

Journal of Organometallic Chemistry, 371 (1989) 175–185
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne – Printed in The Netherlands
 JOM 09925

Réactivité de la liaison uranium–carbone. Le métallacycle $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}]_2\overline{\text{UCH}_2\text{SiMe}_2\text{NSiMe}_3}$ comme réactif de déplacement chimique de cétones polycycliques

A. Dormond *, C. Moïse,

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

A. Elbouadili et H. Bitar

Faculté des Sciences, Université Cadi Ayyad, Bd de Safi, Marrakech (Maroc)
 (Reçu le 6 février 1989)

Abstract

Polycyclic ketones: camphor, norcamphor, (1*R*)-(–)fenchone-4-cholesten-3-one, insert very readily into the methylene–uranium bond of the metallacycle $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}]_2\overline{\text{UCH}_2\text{SiMe}_2\text{NSiMe}_3}$.

In the insertion complexes, the paramagnetic uranium atom induces a substantial spread of the proton chemical shifts. This phenomenon and the sharpness of the resonance lines enable an easy first-order analysis of the spectra and show the efficient capability of the uranium metallacycle to function as a shift reagent.

Résumé

Les cétones polycycliques, camphre, norcamphre, (*R*)-(–)fenchone, cholestène-4 one-3, s'insèrent très facilement dans la liaison méthylène–uranium du métallacycle $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}]_2\overline{\text{UCH}_2\text{SiMe}_2\text{NSiMe}_3}$.

Dans les spectres de RMN des composés d'insertion, l'atome d'uranium paramagnétique induit un important déplacement chimique des signaux des protons qui résonnent cependant en multiplets bien résolus. Ceci permet une analyse au premier ordre des spectres de RMN et montre l'aptitude du métallacycle d'uranium à être utilisé comme réactif de déplacement chimique.

Le métallacycle d'uranium $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}]_2\overline{\text{UCH}_2\text{SiMe}_2\text{NSiMe}_3}$ (1) [1,2] est utilisé comme un analogue du réactif de Tebbe pour synthétiser les carbures vinyliques à partir des composés carbonylés [3]. Ces carbures sont obtenus avec un excellent rendement par hydrolyse des métallacycles intermédiaires formés quantitativement

au premier stade [4]. La stéréochimie de cette réaction a été étudiée pour les cétones cycliques: en série cyclohexanone, une réaction stéréosélective conduit à un mélange de deux diastéréoisomères dans des proportions variables selon la position des substituants, tandis qu'avec les ferrocéno- et benchrotréno-cyclohexénones, la réaction est stéréospécifique. Les encombrements conjugués du squelette métallocénique et des groupes silylamido du réactif interdisent l'attaque "endo" et les seuls isomères isolés résultent de l'attaque "exo" [5,6].

Dans ces composés d'insertion, la présence d'un atome d'uranium paramagnétique entraîne un éclatement considérable des signaux des différents groupes de protons. L'étalement du spectre ainsi obtenu allié à la conservation de la morphologie des signaux permet une analyse complète des spectres de RMN protonique des squelettes cyclohexanone ou métallocénocyclohexénone.

Le métallacycle d'uranium apparaît donc comme un réactif de déplacement chimique des composés cétoniques pour lesquels les complexes des lanthanides sont inadaptés [7-11]. Cependant, bien que quelques tentatives d'utilisation des composés paramagnétiques d'uranium pour des études structurales ou conformationnelles: cyclohexanol, cholestérol [12] * ou cyclohexylisonitrile [15-17] aient déjà été reportées, les propriétés exceptionnelles de l'uranium ont été fort peu exploitées. Ceci tient vraisemblablement au fait que toutes les utilisations des complexes d'uranium comme réactifs de déplacement chimique nécessitent non pas une coordination métal-composé étudié comme pour les complexes des lanthanides, mais la formation d'une liaison σ métal-composé. Cette situation est due d'une part à la difficulté de coordonner un neuvième ligand sur les complexes dicétonates d'uranium octacoordinés [19] associée à la redistribution intra- et intermoléculaire de ces ligands [20]; d'autre part, si les composés coordinativement insaturés du type UR_4 (R = halogène ou reste alkoxy ou aryloxy) donnent facilement des complexes de coordination, la redistribution des coordinats en solution interdit leur utilisation [21].

Nous avons mis à profit l'exceptionnelle réactivité du métallacycle **1** avec les cétones, même très encombrées, et la facilité de réaliser directement dans le tube échantillon une réaction quantitative d'insertion conservant l'intégrité structurale du composé étudié pour effectuer une étude en RMN protonique des cétones terpéniques ou cholesténiques dont l'analyse reste difficile, après addition de réactifs de déplacement chimique "classiques" même en utilisant des spectromètres à hautes performances.

Résultats et discussion

Les cétones bicycliques: camphre, norcamphre et (-)fenchone, ainsi que la cholestène-4 one-3, en solution dans C_6D_6 , réagissent rapidement et quantitativement avec **1**. L'addition est réalisée directement dans le tube RMN et les produits de la réaction sont analysés immédiatement. Des résultats identiques sont obtenus après réaction de **1** et de quantités stoechiométriques de cétone en solution dans le

* L'utilisation des complexes des lanthanides comme réactif de déplacement chimique en série du cholestérol est peu probante [13,14].

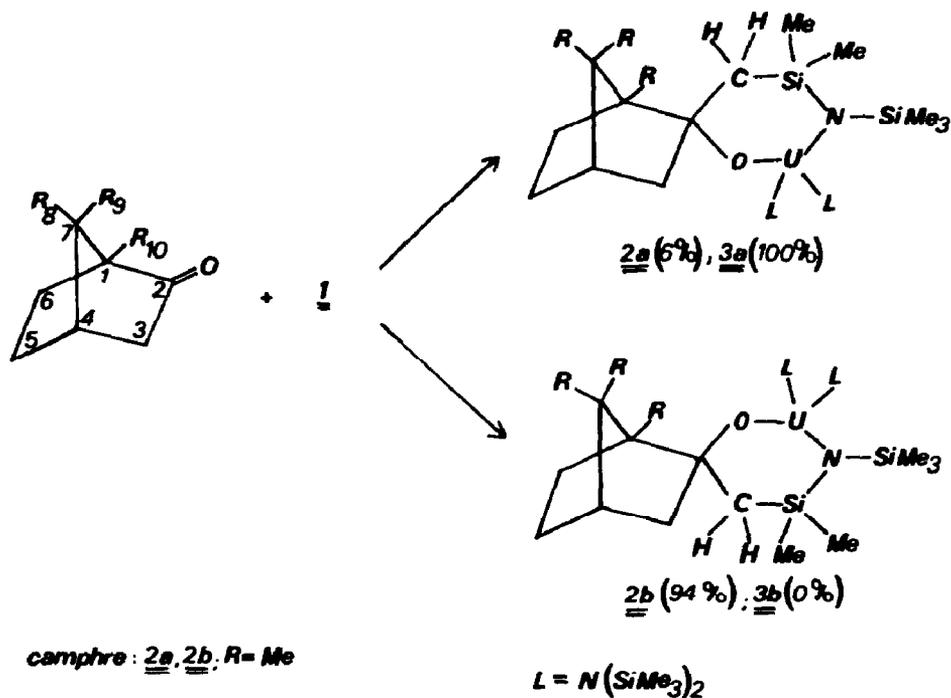


Schéma 1

pentane ou le benzène, évaporation du solvant et redissolution de la poudre cristalline isolée dans C_6D_6 .

Cétones bicycliques

Le camphre est connu pour réagir de façon très stéréosélective avec les organomagnésiens ou les organolithiens [18]. Le groupe méthyle 9 apporte une contrainte stérique telle que l'attaque "exo" est pratiquement interdite et que l'on obtient le plus souvent 100% de l'isomère résultant de l'attaque "endo". La réaction avec 1 est pratiquement instantanée. Elle conduit toujours, quelles que soient les conditions opératoires, à un mélange de deux diastéréoisomères dans le rapport 94/6. L'isomère majoritaire 2b résulte de l'attaque "endo" tandis que la réaction par la face "exo" fournit 6% de l'isomère 2a (Schéma 1).

En revanche, le norcamphre pour lequel l'attaque des réactifs organométalliques opère exclusivement par la face "exo" (résultat de l'action conjuguée des facteurs stériques et des contraintes de Pitzer), fournit quantitativement le seul isomère 3a résultant de l'attaque "exo". De même, la (-)fenchone pour laquelle l'encombrement stérique apporté par le groupe méthyle 8 interdit l'approche "endo" conduit uniquement au composé 4a* (Schéma 2).

Les caractéristiques RMN ^1H de ces composés sont reportées dans les Tableaux 1 (protons des groupes du métallacycle), 2 (déplacements chimiques des signaux des protons du squelette cétonique) et 3 (déplacements chimiques des groupes CH_3 du squelette carboné de la cétone de départ).

* L'analyse en RMN permet de déceler jusqu'à 0.2% d'isomère minoritaire.

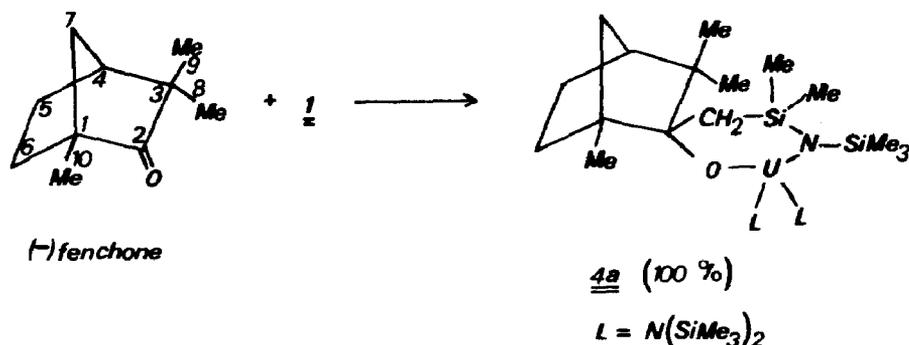


Schéma 2

Pour les composés **2** à **5** (les composés **5** sont obtenus à partir de la cholestène-4 one-3, vide infra), les signaux des groupes hexaméthylidisilylamido sont considérablement élargis à température ambiante tandis que les signaux des protons du reste $N(SiMe_3)_2$ résonnent en un singulet étroit et que les singulets des protons méthyle de $SiMe_2$ sont également plus ou moins élargis. Ce comportement, courant pour les complexes silylamido d'uranium très encombrés [6,19] est éventuellement amplifié par des contraintes stériques propres aux molécules étudiées.

Les protons du cycle carboné de **2b** résonnent sur un intervalle de 25 ppm en multiplets bien résolus. L'élargissement paramagnétique des signaux est de l'ordre de 1,5-2 Herz, excepté pour 3_{ax} (25 Hz à 60 °C) et 5_{ax} (4-5 Hz) *. La multiplicité apparente de ces signaux et les couplages observés, confirmés par un tracé du spectre à deux dimensions (COSY), permettent de les attribuer facilement aux protons respectifs.

Tableau 1

Caractéristiques RMN 1H ^a des composés **2** à **5**: protons du métallacycle

Com- posé	Tempé- rature (°C)	$N(SiMe_3)_2$ (2S,36H)		$NSiMe_3$ (s,9H)	$SiMe_2$ (2S,6H)	CH_2 (2d,2H)		
2a	25	-7.54(85)	-10.56(20)	-10.82	-4.00(20)	4.07(40)	19.76	25(100)
	60	-7.11(15)	-9.15(10)	-9.91	-3.40(4)	3.75(15)	18.01	22.80
2b	25	-4.00	-7.03(25)	-13.02	-	-4.40	-	-
	60	-3.96(10)	-6.39(5)	-11.69	-	-4.10(5)	-	-
3	25	-3.55(5)	-8.18(5)	-14.25	1.30	5.28	-	-
	60	-3.35	-6.82	-12.65	1.45	3.75	-	-
4	25	-6.25(75)	-7.14(80)	-15.11	11.3(150)	1.01(30)	17.81(25)	13.34(60)
	60	-5.76(25)	-7.38(25)	-13.56	9.95(60)	0.75(15)	16.72	13.00(30)
5a	25	-3.33(15)	-5.64(15)	-9.84	-	-	-	-
	60	-3.84	-5.20	-11.74	-	-	-	-
5b	25	-3.59(10)	-6.73(15)	-13.24	-0.15(10)	3.21(5)	8.70	7.20
	60	-3.42	-6.14(5)	-12.00	0.00	3.07	7.43	6.86

^a () largeur à mi-hauteur en Hertz.

* Dans tout ce qui suit, et pour plus de clarté, les protons pseudoéquatoriaux seront désignés par n_{eq} et les protons pseudoaxiaux par n_{ax} .

Tableau 2

Caractéristiques RMN ^1H ^a des composés **2** à **4**: déplacement chimiques et morphologie apparente des signaux des protons du squelette carboné

Protons	2b	3a	4a
1	–	–0.13dd	–
3 _{eq}	32.35M	6.02dm	–
3 _{ax}	26.20dl	10.38dm	–
4	10.68tl	3.39tl	5.29tl
5 _{eq}	13.02tm	–2.81tm	3.14tt
5 _{ax}	7.75tl	–7.05m	1.39M
6 _{eq}	10.70tm	–6.71m	4.05tm
6 _{ax}	9.90td	–25.38tl	0.05M
7	–	3.62dm	9.02dd
7'	–	1.44dt	7.84dt

^a M = massif, d = doublet, t = triplet, m = multiplet, l = signal élargi.

La Fig. 1 reporte, à titre comparatif, le spectre du camphre additionné de 4 équivalents de tris(6,7,7,8,8,8-heptafluoro-2,2-diméthyl-3,5-octanedionato)europium ($\text{Eu}(\text{FOD})_3$) tracé sur un spectromètre 400 MHz (l'addition de 4 équivalents de $\text{Eu}(\text{FOD})_3$ au camphre entraîne un faible éclatement des signaux, la largeur totale du spectre passant de 4 à 6 ppm) et celui du composé **2b** tracé sur un spectromètre 100 MHz. On constate que le composé d'uranium apparaît particulièrement efficace pour l'analyse des signaux du squelette carboné des cétones terpéniques.

L'analyse fine des spectres des composés **3a** et **4a** est rendue plus difficile car, en plus de l'élargissement paramagnétique qui va de moins de 1 Hz pour les protons 7 et 7' à 5 Hz pour les protons proches de l'uranium, la multiplicité des couplages augmente la complexité des signaux. Néanmoins, la morphologie avant et après irradiation, les couplages entre protons (Tableau 4) et les déplacements chimiques importants, autorisent pour la plupart de ces signaux leur attribution de façon univoque (Tableau 2).

Le blindage considérable du signal du proton 6_{ax} de **3a** (–25.4 ppm) apparaît remarquable. Pour ce proton, la part du terme de contact dans le déplacement chimique paramagnétique est pratiquement égal au terme de pseudocontact. En

Tableau 3

Caractéristiques RMN des composés **2** à **5**: signaux des groupes CH_3 du squelette carboné à 25 et 60 °C

Composé (°C)	CH_3 ^a						
	8 ou 18(5b)		9 ou 19(5b)		10 ou 21(5b)		
	$\Delta\delta_1$		$\Delta\delta_1$		$\Delta\eta_1$		
2b	25	3.47	0.14	2.84	0.53	–4.15	
	60	3.33		2.31		–3.39	0.76
4a	25	–0.19	0.72	5.65(35) ^b	0.18	2.03(10) ^b	0.03
	60	0.52		5.47		2.00	
5b	25	0.45	0.06	–1.99	0.66	0.99	0.60
	60	0.51		–1.51		0.99	

^a Les numéros des groupes sont donnés dans les Schémas 1 et 2. Pour **5b**, la numérotation correspond à la nomenclature des stéroïdes. ^b Largeur à mi-hauteur en Hertz.

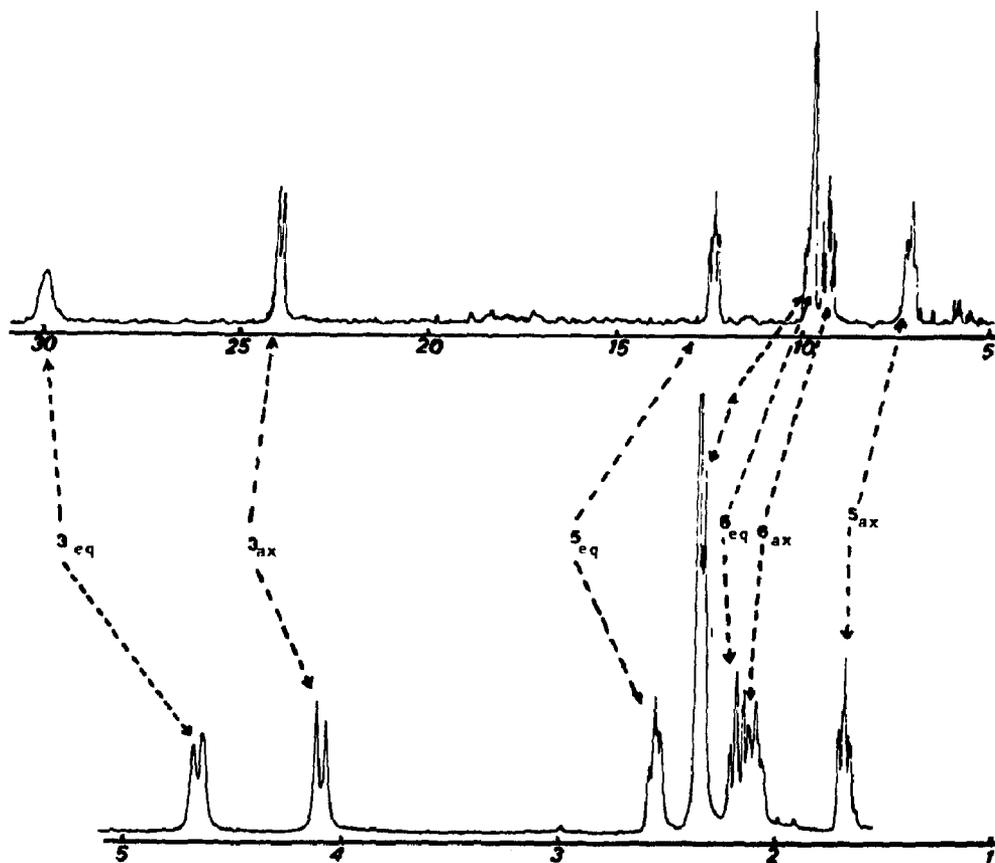


Fig. 1. Spectres de RMN du squelette du camphre. Haut: camphre + $[(\text{Me}_3\text{SiN})_2]_2\overline{\text{UCH}_2\text{SiMe}_2\text{NSiMe}_3}$ tracé sur spectromètre 100 MHz; bas: camphre + $\text{Eu}(\text{fod})_3$ tracé sur spectromètre 400 MHz.

Tableau 4

Caractéristiques RMN des composés 2 à 5: protons du squelette carboné, couplages observés (en Hz)

	2b	3a	4a
$^2J(\text{ax-eq})$	12.5	12.2	12.5
$^2J(7-7')$	-	10.4	10.4
$^3J(1-6_{\text{eq}})$	-	3.5	?
$^3J(1-7) = ^3J(1-7')$	-	1.8	1.8
$^3J(3_{\text{eq}}-4_{\text{eq}}) = ^3J(4_{\text{eq}}-5_{\text{eq}})$	3.5	3.9	3.5
$^3J(4-7) = ^3J(4-7')$	-	1.8	1.8
$^3J(5_{\text{eq}}-6_{\text{eq}})$	11.5	-	?
$^3J(5_{\text{eq}}-6_{\text{ax}})$	3.4	-	3.5
$^3J(6_{\text{eq}}-5_{\text{ax}})$	5.4	-	-
$^3J(5_{\text{eq}}-6_{\text{ax}})$	9	-	-
$^4J(3_{\text{eq}}-5_{\text{eq}})$	1.5	1.5	-
$^4J(3_{\text{ax}}-7)$	-	2.5	-
$^4J(5_{\text{ax}}-7') = ^4J(6_{\text{ax}}-7')$	-	2.5	2.5
$^4J(1-4)$	-	1	-

effet, la valeur du déplacement chimique de contact décroît très rapidement avec le nombre de liaisons séparant l'atome observé du centre paramagnétique et le proton 6_{ax} est séparé de l'uranium par six liaisons successives. En conséquence, la part importante du terme de pseudocontact dans le déplacement chimique du proton 6_{ax} traduit la courte distance entre ce proton et l'atome d'uranium, alors que le proton 5_{ax} pour lequel on peut faire un raisonnement analogue est beaucoup moins affecté ($\delta - 7$ ppm). Cette différence peut s'interpréter par une importante déformation structurale entraînée par les contraintes stériques entre le groupe méthyle 10 et un des groupes $N(SiMe_3)_2$ portés par l'atome d'uranium.

L'attribution des signaux des protons méthyle aux groupes $SiMe_2$ (Tableau 1) est facilitée par leur élargissement à température ambiante. En revanche, l'attribution des signaux méthyle aux groupes portés par le squelette carboné est plus délicate (Tableau 3).

Pour l'isomère **2b**, le signal le plus blindé appartient au groupe méthyle 10, le plus proche du centre paramagnétique ($\delta - 4.15$ ppm). Les signaux des deux méthyles 8 et 9 ne peuvent être directement attribués. Or, les protons de ces deux groupes sont séparés de l'atome d'uranium par six liaisons successives; pour chacun d'eux, la part du terme de contact dans le déplacement chimique isotrope est donc très faible. Dans ces conditions, lorsque la température varie, la variation du déplacement chimique paramagnétique $\Delta\delta^{para}$ est pratiquement égale à la variation du terme de pseudocontact: $\Delta\delta^{dip}$. Les plus grandes variations de ce dernier terme doivent être observées pour le groupe le plus proche du centre paramagnétique ($\Delta\delta^{dip} = f(1/Tr^3)$). Le signal à 2.84 ppm dont la variation du déplacement chimique avec la température a la plus grande amplitude est donc attribué au groupe méthyle 8, le plus proche de l'uranium.

Dans le spectre du composé **4a**, les signaux des groupes méthyle apparaissent anormalement élargis. Cet élargissement peut être attribué à des contraintes stériques ralentissant la libre rotation de ces groupes ou à des interactions de type "agostique" entre les hydrogènes de ces groupes et l'atome d'uranium coordinativement insaturé [5]. Le singulet fin à -0.19 ppm appartient vraisemblablement au méthyle 8-*endo*, le moins soumis aux contraintes stériques et le plus proche de l'atome d'uranium tandis que le signal large à 5.40 ppm est attribué au méthyle 9-*exo*. Le signal le moins perturbé (par rapport au spectre de la cétone de départ) et dont la libre rotation pourrait être gênée par la proximité d'un des groupes silylamido est attribué au méthyle 10. Les deux signaux très élargis sont attribués aux CH_3 de $SiMe_2$.

De manière générale, pour un nombre de liaisons suffisant entre l'uranium et le proton considéré, on peut estimer que la part du terme de contact est faible devant celle du terme de pseudocontact. Ceci est le cas pour les protons 5_{eq} , $5'_{ax}$, 6_{eq} , 6_{ax} et 7, 7' du squelette terpénique. Pour ces protons, la variation en fonction de la température de la valeur du déplacement chimique paramagnétique sera essentiellement due à la variation du terme de pseudocontact, donc sera fonction de la distance uranium-proton.

Le Tableau 5 rassemble les valeurs de $\Delta\delta^{para}$ entre 25 et 70 °C pour les protons du squelette carboné des composés **2b**, **3a** et **4a**.

On constate une bonne corrélation entre les valeurs expérimentales et la position des protons: plus le proton est proche de l'uranium, plus $\Delta\delta^{para}$ est important. Ainsi, pour les protons pseudoéquatoriaux 3_{eq} , 4, 5_{eq} et 6_{eq} de **2b**, en position "endo",

Tableau 5

Protons du squelette carboné des composés **2**, **3** et **4**. Différences de déplacement chimique entre 25 et 70 °C: $\Delta\delta_i$; entre protons géminés à 25 °C: $\Delta\delta_{gem}$

	2b		3a		4a	
	$\Delta\delta_i$	$\Delta\delta_{gem}$	$\Delta\delta_i$	$\Delta\delta_{gem}$	$\Delta\delta_i$	$\Delta\delta_{gem}$
1	–		1.14	–	–	
4	1.62		0.03	–	0.5	
3 _{eq}	5.65	6.15	0.82	4.36	–	
3 _{ax}	2.32		1.02			
5 _{eq}	1.64	5.27	0.81	4.24	0.19	1.75
5 _{ax}	0.98		3.00			
6 _{eq}	1.44	0.80	2.66	18.67	0.2	4.10
6 _{ax}	1.24		4.88			
7	–		0.03	2.18	0.77	1.68
7'	–		0.23		0.62	

par rapport à l'atome d'uranium, les valeurs relevées sont toujours supérieures à celles obtenues pour les protons pseudoaxiaux "exo": 3_{ax}, 5_{ax} et 6_{ax}. De plus, la différence de déplacement chimique entre un proton pseudoaxial et un proton pseudoéquatorial portés par le même carbone est, en première approximation, égale à la différence des termes de pseudocontact pour les protons portés par les carbones 5, 6 et 7. Quelle que soit la position des protons (et on ne peut pas négliger le terme de contact pour 3_{ax} et 3_{eq}), la différence de déplacement chimique entre proton axial et proton équatorial apparaît d'autant plus grande que la distance les séparant de l'atome d'uranium diminue et les séquences reportées dans le Tableau 5 sont en bon accord avec les conformations imposées par les contraintes stériques entre les groupes méthyle 8 de **2b** et 10 de **4a** et les groupes N(SiMe₃)₂ portés par l'uranium.

Cholestène-4 one-3

La cholestène-4 one-3 réagit quantitativement avec **1** pour conduire à un mélange de deux diastéréoisomères dans les proportions 93/7 (Schéma 3). La sélectivité de l'attaque et la structure de l'isomère majoritaire sont établies par l'analyse du spectre de RMN ¹H (les signaux des protons du métallacycle sont rassemblés dans le Tableau 1, ceux des signaux des groupes méthyle dans le Tableau 2 et ceux des protons des cycles carbonés dans le Tableau 6).

Le spectre de RMN protonique de **5b** est considérablement éclaté par rapport à celui de la cétone de départ. La proximité de l'atome d'uranium provoque un déplacement considérable des signaux des protons portés par les carbones 1, 2, 4 et 6. Ces signaux sont légèrement élargis mais leur morphologie "doublet" pour les protons équatoriaux et "triplet" pour les protons axiaux permet de les attribuer au type de proton correspondant. On constate que les protons H_{2ax}, H_{1eq} et H_{6eq} sont blindés tandis que les protons H_{4eq} et H_{2eq} sont déblindés. De plus, la position de ces protons sur le cycle carboné est facilement établie par comparaison des déplacements chimiques. D'une part, plus le carbone portant ces protons est voisin de l'uranium, plus le déplacement isotrope est important. D'autre part, on constate que la différence de déplacement chimique entre deux protons géminés décroît avec l'éloignement de l'uranium. On observe également une bonne concordance entre la

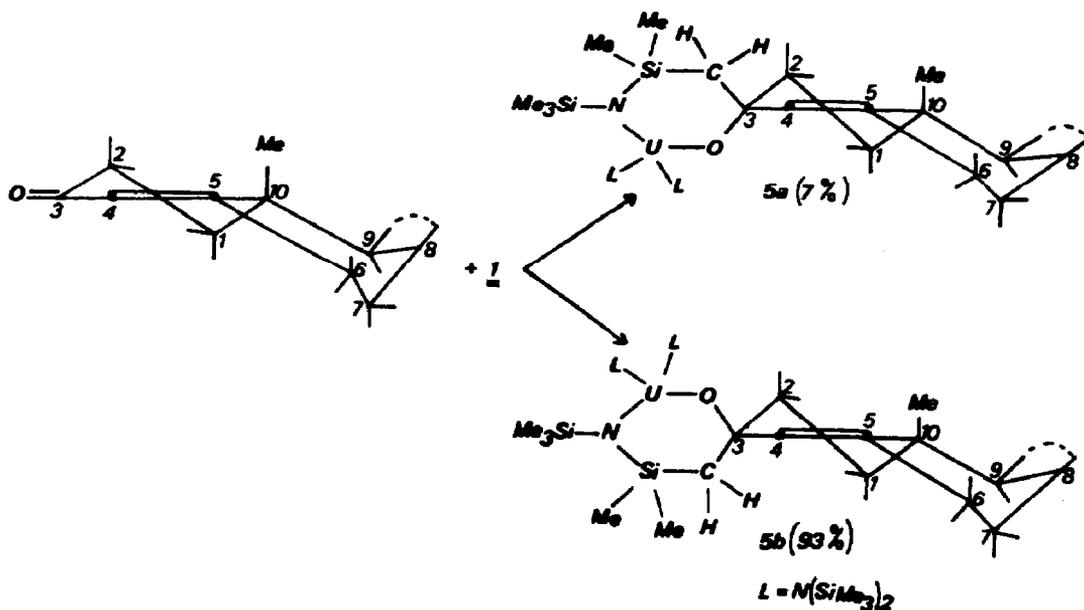


Schéma 3

variation du déplacement isotrope en fonction de la température et la position des protons. L'amplitude de la variation de ce déplacement est beaucoup plus important pour les protons "endo" (4, 2_{ax} , 1_{eq} , 6_{eq}) par rapport à l'uranium que pour les protons "exo" (2_{eq} , 1_{ax} , 6_{ax}) et elle décroît rapidement en fonction de la distance avec l'uranium. Ces résultats établissent la structure de l'isomère majoritaire **5b** et partant l'attaque préférentielle "endo" sur la cétone de départ.

La condensation du composé **1** sur les cétonés polycycliques ne modifie pas la structure du squelette carboné et l'éclatement des signaux des protons du cycle

Tableau 6

Protons due squelette carboné du composé **5b** à 25 °C (haut) et à 70 °C (bas)

Position	Morphologie	$\Delta\delta_t$	$\Delta\delta_{gem}$
4	sl ^a	12.56	0.31
		12.87	
2_{qq}	dd (12.5,3) ^b	4.18	12.89
		4.10	
2_{ax}	td (12.5,3)	-8.71	1.93
		-6.78	
1_{eq}	dl (12.5,-)	-2.40	5.44
		-1.13	
1_{ax}	tl (12.5,-)	3.04	0.06
		3.10	
6_{eq}	dl (12.5,-)	-0.47	2.75
		-0.10	
6_{ax}	tl (12.5,-)	2.28	0.08
		2.3	

^a s = singulet, d = doublet, t = triplet, l = signal élargi. ^b Constantes de couplages en Hz, les couplages non reportés n'ont pu être déterminés précisément.

permet d'utiliser ce métallacycle comme réactif de déplacement chimique ("shift réagent") dans des cas où les complexes des lanthanides sont peu efficaces.

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.

Réaction de $[(Me_3Si)_2N]_2\overline{UCH_2SiMe_2NSiMe_3}$ avec le camphre

A une solution de 0.72 g (1 mmol) de **1** dissous dans 10 ml de toluène, on ajoute goutte à goutte une solution de 0.12 g (1 mmol) de camphre dans 2 ml de toluène. Après 5 minutes d'agitation à température ambiante, le solvant est évaporé et le résidu extrait par 2×10 ml de pentane. Après concentration à 2-3 ml et refroidissement à -70° , on isole 0.51 g de poudre cristalline brun foncé.

Une mode opératoire analogue fournit les métallacycles **3** et **4** à partir respectivement du norcamphre et de la (-)fenchone.

L'hydrolyse de ces métallacycles, dans les conditions déjà décrites, conduit aux carbures vinyliques correspondants: triméthyl-1,7,7 méthylène-2 norbornane à partir de **2**; méthylène-2 norbornane à partir de **3**; et triméthyl-1,3,3 méthylène-2 norbornane à partir de **4**.

Réaction de $[(Me_3Si)_2N]_2\overline{UCH_2SiMe_2NSiMe_3}$ avec la cholestène-4 one-3

A une solution de 0.932 g (1.3 mmol) de **1** dans 10 ml de toluène, on ajoute 0.500 g (1.3 mmol) de cholestène-4 one-3 et agite 20 minutes. Après évaporation du solvant, le résidu est extrait par 2×10 ml de pentane. La solution est concentrée et refroidie à -50° . On isole 0.88 g de **5**: poudre marron-noir (Rdt. 62%).

L'analyse en RMN établit la composition: 93% d'isomère **5b** résultant de l'attaque "endo" et 7% d'isomère **5a**.

Les échantillons utilisés pour l'étude en RMN ont été préparés directement dans les tubes d'analyse.

Mode opératoire général. Dans un tube RMN, on pèse 0.065 g (6.97×10^{-5} mol) de **1** dissous dans 1 ml de C_6D_6 et ajoute en une seule fois 0.0107 g (6.97×10^{-5} mol) de camphre. La solution est rapidement homogénéisée et peut être utilisée immédiatement.

Dans un tube scellé, un échantillon peut se conserver sans altération durant plusieurs mois.

Bibliographie

- 1 H.W. Turner, R.A. Andersen, A. Zalkin et D.H. Templeton, *Inorg. Chem.*, 20 (1981) 2991.
- 2 A. Dormond, A. Elbouadili, A. Aaliti et C. Moise, *J. Organomet. Chem.*, 288 (1985) C1.
- 3 N. Tebbe, G.W. Parshall et G.S. Reddy, *J. Am. Chem. Soc.*, 100 (1978) 3611.
- 4 A. Dormond, A. Elbouadili et C. Moise, *J. Org. Chem.*, 52 (1987) 688.
- 5 A. Dormond, A. Elbouadili et C. Moise, *Inorg. Chim. Acta*, 139 (1987) 171.
- 6 A. Dormond, A. Elbouadili et C. Moise, *J. Organomet. Chem.*, à paraître.
- 7 G.N. La Mar, W. De W. Horrocks, Jr. et R.H. Holm, *NMR of paramagnetic molecules*, 1973, Academic Press, London, G.B.
- 8 D.J. Raber et M.D. Johnston, Jr., *Spectrosc. Lett.*, 15 (1982) 287.
- 9 K.C. Joshi, V.N. Pathak et V. Grover, *J. Indian Chem. Soc.*, 60 (1983) 802.
- 10 H.J. Schneider, V. Buchhett et P.K. Agrawal, *Tetrahedron*, 40 (1984) 1017.
- 11 D.S. Wilbur, *J. Heterocyclic Chem.*, 21 (1984) 801.
- 12 R. Von Ammon, R.D. Fischer et B. Kanellakopoulos, *Chem. Ber.*, 105 (1972) 45.
- 13 C.C. Hinckley, *J. Am. Chem. Soc.*, 91 (1969) 5160.
- 14 P.V. Demarco, T.K. Elzev, R.B. Lewis et E. Weinkert, *J. Am. Chem. Soc.*, 92 (1970) 5734.
- 15 A. Dormond, A. Elbouadili et C. Moise, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, (1984) 749.
- 16 R.E. Cramer, K. Panchanetheswaran et J.W. Gilje, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 23 (1984) 912.
- 17 P. Zanella, G. Paolucci, G. Rossetto, F. Benetollo, A. Polo, R.D. Fischer et G. Bombieri, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, (1985) 96.
- 18 E.C. Ashby et J.T. Laemmle, *Chem. Rev.*, 4 (1975) 521.
- 19 P.J. Fagan, J.M. Manriquez, S.H. Vollmer, C.S. Day, V.W. Day et T.J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.*, 103 (1981) 2206.
- 20 G. Folcher, N. Keller, C. Kiener et T. Paris, *Cand. J. Chem.*, 55 (1977) 3559.
- 21 J.F. Lemaréchal, M. Ephritikhine et G. Folcher, *J. Organomet. Chem.*, 299 (1986) 85.