

*Journal of Organometallic Chemistry*, 369 (1989) 171–185  
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne – Printed in The Netherlands  
 JOM 09835

## **Stéréochimie de l'insertion de cétones cycliques dans la liaison uranium–carbone du métallacycle $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}]_2\overline{\text{UCH}_2\text{SiMe}_2\text{NSiMe}_3}$**

**A. Dormond \***, A. Elbouadili et C. Moïse

*Laboratoire de Synthèse et d'Electrosynthèse Organométalliques associé au CNRS (UA 33),  
 Faculté des Sciences, 6 bd Gabriel 21000 Dijon (France)*

(Reçu le 16 janvier 1989)

### **Abstract**

The uranium metallacycle  $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}]_2\overline{\text{UCH}_2\text{SiMe}_2\text{NSiMe}_3$  reacts readily with substituted cyclohexanones and ferroceno- or benchrotreno-cyclohexenones. After hydrolysis, the vinylic hydrocarbyls are isolated in high yields.

The first step of the reaction is the insertion of the carbonyl group into the uranium–methylene bond which quantitatively gives the spirometallacycles. A  $^1\text{H}$  NMR study of these paramagnetic molecules established the stereoselectivity of the insertion of substituted cyclohexanones under the formation of two diastereoisomeric forms of the spirometallacycle; the major product resulting from the equatorial attack. The insertion of metalocyclohexenones is stereospecific, the only spirometallacycle obtained results from the “*exo*” attack.

### **Résumé**

Le métallacycle d'uranium  $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}]_2\overline{\text{UCH}_2\text{SiMe}_2\text{NSiMe}_3$  réagit rapidement avec les cyclohexanones substituées, ainsi qu'avec les ferrocéno- et benchrotreno-cyclohexénones substituées ou non. Après hydrolyse, on isole les carbures vinyliques correspondants avec d'excellents rendements.

La première étape de la réaction est l'insertion du groupe carbonyle dans la liaison uranium méthylène pour conduire quantitativement aux spirométallacycles.

L'étude en RMN protonique de ces complexes paramagnétiques établit la stéréosélectivité de l'insertion des cyclohexanones substituées. Les deux formes diastéréoisomères des métallacycles sont identifiées, le produit majoritaire résultant de l'attaque équatoriale. L'insertion des métalocyclohexénones est stéréospécifique; le seul métallacycle obtenu résulte toujours de l'attaque “*exo*”.

L'emploi des métaux de transition et des lanthanides comme réactifs de synthèse organique connaît un essor sans cesse grandissant [1-4]. En effet, de nouvelles méthodes synthétiques sont toujours recherchées pour étendre l'éventail des processus sélectifs associés aux transformations chimiques ou pour ouvrir des voies synthétiques nouvelles.

Dans cet objectif, les potentialités des complexes à liaison métal-carbone des actinides, et plus particulièrement de l'uranium, ont jusqu'ici été très peu exploitées [5] bien que de nombreux complexes d'uranium présentent trois des qualités essentielles attendues d'un complexes organométallique pour un usage synthétique: l'insaturation de la sphère de coordination du métal favorise l'approche de substrats coordinants tandis que l'oxophilie extrêmement marquée de l'atome d'uranium associée à la grande réactivité de la liaison métal-carbone facilite les réactions d'insertion de substrats oxygénés (ou azotés) dans cette liaison.

Nous avons récemment montré que les monoalkyluranium:  $UCl_3R$ ,  $U[(NSiMe_3)_2]_3R$  et  $UCpCl_2R$  sont des réactifs chimio- et stéréosélectifs des composés carbonylés [6] et que le métallacycle  $[(Me_3Si)_2N]_2\overline{UCH_2SiMe_2NSiMe_3}$  se comporte comme un organocadmien vis-à-vis des esters [7], réagit avec les nitriles pour conduire aux cétones méthylées [8] et agit comme un réactif de type Wittig avec les aldéhydes ou les cétones pour conduire aux carbures vinyliques correspondants [9].

Le premier stade de ces réactions est l'insertion du groupe fonctionnel nitrile ou carbonyle dans la liaison uranium-carbone pour former un métallacycle à six atomes. Lorsque le dérivé carbonylé (aldéhyde, cétone ou ester) mis en jeu est aliphatique et prochiral, le métallacycle formé est un simple racémique. En revanche, lorsque la cétone appartient à la série cyclohexanique monosubstituée ou est engagée dans une structure du type métallo-cyclohexénone, l'intermédiaire bicyclique apparaît sous deux formes diastéréoisomères, chacune sous forme de mélange racémique.

L'analyse structurale de ces espèces ainsi que la détermination de leurs proportions relatives apportent des informations fondamentales sur le déroulement stérique de l'insertion du substrat carbonylé dans la liaison uranium-carbone du métallacycle de départ. Nous rapportons ici les résultats obtenus à partir des cyclohexanones 2- ou 4-substituées ou à partir des ferrocéno- et benchrotréno-2,3 cyclohexène-2 ones-1 substituées ou non.

## Résultats et discussion

Le métallacycle  $[(Me_3Si)_2N]_2\overline{UCH_2SiMe_2NSiMe_3}$  (**1**) \* réagit très rapidement avec les cétones à température ambiante. La réaction suivie en RMN du proton établit la formation quantitative d'un métallacycle d'uranium à six atomes: **2** résultant de l'insertion de la cétone dans la liaison uranium-méthylène. L'hydrolyse de ce métallacycle conduit directement, quel que soit le pH, au carbure vinylique correspondant (Schéma 1).

\* Dans tout ce qui suit, le groupe hexaméthylidisilylamido a été schématisé par L.

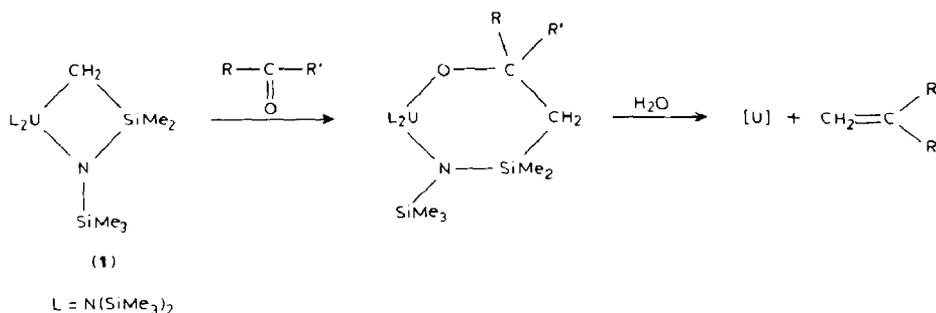
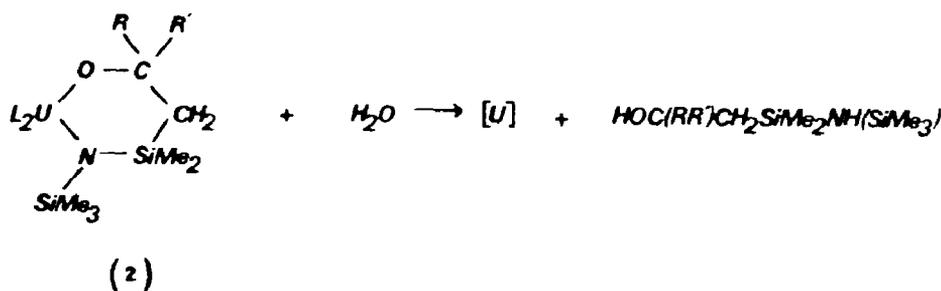
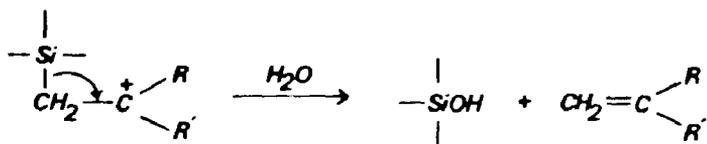


Schéma 1

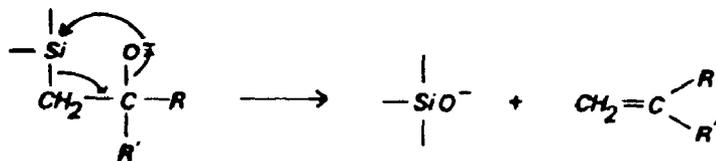
Le mécanisme de la réaction d'hydrolyse n'est pas établi avec certitude mais, dans tous les cas, le premier stade semble être la formation d'un aminoalcool. Celui-ci a pu être caractérisé en série ferrocénique (vide infra).



En milieu acide, la protonation de l'alcool est suivie par la formation du carbocation et la rupture de la liaison silicium-carbone conduit à l'alcène et au silanol.



En milieu alcalin, le mécanisme est vraisemblablement identique à celui de la réaction de Peterson [10]. Il se forme l'anion silylalkoxyde qui subit une décomposition interne par attaque directe de l'anion sur le silicium pour former l'alcène et un silanoate.



Le carbure vinylique obtenu finalement ne conserve évidemment pas la mémoire stéréochimique de la réaction d'insertion, des informations sur l'approche du réactif et sur la stéréochimie de cette réaction ne sont accessibles que par une étude des métallacycles 2 intermédiairement formés.

Les complexes **2** sont extrêmement sensibles à l'eau et à l'oxygène. Les couples de diastéréoisomères n'ont donc pas été séparés mais étudiés in situ par RMN  $^1\text{H}$ .

En effet, l'éclatement paramagnétique et la finesse des signaux font de la RMN protonique un remarquable moyen analytique des composés organométalliques d'uranium.

### Cyclohexanones substituées

Avec les cyclohexanones substituées en position 2 ou 4, il est bien connu que l'isomère majoritaire isolé après réaction avec des composés organométalliques résulte d'une attaque équatoriale [11,12]. A titre de référence, nous avons étudié l'action du tris(hexaméthylidisilylamido)méthyluranium (**3**) sur les cyclohexanones substituées. Les complexes intermédiaires **4** peuvent être isolés sous forme de mélanges de diastéréoisomères (Schéma 2). Leurs caractéristiques RMN et leurs proportions relatives sont reportées dans le Tableau 1. Ces proportions relatives sont exactement dans le même rapport que celles des cyclohexanols axiaux et équatoriaux obtenus après hydrolyse, ce qui permet d'attribuer sans ambiguïté à chaque diastéréoisomère la structure correspondante.

La formation des alcools majoritaires par hydrolyse des métallacycles **4** résulte donc d'une approche équatoriale du complexe d'uranium. Il apparaît raisonnable de proposer a priori une approche identique pour le métallacycle **1** (Schéma 3).

Le Tableau 2 rassemble les proportions relatives et les caractéristiques en RMN  $^1\text{H}$  des couples de diastéréoisomères **2 $\alpha$** , majoritaire et **2 $\beta$** , minoritaire.

Il apparaît tout d'abord que les diastéréosélectivités observées tant à partir du composé méthylé **3** que du métallacycle **1** sont tout à fait comparables avec celles obtenues à partir d'organométalliques "classiques" à base de magnésium, de zinc ou de cadmium [11] ou à partir de complexes organométalliques du titane [12,13]. Malgré leur encombrement stérique important, les groupes "silylamido" semblent donc n'avoir qu'une influence très limitée sur l'approche du réactif. Ce paradoxe

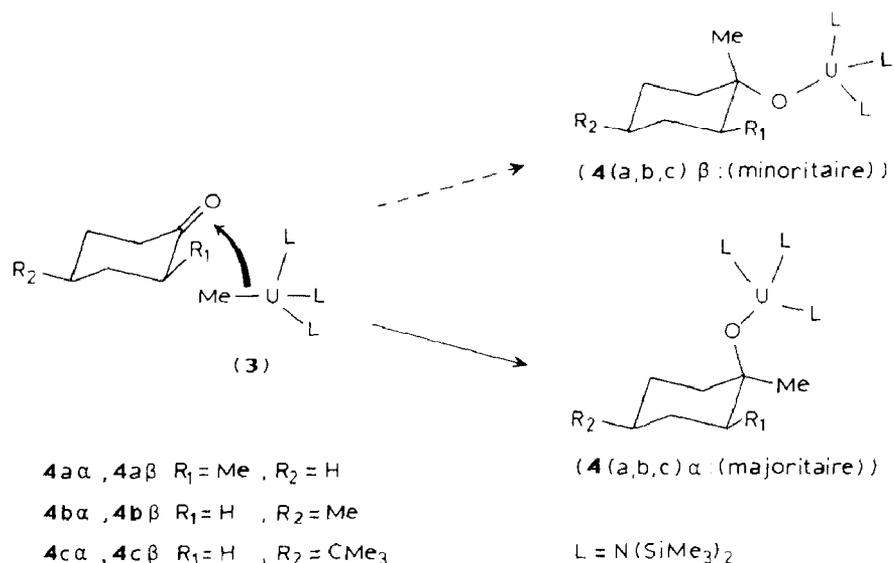


Schéma 2

Tableau 1

Proportions relatives et caractéristiques RMN  $^1\text{H}$  des diastéréoisomères  $4\alpha$  et  $4\beta$ 

Composé	%	Protons		
		$\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ (s, 54H)	$\text{CH}_3$ (s, 3H)	R
$4a\alpha$	77	-5.13	12.64	12.94d, 3H
$4a\beta$	23	-2.31	8.50	8.18d, 3H
(R = $\text{CH}_3$ -2)				
$4b\alpha$	79	-4.01	7.98	-0.95d, 3H
$4b\beta$	21	-3.73	4.16	-4.48d, 3H
(R = $\text{CH}_3$ -4)				
$4c\alpha$	84	-5.78	27.43	-0.22s, 9H
$4c\beta$	16	-3.50	4.35	-1.16s, 9H
(R = t-Bu-4)				

n'est d'ailleurs qu'apparent car ces groupes encombrants sont, du fait même de leur encombrement et de la géométrie tétraédrique autour de l'atome métallique, relativement éloignés du site de la réaction.

En revanche, la structure spirannique des métallacycles **2** entraîne d'importants blocages conformationnels. La rigidité du métallacycle dépend alors uniquement de la facilité de l'inversion du doublet libre de l'azote intracyclique (il a été montré que l'abaissement de température entraînait le ralentissement puis le blocage de l'inversion de l'atome d'azote du métallacycle **1** [14]). Il est d'ailleurs remarquable que le

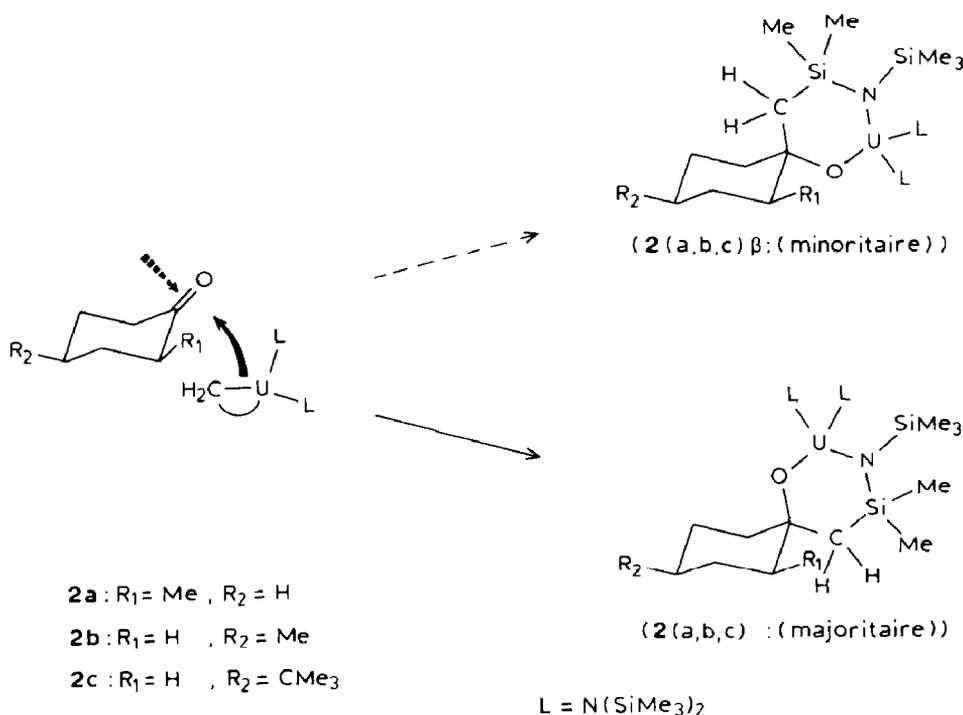


Schéma 3

Tableau 2

Proportions relatives et caractéristiques RMN  $^1\text{H}$  des diastéréoisomères **2a** et **2b**

Composé	%	Protons				
		$\text{NSiMe}_3^a$ (s,9)	$\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$	$\text{SiMe}_2$	$\text{CH}_2$	R
<b>2a<math>\alpha</math></b> <sup>b</sup>	89	-13.27	-7.15sl, 18H	2.76s, 3H	5.37dl, 1H	
			-5.03sl, 18H	-1.71s, 3H	8.3M, 1H	-7.35dl, 3H
			-6.60sl, 18H	1.20s, 3H	-	
<b>2a<math>\beta</math></b> (R = Me-2)	11	-12.77				-1.22M, 3H
<b>2b<math>\alpha</math></b>	67	-13.46	-4.75sl, 18H	-0.10s, 3H	-	
<b>2b<math>\beta</math></b> (R = Me-4)	33	-13.89	-4.57s, 36H	0.76s, 6H	9.82s, 2H	-3.26d, 3H
<b>2c<math>\alpha</math></b>	66	-12.62	-5.22s, 36H	1.88s, 6H	11.46s, 2H	0.90d, 3H
<b>2c<math>\beta</math></b> (R = t-Bu-4)	34	-13.41	-4.79s, 36H	0.50sl, 6H	8.68sl, 2H	-3.36s, 9H
<b>2d</b> <sup>d</sup> (R = Me-3,3,5,5)	100	-11.24	-5.03s, 36H	2.11sl, 6H	6.85sl, 2H	0.76s, 9H
				2.82s, 6H	11.82s, 2H	-1.32s, 6H
						0.88s, 6H

<sup>a</sup> Singulet. <sup>b</sup> Protons cyclohexyle: 18.27M, 1H; 17.27M, 1H; 8.25M, 1H; 10.97M, 1H; 4.25M, 3H; 2.86M, 2H. <sup>c</sup> Non déterminés. <sup>d</sup> Protons cyclohexyle: 5.75d, 2H; 1.83d, 2H; -0.97d, 1H; -0.65d, 1H.

blocage de l'inversion de cet atome d'azote conduite à deux structures énantiomères pour les composés **2b** et **2c** tandis que deux diastéréoisomères, chacun sous forme de mélange racémique, sont obtenus pour les composés **2a** (Schéma 4).

L'analyse des spectres de RMN des mélanges de diastéréoisomères **2c $\alpha$**  et **2c $\beta$** , **2a $\alpha$**  et **2a $\beta$** , relevés à des températures comprises entre  $-80$  et  $+70^\circ\text{C}$ , confirme le

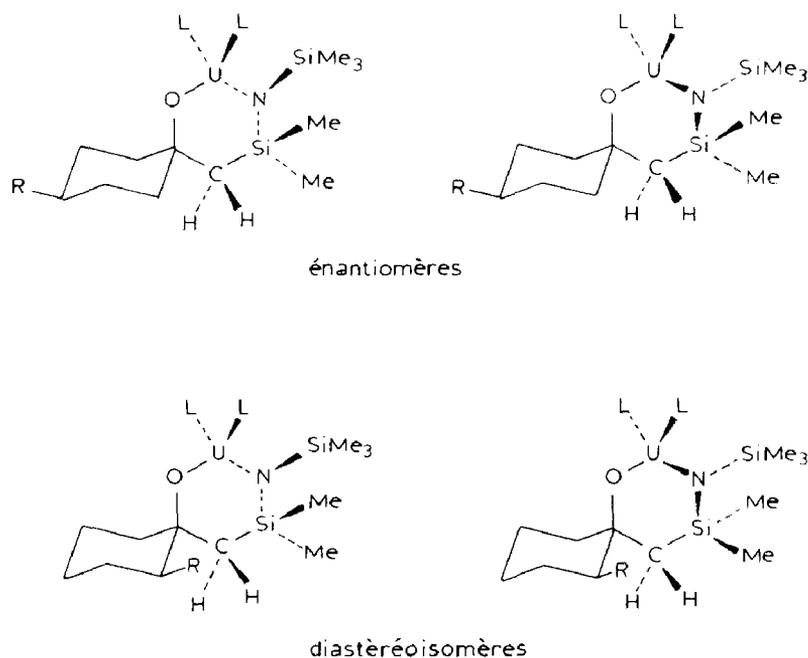


Schéma 4

blocage conformationnel de l'azote à basse température dans des structures spiraniques rigides.

Pour tous ces composés, les signaux  $N(SiMe_3)_2$  s'élargissent rapidement et coalescent respectivement à  $-30^\circ C$  pour **2a $\alpha$**  et **2a $\beta$** ,  $-35^\circ C$  pour **2c $\beta$**  et  $-55^\circ C$  pour **2c $\alpha$** . A des températures inférieures, les signaux réapparaissent sous forme de quatre singulets et s'affinent de plus en plus. Ce comportement est caractéristique des complexes silylamido d'uranium. Il traduit la rotation bloquée autour de la liaison N-Si qui présente un caractère partiel de double liaison dû aux interactions du doublet libre de l'azote avec les orbitales *d* de basse énergie du silicium.

Dans les spectres du mélange **2c $\alpha$** , **2c $\beta$** , les signaux des protons  $CMe_3$  et  $NSiMe_3$  restent normalement des singulets quelle que soit la température, tandis que les signaux des groupes  $SiMe_2$  et  $CH_2$  coalescent à  $-40^\circ C$  pour **2c $\beta$**  et commencent seulement à s'élargir progressivement à partir de  $-50^\circ C$  pour **2c $\alpha$**  (ces signaux sont diastéréotopes dans les formes énantiomères après blocage de l'inversion à l'azote). La largeur et la superposition des signaux à basse température ne permet pas de les attribuer aux groupes correspondants et donc de déterminer l'énergie de la barrière d'inversion de l'azote. Compte tenu des températures de coalescence des mêmes groupes de signaux, cette barrière d'inversion apparaît cependant nettement plus élevée dans l'isomère minoritaire.

Dans le spectre du mélange **2a $\alpha$** , **2a $\beta$** , les signaux de tous les groupes de protons sont bien résolus à  $70^\circ C$ , mais ils s'élargissent très rapidement et coalescent à des températures comprises entre  $-20$  et  $-30^\circ C$ . A basse température ( $< -80^\circ C$ ), le spectre devient extrêmement complexe et n'a pu être interprété. Cette complexité est la conséquence logique de la diastéréoisomérisation provoquée par le blocage de l'inversion à l'azote. La barrière d'inversion n'a pas pu être calculée mais la présence d'un substituant en position 2 sur le cycle cyclohexyle augmente considérablement les contraintes stériques au niveau du métallacycle, comme en témoigne la température de coalescence élevée des signaux.

Les protons cyclohexyle résonnent à  $70^\circ C$  en signaux mal résolus pour **2a $\alpha$**  et **2a $\beta$** . L'abaissement de température amène très rapidement une perte de résolution, puis un élargissement. En revanche, ces signaux restent très bien résolus jusqu'à  $-40^\circ C$  pour **2c $\alpha$**  et l'élargissement observé à partir de cette température correspond au ralentissement de l'inversion à l'azote. Le cycle cyclohexyle apparaît donc conformationnellement bloqué en position chaise dans tout l'intervalle de température exploré. Un blocage conformationnel analogue a déjà été rapporté pour le composé  $Cp_3UOC_6H_{11}$  [15] et les produits d'insertion du cyclohexylisonitrile dans les liaisons uranium-carbone [16-18].

Les groupes alkyle (méthyl-2, méthyl-4, t-butyl-4) résonnent systématiquement pour des valeurs de champ plus élevées pour l'isomère majoritaire. Or, pour les substituants en position 4, le nombre de liaisons les séparant de l'atome paramagnétique est suffisant pour négliger la part du terme de contact dans le déplacement chimique isotrope. Le déplacement paramagnétique dépend donc du seul terme dipolaire et est inversement proportionnel à la distance séparant ce groupe de l'uranium [19,20]. Cette distance apparaît minimum pour une position axiale du groupe "O-U". Ce résultat confirme la géométrie proposée pour cet isomère et donc l'hypothèse de l'attaque équatoriale majoritaire (Schéma 2).

Pour les cétones **2b** et **2c**, la multiplicité des signaux des protons cyclohexyle et leurs constantes de couplage permettent leur attribution aux protons respectifs

Tableau 3

Protons cyclohexyle des diastéréoisomères majoritaires **2b $\alpha$** , **2c $\alpha$** , **4c $\alpha$**  <sup>a</sup>

Composé	Protons				
	2,6 <sub>ax</sub> (td) <sup>b</sup>	2,6 <sub>eq</sub> (dd)	3,5 <sub>ax</sub> (qd)	3,5 <sub>eq</sub> (dt)	4 <sub>ax</sub> (tt)
<b>2b<math>\alpha</math></b>	8.26td <sup>c</sup>	6.36dd	- 10.53qd	- 0.85dl	3.57Ml
<b>2c<math>\alpha</math></b>	9.19td	8.70dl	- 12.95M	- 1.16dt	3.49M
<b>4c<math>\alpha</math></b>	18.14td	15.99dd	9.70M	- 1.16ml	5.42tl

<sup>a</sup> Couplage:  ${}^2J_{ax,eq} = {}^3J_{ax,ax} \approx 12.5$  Hz;  ${}^3J_{ax,eq} \approx 4$  Hz;  ${}^3J_{eq,eq} = 0$ . <sup>b</sup> Multiplicité attendue. <sup>c</sup> Multiplicité observée.

(Tableau 3). On constate que le fort déplacement des protons axiaux 3 et 5 vers les champs forts ( $\delta$  13 ppm) est en bon accord avec la position axiale du groupe "O-U" dans l'isomère majoritaire.

Pour les composés **4**, contrairement aux observations précédentes, on observe le blindage du substituant dans l'isomère minoritaire. Cet effet de blindage doit être dû à l'adoption par le composé **4** de la conformation dans laquelle l'atome d'uranium, porteur de trois groupes silylamido très encombrants, s'éloigne au maximum du cycle cyclohexyle. Dans cette conformation, les distances uranium-groupe alkyle-4 ou -2, sont les plus courtes dans l'isomère minoritaire. Dans ces composés, le cycle cyclohexyle adopte également une conformation chaise bloquée et les signaux des protons cyclohexyle de **4c $\alpha$**  sont facilement attribués (Tableau 3).

### Métallocyclohexénones

Les ferrocéno- et benchrotréno-2,3 cyclohexène-2 ones-1 (plus communément appelées -cyclohexénones ou -tétralones) présentent une asymétrie tridimensionnelle très marquée. Pour ces cétones, la contrainte stérique imposée par le squelette métallocénique favorise l'attaque des réactifs organométalliques sur le groupe carbonyle par la face "exo" pour conduire majoritairement aux alcools "endo" [21,22]. La réaction de **1** avec ces deux cétones est stéréospécifique et un seul des deux diastéréoisomères attendus pour chacun des métallacycles **5** et **6** est identifié dans le mélange réactionnel (Schéma 5).

L'hydrolyse des métallacycles **5** et **6** conduit aux carbures éthyléniques sans qu'il soit possible d'isoler les alcools intermédiaires. Cependant, la formation au premier stade de ces alcools est établie par une analyse chromatographique rapide sur couche mince de gel de silice du milieu réactionnel immédiatement après hydrolyse. Dans tous les cas, à côté d'importantes quantités de carbure vinylique, on isole un composé jaune vif. Ces composés, en solution dans le pentane ou l'éther, évoluent rapidement, même à basse température, pour donner le carbure vinylique correspondant. Le spectre IR de ces composés dissous dans le pentane montre une bande d'absorption intense vers  $3550\text{ cm}^{-1}$ , caractéristique des alcools métallocéniques "endo". Cette basse fréquence de vibration est due à une liaison hydrogène avec l'atome de fer qui stabilise suffisamment l'alcool intermédiaire pour qu'il puisse être caractérisé [23].

La configuration "O-U" "endo" du métallacycle **5**, seul susceptible de conduire à un alcool "endo", est confirmée par l'analyse RMN. En effet, les protons du cycle cyclopentadiényle non substitué de ce composé, de même que les protons des cycles

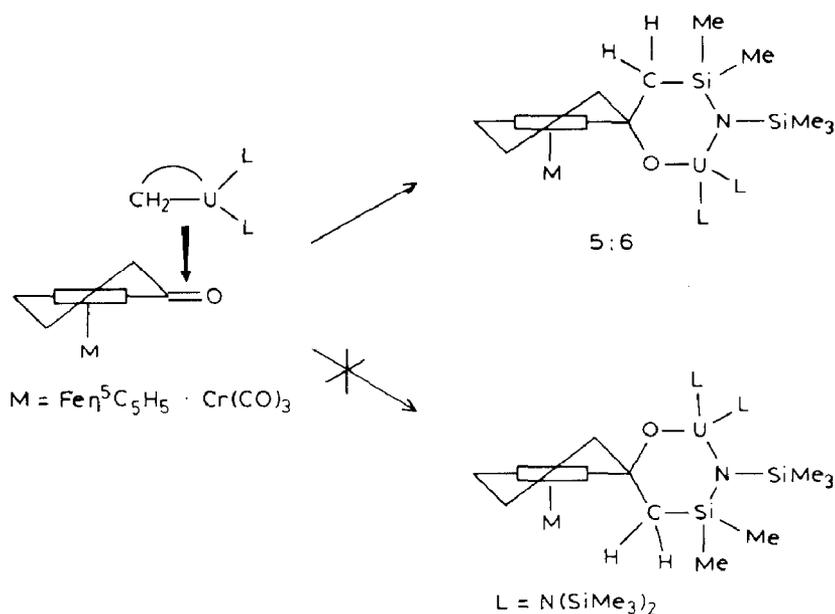


Schéma 5

cyclopentadiényles non substitués des composés **7a** et **7b**, obtenus par réaction de **1** avec le ferrocénecarbaldéhyde ou l'acétylferrocène sont séparés de l'atome paramagnétique par un nombre de liaisons suffisant pour que les interactions de contact soient très faibles devant les interactions dipolaires. Dans **7a** et **7b**, pour des raisons stériques évidentes, l'atome d'uranium porteur de deux ligands silylamido s'éloigne au maximum du cycle non substitué. Il se place en position "exo" (Schéma 6), et la distance uranium-cycle étant alors très grande, les interactions dipolaires sont très faibles. Les signaux apparaissent logiquement très peu déblindés (2.40 et 2.85 ppm) par rapport aux ferrocènes substitués diamagnétiques analogues, et le déplacement isotrope est faible:  $\delta$  1.5 ppm. En revanche, ces mêmes protons résonnent à  $-3.8$  ppm pour **5** et le déplacement isotrope est plus important:  $\delta$  8 ppm. Cette valeur implique une distance uranium-cycle cyclopentadiényle plus courte pour **5**, donc une configuration "endo" du métallacycle **5** (Schéma 6).

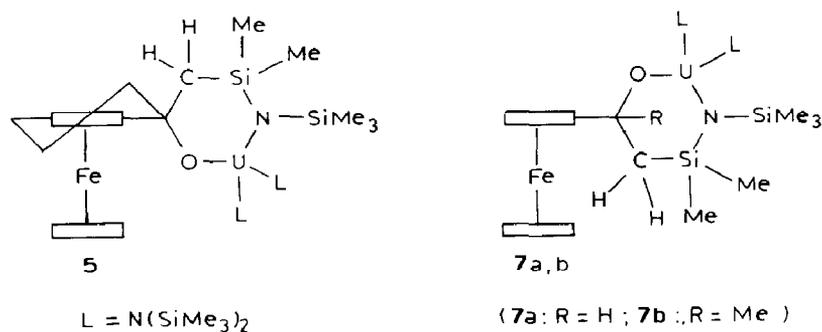
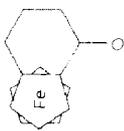
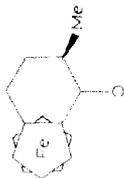
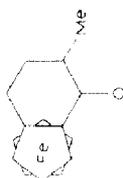
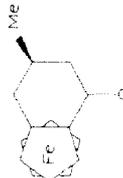
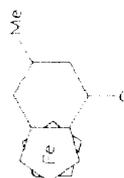


Schéma 6

Tableau 4. Caractéristiques RMN <sup>1</sup>H des métallacycles **5**

Céto	Composé	Protons					
		NSiMe <sub>3</sub> (s,9H)	N(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (2s,6H)	SiMe <sub>2</sub> (2s,6H)	CH <sub>2</sub> (2d,2H)	CH <sub>3</sub> (d,3H)	Cp (s,5H)
	<b>5a</b>	-12.35	-7.30 <sup>a</sup> -6.04	-3.69 1.05	28.66M <sup>b</sup> 14.15dl	-	-3.89
	<b>5b</b>	-16.00	-1.56 2.85	-3.59 -0.18	24.35 8.37	44.86	-8.87
	<b>5c</b>	-13.58	-9.18 -3.2	-2.67(15) -1.88	12.12dl 5.93	27.71(35)	-3.59
	<b>5d</b>	-15.48	-15.69 -0.17	-5.36 2.43	16.91 4.13	16.05	-9.19
	<b>5e</b>	-12.43	-6.85 -6.39	-2.87 -0.18	15.53d 11.19M	7.48	4.95

<sup>a</sup> Largeur à mi-hauteur du signal à 25 °C. <sup>b</sup> Relevé à 60 °C.

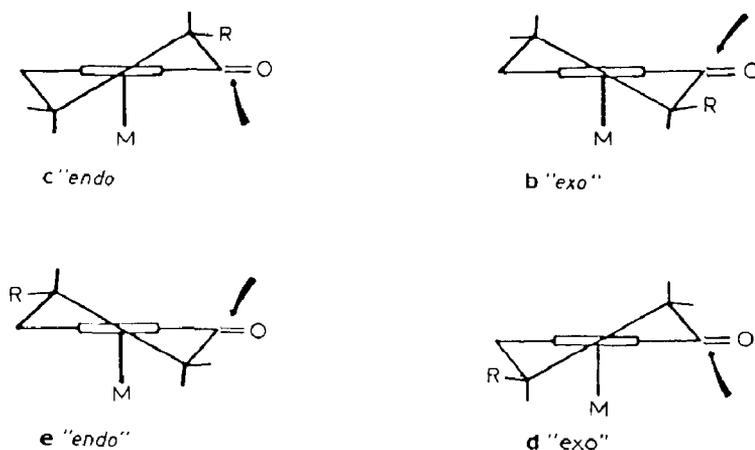


Schéma 7

Pour ces deux métallacyclohexénones, il apparaît donc que l'approche du métallacycle opère exclusivement par la face "exo" et ceci très vraisemblablement par suite des contraintes stériques importantes entre les groupes silylamido du réactif et la partie métallocénique du substrat. Or, il a été montré que, dans le cas de ferrocénocyclohexénones substituées, la position spatiale des substituants en position 5 ou 4 du cycle cétonique, influait directement sur l'approche du groupe carbonyle. Les substituants en position 5 "exo": **b** et 4 "endo": **e** favorisent l'attaque "exo" tandis que les substituants en position 5 "endo": **c** et 4 "exo": **d** privilégient l'attaque "endo" (Schéma 7) [24].

Le métallacycle **1** réagit très rapidement avec ces quatre cétones. Dans tous les cas, la réaction est stéréospécifique et conduit quantitativement aux seuls diastéréoisomères **5** *endo* résultant de l'attaque "exo". Les caractéristiques RMN  $^1\text{H}$  des composés obtenus sont rassemblées dans le Tableau 4. La réaction de **1** avec les benchrotréno-2,3 isopropyl-5 cyclohexène-2 one-1 "endo" et "exo" est également stéréospécifique et fournit les diastéréoisomères **6** *endo* (Tableau 5) (Schéma 8).

La spectroscopie de RMN protonique apporte d'intéressantes informations sur la conformation de ces composés bimétalliques bicycliques. Le blocage de l'inversion de l'atome d'azote intracyclique conduirait également à deux structures diastéréoisomères et, si on se réfère aux résultats précédents, l'encombrement considérable apporté par le reste métallocénique doit entraîner une forte élévation de l'énergie de la barrière d'inversion.

Pour tous les composés étudiés, à température ambiante, le signal des protons  $\text{NSiMe}_3$  résonne en un unique singulet fin. Pour les composés 4-substitués: **5d** (Me "exo") et **5e** (Me "endo"), les groupes méthyle résonnent en singulets étroits, de même que les deux groupes méthyle du substituant isopropyle "exo" de **6d**.

A l'inverse, les signaux des protons méthyle "endo" et d'un des groupes méthyle de  $\text{SiMe}_2$  du composé **5c** ( $\text{Me}_{endo}$ ) sont élargis à température ambiante (1 1/2 = 35 et 15 Hz, respectivement) et s'affinent par chauffage tandis que le second groupe méthyle de  $\text{SiMe}_2$  est un singulet fin.

Bien que les contraintes stériques autour de ces groupes soient très importantes, l'hypothèse exclusive d'une rotation restreinte des groupes méthyle paraît peu probable. L'élargissement de ces signaux peut être provoqué également par le

Tableau 5

Caractéristiques RMN  $^1\text{H}$  des métallacycles **6**

	NSiMe <sub>3</sub> (s,9H)	N(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (2s,6H)	SiMe <sub>2</sub> (2s,6H)	CH <sub>2</sub> (2d,2H)	H (hept,1H)	CH <sub>3</sub> (2d,6H)
<b>6a</b>	-14.72	-12.88	-2.73	22.57d	-	-
		-5.71	-2.06	- <sup>a</sup>		
<b>6d</b>	-16.05	-9.73	-1.85	22.30M	8.83m <sup>b</sup>	4.78 <sup>b</sup>
		-8.42	-0.28	18.23d		4.85 <sup>b</sup>
<b>6e</b>	-18.0	-8.70	-2.61	27.34M <sup>b</sup>	7.01M <sup>b</sup>	5.00 <sup>b</sup>
		-6.88	-1.96	17.19d <sup>a</sup>		5.73 <sup>b</sup>

<sup>a</sup> Non identifiés. <sup>b</sup> Relevés à 60 °C.

ralentissement de l'inversion à l'azote mais il est remarquable que le second signal des protons SiMe<sub>2</sub> de **5c** reste fin. L'hypothèse d'une interaction de type "agostique" entre le métal coordinativement insaturé et les deux groupes méthyle proches semble plus vraisemblable [25].

Les protons des cycles cyclopentadiényles substitués et du cycle benchrotrénique résonnent en multiplets très bien résolus, tandis que les signaux des protons du cycle cyclohexényle sont légèrement élargis. Toutefois, pour **5a**, **5d** et **5e**, la finesse relative des signaux et leur multiplicité permet leur attribution aux protons respectifs. Pour les autres composés, la largeur des signaux rend l'attribution plus délicate. Celle-ci est alors basée sur les déplacements chimiques et sur la multiplicité apparente de certains signaux (Tableaux 6 et 7).

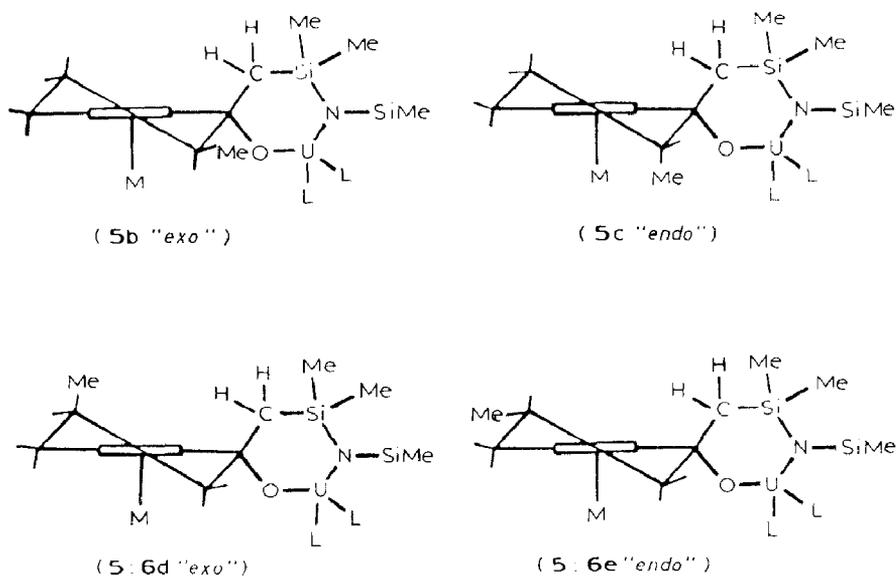
L = N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>**5** : M = Feη<sup>5</sup>C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>**6** : M = Cr(CO)<sub>3</sub>

Schéma 8

Tableau 6

Protons des cycles cyclopentadiényle et cyclohexényle substitués des composés 5

Composé	Protons				
	Cyclopentadiényles		Cyclohexényles		
	H(1), H(3)	H(2)	H( $\alpha$ , $\alpha'$ )	H( $\beta$ , $\beta'$ )	H( $\gamma$ , $\gamma'$ )
<b>5a</b>	6.35		17.93td	11.28qt	
		4.73			6.2ml
	5.38		11.20dl	10.13dl	
<b>5b</b>	7.02		41.86M	19.70M	9.52M
CH <sub>3<sub>exo</sub></sub>		5.35			
	5.03		–	17.66M	8.28M
<b>5c</b>	6.45		31.66M	10.64tl	5.00M
CH <sub>3<sub>endo</sub></sub>		5.97			
	4.34		–	7.48tl	3.87M
<b>5d</b>	5.72		32.65td	4.15m	12.28dd
CH <sub>3<sub>exo</sub></sub>		2.00			
	1.96		26.87dl	–	9.68dd
<b>5e</b>	6.02		33.51dl	17.84t	2.10M
CH <sub>3<sub>endo</sub></sub>		6.79			
	4.06		14.71dl	–	0.72dd

Tableau 7

Protons benzéniques et cyclohexényle des composés 6 (relevés à 60 °C)

Composé	Protons	
	Benzéniques	Cyclohexényle
<b>6a</b>	7.65d,l; 7.55d,l 6.61dd,l; 5.83t,l	23.5M,l; 15.7M,l; 14.7M,l 10.81tl,l; 9.30ql,l; 5.72tl,l
<b>6d</b>	7.10m,l; 6.65m,2 <sup>a</sup> 5.12m,l <sup>b</sup>	29.67M,l; 16.48M,l; 10.48M,l 6.65M,l; 4.15M,l
<b>6e</b>	9.60dd,l; 7.75d,l 6.75dd,l; 6.05d,l	28.7M,l; 19.5M,l; 18.15M,l 11.9M,l; 6.35M,l; 4.45M,l

<sup>a</sup> 2 signaux superposés. <sup>b</sup> Sous le doublet de CH<sub>3</sub>.

La réaction des composés carbonylés sur la liaison uranium–carbone du métallacycle **1** présente une sélectivité marquée pour les cétones cycliques et apparait stéréospécifique pour les cétones “tridimensionnelles”. Dans les composés d’insertion, la présence d’un atome d’uranium permet l’analyse structurale de molécules conservant la géométrie de leurs précurseurs diamagnétiques impossibles à analyser par RMN. Le métallacycle d’uranium parait utilisable comme réactif de déplacement chimique des composés carbonylés pour lesquels les complexes des lanthanides sont inefficaces. Cette étude fera l’objet d’un prochain mémoire.

### Partie expérimentale

Tous les composés étudiés sont extrêmement sensibles à l’oxygène et à l’eau; toutes les manipulations ont été réalisées sous atmosphère d’argon dans des récipients de type Schlenk séchés à l’étuve puis dégazés à chaud sous vide.

Les solvants sont desséchés et désoxygénés sur le complexe benzophénone-sodium. Ils sont distillés immédiatement avant emploi puis redistillés directement dans le ballon réactionnel.

Les spectres de RMN ont été tracés sur spectromètre JEOL FX 100 ou BRUKER WM 400. Les échantillons sont dissous dans le benzène deutérié. Le tétraméthylsilane est utilisé comme référence externe. Les valeurs utilisées indiquent la multiplicité: s, singulet; d, doublet; t, triplet; q, quadruplet; m, multiplet; M, massif élargi. La lettre l indique un élargissement du signal qui conserve cependant sa morphologie. La largeur à mi-hauteur du signal est, s'il y a lieu, indiquée entre parenthèses.

Le métallacycle **1** est préparé selon notre procédé [14] et le composé méthylé **3** selon Andersen [26]. Thermiquement et photochimiquement peu stable, ce dernier est conservé cristallisé à  $-20^{\circ}\text{C}$ .

*Réaction de  $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}]_3\overline{\text{UCH}_2\text{SiMe}_2\text{NSiMe}_3}$  avec la *t*-butyl-4 cyclohexanone*

A 1.2 g (1.67 mmol) de **1** dans 6 ml de toluène, on ajoute 0.234 g (1.65 mmol) de *t*-butyl-4 cyclohexanone et agite pendant 1 h. Après évaporation du toluène, le résidu est extrait avec  $2 \times 10$  ml de pentane. La solution est concentrée à 8 ml puis refroidie à  $-30^{\circ}\text{C}$ . On isole 1.14 g de poudre brune, mélange des deux diastéréoisomères **2c $\alpha$**  et **2c $\beta$**  (80%).

Ce mode opératoire est utilisé pour préparer **2a** et **2b**.

*Réaction de  $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}]_3\text{UCH}_3$  avec la *t*-butyl 4-cyclohexanone*

A 20 ml (1 mmol) de  $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}]_3\text{UCH}_3$  en solution  $5 \times 10^{-2}$  M dans le pentane, on ajoute lentement 1 mmol de cyclohexanone à température ambiante. Après 90 minutes d'agitation, la solution est concentrée à 6 ml puis refroidie à  $-30^{\circ}\text{C}$ . On obtient 0.59 g de poudre marron foncé, mélange des diastéréoisomères **4c $\alpha$**  et **4c $\beta$**  (68%).

Le même mode opératoire fournit **4a** et **4b**.

*Réaction de  $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}]_2\overline{\text{UCH}_2\text{SiMe}_2\text{NSiMe}_3}$  avec la ferrocéno-2,3 cyclohexène-2 one-1*

A 0.86 g (1.2 mmol) de **1** dissous dans 4 ml de toluène, on ajoute 0.305 g (1.2 mmol) de ferrocénocyclohexénone dissous dans 2 ml de toluène. Après 1 h d'agitation à température ambiante puis évaporation du solvant, le résidu est extrait avec  $2 \times 8$  ml d'hexane. La solution concentrée à 8 ml est refroidie à  $-30^{\circ}\text{C}$ . On isole 0.9 g de **5a**, poudre cristalline marron rouge (78%).

Un mode opératoire identique fournit les composés **5b**, **5c**, **5d**, **5e** à partir des ferrocénocyclohexénones substituées avec des rendements compris entre 78 et 82%.

*Réaction de  $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}]_2\overline{\text{UCH}_2\text{SiMe}_2\text{NSiMe}_3}$  avec la benchrotréno-2,3 cyclohexène-2 one-1*

A 1.2 g (1.67 mmol) de **1** dissous dans 10 ml de toluène, on ajoute 0.357 g (1.65 mmol) de benchrotrénocyclohexénone en solution dans 2 ml de toluène. Après 15 minutes d'agitation à température ambiante, le solvant est évaporé sous pression réduite. Le résidu jaune-orangé est extrait par  $2 \times 10$  ml d'heptane. La solution est concentrée à 8 ml puis refroidie à  $-30^{\circ}\text{C}$ . On isole 1.13 g de **6a**, poudre cristalline orangée (73%).

Le même opératoire est utilisé pour synthétiser **6b** et **6c** à partir des benchrotrénocyclohexénones substituées (73 et 80%).

## Remerciements

Nous remercions Monsieur D. Arnoult pour sa collaboration technique, le Docteur R. Broussier pour la fourniture des cétones ferrocéniques et de fructueuses discussions et le Professeur J. Besançon pour les cétones benchrotréniques.

## Bibliographie

- 1 G. Wilkinson, F.G.A. Stone et E. Abel, *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 8, 1982, Pergamon Press, New York, USA.
- 2 J.P. Collman, L.S. Hegeudus, J.R. Norton et R.G. Turke, *Principles and Applications of Transition Metal Chemistry*, 1987, University Science Books, Mill Valley, California, USA.
- 3 N.E. Schore, *Chem. Rev.*, 88 (1988) 1081.
- 4 H.B. Kagan et J.L. Namy, *Tetrahedron*, 42 (1986) 6573.
- 5 K. Tatsumi, A. Nakamura, P. Hofmann, R. Hoffmann, K.G. Moloy et T.J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.*, 108 (1986) 4467 et ref. citées.
- 6 A. Dormond, A. Aaliti et C. Moise, *J. Org. Chem.*, 53 (1988) 1034.
- 7 A. Dormond, A. Aaliti, A. Elbouadili et C. Moise, *Inorg. Chim. Acta*, 139 (1987) 171.
- 8 A. Dormond, A. Elbouadili et C. Moise, *J. Org. Chem.*, à paraître.
- 9 A. Dormond, A. Elbouadili et C. Moise, *J. Org. Chem.*, 52 (1987) 688.
- 10 D.J. Peterson, *J. Org. Chem.*, 33 (1968) 780.
- 11 F.C. Ashby and J.T. Laemmle, *Chem. Rev.*, 521 (1975) 75 et ref. citées.
- 12 M.T. Reetz, *Topics Cur. Chem.*, 106 (1982) 1 et réf. citées.
- 13 B. Weidmann et D. Seebach, *Helv. Chim. Acta*, 63 (1980) 2451.
- 14 A. Dormond, A. Elbouadili et C. Moise, *J. Organomet. Chem.*, 288 (1985) C1.
- 15 R. Von Ammon, R.D. Fischer et B. Kanellakopulos, *Chem. Ber.*, 105 (1972) 45.
- 16 A. Dormond, A. Elbouadili et C. Moise, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, (1987) 750.
- 17 A. Dormond, A. Aaliti et C. Moise, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, (1985) 1232.
- 18 R. Zanella, G. Paolucci, G. Rossetto, F. Benetollo, A. Polo, R.D. Fischer et G. Bombieri, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, (1985) 96.
- 19 G.N. La Mar, N. De W. Horrocks Jr. et R.H. Holm, *NMR of paramagnetic molecules*, 1973, Academic Press, London.
- 20 R.D. Fischer dans T.J. Marks et R.D. Fischer (Eds.), *Organometallics of the f Elements*, 1979.p. 337, Nato advanced studies institute series, D. Reidel, Publishing Company, Dordrecht, Holland.
- 21 D.S. Trifan et R. Bacskai, *Tetrahedron Lett.*, 13 (1960) 1.
- 22 B. Gautheron et J. Tirouflet, *C.R. Acad. Sci.*, 265 (1967) 273.
- 23 D.S. Trifan et R. Bacskai, *J. Am. Chem. Soc.*, 82 (1960) 5010.
- 24 B. Gautheron et R. Broussier, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1971) 3636; (1975) 1814.
- 25 M. Brookhart et M.L.E. Green, *J. Organomet. Chem.*, 250 (1983) 395.
- 26 H.W. Turner, R.A. Andersen, A. Zalkin et D.M. Templeton, *Inorg. Chem.*, 18 (1979) 1221.