

## SUR LES CONFORMATIONS DES MOLÉCULES DE DIACÉTYL-1,1' ET DE DIBENZOYL-1,1' FERROCÈNES

S. SORRISO

Istituto di Chimica Fisica, Università di Perugia, Italy

et

H. LUMBROSO

Laboratoire de Chimie Générale, Sorbonne, Paris, France

(Received in France 27 November 1968; Received in the UK for publication 17 February 1970)

**Résumé**— Les molécules libres de diacétyl-1,1' et dibenzoyl-1,1' ferrocènes peuvent exister sous deux conformations isomères de rotation, de type *méso* (I) ou racémique (II). La compatibilité entre les moments de ces deux ferrocènes avec celui du bis ( $\alpha$ -cétotétraméthylène)-ferrocène racémique montre que leurs conformations de type II sont privilégiées. La rotation des cyclopentadiényles est un peu plus gênée dans le bis ( $\alpha$ -cétotétraméthylène) *méso* que pour son isomère racémique où elle serait pratiquement libre.

**Abstract**— The free molecules of 1,1'-diacetyl and 1,1'-dibenzoyl-ferrocene may exist in two isomeric rotational conformations, *meso* (I) or racemic (II). The correlation of the electric moments of these two substituted ferrocenes with that of racemic bis ( $\alpha$ -ketotetramethylene)-ferrocene shows that the conformation II is preferred. The rotation of the cyclopentadienyl groups is slightly more restricted in *meso*-bis ( $\alpha$ -ketotetramethylene)-ferrocene than in its racemic isomer in which rotation is nearly free.

AFIN DE préciser la conformation à l'équilibre des molécules libres (dissoutes dans le benzène) de diacétyl-1,1' et dibenzoyl-1,1' ferrocènes, nous avons déterminé les moments électriques des composés inscrits dans le Tableau I.

Comme le benzène les deux groupes cyclopentadiényles, Cy et Cy', de la molécule de ferrocène ont un moment nul : le moment  $\pi$  de ces groupes est de 0.0 D et la résultante des moments des liaisons H—C a une valeur nulle pour un pentagone régulier.

Dans le cristal de ferrocène on peut se demander, après une étude par diffraction des neutrons qui indique une structure désordonnée,<sup>8</sup> si toutes les molécules ont la conformation antiprismatique, comme l'avaient suggéré divers auteurs,<sup>9</sup> à la suite d'examen aux rayons X (litt.<sup>10</sup>). La distance entre les deux cyclopentadiényles, placés dans deux plans parallèles P et P', est de 3.6 Å.

Le ferrocène gazeux a été examiné, par diffraction des électrons, à diverses reprises. Si les premières études, effectuées à 400<sup>o</sup><sup>11</sup> et à une température non précisée<sup>12</sup> en 1955 et 1961, ont été interprétées dans le sens d'un modèle à rotations libres des deux cyclopentadiényles, des études plus récentes, à 140°, réalisées en 1966 et 1968,<sup>13</sup> indiquent selon Bohn et Haaland, Haaland et Nilsson, un modèle prismatique, la barrière de potentiel ( $V_0$ ) s'opposant à la rotation (de  $2\pi/5$ ) d'un des cycles atteignant 1.1 ou  $(0.9 \pm 0.3)$  kcal/mole. La valeur de l'entropie du ferrocène gazeux est en accord avec celle calculée avec un modèle à rotation gênée ( $V_0$  étant de 0.9 kcal/mole), encore

TABLEAU I

Composé	T°	$\mu(\text{benzène})^a$ (D)	Bibl. (D)
Benzène	25	—	0-0 <sup>1</sup>
Ferrocène	25	—	0-0 <sup>2b</sup>
Benzaldéhyde	25	2.99	litt <sup>1</sup>
Formylferrocène	25	3.46	—
Diformyl-1,1' ferrocène	25	4.0 <sub>4</sub>	—
Acétophénone	25	2.92 <sup>3</sup>	litt <sup>1</sup>
Acétylferrocène	30	3.09	3.02 <sup>1</sup> , 3.23 <sup>5d</sup>
Diacétyl-1,1' ferrocène	20, 30 et 45	4.17; 4.23; 4.25	—
Indanone-1	25	—	3.31 <sup>1</sup>
$\alpha$ -cétotétraméthylène-ferrocène	20-3	—	3.50 <sup>5e</sup>
Bis( $\alpha$ -cétotétraméthylène)-ferrocène <i>méso</i>	25	4.08 <sup>6</sup>	—
Bis( $\alpha$ -cétotétraméthylène)-ferrocène racémique ( <i>d + l</i> )	25	4.76 <sup>6</sup>	—
Acétyl-1 benzoyl-1' ferrocène	25	3.98	—
Benzophénone	25	3.00 <sup>7</sup>	litt <sup>1</sup>
Benzoylferrocène	30	3.01	—
Dibenzoyl-1,1' ferrocène	20, 30 et 45	3.77; 3.75; 3.73	—
Méthyl-4 benzophénone	30	3.30	—
<i>p</i> -Méthylbenzoylferrocène	30	3.32	—
Di( <i>p</i> -méthylbenzoyl)-1,1' ferrocène	20, 30 et 45	3.96; 4.03; 3.98	—

<sup>a</sup> En supposant  $P_E + P_A = R_D$ , (1 debye (D) =  $10^{-18}$  C.G.S.é.s.).

<sup>b</sup> En solution dans le tétrachlorure de carbone, à 25°.

<sup>c</sup> Mesure assez peu précise en raison de la faible quantité de produit dont nous disposions.<sup>4</sup>

<sup>d</sup> Au sein du benzène à 25° et du cyclohexane à 20.3°, respectivement.

<sup>e</sup> En solution cyclohexanique.

qu'un modèle à rotation libre ( $V_0 = 0.0$ ) peut également convenir étant données les incertitudes du calcul.<sup>14</sup>

Selon un examen par diffraction des rayons X, de Struchkov,<sup>15</sup> les molécules formant le cristal de dibenzoyl-1,1' ferrocène possèdent toutes la même configuration caractérisée, d'une part, par des sens d'enroulement identiques pour les ensembles d'atomes  $C_m, O$  et  $C(2)$ ;  $C'_m, O'$  et  $C(2')$  [ $C(2)$  et  $C(2')$  désignent les carbones des cycles Cy et Cy' voisins des oxygènes O et O'] et, d'autre part, par un angle de rotation permanent

$$\psi'_0 = 180^\circ - [IC(n), I'C(n')] = \pi - \psi_0 = 72^\circ,$$

mesuré à partir de la conformation antiprismatique (définie par  $\psi'_0 = 0^\circ$ ) (Fig 1).

Plus récemment, en 1969, Calvarin, Bouvaist et Weigel<sup>16</sup> ont décrit la structure aux rayons X de l'acétyl-1 benzoyl-1' ferrocène: les sens d'enroulement  $C_m, O$  et  $C(2)$ ;  $C'_m, O'$  et  $C(2')$  sont opposés, les liaisons  $C=O$  parallèles (d'où  $\psi'_0 = 60^\circ$ ) et le dièdre (Ph, Cy) de l'ordre de  $30^\circ$ .

Le ferrocène a un moment nul en solution.<sup>1</sup> Les deux cyclopentadiényles n'ayant pas de moment propre on prédit pour les modèles à rotations libres ou gênées, et prismatique, un moment nul pour la molécule libre de ferrocène.

Les groupes cyclopentadiényle ont un net caractère aromatique,<sup>17</sup> et leur interaction dans la molécule de ferrocène est faible.<sup>18</sup>

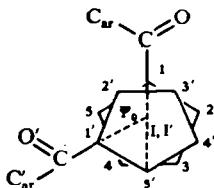


FIG. 1. Structure de la molécule de dibenzoyl-1,1' ferrocène au sein de son cristal.<sup>15</sup>

L'analogie entre le ferrocène et le benzène explique que les moments des formyl-, acétyl- et benzoyl-ferrocènes sont voisins de ceux des dérivés benzéniques correspondants. L'écart entre les moments mésomères de l'acétophénone et de l'acétyl-ferrocène ne dépasse pas 0.2 D.

L'énergie de conjugaison du groupe Ph—CO étant grande (égale à 5 kcal/mole pour le benzaldéhyde<sup>19</sup>) nous avons admis que le groupe Cy—COMe est plan et négligé l'effet, sur la valeur calculée des moments, des petites oscillations de torsion du groupe acétyle autour de l'axe Cy—C. La situation, en ce qui concerne le groupe Cy—COPh, est plus délicate, dépendant étroitement du modèle effectif, gg' ou G, adopté pour la molécule libre de benzophénone (Fig 2).

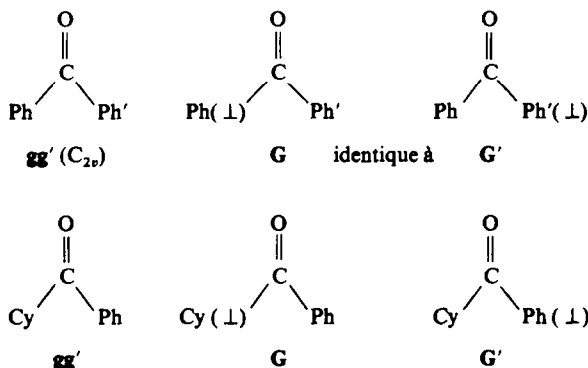


FIG. 2. Conformations gg' et G pour la benzophénone et le groupe Cy—COPh des benzoyl- et dibenzoyl-1,1' ferrocènes. Dans la conformation gg' de la benzophénone (observée en phase solide<sup>20</sup>) les deux phényles sont tournés de + et - 28°; dans les conformations G l'un des phényles est dans le plan (C—CO—C) et l'autre perpendiculaire audit plan.

Si les deux fragments COR (R = Me ou Ph) des diacétyl-1,1' et dibenzoyl-1,1' ferrocènes ont une conformation C<sub>2v</sub> (gg'), les molécules libres de diacétyl-1,1' et dibenzoyl-1,1' ferrocène peuvent présenter trois conformations: I, II' et II'' (énantiomorphes), où, respectivement, les sens d'enroulement des ensembles d'atomes C, O et C(2); C', O' et C(2') sont identiques ou opposés (Fig 3). Le passage de I à II (II' ou II'') requiert une énergie d'activation de l'ordre de 5 kcal/mole, voisine de l'énergie de conjugaison du benzaldéhyde;<sup>19</sup> par suite I et II sont des conformères, et non des isomères effectivement séparables. Quand, grâce à la fermeture d'un cycle, la rotation des groupes [Cy—C(=O)C] est rendue impossible deux stéréoisomères sont observables (qui sont de types I et II), comme Tirouflet, *et al.*;<sup>21</sup> Falk et Schlögl<sup>22</sup> l'ont montré pour le bis (α-cétotétraméthylène)-ferrocène.

Si les deux fragments CyCOPh du dibenzoyl-1,1' ferrocène ont une conformation asymétrique gauche (orthogonale), qui pourrait être G ou G' (Fig 2), les formes à considérer sont (les signes - et + indiquent que l'oxygène du benzoyle de conformation G est situé du côté ou non du fer central : *d* et *l* signifient : dextrogyre et lévogyre ; G<sub>*d*</sub>G' est identique à GG'<sub>*d*</sub> et G<sub>*d*</sub>G' à GG'<sub>*l*</sub>) : [G(+), G(+)], [G(-), G(-)], [G(+), G(-)], [G(-), G(+)] ; G'G' (I), G'G' (II) antipode de G'G' (II') ; [G(+), G'<sub>*d*</sub>] antipode de [G(+), G'<sub>*l*</sub>] ; [G(-), G'<sub>*d*</sub>] antipode de [G(-), G'<sub>*l*</sub>].



FIG 3. Conformations instantanées, pour une valeur particulière de l'angle  $\psi = [\text{IC}(n), \text{I}'\text{C}'(n')]$ , des isomères de rotation I et II (ce dernier pouvant exister sous deux formes antipodes optiques, II' et II'') du diacétyl-1,1' ferrocène et du dibenzoyl-1,1' ferrocène supposé deux fois *gg'*. (Sur les figures :  $n = 1, n' = 1'$ .)

Richmond et Freiser<sup>23</sup> ont examiné le problème posé par la conformation de la molécule libre de diacétyl-1,1' ferrocène. Deux modèles ont été considérés par ces auteurs : un modèle à rotations libres des deux cyclopentadiényles et un modèle rigide (qu'ils supposent, sans l'écrire explicitement, du type I) défini par un angle permanent de  $91^\circ$ . Ces auteurs préfèrent le premier de ces modèles, plus satisfaisant du point de vue théorique.<sup>24</sup>

Les moments des deux stéréoisomères *méso* (I) et racémique (II : mélange équimoléculaire de II' et II'') du bis( $\alpha$ -cétotétraméthylène)-ferrocène, ceux des deux conformations I et II (II' ou II'') des diacétyl-1,1' et dibenzoyl-1,1' ferrocènes (ce dernier supposé deux fois *gg'*) ont pour expressions :

$$\overline{\mu_{\text{I}}^2} = 2a^2(1 + \overline{\cos \psi}), \overline{\mu_{\text{II}}^2} = \overline{\mu_{\text{II}''}^2} = 2a^2(1 + \overline{\cos(\psi + 2\theta)}),$$

où  $a$  désigne le moment du groupe Cy—COR,  $\theta$ , l'angle entre le vecteur  $a$  et l'axe Cy—C,  $\psi$  l'angle instantané  $[\text{IC}(n), \text{I}'\text{C}'(n')]$  (voir Fig 3),  $\overline{\cos \psi}$  et  $\overline{\cos(\psi + 2\theta)}$  les valeurs moyennes de ces fonctions trigonométriques pour l'argument variant entre 0 et  $2\pi$ .

Soient  $\alpha = \psi$  et  $\beta = \psi + 2\theta$  les angles entre les deux dipôles  $a$  dans les modèles I et II. Les moments des espèces de molécules I et II ne peuvent être égaux que si :

(a) La rotation des cyclopentadiényles autour de l'axe I...I' est libre :  $U_{\text{I}}(\alpha) = U_{\text{II}}(\beta)$ , pour toutes les valeurs de  $\alpha$  ou de  $\beta$  ;

(b) Si pour  $\alpha = \beta$ ,  $U_{\text{I}}(\alpha) = U_{\text{II}}(\beta)$  : ce qui est douteux car dans ce cas les distances entre les dipôles  $a$  ne sont pas égales.

Le fait que les moments des bis( $\alpha$ -cétotétraméthylène)-ferrocènes *méso* (4.08 D) et racémique (4.76 D) diffèrent d'environ 0.7 D<sup>6</sup> montre clairement que l'on ne peut accepter ni l'hypothèse (a), ni l'hypothèse (b). D'autre part si la valeur de  $\mu(\text{I})$  ne dépend pas de l'angle  $\theta$ , celle de  $\mu(\text{II})$  doit en dépendre (d'assez peu) d'une certaine manière.

Selon que l'on considère les bis( $\alpha$ -cétotétraméthylène)-ferrocènes méso et racémique, les diacétyl-1,1', dibenzoyl-1,1' ferrocènes et l'acétyl-1 benzoyl-1' ferrocène les valeurs des moments  $a$  doivent être prises égales à :

$$a_0 = \mu(\alpha\text{-cétotétraméthylène-ferrocène}) = 3.50 \text{ D } (\theta_0 = 60^\circ),$$

$$a = \mu(\text{Fc-COMe}) = 3.09 \text{ D } (\theta = 47^\circ),$$

$$A = \mu(\text{Fc-COPh}) = 3.01 \text{ D } (\theta = 60^\circ, \text{ si } (\text{Cy-CO-Ph}))$$

est supposé de conformation  $gg'$ .\*

On peut pour les deux espèces de molécules I et II (partagée en II' et II'') définir une amplitude moyenne d'oscillation (supposée libre) d'un cyclopentadiényle par rapport à l'autre en posant :<sup>26</sup>

$$\overline{\cos \alpha'} = \frac{1}{2\alpha'_m} \int_{-\alpha'_m}^{\alpha'_m} \cos \alpha' \cdot d\alpha', \quad \overline{\cos \beta'} = \frac{1}{2\beta'_m} \int_{-\beta'_m}^{\beta'_m} \cos \beta' \cdot d\beta',$$

où  $\alpha = \psi'$ ,  $\beta' = \psi' - 2\theta$ .

Pour les bis( $\alpha$ -cétotétraméthylène)-ferrocènes méso et racémique le calcul indique  $\cos \alpha' = 0.32$ ,  $\cos \beta' = 0.075$ ; d'où l'on déduit :

$$\alpha'_m = \psi'_m(\text{I}) = 133^\circ, \beta'_m = (\psi' - 2\theta)_m = \psi'_m(\text{II}) = 171^\circ$$

(en cas de libre rotation des cyclopentadiényles, on aurait :  $\alpha'_m = \beta'_m = 180^\circ$ ).

Ces résultats montrent que pour l'isomère *méso* (I) la rotation d'un des cyclopentadiényles par rapport à l'autre est sensiblement plus gênée que dans les énantiomorphes II' et II'' du racémique II, où elle serait pratiquement libre.

La répulsion moyenne entre les dipôles  $\mu_{(\text{C}=\text{O})}$  est beaucoup plus grande pour l'isomère I que pour les antipodes optiques II' et II'', comme en témoignent les valeurs des termes répulsifs  $R(\gamma)$  calculées, pour divers angles ( $\gamma$ ) entre les dipôles, en supposant  $\mu_{(\text{C}=\text{O})} = 2.4 \text{ D}$ , ponctuel et localisé au centre de l'oxygène,<sup>27</sup> et la constante diélectrique du milieu situé entre les dipôles égale à l'unité :

$$\begin{aligned} \psi = 0^\circ & \begin{cases} \gamma(\text{I}) = 0^\circ, R = 1.8 \text{ kcal/mole} \\ \gamma(\text{II}) = 120^\circ, R = 0.2 \text{ kcal/mole} \end{cases} \\ \gamma = 0^\circ & \begin{cases} \psi(\text{I}) = 0^\circ, R = 1.8 \text{ kcal/mole} \\ \psi(\text{II}) = 120^\circ, R = 0.4 \text{ kcal/mole} \end{cases} \\ \gamma = 180^\circ & \begin{cases} \psi(\text{I}) = 180^\circ, R = 0.05 \text{ kcal/mole} \\ \psi(\text{II}) = 300^\circ, R = 0.3 \text{ kcal/mole} \end{cases} \end{aligned}$$

A ces répulsions s'oppose le potentiel attractif, alternatif à cinq maximums (pour  $\psi = 0, 72, 144, 216, 288^\circ$ ), entre les carbones *correspondants*,  $n$  et  $n'$ , qui expliquerait que la molécule libre de ferrocène possède la conformation prismatique, plus stable d'environ  $1 \text{ kcal/mole}$  que l'antiprismatique.<sup>13</sup>] On peut estimer les répulsions moyennes  $R(\text{I})$  et  $R(\text{II})$  à  $1.0$  et  $0.3 \text{ kcal/mole}$ , respectivement.

Il résulte de ce qui précède que les conformations II' et II'' des diacétyl-1,1' et dibenzoyl-1,1' ferrocènes (ce dernier si on le suppose deux fois  $gg'$ ) doivent être plus abond-

\* La direction des vecteurs  $a$  a été obtenue en posant l'équation vectorielle :  $a = \mu(\text{Fc-COR}) = \mu(\text{Ph-COR}) + \Delta m$ , où  $\Delta m$  mesure l'accroissement (supposé) de moment mésomère observé en passant de  $\text{Ph-COR}$  à  $\text{Fc-COR}$ . Pour  $\mu(\text{Ph-COR})$  on a pris selon le cas :  $\mu(\text{indanone-1}) = 3.31 \text{ D}^1$  ( $\theta = 64^\circ$ ),  $\mu(\text{Ph-COMe}) = 2.92 \text{ D}^3$  ( $\theta = 49^\circ$ ),<sup>23</sup>,  $\mu(\text{Ph}_2\text{CO}) = 3.01 \text{ D}$  ( $\theta = 60^\circ$ ).

antes que la conformation méso (I): on prévoit, sur la base des répulsions moyennes  $R(\text{I})$  et  $R(\text{II})$ , un rapport des populations  $n(\text{II})/n(\text{I})$  de l'ordre de  $2 \exp(0.7/0.6) = 6.4$ , à  $25^\circ$ .

La valeur 4.2 D du moment expérimental du diacétyl-1,1' ferrocène supporte ce point de vue. En effet, si  $\mu$  et  $\mu_0$  désignent, respectivement, le moment de l'un (à déterminer) des stéréoisomères du bis( $\alpha$ -cétotétraméthylène)-ferrocène et celui du diacétyl-1,1' ferrocène on doit avoir, la répulsion  $R$  ne dépendant que de l'angle initial  $\gamma_0$  (correspondant à  $\psi' = 0^\circ$ ) entre les carbonyles (et aussi parce que  $\theta$  est voisin de  $\theta_0$ ):  $(\mu/\mu_0) = a/a_0 = (3.09/3.50) = 0.9$  (p.2698), relation qui ne se trouve vérifiée que pour le stéréoisomère racémique (II) du bis( $\alpha$ -cétotétraméthylène)-ferrocène.

Par analogie le dibenzoyl-1,1' ferrocène doit aussi exister (surtout) sous les conformations  $\text{II}'$  et  $\text{II}''$ . Si on lui suppose la conformation deux fois  $gg'$  on peut expliquer que son moment (3.75 D) est inférieur de 0.4 D à celui,  $4.2 \times (A/a) = 4.07$  D, calculé à partir du moment du diacétyl-1,1' ferrocène par le fait que, en plus de la répulsion des carbonyles, il y existe une répulsion entre les phényles qui ne peuvent aisément se juxtaposer, l'épaisseur d'un phényle ( $1.70 \text{ \AA}^{28}$ ) étant légèrement inférieure à la demi-distance ( $1.8 \text{ \AA}$ ) entre les cyclopentadiényles. L'angle  $\psi'_m$  caractérisant les conformations privilégiées,  $\text{II}'$  et  $\text{II}''$ , du dibenzoyl-1,1' ferrocène (deux fois  $gg'$ ) serait de  $\psi'_m = 150^\circ$ . [Au cas où l'on devrait préférer des modèles (II) de type G on ne pourrait plus définir alors un angle azimutal significatif car cet angle doit beaucoup varier selon la constellation ( $GG$ ,  $GG'$  ou  $G'G'$ ) considérée, les interactions dipôle-dipôle y étant différentes (ce qui aurait de plus pour conséquence un partage non équimoléculaire en ces formes.)]

La valeur trouvée pour le moment (3.98 D) de l'acétyl-1 benzoyl-1' ferrocène est compatible avec celle trouvée pour le diacétyl-1,1' ferrocène, puisque  $(A/a) = 0.97$ , et indique que ce composé a aussi la conformation II.

## PARTIE EXPERIMENTALE

La *p*-méthylbenzophénone examinée provenait de la firme américaine Eastman Kodak, Rochester, N.Y.

Les formyl-, acétyl- et diacétyl-1,1' ferrocènes étudiés étaient des échantillons Aldrich Chemical Co., Inc., Milwaukee, Wisconsin, U.S.A., purifiés par cristallisations. La pureté du formyl-1 ferrocène a été contrôlée par chromatographie sur couche mince. Le diformyl-1,1' ferrocène nous a été obligeamment fourni par MM.C. Molse et J. Tirouflet.

Les benzoyl-, *p*-méthylbenzoyl-, dibenzoyl-1,1' et di(*p*-méthylbenzoyl)-1,1' ferrocènes ont été préparés selon la méthode indiquée par Rausch et Fischer:<sup>28, 29</sup>  $F = 107-108^\circ$  (litt<sup>30</sup>:  $108.1^\circ-108.3^\circ$ ),  $F = 130-132^\circ$ ;  $F = 105-106^\circ$  (litt<sup>31</sup>:  $105-106^{0.31}$ );  $F = 175-177^\circ$ , respectivement. Leurs puretés sont indiquées par les résultats de l'analyse par combustion, qui a donné: (Trouvé: C, 70.34; H, 4.86; Fe, 19.51, calculé C, 70.37; H, 4.91; Fe, 19.24%); (Trouvé: C, 71.42; H, 5.45; Fe, 18.02; calculé: C, 71.03; H, 5.30; Fe, 18.35%); (Trouvé: C, 73.60; H, 4.48; Fe, 14.55; calculé: C, 73.11; H, 4.60; Fe, 14.16%); (Trouvé: C, 73.81; H, 5.20; Fe, 13.01; calculé: C, 73.94; H, 5.25; Fe, 13.22%).

Un échantillon d'acétyl-1 benzoyl-1 ferrocène nous a été aimablement fourni par MM. Calvarin, Bouvaist et Weigel.<sup>16</sup>

Les mesures de moments électriques ont été effectués à l'Université de Pérouse (Italie) et à la Sorbonne (Paris). La polarisation totale, pour la dilution infinie, a été calculée par la méthode de Halverstadt et Kumler<sup>32</sup> et la polarisation optique ( $P_E + P_A$ ) du soluté supposée égale à la réfraction, pour la raie D du sodium, calculée à partir des réfractions expérimentales du ferrocène,  $50.4 \text{ cm}^{32}$ , du benzaldéhyde et de l'acétophénone.

## BIBLIOGRAPHIE

- <sup>1</sup> A. L. McClellan, *Tables of Experimental Dipole Moments*, W. H. Freeman and Co., San Francisco and London (1963)
- <sup>2</sup> M. Aroney, R. J. W. Le Fèvre et K. M. Somasundaram, *J. Chem. Soc.* 1812 (1960)
- <sup>3</sup> H. Lumbroso, D. M. Bertin, M. Robba et B. Roques, *C. R. Acad. Sci., Paris*, **262**, série C, 36 (1966)
- <sup>4</sup> H. Lumbroso et C. Molse, résultats inédits
- <sup>5</sup> H. Falk et G. Haller, *Monatsh. Chem.* **98**, 2290 (1967)
- <sup>6</sup> H. Lumbroso et H. Falk, recherches inédites
- <sup>7</sup> J. Barassin, G. Queguiner et H. Lumbroso, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 4707 (1967)
- <sup>8</sup> B. T. Willis, *AERE Rept. (Harwell)*, R-3708 (1961)
- <sup>9</sup> E. O. Fischer et W. Pfab, *Z. Naturforsch.* **7b**, 377 (1952); P. F. Eiland et R. Pepinsky, *J. Am. Chem. Soc.* **74**, 4971 (1952); J. D. Dunitz et L. E. Orgel, *Nature* **171**, 121 (1953); J. D. Dunitz, L. E. Orgel et A. Rich, *Acta cryst.* **9**, 373 (1956)
- <sup>10</sup> A. Haaland et J. E. Nilsson, *Acta Chem. Scand.* **22**, 2653 (1968)
- <sup>11</sup> E. A. Seibold et L. E. Sutton, *J. Chem. Phys.* **23**, 1967 (1955)
- <sup>12</sup> P. A. Akishin, N. G. Rambidi et T. N. Bredikhina, *J. Struct. Chem. U.S.S.R.* **2**, 443 (1961)
- <sup>13</sup> R. K. Bohn et A. Haaland, *J. Organometal. Chem.* **5**, 470 (1966); A. Haaland et J. E. Nilsson, *Acta Chem. Scand.* **22**, 2653 (1968)
- <sup>14</sup> A. Haaland, *Ibid.* **23**, 1836 (1969)
- <sup>15</sup> J. T. Struchkov, *Dokl. Akad. Nauk S.S.S.R.* **110**, 67 (1956)
- <sup>16</sup> G. Calvarin, J. Bouvaist et D. Weigel, *C. R. Acad. Sci., Paris* **268**, série C, 2288 (1969)
- <sup>17</sup> E. R. Lippincott et R. D. Nelson, *Spectrochim. Acta* **10**, 307 (1958)
- <sup>18</sup> R. T. Bailey et E. R. Lippincott, *Ibid.* **21**, 389 (1965)
- <sup>19</sup> H. G. Silver et J. L. Wood, *Trans. Faraday Soc.* **60**, 5 (1964)
- <sup>20</sup> E. B. Vul et G. M. Lobanova, *Soviet Phys. Cryst.* **12**, 355 (1967); E. B. Fleicher, N. Sing et S. Hawkinson, *J. Am. Chem. Soc.* **72**, 4311 (1968)
- <sup>21</sup> J. Tirouflet, J.-P. Monin, G. Tainturier et R. Dabard, *C. R. Acad. Sci., Paris* **256**, 433 (1963)
- <sup>22</sup> H. Falk et K. Schlögl, *Monatsh. Chem.* **96**, 266 (1965); K. Schlögl, *Topics in Stereochemistry I*, 39 (1967)
- <sup>23</sup> H. Richmond et H. Freiser, *J. Am. Chem. Soc.* **77**, 2022 (1955)
- <sup>24</sup> H. H. Jaffé, *J. Chem. Phys.* **21**, 156 (1953); W. Moffitt, *J. Am. Chem. Soc.* **76**, 3386 (1954)
- <sup>25</sup> H. Lumbroso et D. M. Bertin, *Bull. Soc. chim. Fr.*, sous presse
- <sup>26</sup> H. Lumbroso et C. Marschalk, *J. Chim. Phys.* **48**, 123 (1951); H. Lumbroso, *Ibid.* **51**, 206 (1954)
- <sup>27</sup> J. H. Gibbs, *J. Phys. Chem.* **59**, 644 (1955)
- <sup>28</sup> L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, 3rd Edition, p. 262, Cornell University Press, Ithaca, N.Y. (1960)
- <sup>29</sup> N. D. Rausch et E. O. Fischer, *J. Am. Chem. Soc.* **76**, 82 (1960)
- <sup>30</sup> N. D. Rausch et A. I. Vogel, *J. Org. Chem.* **22**, 903 (1957)
- <sup>31</sup> H. Riemschneider, *Chem. Ber.* **89**, 155 (1956)
- <sup>32</sup> I. F. Halverstadt et W. D. Kumler, *J. Am. Chem. Soc.* **64**, 2988 (1942)

Ajouté sur l'Epreuve (15.4.70).—H. Lumbroso et M. Sato ont récemment mesuré les moments électriques, en solution benzénique à 25°C, du chloroferrocène et du dichloro-1,1' ferrocène:  $\mu = 1.53$  et 2.07 D, respectivement. Le calcul montre que la rotation des cyclopentadiényles est pratiquement libre pour le dichloro-1,1' ferrocène ( $\cos \alpha' = 0.08$ ).