

*Journal of Organometallic Chemistry*, 219 (1981) 221—231  
Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

## REDUCTION ELECTROCHIMIQUE REGIO- ET STEREOSPECIFIQUE DE CETONES ET D'ACIDES, ACTIVEE PAR UN GREFFON ORGANO-FER CATIONIQUE EN $\alpha$ DU GROUPEMENT REDUCTIBLE \*

ENRIQUE ROMAN, DIDIER ASTRUC

*Laboratoire de Chimie des Organométalliques, ERA 477, Université de Rennes, Campus de Beaulieu, 35042 Rennes Cedex (France)*

et ANDRE DARCHEN

*Laboratoire d'Electrochimie, ERA 896, Université de Rennes, Campus de Beaulieu, 35042 Rennes Cedex (France)*

(Reçu le 2 avril 1981)

### Summary

Ketones and acids derived from the  $\eta^5$ -CpFe<sup>+</sup>- $\eta^6$ -arene series in which the function is attached to the ring are conveniently transformed into secondary alcohols or pinacols and to primary alcohols by cathodic reduction on mercury. The electroreduction is activated by the cationic organoiron group and is regio-specific on the functional group rather than on the ring, contrary to the reduction with chemical reagents. The electroreduction of  $\alpha$ -oxotetramethylene-cyclopentadienyliron<sup>+</sup>- $\eta^6$ -benzene specifically occurs from the *exo* side, giving only the *endo* alcohol.

### Résumé

Des cétones et acides de la série  $\eta^5$ -CpFe<sup>+</sup>- $\eta^6$ -arène, dans lesquels la fonction est directement liée à l'un des cycles, ont été transformés par réduction électrochimique sur cathode de mercure en alcools ou pinacols secondaires et en alcools primaires. Ces réductions sont activées par le greffon cationique organo-fer et sont régiospécifiques sur le groupement fonctionnel et non sur le cycle, contrairement aux réductions utilisant des réactifs chimiques. La réduction cathodique des  $\alpha$ -oxotétraméthylènegcyclopentadiénylfer<sup>+</sup>- $\eta^6$ -benzène a lieu spécifiquement en *exo*: seul l'alcool *endo* est obtenu.

---

\* Le travail correspondant à cette publication constitue un chapitre de la thèse de E.R. Voir aussi le mémoire précédent [24].

## Introduction

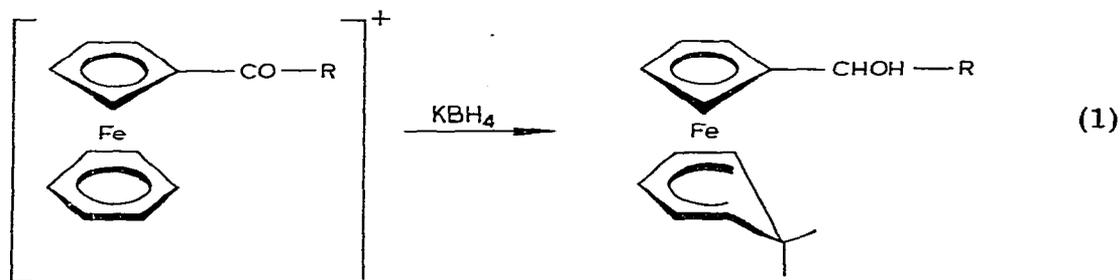
La complexation des molécules organiques ou inorganiques par des greffons comprenant un métal de transition leur confère une réactivité spécifique permettant de nouvelles synthèses stoechiométriques ou catalytiques en métal [1]. Si cette propriété a été jusqu'à présent largement utilisée, la conjonction de cette activation avec l'électrochimie préparative a cependant reçu assez peu d'attention, peut-être en raison de la fragilité des substrats organométalliques et de la technologie à mettre en oeuvre [2]. Nous reportons ici des préparations électrochimiques n'ayant pas d'équivalents avec les synthèses chimiques classiques. De nombreux complexes sandwichs  $d^6$ -CpFe<sup>II+</sup>-arène ont été synthétisés soit par échange de ligand entre un dérivé ferrocénique et un arène [3], par substitution nucléophile du chlore sur l'un des cycles [4], oxydation d'une chaîne alkyle latérale [5], fixation de CO<sub>2</sub> sur le cycle Cp [6] ou l'arène [7]. Il est important de disposer de voies d'accès à des complexes aréniques de structures variées afin de disposer d'un système d'activation général pour les arènes, complémentaire de celui fourni par Cr(CO)<sub>3</sub> [8]. Dans cet ordre d'idées, on peut noter qu'aucun alcool n'a été synthétisé dans la série CpFe<sup>II+</sup>-arène. En effet lors des réactions d'échange de ligand entre le ferrocénylméthanol et les arènes, le groupement fonctionnel est réduit en hydrocarbure [9]. On dispose par contre facilement de complexes porteurs d'un groupement carbonyle sur l'un ou l'autre cycle [5-7,9,10]. La réduction sélective de ces groupements carbonyles, activée par les greffons cationiques électroattracteurs CpFe<sup>+</sup> ou ArFe<sup>+</sup>, permet d'accéder aux alcools correspondants.

Ce mémoire a pour but de détailler la préparation électrochimique de complexes alcools et pinacols CpFe<sup>+</sup>-arène pour laquelle une note préliminaire a déjà été publiée [11]. L'électrochimie a permis de caractériser la réduction de fonctions —C=O, —C=N—OH, ou —CH=CH— en série métallocénique [12-16] et de réaliser des électrolyses préparatives [14-16]. Dans la série CpFe<sup>II+</sup>-arène la méthode électrochimique permet d'inverser la régiosélectivité de la réduction par les hydrures alcalins. Par ailleurs, la réduction ultérieure des complexes CpFe<sup>II+</sup>-arène en CpFe<sup>I</sup>-arène nécessite d'opérer à potentiel contrôlé afin de ne modifier que le groupement carbonyle.

## Résultats

### 1. Réduction des cétones

Il a été reporté que la réduction par KBH<sub>4</sub> des cations acylcyclopentadiénylfer-arène n'est pas régiosélective. Elle conduit aux alcools et en même temps le ligand benzénique *hexahapto* est réduit en cyclohexadiényl *pentahapto* (éq. 1) [17].



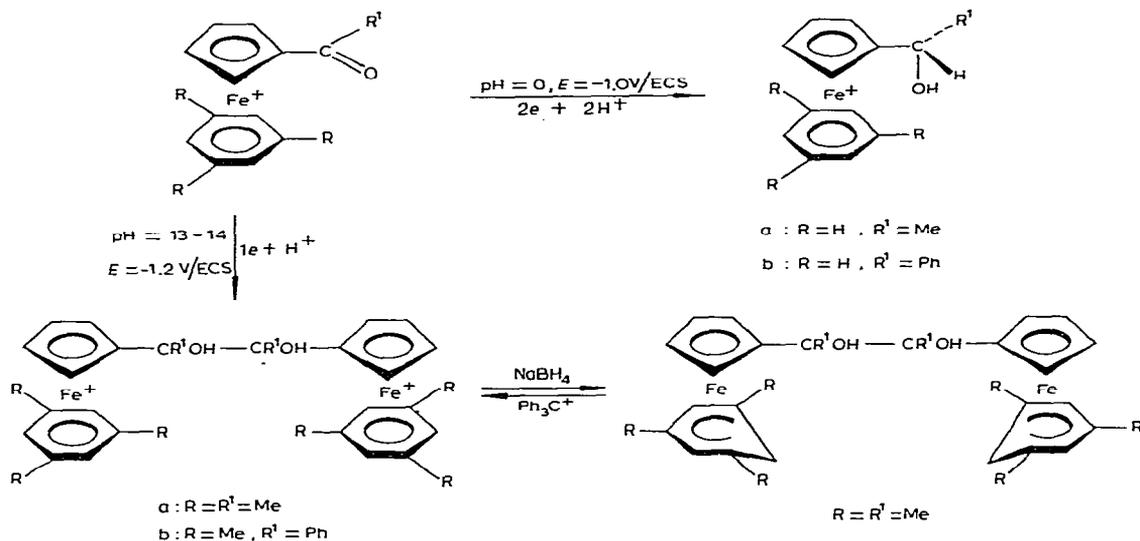


Schéma 1.

Au contraire, en choisissant des conditions particulières de pH et de potentiel nous avons pu réduire le groupement fonctionnel spécifiquement sans réduire le greffon cationique. Le polarogramme présente les caractéristiques du groupe carbonyle: une vague unique à  $2 e^-$  en milieu acide, mais deux vagues à  $1 e^-$  en milieu basique\*. Le groupement cétonique est réduit en alcool à  $\text{pH} = 0$  et  $E = -1.0 \text{ V/ECS}$  et en pinacol à  $\text{pH} = 13-14$  et  $E = -1.2 \text{ V/ECS}$  (Schéma 1). Nous avons ainsi préparé, avec des rendements excellents, un certain nombre de nouveaux complexes organométalliques mononucléaires monocationiques (alcools) et dinucléaires dicationiques (pinacols, diastéréoisomères non résolus).

Les précurseurs cétoniques sont synthétisés par échange du cyclopentadiényl des monoacylferrocènes avec les arènes [9,10]. La phase aqueuse obtenue après hydrolyse peut être utilisée directement pour l'électrolyse, après addition d'acide sulfurique ou de soude et filtration. Des échantillons de cétones analytiquement purs peuvent être obtenus en utilisant  $\text{PF}_6^-$  comme contre-anion. Ils ont permis d'effectuer les mesures coulométriques. Ces dernières confirment les résultats de l'étude polarographique; en milieu acide l'électrolyse consomme deux moles d'électrons par mole de cétone et en milieu basique une mole d'électrons par mole de cétone.

## 2. Réduction chimique des pinacols

La réduction chimique des pinacols dicationiques conduit aux complexes neutres de cyclohexadiényl. Ceci a été vérifié dans un cas (mésitylène, Schéma 1). L'action de  $\text{Ph}_3\text{C}^+$  sur le complexe neutre binucléaire obtenu se traduit par l'abstraction d'hydrure et redonne le complexe dicationique (Schéma 1).

\* En milieu basique, on observe en outre la vague à  $1 e^-$  correspondant à la réduction en  $\text{CpFe}^{\text{I}}$ -arène.

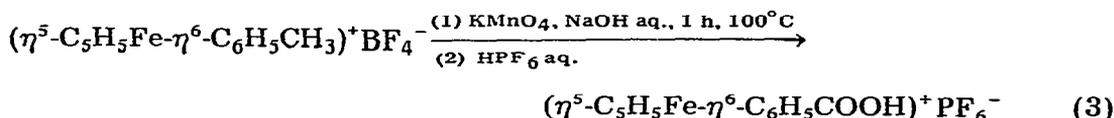
### 3. Réduction des acides

Il n'est actuellement pas facile d'obtenir des complexes de cyclopentadiényl-fer-arène porteurs de groupements cétoniques sur le ligand benzénique. Par contre il est possible de préparer, sans grande difficulté, de tels complexes cationiques porteurs de fonction acide carboxylique sur l'un ou l'autre cycle.

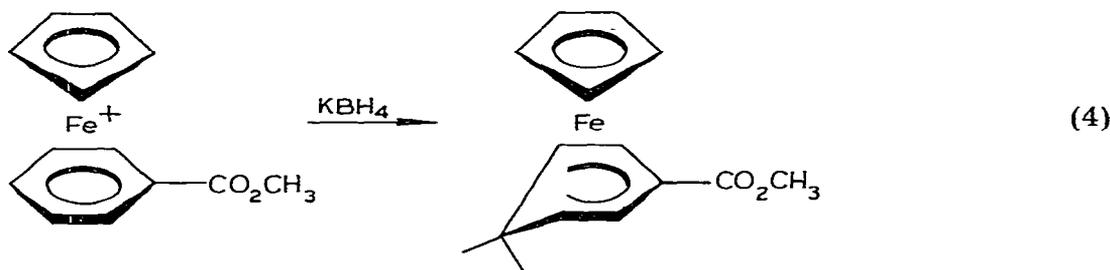
Nous avons reporté [6] une méthode rapide permettant de synthétiser les acides carboxycyclopentadiényl-fer-arène cationiques. Elle consiste à insérer  $\text{CO}_2$  en une étape à partir du ferrocène (eq. 2).



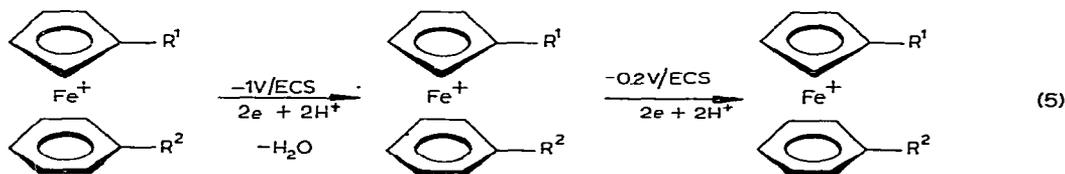
Le complexe porteur de la fonction acide sur l'arène est synthétisé suivant une méthode de la littérature avec une légère modification (addition de NaOH) augmentant le rendement et diminuant le temps de réaction [5] (éq. 3).



La réduction chimique par  $\text{KBH}_4$  de ces acides ou des esters conduit régio-spécifiquement à la réduction du ligand arénique en cyclohexadiényle [18] (éq. 4). En utilisant l'électrochimie nous avons montré qu'il était possible, d'inverser la régiospécificité de la réduction.



En effet, en opérant en milieu acide ( $N \text{ H}_2\text{SO}_4$ ) et à  $-1 \text{ V/ECS}$ , nous avons obtenu les alcools primaires via les aldéhydes, dont on distingue transitoirement la vague de réduction vers  $-0.2 \text{ V/ECS}$  lors de la réduction à potentiel contrôlé (éq. 5) sur cathode de mercure.



a :  $\text{R}^1 = \text{H}$  ;  $\text{R}^2 = \text{CO}_2\text{H}$

b :  $\text{R}^1 = \text{CO}_2\text{H}$  ;  $\text{R}^2 = \text{H}$

a :  $\text{R}^1 = \text{H}$  ;  $\text{R}^2 = \text{CHO}$

b :  $\text{R}^1 = \text{CHO}$  ;  $\text{R}^2 = \text{H}$

a :  $\text{R}^1 = \text{H}$  ;  $\text{R}^2 = \text{CH}_2\text{OH}$

b :  $\text{R}^1 = \text{CH}_2\text{OH}$  ;  $\text{R}^2 = \text{H}$

L'activation par le greffon cationique de la réduction du groupe carboxylique est efficace car dans les mêmes conditions il est bien sûr impossible de réduire

l'acide benzoïque non complexé. Une activation analogue est observée lors de la réduction des acides pyridiniques [22].

D'autre part, ces synthèses constituent d'excellentes voies d'accès aux alcools primaires de cette série, inaccessibles par réaction d'échange de ligand. Leur préparation est cependant possible par une réduction chimique des cations, suivie de l'abstraction de l'hydrure en *exo* du cyclohexadiényle par  $\text{Ph}_3\text{C}^+\text{BF}_4^-$ , mais elle nécessite une étape supplémentaire et le passage par les cyclohexadiényles alcools instables donne de mauvais rendements.

#### 4. Aspect stéréochimique

Outre la régiosélectivité, nous avons testé la stéréosélectivité de la réduction des cétones cycliques. Nous avons comparé les stéréosélectivités des réductions chimique et électrochimique. Nous avons, pour cela, étudié le cation 1-2- $\alpha$ -cétotétraméthylène-cyclopentadiényle-fer-benzène dont la synthèse et le mécanisme de formation sont décrits dans la littérature [20,24].

La stéréosélectivité de la réduction électrochimique en alcool et celle observée lors de la réduction chimique ( $\text{KBH}_4$ ) sont élevées et du même ordre (95%).

L'alcool cationique obtenu électrochimiquement a été réduit par  $\text{KBH}_4$ , et l'alcool cyclohexadiényle obtenu est identique à celui synthétisé par réduction chimique directe du cation cétonique (Schéma 2). Sa structure *endo* résulte de

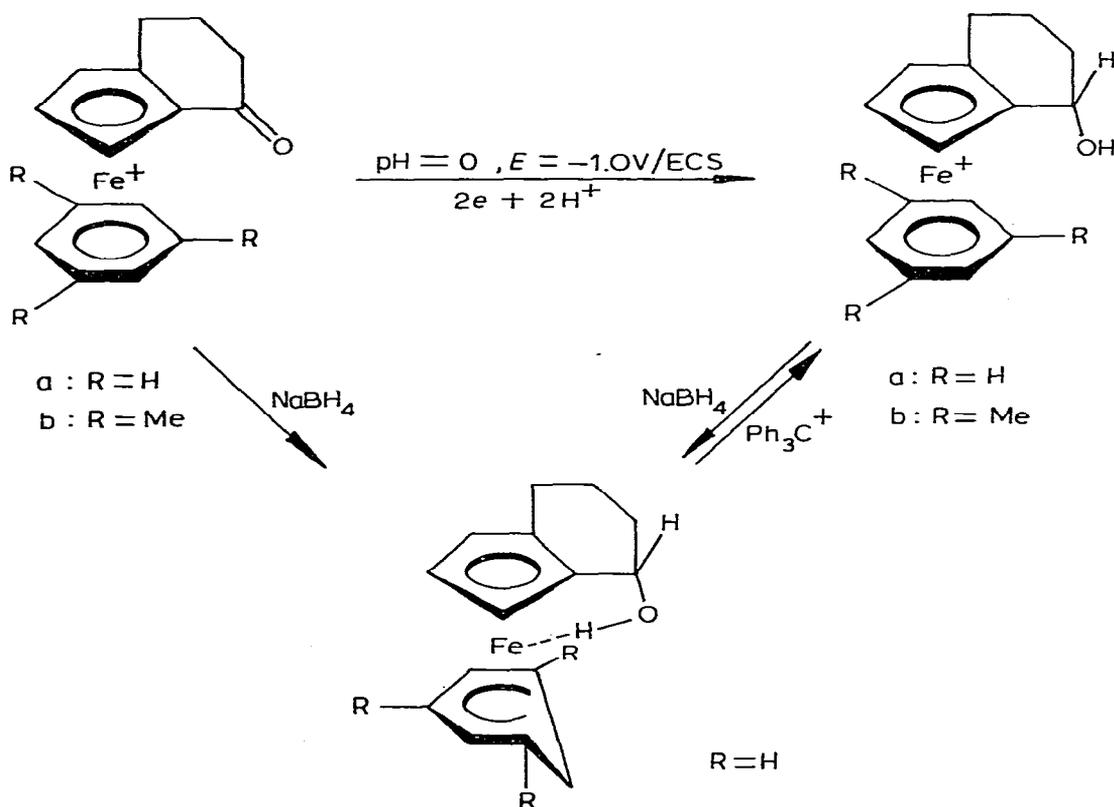


Schéma 2.

l'attaque de l'agent réducteur en *trans* par rapport au métal. Elle est démontrée par la position à  $3500\text{ cm}^{-1}$  de la bande OH due à la liaison hydrogène intramoléculaire  $\text{OH}\cdots\text{Fe}$ , comme pour les homologues ferrocéniques. Les spectres IR et  $^{13}\text{C}$  des alcools cationique et neutre montrent que l'isomère *endo* n'est présent qu'à l'état de traces. La réduction électrochimique de cétones cycliques du cymantène [16] conduit à l'alcool *endo* avec une stéréosélectivité comparable à celle observée lors de la réduction chimique.

La structure *endo* de l'alcool cationique obtenu électrochimiquement résulterait [23] de la protonation, en *trans* par rapport au métal, du carbanion intermédiaire.

### 5. Conclusion

La réduction électrochimique des groupements carbonyles dans la série  $\text{CpFe}^{\text{II}+}$ -arène bénéficie des conditions suivantes:

- Activation de la réduction par conjugaison avec le greffon cationique.
- Régiospécificité de la réduction des cétones contrairement à la réduction chimique. Inversion de la régiospécificité de la réduction chimique des acides.
- Stéréosélectivité de la réduction en *trans* par rapport au métal, aussi bien par voie électrochimique que par voie chimique.
- Facilité de la mise en oeuvre (il n'est pas nécessaire d'isoler les cétones cationiques précurseurs).

Cependant, dans le cas présent, le cyclopentadiényle porteur des fonctions carbonyles n'est pas décomplexable proprement (l'arène, par contre, l'est). La synthèse de cyclopentadiènes porteurs de fonction alcool n'est donc pas envisageable. Le faisceau d'avantages présenté dans ce chapitre est cependant transposable à d'autres systèmes organométalliques cationiques possédant un ligand facilement déplaçable porteur d'un groupement réductible.

## Partie expérimentale

### I. Synthèse des cétones $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CORFe-}\eta^6\text{-arène})^+\text{PF}_6^-$ , $R = \text{CH}_3$ ou $\text{C}_6\text{H}_5$

Ces cétones sont synthétisées par échange du cycle non substitué de l'acylferrocène par l'arène adéquat à  $80^\circ\text{C}$  pendant 3 à 5 h [9,10]. Les rendements les meilleurs sont obtenus par addition d'une mol d'eau et de 5 mol de  $\text{AlCl}_3$  par mol de dérivé ferrocénique au départ de la réaction.

### II. Synthèse des acides

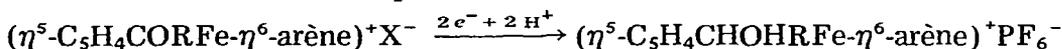
1.  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe-}\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{COOH})^+\text{PF}_6^-$ . Nous avons utilisé la méthode de Nesmeyanov [5]. Cependant, nous avons remarqué que la réaction se fait plus facilement en présence de soude. On peut partir soit de  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe-}\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_3)^+\text{PF}_6^-$  cristallisé, soit de la solution aqueuse obtenue après hydrolyse de la réaction d'échange de ligand entre le ferrocène et le toluène.

Dans un ballon de 250 ml on introduit 3.56 g (10 mmol) de  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe-}\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_3)^+\text{PF}_6^-$ , 1.92 g de  $\text{KMnO}_4$  (15 mmol), 0.6 g de soude en pastille (15 mmol) et 100 ml d'eau distillée. On chauffe à reflux pendant 1 h, additionne doucement une solution d'eau oxygénée jusqu'à disparition de la couleur violette du permanganate. On ajoute une solution aqueuse filtrée de 0.83 g de  $\text{NaPF}_6$  pour précipiter le complexe cationique du toluène qui n'aurait pas réagi

et on lave avec 100 ml de chlorure de méthylène. La solution aqueuse est alors acidifiée par HCl concentré jusqu'à pH  $\approx 1$ . On filtre, puis on extrait le filtrat par 50 ml de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  que l'on évapore à sec. Le solide est purifié par dissolution dans un minimum d'acétone et précipitation par l'éther. On recueille ainsi 2.7 g de sel acide pur (70%).

2. *Synthèse de  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{COOHFe-}\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)^+\text{PF}_6^-$* . Ce sel a été synthétisé suivant la procédure publiée précédemment [6].

### III. Réduction électrochimique des cétones en alcool



1. *Mesures coulométriques*. Les sels cétones sont recristallisés deux fois dans l'eau chaude, afin d'obtenir des échantillons analytiquement purs. Dans les conditions de réduction des cétones en alcools, les coulométries effectuées sur des quantités de l'ordre de 1 mmol ont donné des résultats en accord avec cette transformation, c'est à dire voisins de 2 électrons ( $\text{R} = \text{CH}_3$ :  $1.82 e^-$ ;  $\text{R} = \text{Ph}$ :  $1.7 e^-$ ;  $\text{R} = (\text{CH}_2)_3$ :  $1.9 e^-$ ).

2. *Electrolyses préparatives*. Elles sont réalisées à partir des solutions aqueuses de chlorure obtenues après hydrolyse des réactions d'échange de ligand entre l'acylferrocène et l'arène, addition de 25 ml de 5N  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , filtration et ajustement avec de l'eau distillée à un volume total de 100 ml. Les électrolyses sont effectuées sur cathode de mercure dans la cellule de Moinet et Peltier [19] au potentiel de  $-1 \text{ V/ECS}$ . L'électrolyse est poursuivie jusqu'à ce que le courant atteigne 1% de sa valeur initiale, ce qui demande 4 à 5 h de réaction. Les solutions acides soumises à l'électrolyse contiennent  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $(\eta^6\text{-arène})_2\text{-Fe}^{2+}(\text{X}^-)_2$  et  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe-}\eta^6\text{-arène})^+\text{PF}_6^-$  comme impuretés (au total de l'ordre de 20%).

Au cours de l'électrolyse, la couleur évolue progressivement de l'orange (cétone) au jaune pâle (alcool). A la fin de l'électrolyse, une solution concentrée et filtrée de  $\text{NaPF}_6$  en excès (3 mol par mol de ferrocène initial) est ajoutée, puis la solution aqueuse est lavée une fois avec 100 ml d'éther, puis extraite avec 100 ml de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . La solution méthylénique est séchée sur  $\text{KHCO}_3$  et évaporée à sec. Le résidu solide est redissous dans un minimum d'acétone (environ 20 ml), filtré et précipité par addition de 100 ml d'éther.

A partir des chlorures préparés en solutions aqueuses, on obtient les résultats rassemblés dans le Tableau 1.

Les rendements reportés sont ceux calculés à partir du sel cétone existant effectivement en solution avant l'électrolyse.

TABLEAU 1

RESULTATS DE L'ELECTROLYSE PREPARATIVE A PARTIR DES CHLORURES PREPARES EN SOLUTIONS AQUEUSES

$\text{C}_5\text{H}_4\text{CORFe}^+\text{Ar}$	Cétone (mmol)	Alcool (mmol (g))	Rendement (%)
Ar = benzène, R = $\text{CH}_3$	4.0	3.55 (1.42)	89
Ar = benzène, R = $(\text{CH}_2)_3$	4.05	3.16 (1.3)	78
Ar = benzène, R = Ph	3.15	2.68 (1.2)	85
Ar = mésitylène, R = $(\text{CH}_2)_3$	3.83	3.10 (1.5)	81

$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CHOHCH}_3\text{Fe-}\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)^+\text{PF}_6^-$ : RMN  $^1\text{H}$ ,  $\delta$  (ppm): 7.06 (CHOH), 6.26 (s,  $\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6$ ), 5.07 (massif:  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4$ ), 1.44 (d,  $\text{CH}_3$ ). RMN  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$  (ppm): 89.2 (s,  $\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6$ ), 76.5 à 77.5 (massif:  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4$  et C-OH), 27.7 ( $\text{CH}_3$ ). Infra-rouge  $\nu(\text{OH})$   $3600\text{ cm}^{-1}$  (Nujol).

$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CHOPhFe-}\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)^+\text{PF}_6^-$ : RMN  $^1\text{H}$   $\delta$  (ppm): 7.14 (massif,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 6.23 (s,  $\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6$ ), 4.92 (massif,  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4$ ), 5.62 (s large, CHOH). RMN  $^{13}\text{C}$   $\delta$  (ppm): 129.13; 128.50 et 126.50 ( $\text{C}_6\text{H}_5$ ); 89.16 (s,  $\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6$ ), (s,  $\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6$ ), 76.0; 76.2; 75.4; 75.0 ( $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4$ ); 73.0 (CHOH). Infra-rouge  $\nu(\text{OH})$   $3620\text{ cm}^{-1}$  (Nujol).

$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3(\text{CH}_2)_3\text{CHOHFe-}\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)^+\text{PF}_6^-$ . RMN  $^1\text{H}$   $\delta$  (ppm): 2.96 (massif,  $(\text{CH}_2)_3$ ); 4.9–5.1 (massif,  $\text{C}_5\text{H}_3$ ), 6.22 (s,  $\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6$ ). RMN  $^{13}\text{C}$   $\delta$  (ppm): 89.65 ( $\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6$ ); 72.11; 74.24; 77.43 ( $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3$ : CH), 32.7 (probablement  $\text{CH}_2$  en  $\alpha$  du cycle); 22.7 et 21.0 ( $\text{CH}_2$  en  $\beta$  et  $\gamma$  du cycle); 63.82 (CHOH). Infra-rouge  $\nu(\text{OH})$   $3620\text{ cm}^{-1}$  (Nujol).

$[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3(\text{CH}_2)_3\text{CHOHFe-}\eta^6\text{-C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_3]^+\text{PF}_6^-$ . RMN  $^1\text{H}$   $\delta$  (ppm): 5.98 (s,  $\eta^6\text{-C}_6\text{H}_3$ ), 4.51 à 4.62 (m,  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3$ ), 1.7 à 2.4 (massif:  $\text{CH}_3$  et  $(\text{CH}_2)_3$ ). RMN  $^{13}\text{C}$   $\delta$  (ppm): 90.68 et 88.2 ( $\eta^6\text{-C}_6\text{H}_3$ ), 76.09 à 73.9 (massif:  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3$ ), 17.7 (s,  $\text{CH}_3$ ), 64.6 (CHOH). Infra-rouge  $\nu(\text{OH})$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $3600\text{ cm}^{-1}$ . Tous les spectres RMN ont été enregistrés avec  $\text{CD}_3\text{COCD}_3$  (réf. interne:  $\text{SiMe}_4$ ).

#### IV. Réduction électrochimique des cétones en pinacols

Une solution aqueuse résultant de l'hydrolyse de la réaction d'échange entre l'acylferrocène et l'arène est préparée de la même façon que pour la synthèse des alcools (voir III). A cette solution est ajoutée une solution concentrée de soude jusqu'à pH 13 (dissolution de l'alumine). Cette solution (filtrée) présente un polarogramme à deux vagues (cétone  $\rightarrow$  pinacol:  $E_{1/2}$  vers  $-1\text{ V/ECS}$  et cétones  $\rightarrow$  alcool:  $E_{1/2}$  vers  $-1.3\text{ V/ECS}$ ). Dans ces conditions (pH 12 ou 13), un cation  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CORFe-}\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)^+$  n'est pas stable et subit l'attaque nucléophile de  $\text{OH}^-$  conduisant à une décomplexation. Par contre les cations  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CORFe-}\eta^6\text{-C}_6\text{H}_3\text{Me}_3)^+$  sont stables et aptes à subir la réduction à potentiel contrôlé. Les résultats seront donc reportés seulement pour les complexes du mésitylène. Les coulométries effectuées sur des échantillons recristallisés de cétones conduisent à pH = 13 et potentiel  $\simeq -1\text{ V/ECS}$  à des résultats voisins de  $1\text{ e}^-$  ( $\text{R} = \text{CH}_3$ :  $1.03\text{ e}^-$ ;  $\text{R} = \text{Ph}$ :  $1.07\text{ e}^-$ ). Au cours des électrolyses la couleur des solutions évolue de l'orangé au jaune pale. En fin de synthèse, la phase aqueuse est lavée à l'éther, puis additionnée d'une solution aqueuse concentrée et filtrée de  $\text{NaPF}_6$  (excès: 3 mol par mol de ferrocène initial). Le pinacol qui précipite partiellement est alors extrait au chlorure de méthylène et la solution organique est séchée sur  $\text{MgSO}_4$ , puis évaporée à sec; le solide est refroidi à la température de l'air liquide. Etant extrêmement hygroscopiques, les pinacols ne doivent plus être manipulés au contact de l'air ou d'un solvant aqueux. A partir de 4 mmol de  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{COCH}_3\text{Fe-}\eta^6\text{-C}_6\text{H}_3\text{Me}_3)^+\text{Cl}^-$ , on extrait ainsi 1.30 g de pinacol (1.5 mmol, 75%).

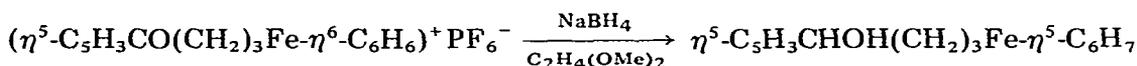
$(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_3\text{Me}_3\text{Fe-}\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{COHCH}_3)_2^+(\text{PF}_6^-)_2$ . RMN  $^1\text{H}$   $\delta$  (ppm): 6.4 (s,  $\text{C}_6\text{H}_3$ ), 5 à 5.2 (massif,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 2.6 ( $\text{CH}_3$ ). Infra-rouge  $\nu(\text{OH})$   $3585\text{ cm}^{-1}$ . A partir de 3.15 mmoles de  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{COPhFe-}\eta^6\text{-C}_6\text{H}_3, \text{Me}_3)^+\text{Cl}^-$ , on isole 0.9 g de pinacol (0.95 mol, 65%).

$(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_3\text{Me}_3\text{Fe-}\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4(\text{OHPh})_2)_2^+(\text{PF}_6^-)_2$ . RMN  $^1\text{H}$   $\delta$  (ppm): 7 à 7.2 (massif,

Ph); 5.95 (s, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>); 4.55 à 4.65 (massif, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>); 2.10 (s, Me). Infra-rouge  $\nu(\text{OH})$  3572 cm<sup>-1</sup>.

A partir de la solution de la cétone cyclique ( $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{CO}(\text{CH}_2)_3\text{Fe-}\eta^6\text{-C}_6\text{H}_3\text{-Me}_3\text{PF}_6^-$ ), on n'obtient pas le pinacol, bien que le sel cétone soit stable à pH 13. Le radical formé initialement induit une réaction catalytique entraînant rapidement une électroinactivité de la cétone [23].

#### V. Réduction par NaBH<sub>4</sub> du cation tétralone en alcool cyclohexadiényle



Les réactions de ce type ont été décrites [18] pour les substituants R = CH<sub>3</sub> ou Ph. 411 mg de sel tétralone (1 mmol) sont dissous dans 25 ml de diméthoxyéthane désaéré. On ajoute progressivement en 20 min sous agitation magnétique 400 mg de NaBH<sub>4</sub> (8 mmol) et la solution passe du jaune au rouge. On continue d'agiter pendant 2 h à température ambiante, puis on ajoute 50 ml d'eau pour détruire l'excès de NaBH<sub>4</sub>. On extrait avec 100 ml de pentane, lave avec 3 × 60 ml d'eau, sèche sur CaCl<sub>2</sub> et évapore le solvant à sec. On obtient ainsi 160 mg d'alcool cyclohexadiényle (60%).

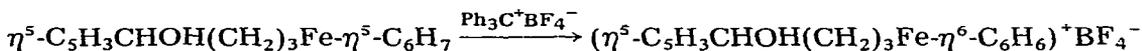
$\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{CHOH}(\text{CH}_2)_3\text{Fe-}\eta^5\text{-C}_6\text{H}_7$ . RMN <sup>1</sup>H  $\delta$  (ppm): 6.28 (massif, H du C<sub>6</sub> en *para* du CH<sub>2</sub>), 4.40 (massif, 2 H en *mé*ta); 4.10 à 4.17 (massif, C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>); 2.49 (massif, 1) et 1.55 à 2.18 (massif), H *endo* et (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>. Infra-rouge:  $\nu(\text{OH})$  3500 cm<sup>-1</sup> (*endo*) 3600 cm<sup>-1</sup>: traces (*exo*).

#### VI. Réduction par NaBH<sub>4</sub> du cation tétralol en cyclohexadiényle

Le mode opératoire indiqué ci-dessus (KBH<sub>4</sub>, DME, température ambiante, 2 h), appliqué à 0.41 g de ( $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{CHOH}(\text{CH}_2)_3\text{Fe-}\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)^+\text{PF}_6^-$ , conduit à 0.21 g d'alcool  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{CHOH}(\text{CH}_2)_3\text{Fe-}\eta^5\text{-C}_6\text{H}_7$  (80%).

Le spectre IR est identique à celui du composé obtenu par réduction du cation cétone par NaBH<sub>4</sub> ( $\nu(\text{OH})$  3500 cm<sup>-1</sup>). Khan et Watts [18] reportent pour  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CHOHRFe-}\eta^5\text{-C}_6\text{H}_7$ , R = CH<sub>3</sub> et Ph,  $\nu(\text{OH})$  3500 cm<sup>-1</sup> (Fe...H—O dû à OH en position *endo*). Pour les tétralols ferrocéniques [21]  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{CHOH}(\text{CH}_2)_3\text{Fe-}\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ ,  $\nu(\text{OH})$  *endo* 3561 cm<sup>-1</sup> (Fe...H—O);  $\nu(\text{OH})$  *exo* = 3610 cm<sup>-1</sup>. Le spectre RMN <sup>1</sup>H est identique à celui du composé obtenu par réduction du cation tétralone par NaBH<sub>4</sub> (voir ci-dessus).

#### VII. Oxydation des tétralols cyclohexadiényles en tétralols cations

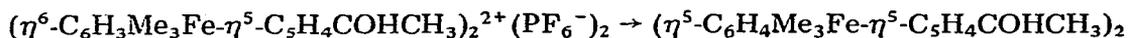


A 27 mg d'alcool cyclohexadiényle (0.1 mmol) dans 10 ml de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> on ajoute 33 mg de Ph<sub>3</sub>C<sup>+</sup>BF<sub>4</sub><sup>-</sup> (0.1 mmol), agite magnétiquement pendant 5 min, filtre, puis additionne de 40 ml d'éther. On recueille par filtration le sel organométallique, purifié par dissolution dans 10 ml de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, filtration et reprécipitation par 40 ml d'éther. On recueille ainsi 33 mg de ( $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{CHOH}(\text{CH}_2)_3\text{Fe-}\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)^+\text{BF}_4^-$  (90%) précédemment caractérisé.

Cette procédure est appliquée à la fois au tétralol cyclohexadiényle issu de l'électrolyse et à celui provenant de la réduction par NaBH<sub>4</sub> du cation tétralone.

Les deux produits obtenus présentent des spectres IR et RMN identiques entre eux et quasiment identiques à ceux du cation tétralol obtenu par électrolyse.

### VIII. Réduction par $\text{NaBH}_4$ d'un pinacol dicationique



Le mode opératoire déjà indiqué pour la réduction par  $\text{NaBH}_4$  des cations de cette série en cyclohexadiényle est appliqué à 0.43 g de pinacol dicationique (0.5 mmol) et conduit à 0.17 g de pinacol cyclohexadiényle (60%), présentant en infra-rouge une bande  $\nu(\text{OH})$   $3500\text{ cm}^{-1}$  et en RMN  $^1\text{H}$   $\delta$  (ppm): 5 à 5.1 (massif, 2 H en *mé*ta du  $\text{CH}_2$ ), 4.0 (singulet élargi,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 2.5 et 2.2 (s,  $\text{CH}_3$  en *para* du  $\text{CH}_2$  et  $\text{CHOHCH}_3$ ), 1.8 (s,  $\text{CH}_3$  en *ortho* du  $\text{CH}_2$ ), 1.3 à 1.6 (massif, H *endo* et *exo*).

### IX. Oxydation du pinacol cyclohexadiényle en pinacol dicationique

(Réaction inverse de celle décrite ci-dessus).

Le mode opératoire décrit ci-dessus pour le tétralol est appliqué à 28 mg de pinacol cyclohexadiényle et conduit à 32 mg de tétrafluoroborate de dication (90%), ayant les caractéristiques IR et RMN décrites pour l'hexafluorophosphate.

### X. Réduction électrochimique des acides en alcools primaires

1. Synthèse de  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe-}\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH})^+\text{PF}_6^-$ . Le polarogramme de  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe-}\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{COOH})^+\text{PF}_6^-$  dans l'eau à pH = 1, montre une vague unique, avec  $E_{1/2} = -0.95\text{ V/ECS}$ . Après désaération et préélectrolyse à  $-1.2\text{ V/ECS}$  de 150 ml de solution d'acide sulfurique normal, on introduit 540 mg d'acide organométallique (1.40 mmol) dans la cellule et impose un potentiel de 1.1 V/ECS pendant 6 h (3.9 électrons). Après lavage à l'éther, on introduit une solution aqueuse concentrée et filtrée de 1.64 g de  $\text{NaPF}_6$  (10 mmol) et on extrait avec  $8 \times 30\text{ ml}$  de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

La solution méthylénique est séchée puis le solvant évaporé. On dissout le résidu solide dans le minimum d'acétone (25 ml), filtre et ajoute 100 ml d'éther, ce qui précipite la totalité du sel alcool. On répète cette opération et obtient finalement 275 mg d'alcool primaire cationique (50%). IR:  $\nu(\text{OH})$   $3620\text{ cm}^{-1}$ , RMN  $^1\text{H}$ : 6.54 (s,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 5.3 (s,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 4.96 (singulet très élargi,  $\text{CH}_2\text{OH}$ ).

2. Synthèse de  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{OHFe-}\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)^+\text{PF}_6^-$ . Un processus identique à celui décrit ci-dessus est appliqué à 270 mg de l'acide  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{COHFe-}\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)^+\text{PF}_6^-$  (réduction à  $-1.2\text{ V/ECS}$ ). A ce potentiel le courant résiduel demeure important lors de la préélectrolyse, aussi la mesure coulométrique n'est pas précise. On obtient 105 mg de sel alcool primaire (40%). IR:  $\nu(\text{OH})$   $3610\text{ cm}^{-1}$ , RMN  $^1\text{H}$   $\delta$  (ppm): 6.50 (s,  $\text{C}_6\text{H}_6$ ), 5.20 (s,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 4.70 (s très élargi,  $\text{CH}_2\text{OH}$ ).

### Remerciements

Nous remercions le CNRS pour son aide financière.

## Références

- 1 H. Alper (Ed.), *Transition Metal Organometallics in Organic Synthesis*, Academic Press, New York, 1976 (vol. I) et 1978 (vol. II).
- 2 Voir par exemple F. Petit, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1980) 521.
- 3 A.N. Nesmeyanov, N.A. Vol'kenau et I.N. Bolesova, *Tetrahedron Lett.*, 25 (1963) 1725.
- 4 A.N. Nesmeyanov, N.A. Vol'kenau et I.N. Bolesova, *Dokl. Akad. Nauk, SSSR, Ser. Khim.*, (1969) 726.
- 5 A.N. Nesmeyanov, N.A. Vol'kenau, E.I. Sirotkina et V.V. Deryabin, *Dokl. Akad. Nauk, SSSR*, 177 (1967) 1110.
- 6 E. Román, R. Dabard, C. Moinet et D. Astruc, *Tetrahedron Lett.*, (1979) 1433.
- 7 N. El Murr, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1981) 251.
- 8 M.F. Semmelhack et G. Jaouen dans *Annals N.Y. Acad. Sci.*, 295 (1977).
- 9 D. Astruc et R. Dabard, *Tetrahedron*, 32 (1976) 245.
- 10 D. Astruc, *Tetrahedron Lett.*, (1973) 3437.
- 11 E. Román, D. Astruc et A. Darchen, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1976) 512.
- 12 J. Tirouflet, R. Dabard et E. Laviron, *Bull. Soc. Chim., Fr.*, (1965) 1655.
- 13 A. Meyer, *Ann. Chim.*, 8 (1973) 315.
- 14 N.J. Gogan, C.K. Chu et G.W. Gray, *J. Organometal. Chem.*, 51 (1973) 323.
- 15 S. Allenmark et B. Helgee, *Acta Chem. Scand.*, 27 (1973) 1816.
- 16 M. Le Plouzennec, M.-P. Balem et R. Dabard, *Nouv. J. Chim.*, 3 (1979) 691.
- 17 M.M. Khan et W.E. Watts, *J. Organometal. Chem.*, 108 (1976) C11.
- 18 J.F. McGreer et W.E. Watts, *J. Organometal. Chem.*, 110 (1976) 103.
- 19 C. Moinet et D. Peltier, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1972) 4841.
- 20 E. Román et D. Astruc, *Nouv. J. Chim.*, 1 (1977) 183.
- 21 L.R. Graham, M.J. O'Connor, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1974) 68.
- 22 H. Lund, *Acta Chem. Scand.*, 17 (1963) 972.
- 23 D. Astruc, A. Darchen et E. Román, *Journées d'Electrochimie, Rennes, 1977.*
- 24 E. Román, D. Astruc et H. des Abbayes, *J. Organometal. Chem.*, 219 (1981) 211.