})\text{Ru}(\text{C}(\text{O})\text{C}(\text{CF}_3)=\text{C}(\text{CF}_3)\text{S}(\text{CH}_3))]$	99	33.5 (33.4)	2.01 (1.87)	25.6 (26.4)	—	7.3 (7.4)	

(a) entre parenthèses, les pourcentages calculés.

tion sous azote, de la solution. A celle-ci on ajoute de l'hexane et par refroidissement on obtient des cristaux de IX (rendement: 78%).

La réaction photolytique permet d'obtenir le complexe IX avec un rendement de 20%.

Photolyse du complexe (III)

1.75×10^{-3} mol du composé (0.55 g) est irradié dans le tétrahydrofurane pendant 300 h. Puis le mélange réactionnel est chromatographié sur "Florisil" avec comme éluant un mélange de dichlorométhane/hexane; à partir d'une phase jaune des cristaux de VI sont obtenus avec un rendement de 60%.

Préparation du complexe VIII

0.5×10^{-3} mol du composé VI est photolysé, dans du tétrahydrofurane, pendant 24 h. Rapidement de jaune la solution devient rouge. Le composé VIII est séparé, par chromatographie, du complexe de départ qui n'a pas réagi. Le rendement de la réaction est de 28%. Ce rendement peut être amélioré jusqu'à 50% si le complexe VI est photolysé en présence de 1×10^{-3} mole de trifluoropropyne.

Réaction du complexe III avec le trifluoropropyne

3.8×10^{-3} mol de l'acétylène est condensé dans une solution de tétrahydrofurane du complexe III. Le mélange est irradié pendant 120 h. Une chromatographie sur "Florisil" (éluants: CH_2Cl_2 /hexane 1/2, puis CH_2Cl_2 pur) permet de séparer le complexe VII (cristallisé à froid dans de l'hexane) de produits secondaires et du composé III qui n'a pas réagi. VII est obtenu avec un rendement de 18%.

Photolyse du complexe IX

1×10^{-3} mol de IX est irradié pendant environ 300 h. Une chromatographie permet la séparation du produit de départ, qui n'a pas réagi, du complexe XI qui cristallise, à froid, dans de l'hexane, XI est obtenu avec un rendement de 50%.

Réaction du complexe XI avec le trifluoropropyne

2×10^{-3} mol de XI est photolysé en présence d'un excès de trifluoropropyne pendant plusieurs jours. Par chromatographie sur "Florisil", deux phases sont séparées donnant un composé rouge-orangé huileux (XII) avec un rendement de 13% et un complexe brun (XIII) avec un rendement de 17%.

Réaction du μ -bis(méthylthio)bis(carbonylcyclopentadiényl)fer avec l'hexafluorobutyne

Le dimère de départ a été obtenu dans les réactions du thiolate $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{(CO)}_2\text{Fe}(\text{SCH}_3)]$ avec le trifluoropropyne. Dans un tube à réaction sont introduits 0.3×10^{-3} mol de dimère du fer et 0.6×10^{-3} mol d'acétylène. Le mélange est irradié dans le tétrahydrofurane pendant 120 h. Par chromatographie sur "Florisil" deux produits sont isolés: IX et XI. Le premier est obtenu avec un rendement de 17% et le second de 15%.

Réactions des thiolates du ruthénium avec l'hexafluorobutyne

Un mélange de 10^{-3} mol de $[\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2]_2$, d'un excès de disulfure $(\text{CH}_3\text{S})_2$ et de 10^{-3} mol d'acétylène fluoré dans du tétrahydrofuranne est irradié pendant 120 h. Une chromatographie de la solution permet d'isoler, en particulier, le complexe XV avec un rendement de 15–20%. Cette réaction a également été réalisée à partir des thiolates de ruthénium, préalablement isolés, elle donne les mêmes résultats que la précédente.

Remerciements

Nous remercions la D.G.R.S.T. pour une aide financière (contrat No. 76-7-0623) et le Comptoir Lyon-Alemand-Louyot pour le don d'échantillons de $\text{RuCl}_{3,3} \text{H}_2\text{O}$.

Bibliographie

- 1 J.L. Davidson et D.W.A. Sharp, *J. Chem. Soc. Dalton*, (1975) 2283.
- 2 M.I. Bruce, D.A. Harbourne, F. Waugh et F.G.A. Stone, *J. Chem. Soc. A*, (1968) 356.
- 3 K.W. Muir, L. Manojlovic-Muir et A.N. Keith, communication personnelle.
- 4 (a) W.R. Cullen, D.S. Dawson et G.E. Styan, *Can. J. Chem.*, 43 (1965) 3392;
(b) J.B. Willford et F.G.A. Stone, *Inorg. Chem.*, 4 (1965) 93;
(c) H.C. Clark et W.S. Tsang, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89 (1967) 533.
- 5 (a) M.I. Bruce, R.C.F. Gardner et F.G.A. Stone, *J. Chem. Soc. Dalton*, (1976) 81;
(b) J.L. Davidson, M. Green, F.G.A. Stone et A. Welch, *ibid.*, (1976) 2044.
- 6 L.J. Todd, J.R. Wilkinson, J.P. Hickey, D.L. Beach et K.W. Barnett, *J. Organometal. Chem.*, 154 (1978) 151.
- 7 M.L. Martin et G.J. Martin, *Manuel de Résonance Magnétique Nucléaire*, Azoulay, Paris, 1971.
- 8 H.G. Alt, *Chem. Ber.*, 110 (1977) 2862.
- 9 H.G. Alt et J.A. Schwärzle, *J. Organometal. Chem.*, 155 (1978) C65.
- 10 (a) J.L. Davidson, W. Harrison, D.W.A. Sharp et G.A. SIM, *J. Organometal. Chem.*, 46 (1972) C47; (b) R. Mathieu et R. Poilblanc, *J. Organometal. Chem.*, 142 (1977) 351.
- 11 (a) A.J. Carty, G.N. Mott, N.J. Taylor et Y.E. Yule, *J. Amer. Chem. Soc.*, 100 (1978) 3051;
(b) F.W. Grevels, D. Schulz, E. Koerner von Gustorf et D.St.P. Bunbury, *J. Organometal. Chem.*, 91 (1975) 341; (c) R.B. King, P.M. Treichel et F.G.A. Stone, *J. Amer. Chem.*, 83 (1961) 3600.
- 12 R.B. King et M.B. Bisnette, *Inorg. Chem.*, 5 (1966) 293.
- 13 P.J. Craig et M. Green, *J. Chem. Soc. (A)*, (1969) 157.
- 14 R.B. King et M.B. Bisnette, *Inorg. Chem.*, 4 (1965) 482.
- 15 T.A. Wnuk et R.J. Angelici, *Inorg. Chem.*, 16 (1977) 1173.
- 16 W.P. Griffith, *J. Chem. Soc. A*, (1969) 372.