

REDUCTION—COMPLEXATION DES SULFURES DE PHOSPHINES PAR LES FER-CARBONYLES

FRANCOIS MATHEY * et GEORGES MULLER

Institut National de Recherche Chimique Appliquée, 91710 Vert-Le-Petit (France)

(Reçu le 26 janvier 1977)

Summary

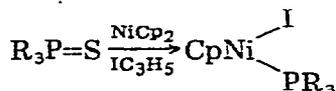
1-Phenyl-3,4-dimethylphosphole (L) yields the classic σ complex $\text{LFe}(\text{CO})_4$ with $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ and the unusual σ, π complex $\text{LFe}_2(\text{CO})_7$ with $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$, whereas 1-t-butyl-3,4-dimethylphosphole (L') with $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ yields $\text{L}'\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ which belongs to a type already described in the literature. With $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ at 85°C , the phosphole sulfide LS yields the two σ and σ, π complexes directly by reduction—complexation. This $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ reduction—complexation process works only with phosphole and phospholene sulfides. However, with $\text{Fe}(\text{CO})_5$ in great excess at 150°C , a general phosphine sulfide reduction—complexation procedure takes place. A study of the displacement of 1-phenyl-3,4-dimethyl-3-phospholene (L'') from its σ complex $\text{L}''\text{Fe}(\text{CO})_4$ by trimethylphosphite has shown that L'' has a greater complexing ability toward iron than the phosphite, contrary to what could be expected from the work of Tolman on nickel complexes.

Résumé

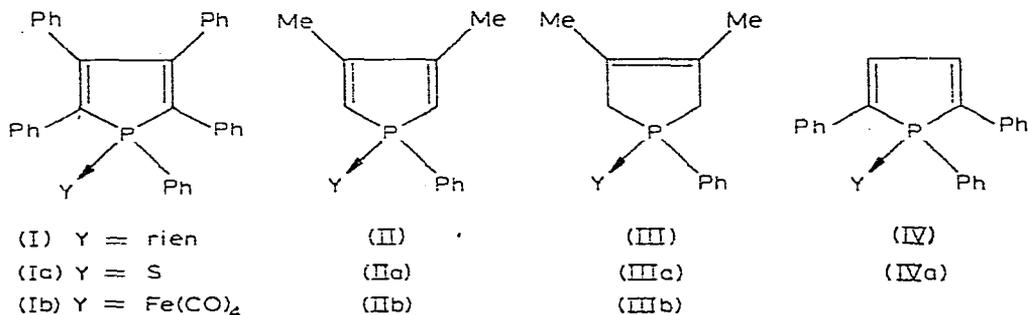
Le phényl-1-diméthyl-3,4-phosphole (L) réagit avec $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ pour fournir le classique complexe σ $\text{LFe}(\text{CO})_4$ et avec $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ pour fournir le peu courant complexe σ, π $\text{LFe}_2(\text{CO})_7$. Le t-butyl-1-diméthyl-3,4-phosphole (L') réagit, quant à lui, avec $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ pour donner $\text{L}'\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ qui appartient à un type déjà décrit dans la littérature. Avec $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ à 85°C , le sulfure de phosphole LS donne directement les deux complexes σ et σ, π . Toutefois, ce procédé de réduction—complexation par $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ ne marche qu'avec les sulfures de phosphole et phospholène. Cependant, avec $\text{Fe}(\text{CO})_5$ en fort excès à 150°C , il est possible d'effectuer la réduction—complexation de tous les sulfures de phosphines classiques. Une étude du déplacement du phényl-1-diméthyl-3,4-phospholène-3 (L'') de son complexe σ $\text{L}''\text{Fe}(\text{CO})_4$ par le triméthyl phosphite a montré que L'' est un meilleur coordonné du fer que le phosphite contrairement à ce qu'on aurait attendu sur la base des travaux de Tolman sur les complexes phosphorés du nickel.

Introduction

Dans une série de travaux précédemment publiés [1-3], nous avons décrit la réduction-complexation des sulfures de phosphines par le nickelocène, c'est-à-dire un processus permettant de passer directement d'un sulfure au complexe métallique de la phosphine correspondante.



Rien ne permet de penser que ce processus soit limité au seul cas du nickel. A priori, les seules exigences auxquelles le métal de transition choisi doit répondre sont d'avoir, à la fois, une bonne affinité pour le soufre et pour le phosphore, c'est-à-dire d'être un métal de classe "b" [4]. Pour des raisons purement thermodynamiques, (l'énergie de la liaison P=S est de l'ordre de 90 kcal mol⁻¹ [5]) le métal considéré doit probablement aussi être assez électropositif. Le fer répond bien à ces divers impératifs. De plus, il existe dans la littérature des indices permettant de penser que les fer-carbonyles sont capables d'effectuer la réduction-complexation des sulfures des phosphines. Braye [6] a en effet montré que le chauffage du sulfure de pentaphénylphosphole (Ia) avec un fer-carbonyle fournit directement le complexes σ (Ib).



Ces indices ne sont toutefois pas des preuves définitives dans la mesure où l'on sait que les dérivés tétracoordonnés de I sont aisément réductibles (voir les données thermodynamiques sur l'oxyde [7] et la réaction de PhP(S)Cl₂ avec le dilithio-1,4-tétraphényl-1,2-3,4-butadiène qui conduit directement à I et non à Ia [6]). Nous avons donc entrepris l'étude des interactions des divers fer-carbonyles: Fe(CO)₅, Fe₂(CO)₉, Fe₃(CO)₁₂ avec une gamme de sulfures de phosphines rangés par réductibilité décroissante suivant notre expérience [8] et comprenant, dans l'ordre, IIa, IIIa, Ph₃P=S et n-Bu₃P=S.

Résultats et discussion

(A) Les complexes de II et de III avec les fer-carbonyles n'étant pas décrits dans la littérature, nous les avons tout d'abord préparés et caractérisés.

Le phosphole II réagit avec Fe₂(CO)₉ dans le benzène à reflux pour fournir d'une façon quasi quantitative le complexe σ (IIb). Son comportement à l'égard

de $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$, est donc tout-à-fait semblable à celui du triphényl-1,2,5-phosphole (IV) [9].

Trois points méritent d'être notés à propos de ce complexe σ : (1) La complexation du phosphore affecte peu le système diénique comme l'on peut s'en rendre compte en comparant les données de RMN du proton de II et de IIb. Me II δ 1.91, IIb δ 2.11; CHP II δ 6.36 $J(\text{H}-\text{P})$ 38, IIb δ 6.48 ppm $J(\text{H}-\text{P})$ 35.3 Hz. On note simplement un léger déblindage général dû vraisemblablement à l'électrophilie accrue du phosphore.

(2) La comparaison des fréquences CO des différents complexes σ $\text{LFe}(\text{CO})_4$ dérivés de I, II, et IV permet de classer ces coordinats suivant leur aptitude à donner des électrons au groupement $\text{Fe}(\text{CO})_4$ et donne ainsi une idée de leurs basicités respectives si l'on admet que le caractère π -accepteur du phosphore reste sensiblement constant dans la série des phospholes. Les données sont les suivantes:

L	$\nu(\text{CO})$ en cm^{-1} dans $\text{LFe}(\text{CO})_4$				Référence
IV	2038	1963	1940	1932	[9]
II	2051	1979	1948	1939	Ce travail
I	2066	1992	1961	1953	[6]

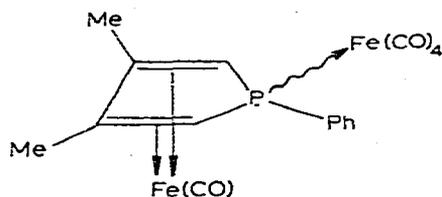
L'ordre de ces coordinats par basicité croissante est donc, semble-t-il, le suivant: $\text{I} < \text{II} < \text{IV}$.

Ainsi le greffage en 2,5 de deux groupements phényles électroattracteurs augmente la basicité du phosphore ce qui est plutôt surprenant. La basicité réduite du phosphore des phospholes étant probablement due à une délocalisation partielle du doublet dans le système aromatique, une explication possible consiste à admettre que, dans IV, la conjugaison du système diénique se fait préférentiellement avec les phényles et que la délocalisation partielle du doublet est, de ce fait, supprimée. A l'appui de cette thèse on remarquera que les liaisons P—C intracycliques de IV ont une longueur normale [10a] alors que celles des phospholes du type II présentent un raccourcissement notable [10b]. On notera également que la bande P=S de IIa apparaît à 663 cm^{-1} contre 637 cm^{-1} pour celle de IVa [10c] (nujol). Or il est admis que la position des bandes P=S est essentiellement tributaire du pouvoir électrodonneur du P [10d].

(3) Le spectre de masse (70 eV) de ce complexe comprend les pics de m/e 356 (M , I 16%), 300 ($M - 2 \text{ CO}$, I 32%), 272 ($M - 3 \text{ CO}$, I 33%), 244 ($M - 4 \text{ CO}$, I 100%) etc.

On note l'absence du pic $M - \text{CO}$ qui correspondrait au complexe π $\text{LFe}(\text{CO})_3$ analogue à ceux préparés à partir de I [6] et de IV [9]. Il n'y a donc pas inter-conversion thermique possible entre les complexes σ et π dans le cas de II tout au moins.

La réaction de $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ avec I fournissant, outre le complexe σ Ib, le complexe π $\text{LFe}(\text{CO})_3$ et le complexe σ, π $\text{LFe}_2(\text{CO})_6$ [6], nous avons également étudié sa réaction avec II. Or, contrairement à toute attente, la réaction de $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ avec II dans le toluène à l'ébullition fournit principalement (rdt. $\sim 70\%$) un nouveau type de complexe de formule brute $\text{LFe}_2(\text{CO})_7$ dont la structure est très vraisemblablement V. Nous avons attribué à ce complexe jaune la formule



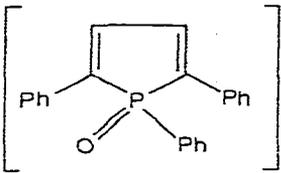
(V)

(la disposition des deux atomes de fer par rapport au plan du noyau phosphore est inconnue)

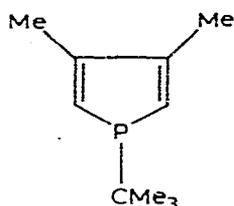
V sur la base de l'analyse élémentaire et des données spectrales suivantes:

Le spectre de masse (70 eV) comprend le pic moléculaire de m/e 496 (I 7%). On note la présence des pics correspondant au départ successif des 7 CO, le pic de base se situant à m/e 300 ($M - 7CO$). Le spectre de RMN du proton montre le blindage caractéristique du CHP correspondant à la complexation du système diénique: CH_3 δ 2.22; CHP δ 2.98 $J(H-P)$ 24.2 Hz; C_6H_5 *ortho* blindés à δ 7.09 et *méta-para* à δ 7.29 ppm. Ces données sont à comparer avec celles du complexe $LMn_2(CO)_7$ dans lequel L = II est tricoordinné [11].

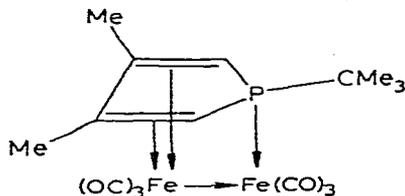
Enfin, le spectre IR de ce complexe dans la décane comprend 7 bandes CO d'intensités voisines et non 5 comme le seul complexe $\sigma, \pi LFe_2(CO)_6$ décrit [6]. Il est possible de décomposer ces 7 bandes en un groupe de 4 bandes correspondant au motif $Fe(CO)_4$ et un groupe de 3 bandes correspondant au motif $Fe(CO)_3$.

Complexe	Motif $Fe(CO)_4$				Motif $Fe(CO)_3$			Référence
IIb	2051	1979	1948	1939				Ce travail
V	2053	1983	1955	1939	2075	2015	1994	Ce travail
I $Fe(CO)_3$					2058	1996	1976	[6]
					2072	2003	1990	[9]

La réaction de II avec $Fe_3(CO)_{12}$ suivant un cours inattendu, nous avons voulu vérifier s'il en serait de même avec un autre phosphore. Nous avons donc étudié la réaction du t-butyl-1-diméthyl-3,4-phosphole (VI) avec $Fe_3(CO)_{12}$.



(VI)



(VII)

Cette réaction fournit principalement un complexe rouge (rdt. ~70%) auquel

nous avons attribué la formule VII (correspondant à celle du complexe de Braye [6]) sur la base des données analytiques et des spectres IR, RMN du proton et de masse. Le spectre de masse comprend en effet le pic moléculaire de m/e 448 (absence du pic de m/e 476), le spectre de RMN du proton montre clairement que le système diénique est complexé (CH_3 δ 2.22; CHP δ 2.12 $J(\text{H}-\text{P})$ 32.7; $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ δ 0.89 ppm $J(\text{H}-\text{P})$ 20.3 Hz) et le spectre IR montre une structure très différente de celle de V (bandes CO à 2067 (forte), 1998 (moyenne), 1986 (très forte), 1969 (moyenne) et 1929 cm^{-1} (forte)). L'étude comparée des spectres de RMN ^{31}P des complexes IIb, V, VII d'une part, des phospholes II, VI et des complexes $\text{LMn}_2(\text{CO})_7$ [11] dérivés de II et VI d'autre part, permet d'apporter un fort argument en faveur de la présence effective d'une liaison fer-fer dans VII. Les données sont réunies ci-contre:

produit:	IIb	V	VII	II	VI	[II $\text{Mn}_2(\text{CO})_7$]	[VI $\text{Mn}_2(\text{CO})_7$]
$\delta^{31}\text{P}$ *	47.7	20.7	73	115	85	83.3	59

On constate que le remplacement d'un P-Ph par un P-*t*-Bu provoque un important déblindage (25–30 ppm) aussi bien dans les phospholes libres que dans leurs complexes. L'homologue hypothétique de V de formule [VI $\text{Fe}_2(\text{CO})_7$] devrait donc montrer un signal phosphore très déblindé au voisinage de 0 ppm. Or VII présente au contraire un signal phosphore très blindé et dans la même région que ceux des complexes $\text{LMn}_2(\text{CO})_7$ pour lesquels une étude aux rayons X a prouvé sans ambiguïté la présence d'une liaison métal-métal (travail sous presse). Il se confirme ainsi que la nature du phosphole a une grande influence sur le cours de sa réaction avec $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$. Nous avons parachevé notre étude préliminaire en préparant le complexe IIIb par réaction du phospholène III sur $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ dans le benzène à ébullition.

(B) Pour des raisons de commodité de manipulation, nous avons ensuite entamé l'étude de l'interaction des sulfures de phosphines avec $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$. IIa chauffé avec un excès de $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ dans le benzène à l'ébullition fournit un mélange complexe de produits. Une séparation chromatographique sur gel de silice nous a permis d'obtenir les deux produits les plus facilement élués à l'état pur et de les identifier (F, analyse C, H, RMN et IR) sans ambiguïté comme étant IIb et V (rdt. respectifs 14% et 17%).

Cet essai appelle deux commentaires: (1) La réduction-complexation de IIa est beaucoup plus difficile que celle de Ia en accord avec le classement des phospholes par basicité croissante établi dans le premier paragraphe. (2) La réaction de II avec $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ fournissant uniquement IIb, on peut en conclure que la réduction-complexation n'est pas la simple superposition d'une réduction et d'une complexation.

IIIa chauffé de la même façon avec un excès de $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$, nous a fourni le complexe IIIb avec 30% de rendement. L'emploi de températures plus élevées (toluène à reflux) ou des UV ne nous a pas permis d'améliorer le rendement. En

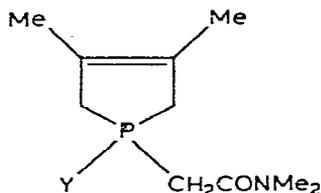
* δ en ppm compté positivement vers les champs forts; produits en solution dans CDCl_3 ; référence P_4O_6 externe.

outre, des essais de généralisation réalisés avec $\text{Ph}_3\text{P}=\text{S}$ et $n\text{-Bu}_3\text{P}=\text{S}$ ont été totalement négatifs. A l'évidence donc, les fer-carbonyles sont des agents de réduction-complexation des sulfures de phosphines beaucoup moins efficaces que le nickelocène.

Pour obtenir des rendements valables nous avons dû alors nous résoudre à employer des conditions beaucoup plus dures.

Nous avons donc étudié l'interaction de IIIa avec un fort excès de $\text{Fe}(\text{CO})_5$ à 150°C en autoclave. Dans ces conditions beaucoup plus draconiennes nous avons obtenu le complexe IIIb avec 78% de rendement. Ces nouvelles conditions permettent également d'effectuer la réduction-complexation de Ph_3PS avec 77% de rendement et celle de $n\text{-Bu}_3\text{PS}$ avec 40% de rendement. Dans ce dernier cas, l'analyse des produits finaux est compliquée par le fait qu'il se forme un mélange de complexes $\text{LFe}(\text{CO})_4$ et $\text{L}_2\text{Fe}(\text{CO})_3$ ($\text{L} = n\text{-Bu}_3\text{P}$) et que, de plus, ces complexes présentent une certaine instabilité. Nous disposons donc bien là d'une nouvelle méthode générale de réduction-complexation.

Nous avons alors voulu vérifier sur un exemple si cette méthode pouvait éventuellement être compatible avec certaines fonctions organiques simples. Le sulfure VIII, traité de la même façon par $\text{Fe}(\text{CO})_5$, fournit bien le complexe IX sans altération de la fonction amide.

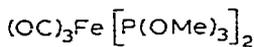


(VIII) $\text{Y} = \text{S}$

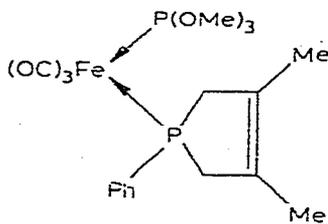
(IX) $\text{Y} = \text{Fe}(\text{CO})_4$

Nous avons cherché également à mettre au point une méthode simple de destruction non oxydante des complexes $\text{LFe}(\text{CO})_4$ qui puisse nous permettre de récupérer les phosphines trivalentes, ce qui peut présenter un certain intérêt dans le cas des produits fonctionnels. Tous les essais ont été réalisés avec le complexe IIIb.

Compte-tenu des travaux de Tolman [12,13] sur la stabilité respective des complexes du nickel avec les phosphites et les phosphines, montrant que le triméthylphosphite est un bien meilleur coordinaat que la plupart des phosphines ordinaires, nous avons commencé par étudier la réaction de ce triméthylphosphite en excès avec le complexe IIIb. Par simple chauffage, on ne note pratiquement aucune réaction. Par contre, si l'on chauffe ce mélange sous UV on obtient les deux complexes X et XI et la phosphine libre III. Le rendement maximum en phosphine libre n'a jamais dépassé 35%. XI est un complexe original qui a



(X)



(XI)

été caractérisé comme suit: (i) L'analyse élémentaire est en accord avec la formule proposée. Trouvé: C, 48.21; H, 5.29; Fe, 12.82. $C_{18}H_{24}FeO_6P_2$ calc.: C, 47.60; H, 5.33; Fe, 12.30%. (ii) Le spectre de RMN du proton ($CDCl_3$, TMS externe) montre bien la présence d'un triméthylphosphite, Me δ 3.78 J(HP) 12 Hz, pour un phospholène: Me δ 1.80; CH_2P δ 3.20; Ph *ortho* δ 7.80. *méta*, *para* δ 7.50 ppm. (iii) Le spectre de masse présente un intérêt particulier: il comprend en effet le pic moléculaire de m/e 454 ainsi que les différents pics correspondants à la perte des trois CO. L'ion $M - 3 CO$ (m/e 370) résultant perd préférentiellement le triméthylphosphite pour fournir l'ion de m/e 246. Contrairement à ce que nous attendions en transposant les résultats de Tolman, il semble bien que le triméthylphosphite soit un moins bon coordinaat du fer que le phospholène III. La stabilité des complexes $LFe(CO)_4$ semble donc dépendre beaucoup plus des effets électroniques que des effets stériques contrairement à ce qui se passe avec les complexes $L_nNi(CO)_{4-n}$. Il n'est pas étonnant dans ces conditions que le triméthylphosphite ne puisse déplacer III de son complexe IIIb avec un bon rendement.

Le spectre infrarouge de XI comprend deux bandes CO à 1896 et 1906 cm^{-1} ce qui est compatible avec une symétrie C_{3v} (substitution diaxiale, voir [14]).

Devant les résultats plutôt décevants de nos essais de déplacement par le triméthylphosphite, nous avons également essayé de libérer III de son complexe IIIb par destruction de IIIb en milieu acide (CF_3COOH , HCl anhydre dans l'éther). Nous n'avons jamais observé la formation de la phosphine libre III. Tout au plus avons nous observé dans la réaction avec HCl la formation d'un complexe qui pourrait correspondre à la formule $L_2Fe(CO)_2Cl_2$ ($L = III$) sans que nous puissions l'affirmer définitivement.

En conclusion, le travail que nous venons de décrire montre bien que la réduction-complexation des sulfures de phosphines n'est pas limitée au cas du nickelocène. Dans l'état actuel de nos recherches, toutefois, c'est ce système qui est le plus efficace d'un point de vue pratique.

Partie expérimentale *

(*Phényl-1-diméthyl-3,4-phosphole*)-fer-tétracarbonyle (IIb). 0.94 g de phosphole II (0.005 mol) et 3 g de $Fe_2(CO)_9$ sont chauffés à 80–85°C dans 100 ml de benzène au reflux, sous argon et avec agitation pendant 23 h. Après filtration et évaporation le résidu est chromatographié; éluant: cyclohexane/benzène (80 : 20). On peut purifier plus complètement IIb par sublimation à 65–70°C sous 0.1 mmHg. Rdt. 1.65 g soit 92%, F. 70°C, couleur jaune. Analyse: Trouvé: C, 54.05; H, 3.73. $C_{16}H_{13}FeO_4P$ calc.: C, 53.97; H, 3.68%.

(*Phényl-1-diméthyl-3,4-phospholène-3*)-fer-tétracarbonyle (IIIb). On opère comme pour IIb à partir de 0.95 g de phospholène III. Rdt. ~100%, F. 91°C, couleur jaune très clair. Analyse: Trouvé: C, 53.66; H, 4.25. $C_{16}H_{15}FeO_4P$ calc.: C, 53.66; H, 4.22%. Spectre de masse: pic moléculaire m/e 358, I 12%; pic de

* Les spectres IR ont été enregistrés en solution dans la décàline sauf cas expressément mentionnés. Les spectres de RMN du proton ont été enregistrés à 60 MHz en solution dans $CDCl_3$; référence TMS interne. δ en ppm, J en Hz. Les chromatographies ont été effectuées sur colonnes de gel de silice 60 MERCK 70-230 mesh.

base *M* — 4 CO *m/e* 246. IR: $\nu(\text{CO})$ 2050, 1977 et 1940 cm^{-1} . RMN: δ 1.79 (6 H) CH_3 ; 3.14 (4 H) CH_2P ; 7.51 (5 H) Ph (*ortho* différenciés).

(*Phényl-1-diméthyl-3,4-phosphole*)-difer-heptacarbonyle (*V*). 0.94 g de phosphole II (0.005 mol) et 5 g de $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ sont chauffés à 110°C dans 50 ml de toluène au reflux, sous argon et avec agitation pendant 4 h. Après filtration et évaporation, le résidu est chromatographié; éluant: cyclohexane/benzène (70 : 30). Rdt. 1.8 g soit 72%, F. 122°C (hexane), couleur jaune-brun. Analyse: Trouvé: C, 46.49; H, 2.60; Fe, 22.71. $\text{C}_{19}\text{H}_{13}\text{Fe}_2\text{O}_7\text{P}$ calc.: C, 46.01; H, 2.64; Fe, 22.52%.

(*t-Butyl-1-diméthyl-3,4-phosphole*)-difer-hexacarbonyle (*VII*). On opère comme pour *V* à partir de 0.84 g de phosphole VI. Eluant hexane/benzène (80 : 20). Rdt. 1.6 g soit 71%, F. 80°C (méthanol), couleur rouge. Analyse: Trouvé: C, 42.98; H, 3.85; Fe, 25.37. $\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{Fe}_2\text{O}_6\text{P}$ calc.: 42.90; H, 3.83; Fe, 24.93%.

Réduction-complexation de Iia par Fe₂(CO)₉. 1.1 g de sulfure de phosphole Iia (0.005 mol) et 6 g de $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ sont chauffés à 80–85°C dans 100 ml de benzène au reflux, sous argon et avec agitation pendant 17 h. Après filtration et évaporation, le résidu est chromatographié: éluant cyclohexane/benzène (80 : 20).

En tête passe Iib (en CCM $R_f \sim 0.55$) que l'on purifie plus avant par sublimation rdt. 256 mg; ensuite passe *V* (en CCM $R_f \sim 0.30$), rdt. 432 mg. Deux autres complexes bruns avec des R_f approximatifs de 0.20 et 0.15 n'ont pu être purifiés complètement et identifiés.

Réduction-complexation de IIIa par Fe₂(CO)₉. On opère comme pour Iia à partir de 1.11 g de sulfure de phospholène IIIa. Chauffage 23 h. Rdt. en IIIb après sublimation 544 mg.

Réduction-complexation de IIIa par Fe(CO)₅. Dans un autoclave on introduit 11 g (0.05 mol) de IIIa, 50 ml (0.375 mol) de $\text{Fe}(\text{CO})_5$ et 250 ml de benzène anhydre. On chauffe en agitant à 150°C pendant 6 h. On filtre le produit de la réaction, chasse le solvant. On obtient par distillation moléculaire (100°C/0.01 mmHg) 13.9 g de IIIb. Rdt. 78%.

De la même manière, on a obtenu: (i) IX à partir de VIII [15]. Analyse: Trouvé: C, 45.75; H, 4.75; N, 3.89. $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{FeNO}_5\text{P}$ calc.: C, 45.80; H, 4.94; N, 3.81. IR: $\nu(\text{CO})$ 1929, 1947, 1980, 2051 cm^{-1} , pour $\text{Fe}(\text{CO})_4$ et 1637 cm^{-1} pour la fonction amide. RMN: δ 1.77 (6 H) CH_3 cycliques; 2.97 et 3.15 (3 H + 3 H) $\text{N}(\text{CH}_3)_2$; 3.06 (6 H) CH_2P . (ii) $\text{Ph}_3\text{PFe}(\text{CO})_4$ à partir de Ph_3PS . Analyse: Trouvé: C, 61.36; H, 3.54. $\text{C}_{22}\text{H}_{15}\text{FeO}_4\text{P}$ calc.: C, 61.42; H, 3.51. IR: $\nu(\text{CO})$ 1945, 1980 et 2055 cm^{-1} ; (Lit. [14] 1944.5, 1977.8 et 2050.7 cm^{-1}). F. 204°C (Lit. [16] 196–198°C). (iii) $\text{Bu}_3\text{PFe}(\text{CO})_4$ et $(\text{Bu}_3\text{P})_2\text{Fe}(\text{CO})_3$ à partir de Bu_3PS ? Eb. 120°C/0.15 mmHg. Analyse: Trouvé: C, 59.58; H, 10.36; Fe, 9.69. $\text{C}_{27}\text{H}_{54}\text{FeO}_3\text{P}_2$ calc.: C, 59.56; H, 9.99; Fe, 10.26. Le spectre de masse comprend le pic moléculaire de *m/e* 544. IR: $\nu(\text{CO})$: 1929, 1935, 1971 et 2049 cm^{-1} ; (Lit. [16] pour $\text{Bu}_3\text{PFe}(\text{CO})_4$: 1935.4, 1974.8 et 2048.0 cm^{-1}).

Essais de destruction de IIIb. (i) Par le triméthylphosphite sous UV. 2.2 g (0.00615 mol) de IIIb dissous dans 500 ml de cyclohexane sont chauffés en présence de 5 ml (0.0425 mol) de $\text{P}(\text{OMe})_3$ à 80°C pendant 24 h sous UV. On évapore à sec, reprend par 30 ml d'éther anhydre et ajoute 3 ml d'iodure de méthyle. Après 24 h on filtre et obtient 0.7 g de l'iodure de *P*-méthyl-phospho-

lénium dérivé de III (35% par rapport à IIIb); le filtrat est évaporé à sec et chromatographié: éluant benzène. On obtient dans l'ordre 0.3 g de IIIb (13.5%) 0.6 g de XI (21.4%) et 0.2 g de X (8.5%). Ce dernier complexe est caractérisé comme suit: Analyse: Trouvé: C, 28.12; H, 4.64; Fe, 15.14. $C_9H_{18}FeO_9P_2$ calc.: C, 27.86; H, 4.68; Fe, 14.39. F. 75° C (Lit. [17]: 71–72° C). IR: $\nu(CO)$ 1911.2 et 1922.5 cm^{-1} ; (Lit. [17]: 1914, 1923 et 2000 (très faible) cm^{-1}) RMN: δ 3.79 (triplet) OCH_3 , $J(P-H)$ 12, (Lit. [17] δ 3.80 (triplet) OCH_3 , $J(P-H)$ 12). (ii) Par HCl gazeux dans l'éther. 5 g (0.014 mol) de IIIb sont dissous dans 50 ml d'éther anhydre. On fait barboter HCl anhydre pendant 48 h. En CCM il n'y a plus trace de IIIb. On passe en milieu basique (NaOH aqueux). Il y a précipitation d'un solide vert foncé presque noir. On extrait la phase aqueuse à l'éther. En CCM il n'y a pas trace de la phosphine III. On évapore l'éther à sec, lave le résidu à l'hexane et sèche au dessiccateur. On obtient 4 g de solide jaune. F. instantané: 165° C avec décomposition. Analyse: Trouvé: C, 56.29; H, 5.33; Cl, 11.09; Fe, 8.32; P, 8.07. $C_{26}H_{30}Cl_2FeO_2P_2$ calc.: C, 55.44; H, 5.37; Cl, 12.59; Fe, 9.92; P, 11.00. IR: $\nu(CO)$ 1990.6 et 2041 cm^{-1} . RMN (CCl_4 , TMS externe) le spectre montre la présence du coordinat phospholène III: δ 1.73 CH_3 ; 3.26; CH_2P 7.63; Ph *ortho* 7.33 Ph *méta*, *para*. Ce composé se décompose violemment sous vide à 135° C.

Bibliographie

- 1 F. Mathey, J. Organometal. Chem., 87 (1975) 371.
- 2 F. Mathey et G. Sennyey, J. Organometal. Chem., 105 (1976) 73.
- 3 F. Mathey et D. Thavard, J. Organometal. Chem., 117 (1976) 377.
- 4 S. Ahrland, J. Chatt et N.R. Davies, Quart. Rev., 12 (1958) 265.
- 5 R.F. Hudson, Structure and Mechanism in Organophosphorus Chemistry, Academic Press, London, 1965, p. 68.
- 6 E.H. Braye, W. Hubel et I. Caplier, J. Amer. Chem. Soc., 83 (1961) 4406.
- 7 A.F. Bedford, D.M. Heinekey, I.T. Millar et C.T. Mortimer, J. Chem. Soc., (1962) 2932.
- 8 F. Mathey, C.R. Acad. Sci. Paris, Sér. C, 279 (1974) 53.
- 9 R.C. Cookson, G.W.A. Fowles et D.K. Jenkins, J. Chem. Soc., (1965) 6406.
- 10 (a) W.P. Ozbirn, R.A. Jacobson et J.C. Clardy, Chem. Commun., (1971) 1062; (b) P. Coggon et A.T. McPhail, J. Chem. Soc. Dalton, (1973) 1888; (c) D. Budd, R. Chuchman, D.G. Holah, A.N. Hughes et B.C. Hui, Can. J. Chem., 50 (1972) 1008; (d) R.A. Zingaro, Inorg. Chem., 2 (1963) 192.
- 11 F. Mathey, J. Organometal. Chem., 93 (1975) 377.
- 12 C.A. Tolman, J. Amer. Chem. Soc., 92 (1970) 2156.
- 13 C.A. Tolman, W.C. Seidel et L.W. Gosser, J. Amer. Chem. Soc., 96 (1974) 40.
- 14 A. Reckzeigel et M. Bigorgne, J. Organometal Chem., 3 (1965) 341.
- 15 F. Mathey, J.P. Lampin et D. Thavard Can. J. Chem., 54 (1976) 2402.
- 16 H.L. Conder et M.Y. Darensbourg, J. Organometal. Chem., 67 (1974) 93.
- 17 J.D. Cotton et R.L. Heazlewood, Aust. J. Chem., 22 (1969) 2673.