

DE NOUVEAUX SYSTEMES-CAGES LES ISOMERES SYN ET ANTI DU BIS-CYCLOPENTYLENE -(1,1')(3,3')FERROCENE
DETERMINATION STRUCTURALE PAR RMN¹³C ET RAYONS X

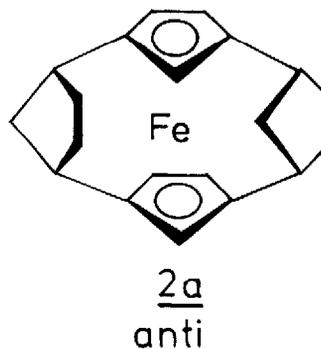
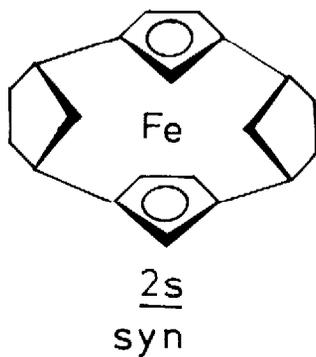
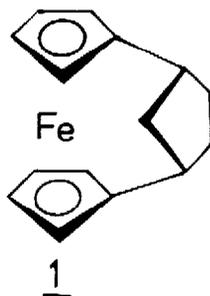
par
Didier ASTRUC et René DABARD,
Laboratoire de Chimie des Organométalliques, Université de Rennes,
E R A C N R S n° 477, 35031 RENNES-CEDEX,

Maryvonne MARTIN,
Laboratoire de Chimie Organique Physique, Université de Nantes,
E R A C N R S n° 315, 44037 NANTES-CEDEX,

Patrick BATAIL et Daniel GRANDJEAN,
Laboratoire de Cristallographie, Université de Rennes,
E R A C N R S n° 139, 35031 RENNES-CEDEX

(Received in France 9 December 1975; received in UK for publication 2 February 1976)

Les réactions de coupures du ferrocène par AlCl₃ dans un solvant inerte (heptane) ou arénique(Ph(CH₃)_n, 0 ≤ n ≤ 3) ont permis d'isoler comme sous-produits les deux isomères de structure cage 2s et 2a. La dissymétrie et la conformation bloquée des ponts induit un nouveau type d'isomérisme syn-anti en série ferrocénique



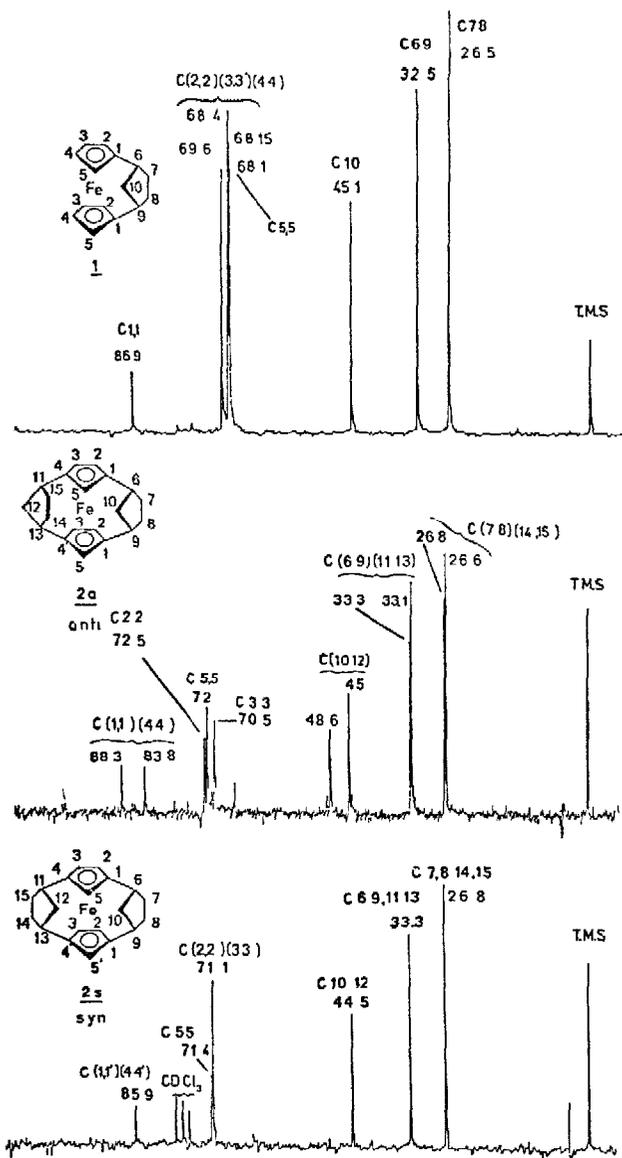


Figure 1 Spectres RMN ^{13}C (solutions dans CDCl_3 , δ ppm, TMS) lignes attribuées par expériences d'off-resonance méthine C 6,9, 11,13 dans les ponts cyclopentylènes : 1 C 5,5', 2a C 2,2' et (3,3')(5,5') (probable)

Malgré les études controversées sur les coupures du ferrocène par AlCl_3 et sur la structure du ferrocénophane monoponté 1 (1) que nous avons confirmée par rayons X (2), aucun auteur n'a signalé la formation des molécules-cages dipontées 2, ce qui est probablement dû à leur difficulté de séparation de 1

Après avoir séparé les composés 2 du mélange réactionnel par chromatographie sur colonne d'acide silicique puis sur couche épaisse de gel de silice, nous avons séparé 2a et 2s par cristallisation fractionnée dans des mélanges pentane-hexane, 2s ($F = 224^\circ\text{C}$) étant moins soluble que 2a ($F = 125^\circ\text{C}$). Les spectres IR (pas de bande à 9 et 10 μ), l'analyse élémentaire, et les spectres de masse ($M^+ = 316$) montrent la présence de deux ponts cyclopentyles par entité ferrocénique. La structure de chacun des deux isomères est établie par comparaison de leurs spectres RMN ^1H et ^{13}C avec ceux de 1 (fig 1)

2s Dans les spectres RMN ^1H et ^{13}C , la région cyclopentane est la même que pour 1, et les positions 5 et 2,3 (resp 5' et 2',3') dans les cycles ferrocéniques apparaissent sous forme d'un système AB_2 , ce qui montre la symétrie. L'analyse aux rayons X ($R = 0,059$, fig 2) confirme la structure et la grande symétrie et met en évidence, pour la première fois, une non-planéité de cycles ferrocéniques. La distorsion ($4,5^\circ$) est due à la faible longueur des ponts

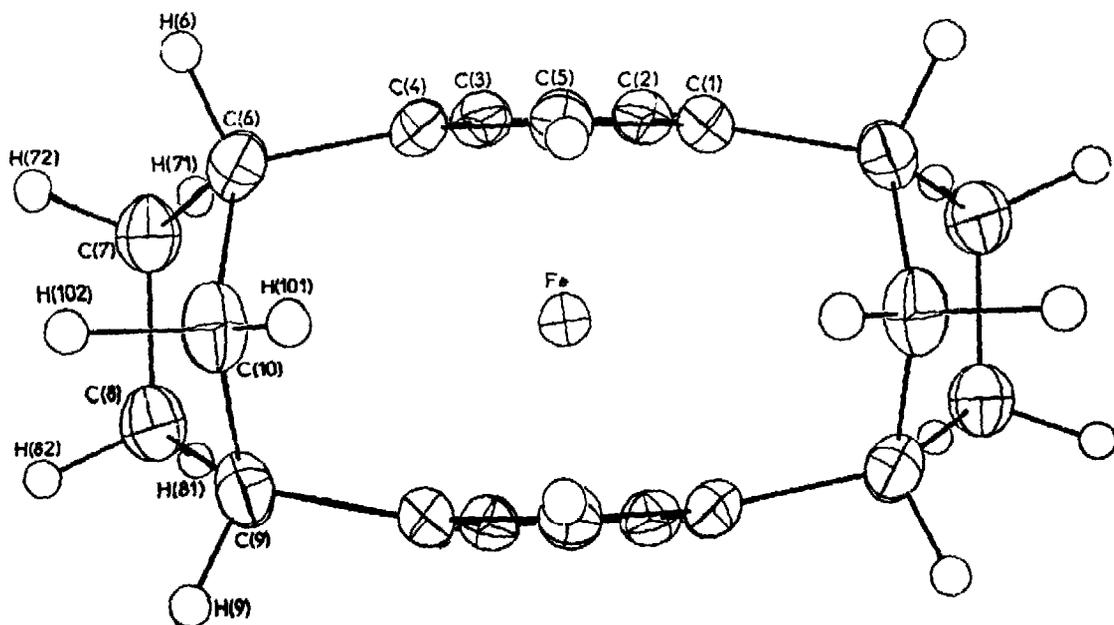


Figure 2 Structure de l'isomère syn 2s

2a Dans les spectres RMN ^{13}C , on distingue nettement la présence de deux cycles cyclopentylènes différents, la région ferrocénique apparaît sous forme d'un système ABC dans le spectre protonique et sous forme de 5 lignes dans le spectre ^{13}C .

La différence des déplacements chimiques dans la partie ferrocénique des spectres protoniques permet de déterminer le rapport $2a/2s = 1,5$ formé dans les réactions

La récente découverte par VAN MEURS (3) de l'hydrogénation catalytique douce du ferrocène en cyclopentane permet d'espérer accéder aux cyclo(tétracyclopentylène) à partir de 2a et de 2s en chassant le fer de la cage

D'autre part, ces ferrocènes-cages sont de bons modèles permettant de tester la théorie de TRAYLOR (4) suivant laquelle les électrophiles attaquent le ferrocène directement sur le cycle plutôt que le métal, contrairement à ce qui est observé avec d'autres composés organométalliques (5). En effet les modèles moléculaires et la structure aux rayons X montrent que l'attaque du métal est stériquement privilégiée d'un des côtés, contrairement à celle des cycles

BIBLIOGRAPHIE

- (1) a) A N NESMEYANOV, V V KORSHAK, V V VOERVOLOVSKI, N S KOCHETKOVA, S L SOSIN, R B MATERIKOVA, T N BOLOTNIKOVA, V M CHIBRIKIN et N M BAZHIN, Dokl Akad Nauk, SSSR, 137, 1370 (1961)
- b) S J GOLDBERG, J Amer Chem Soc, 84, 3022 (1962)
- c) A N NESMEYANOV, N S KOCHETKOVA, P V PETROVSKY et I E FEDIN, Dokl Akad Nauk, SSSR, 152, 875 (1963)
- d) S G COTTIS et H ROSENBERG, Chem Ind, London, 860 (1963)
- e) S G COTTIS et H ROSENBERG, J Polym Sc, Part B-2, 295 (1964)
- f) D ASTRUC et R DABARD, C R Acad Sci, Paris, série C, 272, 1248 (1971)
- (2) P BATAIL, D GRANDJEAN, D ASTRUC et R DABARD, J Organometal Chem, 102, 79 (1975)
- (3) F VAN MEURS, F W METSELAAR, A J A POST, J A A M VAN ROSSUM, A M VAN WIJK et H VAN BEKKUM, J Organometal Chem, 84, C22 (1975)
- (4) J A MANGRAVITE et T G TRAYLOR, Tetrahedron Letters, 4461 (1967)
- (5) E O GREAVES, G R KNOX, P L PAUSON, S TOMA, G A SIM et D I WOODHOUSE, Chem Comm, 257 (1974)