

## REACTION DES P-PHENYLPHOSPHOLES AVEC LE DICYCLOPENTADIENYL-DIFER-TETRACARBONYLE. SYNTHÈSE ET ÉTUDE SPECTROCHIMIQUE DES PHOSPHA-FERROCÈNES

FRANCOIS MATHEY

*Institut National de Recherche Chimique Appliquée 91710 Vert-le-Petit (France)*

(Reçu le 16 avril 1977)

### Summary

In boiling benzene, 1-phenyl-3,4-dimethylphosphole (L) with  $[(C_5H_5)Fe(CO)_2]_2$  gives mainly a classical  $\sigma$ -complex in which L replaces one terminal CO. In boiling xylene, however, L also gives 3,4-dimethylphosphaferrocene and 2-phenyl-3,4-dimethylphosphaferrocene resulting from a P-Ph bond cleavage followed by a C-phenylation of the phospholyl nucleus in the second case. The same reaction with 1-phenylphosphole yields phosphaferrocene itself and a mixture of 2- and 3-phenylphosphaferrocene. The phosphaferrocenes thus prepared are exclusively acetylated at the phospholyl nucleus by the  $CH_3COCl-AlCl_3$  complex in  $CH_2Cl_2$ .

With the unsubstituted phosphaferrocene, the acetylation takes place at the 2 and 3 positions (ratio 2/3 ~ 85/15).  $^1H$ ,  $^{13}C$ ,  $^{31}P$  NMR and mass spectral data are given. The phosphaferrocene system is characterized by a very large  $^1J(P-C)$  coupling (~60 Hz) and a very shielded phosphorus atom.

### Résumé

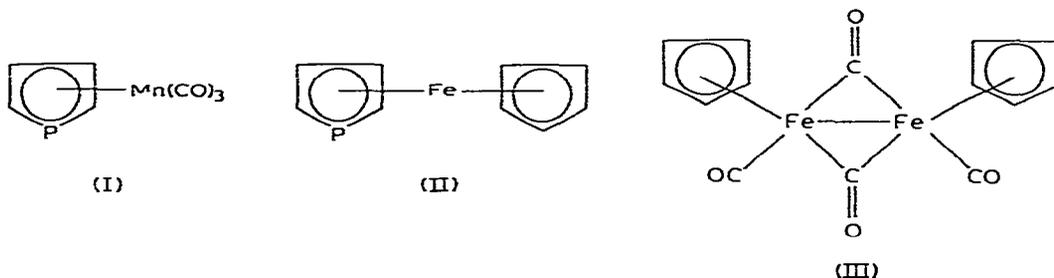
Dans le benzène à l'ébullition, le phényl-1 diméthyl-3,4 phosphole (L) fournit principalement avec  $[(C_5H_5)Fe(CO)_2]_2$  un complexe  $\sigma$  classique résultant du remplacement d'un CO terminal par L. Dans le xylène à l'ébullition, cependant, il fournit également le diméthyl-3,4 phosphaferrocène et le phényl-2 diméthyl-3,4 phosphaferrocène qui résultent du clivage de la liaison P-Ph suivi, dans le second cas, d'une C-phénylation du noyau phospholyle. La même réaction avec le phényl-1 phosphole fournit le phosphaferrocène lui-même et un mélange de phényl-2 et phényl-3 phosphaferrocène. Les phosphaferrocènes ainsi préparés sont acétylés exclusivement sur le noyau phospholyle par le complexe  $CH_3COCl-AlCl_3$  dans  $CH_2Cl_2$ . Avec le phosphaferrocène lui-même, l'acylation a lieu sur les positions 2 et 3 (rapport 2/3 ~ 85/15).

Les données de RMN  $^1H$ ,  $^{13}C$ ,  $^{31}P$  ainsi que les spectres de masse sont fournis

Le système phosphoferrocène est caractérisé par un très fort couplage  $^1J(\text{P}-\text{C})$  ( $\sim 60$  Hz) et un phosphore très blindé.

Dans une note précédente [1] nous avons décrit sommairement la découverte des phosphoferrocènes dont la structure a été établie sans ambiguïté par l'étude aux rayons X de l'un des représentants de la famille. Ce mémoire a pour objet de décrire en détail la préparation, les propriétés spectrales et, de façon plus superficielle, la chimie de ces produits

Sur la base des résultats positifs obtenus lors de nos essais de synthèse des phosphacymantrènes (I) [2], il apparaissait possible de synthétiser les phosphoferrocènes (II), analogues des azaferrocènes déjà décrits [3], et ceci en dépit de l'échec d'une première tentative de Braye [4] probablement dû au choix d'un schéma de substitution défavorable sur le noyau phospholyle.



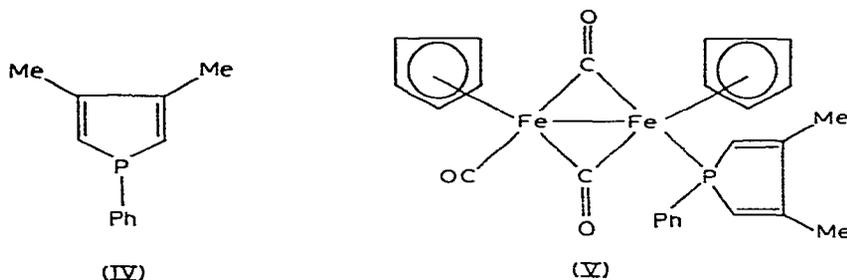
La liaison métal—métal de  $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$  s'étant avérée capable de promouvoir le clivage de la liaison P—Ph des *P*-phénylphospholes [2], nous avons tout naturellement essayé de transposer ce résultat pour préparer les phosphoferrocènes par réaction directe des *P*-phénylphospholes avec le dicyclopentadiényl-difer-tétracarbonyle (III) \* qui possède, lui aussi, une liaison métal—métal.

### A. Synthèse

Lorsqu'on fait réagir le phényl-1 diméthyl-3,4 phosphole (IV) [6] avec un équivalent de III dans le benzène à l'ébullition pendant 18 h on obtient avec un rendement de 58% un produit vert très foncé auquel nous avons attribué la formule d'un classique complexe  $\sigma$  (V) dérivant de III par le remplacement d'un CO terminal par une molécule de IV.

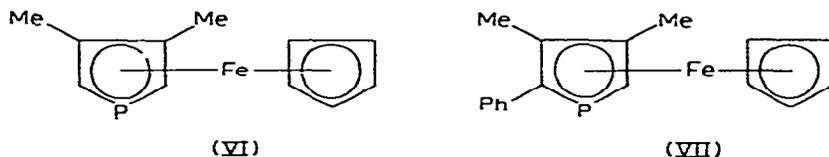
Le phosphole IV se comporte donc ici exactement de la même façon qu'une phosphine ordinaire et les données spectrales de V sont très proches de celles des complexes du même type décrits dans la littérature [7]. Là encore, un équilibre entre forme *cis* et forme *trans* n'est pas exclu (voir [7]). V présente un spectre de RMN du proton très explicite ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , TMS interne, 60 MHz). Les deux cyclopentadiényles inéquivalents sont situés à 4.35 et 4.67 ppm. Le noyau phosphole engendre un singulet de 6 protons à 1.91 ppm (Me), un doublet de 2

\* III est ici représenté avec une structure *cis* mais, à température ordinaire en solution, il y a, en fait, interconversion rapide entre l'isomère *cis* et l'isomère *trans* voir [5]



protons à 6.06 ppm  $J(\text{H}-\text{P})$  33 3 Hz (=CH-P) et un massif assez fin de 5 protons vers 8.48 ppm (Ph). Le spectre IR (pastille KBr) comprend les CO en pont à  $1725\text{ cm}^{-1}$  et le CO terminal à  $1922\text{ cm}^{-1}$ . En solution dans  $\text{CHCl}_3$ , les bandes correspondantes sont situées à  $1725$  et  $1944\text{ cm}^{-1}$ .

Mais la donnée la plus intéressante est fournie par le spectre de masse. En effet, en dehors d'un faible pic moléculaire de  $m/e$  514 et des pics classiques correspondant au départ des CO et des Fe, ce dernier comporte un pic d'intensité moyenne situé à  $m/e$  232 et qui peut correspondre au diméthyl-3,4-phospha-1 ferrocène (VI) dont nous recherchons une synthèse. Encouragés par cet indice,

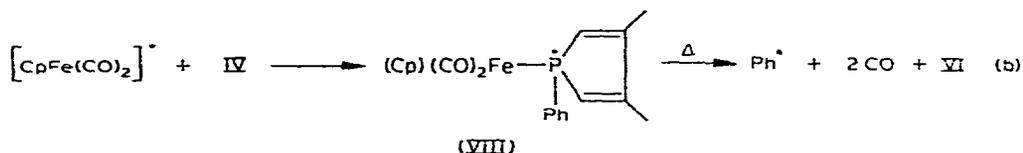


nous avons repris le même mélange de III et IV mais nous l'avons chauffé 5 h vers  $150^\circ\text{C}$  dans le xylène à l'ébullition. Nous avons ainsi obtenu 3 principaux complexes séparables par chromatographie sur colonne de gel de silice (voir partie expérimentale). Le premier de ces complexes est le phosphaferrrocène recherché VI. C'est un solide orange, sublimable sous vide vers  $40^\circ\text{C}$ , fondant à  $78^\circ\text{C}$  et ayant une odeur assez semblable à celle du ferrocène. Il est très oxydable en solution mais relativement stable à l'état solide. Il se conserve assez bien sous argon à  $-30^\circ\text{C}$  à l'abri de la lumière. Sa formule brute est aisément établie: le spectre IR montre l'absence de bandes CO, le spectre de RMN du proton montre la disparition du phényle et la présence d'un noyau phospholyle pour un noyau cyclopentadiényle; le spectre de masse comprend comme pic de base le moléculaire de  $m/e$  232. L'étude aux rayons X confirme la structure sandwich [1]. VI est toujours accompagné de traces de ferrocène provenant probablement de la dismutation thermique de III [8]. Ces traces ne peuvent être éliminées par chromatographie car le  $R_f$  des deux produits est très voisin quelque soit l'éluant. On peut toutefois les éliminer en recristallisant VI dans le méthanol en dessous de  $-10^\circ\text{C}$ .

Le deuxième complexe se présente sous la forme d'un solide rouge-orangé fondant vers  $114^\circ\text{C}$  et plus stable que VI. L'établissement de sa formule nous a posé un problème assez délicat. En effet le spectre IR de ce produit montre clairement l'absence de bandes CO. D'un autre côté, le spectre de RMN du proton (voir plus loin) montre la présence d'un groupement cyclopentadiényle,

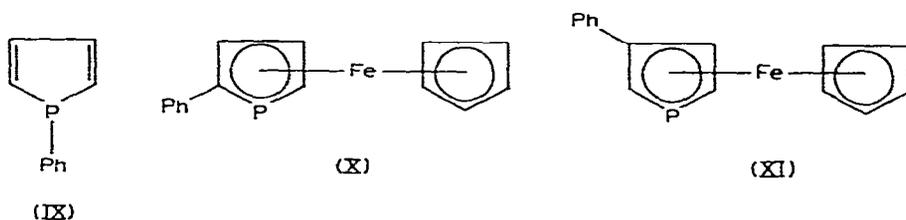
de deux méthyles, d'un seul proton couplé au phosphore et d'un groupement phényle. Le spectre de masse comprend le moléculaire de  $m/e$  308 ( $I$  100%) L'ensemble de ces données suggère une formule brute comprenant un cyclopentadiényle, un fer et une molécule de IV ayant perdu un atome d'hydrogène, ce qui est d'ailleurs en accord avec les résultats analytiques Nous avons alors établi que ce deuxième complexe était le phényl-2 diméthyl-3,4 phospho-1-ferrocène (VII) (c'est-à-dire que le phényle n'était pas lié au P mais à un des C en  $\alpha$  du P dans le noyau phospholyle) sur la base des spectres RMN du  $^{13}\text{C}$  et  $^{31}\text{P}$  (voir plus loin). On note entre autres que les carbones *mé*ta et *para* du phényle ne sont pas couplés de façon mesurable au phosphore ( $J(\text{C}-\text{P}) < 1.5 \text{ Hz}$ ) alors que le carbone *mé*ta d'un phényle directement lié à un phosphore trivalent a un couplage de 6–8 Hz [9]. On note également que le cycle phospholyle comprend un carbone sec (non porteur de H) présentant l'énorme couplage avec le phosphore caractéristique des carbones en  $\alpha$  de P dans cette série ( $^1J(\text{C}-\text{P})$  58 Hz). Enfin le déplacement chimique du phosphore montre l'important blindage caractéristique des phosphoferrocènes et des phosphacymantrènes et inverse des forts déblindages observés dans les phospholes et leurs complexes classiques. Nous avons achevé la démonstration en réussissant une acylation selon Friedel–Crafts sur le CH résiduel du noyau phospholyle.

L'obtention de ce produit suggère la présence de radicaux phényles dans le milieu réactionnel et ceci nous amène à proposer le schéma suivant pour la formation du phosphoferrocène (VI). La première étape est analogue à celle



postulée dans le mécanisme de la décomposition thermique de III [8] D'un autre côté il est bien établi que les radicaux issus des phospholes ou de leurs dérivés ont une stabilité (et donc une tendance à se former) particulière due très probablement à une délocalisation de l'électron célibataire sur le système diénique [10]. La formation du radical VIII est donc logique. Le dérivé phénylé VII résulterait ensuite d'une phénylation radicalaire de VI. La phénylation radicalaire des systèmes aromatiques est en effet une réaction classique [11]. Cependant il a été bien établi que la phénylation radicalaire du ferrocène suppose le passage par un ion ferricinium et que le ferrocène lui-même n'est pas attaqué par les radicaux phényles dans les conditions usuelles [12] Il semblerait donc que VI soit beaucoup plus réactif vis-à-vis des radicaux libres que le ferrocène, la formation d'un ion phosphaferricinium paraissant peu vraisemblable dans les conditions employées. Tout ceci nécessite évidemment confirmation. On remarquera toutefois que la formation de VI à partir de V dans le spectromètre de masse ne peut guère s'expliquer que par le clivage de la liaison fer–fer de V avec formation d'un radical analogue à VIII mais ne comprenant qu'un seul CO.

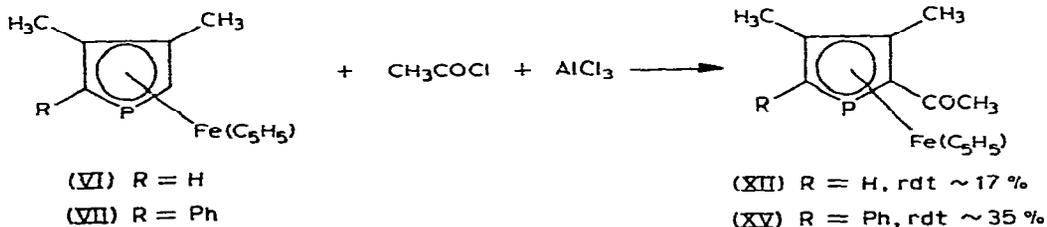
Le dernier des 3 complexes formés est évidemment le classique complexe  $\sigma$  V. Si l'on effectue la même réaction avec le phényl-1 phosphole IX [13] on obtient de la même façon le phospho-1 ferrocène (II) fondant avec décomposition vers  $152^{\circ}\text{C}$  et semblant légèrement plus résistant à l'oxydation que VI. Il est accompagné d'un mélange non séparable de phényl-2 phospho-1 ferrocène (X) et de phényl-3 phospho-1 ferrocène (XI) dans le rapport approximatif 2/1. Il n'y a, par contre, pratiquement pas de complexe  $\sigma$  analogue à V ce qui explique que les rendements en II et en mélange de X et XI soient généralement supérieurs à ceux en VI et VII obtenus à partir de IV. Ceci n'a rien de surprenant car il est bien établi que les diméthyl-3,4 phospholes ont une tendance à donner des complexes  $\sigma$  beaucoup plus grande que les phospholes non méthylés correspondants [14].



## B. Acétylation

Disposant d'une méthode simple pour préparer les phosphoferrocènes nous avons voulu réaliser une étude préliminaire de leur comportement chimique. Toutefois cette étude a été beaucoup moins complète que celle réalisée avec les phosphacymantrènes qui sont plus stables chimiquement et préparés avec de meilleurs rendements [2]. Le principal intérêt d'une étude chimique des phosphoferrocènes est évidemment de permettre une comparaison des comportements chimiques du noyau phospholyle et du noyau cyclopentadiényle. Nous avons déjà vu que le noyau phospholyle était phénylé préférentiellement au noyau cyclopentadiényle par un mécanisme probablement radicalaire.

L'étude de l'acétylation des phosphoferrocènes dans les conditions d'une réaction de Friedel-Crafts a confirmé la plus grande réactivité du cycle phosphoré. En effet lorsqu'on traite les phosphoferrocènes VI et VII par un mélange de  $\text{CH}_3\text{COCl}$  et de  $\text{AlCl}_3$  dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  on obtient exclusivement les produits mono-acétylés sur le noyau phospholyle. Le site d'acylation est aisément établi sur la base des spectres de RMN du proton.





### C. Etude spectrale

Les données spectrales sont résumées dans les Tableaux 1–3

D'une manière générale les spectres de RMN du proton n'apportent aucune indication particulièrement originale. Les protons phospholyles apparaissent dans la même zone que les protons cyclopentadiényles, les couplages  $^1\text{H}-^{31}\text{P}$  ont le même ordre de grandeur dans les phosphoferrocènes et dans les phospholes libres, on note en particulier le très fort couplage  $^2J(\text{H}-\text{P})$  entre le phosphore et les protons en  $\alpha$  dans le cycle phosphoré caractéristique des phospholes [6,13,16] et des phospholènes-2 [17] mais dont l'origine reste mal établie

En revanche les spectres de RMN du carbone apportent quelques indications fort intéressantes. On note en particulier

(a) un déblindage général des carbones du phosphoferrocène par rapport à ceux du ferrocène ( $\delta(^{13}\text{C})$  67 9 ppm [18])

(b) un très fort couplage  $^1J(\text{P}-\text{C})$  des carbones en  $\alpha$  avec le phosphore. Les valeurs obtenues sont très proches de celles trouvées dans les phosphorines [19,20] et considérablement supérieures à celle trouvées dans les phospholes [9,21], ces dernières étant pratiquement normales pour des phosphines

Ce résultat suggère donc une certaine analogie entre la liaison  $\text{P}-\text{C}$  des phosphoferrocènes et la liaison  $\text{P}-\text{C}$  des phosphorines. Dans les deux cas une forte délocalisation électronique est probable. A l'inverse, le faible couplage observé dans les phospholes libres suggère une faible aromaticité pour ces derniers, ce sujet restant, à l'heure actuelle, encore fort controversé, voir [22,23].

De la même façon les données de RMN du phosphore sont très surprenantes. Alors que le phosphore des phospholes est assez sensiblement déblindé par rapport à celui des phosphines classiques [13,16], le phosphore des phosphoferro-

TABLEAU 1  
SPECTRES RMN  $^1\text{H}$  ET  $^{31}\text{P}$  DES PHOSPHA-FERROCENES <sup>a</sup>

Produit	$\delta(\text{C}_5\text{H}_5)$	$\delta(\text{CH})$ phospholyle	$\delta$ (substituants)	$\delta(^{31}\text{P})$
II	4 35	$\text{H}_\alpha$ 4 03 $J(\text{H}-\text{P})$ 38 $\text{H}_\beta$ 5 25 $J(\text{H}-\text{P})$ ~6		180
X	4 20			
XI } <sup>b</sup>	4 00	3 76–5 52	Ph massif centre a 7 24	
XIII } <sup>c</sup>	4 31	$\text{H}(3)$ 5 70 $\text{H}(4)$ 5 36 $J(\text{H}(3)-\text{H}(4))$ 2 1	$\text{COCH}_3$ 2 28 $J(\text{H}-\text{P})$ 1 2	
XIV } <sup>c</sup>	4 13	<sup>d</sup>	$\text{COCH}_3$ 2 35	
VI	4 13	$\text{H}_\alpha$ 3 71 $J(\text{H}-\text{P})$ 36	$\text{CH}_3$ 2 17	196
VII	4 16	$\text{H}_\alpha$ 3 87 $J(\text{H}-\text{P})$ 36	$\text{CH}_3$ 2 26	185
XII	4 13	$\text{H}_\alpha$ 4 03 $J(\text{H}-\text{P})$ 36	Ph massif centre a 7 25 $\text{CH}_3$ C(3) 2 43 $\text{CH}_3$ C(4) 2 18 $\text{COCH}_3$ 2 28 $J(\text{H}-\text{P})$ ~2 6	
XV	4 17		$\text{CH}_3$ C(3) 2 53 $\text{CH}_3$ C(4) 2 23 <sup>e</sup> $\text{COCH}_3$ 2 33 $J(\text{H}-\text{P})$ 2 7 Ph massif assez fin a 7 23	

<sup>a</sup>  $\delta$  en ppm,  $J$  en Hz, produits en solution dans  $\text{CDCl}_3$ -références TMS interne pour  $^1\text{H}$  et  $\text{P}_4\text{O}_6$  externe pour  $^{31}\text{P}$ ;  $\delta(^{31}\text{P})$  positif a champs forts <sup>b</sup> Mélange de X et XI contenant environ 30% de XI <sup>c</sup> Mélange de XIII et XIV contenant environ 15% de XIV. <sup>d</sup> Protons masqués par ceux de XIII <sup>e</sup>  $\text{COCH}_3$  sur la position 2 et Ph sur la position 5

TABLEAU 2  
SPECTRE DE RMN  $^{13}\text{C}$  DES PHOSPHA-FERROCENES <sup>a</sup>

Produit	$\delta(\text{C}_5\text{H}_5)$	$\delta(\text{C-phospholyle})$	$\delta(\text{C-substituants})$
II	70 2	$\text{C}_\alpha$ 77.2 $J(\text{C-P})$ 62 $\text{C}_\beta$ 79 8 $J(\text{C-P})$ 7	
VI	71 4	$\text{C}_\alpha$ 78 2 $J(\text{C-P})$ 61 $\text{C}_\beta$ 94 8 $J(\text{C-P})$ 7 2	$\text{CH}_3$ 16 4
VII	72 7	$\text{C}(2)$ 100 3 $J(\text{C-P})$ 58 $\text{C}(3), \text{C}(4)$ 92 et 96 $J(\text{C-P})$ 5 2 et 6.1 $\text{C}(5) \sim 77 J(\text{C-P}) \sim 60$ <sup>b</sup>	$\text{CH}_3$ 15 1 et 17 2  Ph $\text{C}_{\text{sec}}$ 140 5 $J(\text{C-P})$ 16 8 $\text{C}_{\text{ortho}}$ 130 $J(\text{C-P})$ 5 2 $\text{C}_{\text{meta para}}$ 127 5 et 125 7

<sup>a</sup>  $\delta$  en ppm,  $J$  en Hz, produits en solutions dans  $\text{CDCl}_3$  référence TMS interne spectres enregistrés avec et sans découplage des protons <sup>b</sup> Sur le spectre découplé  $\text{C}(5)$  est masqué par les pics de  $\text{CDCl}_3$  il est visible par contre sur le spectre non découplé

cènes est, au contraire, extraordinairement blindé. La comparaison directe entre phospholes et phosphoferrocènes est évidemment impossible mais cette situation appelle quand même quelques commentaires généraux.

Le déblindage du phosphore des phospholes a d'abord été, sur des bases intuitives, attribué à la délocalisation du doublet libre de P [16]. Une étude théorique de ce problème sur la base du formalisme de Letcher et Van Wazer [13] a cependant suggéré que la véritable explication résidait en fait dans la contrainte cyclique du noyau phosphole ( $\text{CPC} \simeq 90^\circ$  [24]) et qu'une réelle délocalisation aurait provoqué au contraire un blindage du phosphore. Cette dernière explication vient d'être validée par un résultat récemment publié: le déplacement chimique du phosphore du phényl-1 tétraméthyl-2,2,3,3-phosphétane (qui présente la même contrainte cyclique que les phospholes mais dans lequel toute délocalisation électronique est impossible) est de 104 ppm [25] (contre 104.7 ppm pour IX [13]) Dans ces conditions, il semble bien que l'on puisse attribuer pour une part le blindage observé dans les phosphoferrocènes à la délocalisation électronique du doublet de P.

Les spectres de masse appellent aussi quelques commentaires. Dans tous les cas les pics moléculaires sont également les pics de base. Cette caractéristique, également rencontrée chez les ferrocènes, est liée à la forte stabilité thermodynamique des systèmes considérés. Les moléculaires ionisés 2 fois  $M^{++}$  sont, d'ailleurs, également présents. Dans le cas de II, par exemple, il apparaît à  $m/e$  102 avec une intensité de 5%. Le parallélisme entre les schémas de fragmentation de II et du ferrocène [26] va encore plus loin. On note en effet dans le spectre de II la présence du pic de  $m/e$  178 ( $I \simeq 1.2\%$ ; métastable à 155.3) provenant du moléculaire par perte de  $\text{C}_2\text{H}_2$  et du pic de  $m/e$  160 ( $I \simeq 0.9\%$ ; métastable à 125.5) provenant du moléculaire par perte de PCH. Or le premier type de fragmentation est observé dans le cas du ferrocène [26] et le deuxième (l'homologue au phosphore du premier) dans le cas du méthyl-1 phosphole [27] (formation de l'ion cyclopropénium)

Pour terminer nous noterons que, d'une façon générale, le greffage de substituants électrodonneurs semble stabiliser le système phosphoferrocénique et le greffage de substituants électroattracteurs semble au contraire le déstabiliser

(décroissance ou croissance des pics Fe et  $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)$ ) La stabilisation par les substituants donneurs s'accompagne toutefois d'une oxydabilité accrue ce qui rend les produits plus instables chimiquement et, par conséquent, plus difficilement maniables.

### Partie expérimentale

Ce travail a été réalisé avec la collaboration technique de Mme R. Maillot. Les chromatographies ont été effectuées sur colonne de gel de silice 60 Merck 70—230 mesh avec protection des produits élués par un courant d'argon. Les spectres IR ont été enregistrés sur des pastilles de produits dans KBr.

#### *(Phényl-1 diméthyl-3,4 phosphole) dicyclopentadiényldiferritricarbonyle (V)*

1.88 g de phosphole IV [6] et 3.54 g de III (0.01 mol) sont chauffés au reflux dans 50 ml de  $\text{C}_6\text{H}_6$  avec agitation sous argon pendant 18 heures. Après filtration, on élimine les produits de départ par chromatographie au benzène. On récupère ensuite le complexe vert V à l'aide d'un mélange  $\text{C}_6\text{H}_6/\text{CH}_3\text{COOEt}$  90/10, rdt 3 g.

#### *Diméthyl-3,4 phosphoferrocène (VI) et phényl-2 diméthyl-3,4 phosphoferrocène (VII)*

1.88 g de phosphole IV [6] et 3.54 g de III sont chauffés au reflux dans 50 ml de xylène ( $150^\circ\text{C}$ ) avec agitation sous argon pendant 5.5 h. Le mélange résultant est chromatographié après filtration, éluant  $\text{C}_6\text{H}_6/\text{hexane}$  20/80. La première bande orange contient VI qui est rechromatographié séparément avec le même éluant, rdt 0.49 (21%). La deuxième bande rouge-orangé contient VII qui est également rechromatographié séparément dans les mêmes conditions, rdt 0.4 g (13%). VII est plus stable que VI et fournit des résultats analytiques corrects. Trouvé: C, 66.08; H, 5.69.  $\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{FeP}$  calc.: C, 66.26, H, 5.56%.

#### *Phosphoferrocène (II), phényl-2 phosphoferrocène (X) et phényl-3 phosphoferrocène (XI)*

On opère comme ci-dessus à partir de 1.6 g de phosphole IX [13]. On obtient ainsi 0.53 g de II (rdt 26%) et 0.47 g d'un mélange non séparable de X et XI (rdt 17%). II est plus résistant à l'air que VI et donne des résultats analytiques corrects: Trouvé: C, 52.40; H, 4.42;  $\text{C}_9\text{H}_9\text{FeP}$  calc.: C, 52.99; H, 4.45%.

#### *Acétyl-2 diméthyl-3,4 phosphoferrocène (XII)*

1 g de VI, 0.6 g de  $\text{AlCl}_3$  et 0.3 ml de  $\text{CH}_3\text{COCl}$  en solution dans 25 ml de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  sont agités à température ambiante pendant 2 h sous argon. On hydrolyse par 10 ml d'eau, neutralise par  $\text{CO}_3\text{Na}_2$  et lave la phase aqueuse avec  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . L'ensemble des phases  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  est séché sur  $\text{SO}_4\text{Na}_2$  puis évaporé. Le résidu est chromatographié; Le benzène permet d'éliminer VI non transformé.

XII est ensuite élué par un mélange  $\text{C}_6\text{H}_6/\text{CH}_3\text{COOEt}$  90/10, rdt 0.2 g (17%). F.  $58^\circ\text{C}$ . couleur orange foncé. IR.  $\nu(\text{CO})$   $1657\text{ cm}^{-1}$ .

Lorsque VI contient un peu de ferrocène, XII est suivi d'un peu d'acétylferrocène facilement séparable.



**Acétyl-2 phényl-5 diméthyl-3,4 phosphaferrrocène (XV)**

1 g de VII, 0 5 g de  $\text{AlCl}_3$  et 0 5 ml de  $\text{CH}_3\text{COCl}$  en solution dans 25 ml de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  sont chauffés à reflux avec agitation pendant 1.5 h sous argon. On opère ensuite comme ci-dessus. Rdt. 0 4 g (35%) IR  $\nu(\text{CO})$  1650  $\text{cm}^{-1}$ , en solution dans  $\text{CCl}_4$ :  $\nu(\text{CO})$  1665  $\text{cm}^{-1}$

**Acétyl-2 phosphaferrrocène (XIII) et acétyl-3 phosphaferrrocène (XIV)**

0 88 g de II, 0.6 g de  $\text{AlCl}_3$  et 0 3 ml de  $\text{CH}_3\text{COCl}$  en solution dans 25 ml de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  sont chauffés à reflux avec agitation pendant 2 h sous argon. On opère ensuite comme précédemment. Rdt. 0 31 g (29 2%). Le mélange de XIII et XIV ainsi obtenu est non séparable. IR  $\nu(\text{CO})$  1648  $\text{cm}^{-1}$ , en solution dans  $\text{CCl}_4$ :  $\nu(\text{CO})$  1666  $\text{cm}^{-1}$ . La bande CO de l'isomère minoritaire (XIV) est difficilement visible.

**Bibliographie**

- 1 F Mathey, A Mitschler et R Weiss, *J Amer Chem Soc* 99 (1977) 3537
- 2 F Mathey, *Tetrahedron Lett* (1976) 4155
- 3 K K Joshi, P L Pauson, A R Qazi et W H Stubbs, *J Organometal Chem* 1 (1964) 471
- 4 R B King et M B Bismette, *Inorg Chem* 3 (1964) 796
- 4 E.H. Braye et K.K. Joshi, *Bull. Soc Chim Belg* 80 (1971) 651
- 5 J G. Bullitt, F A Cotton et T J Marks, *J Amer Chem Soc* 92 (1970) 2155. *Inorg Chem* 11 (1972) 671.
- 6 F Mathey et R Mankowski-Favelier, *Bull. Soc Chim. Fr* (1970) 4433
- 7 R J Haunes et A L du Preez, *Inorg Chem* 8 (1969) 1459
- 8 G.G. Petukhov, V I. Ermolaev et R.V. Kaplina, *Zh Obshch Khim* 38 (1968) 465 *Chem Abstr* 69 (1968) 52269p
- 9 P Braunstein, J Dehand, M Gross et P Lemoine, *J Therm Anal.* 8 (1975) 109 *Chem Abstr* 85 (1976) 17538 p.
- 9 T. Bundgaard et H.J. Jakobsen, *Tetrahedron Lett* (1972) 3353
- 10 D Kilcast et C. Thomson, *Tetrahedron* 27 (1971) 5705
- 10 C Thomson et D Kilcast, *Chem. Commun.* (1971) 782
- 11 M J Perkins dans J K. Kochu, 'Free Radicals' Wiley-Interscience New York vol II 1973 pp 231-271
- 12 A L J Beckwith et R J Leydon, *Tetrahedron Lett* (1963) 385 *Tetrahedron* 20 (1964) 791-J
- 12 *Amer Chem Soc* 86 (1964) 952. *Aust J Chem* 19 (1966) 1853
- 13 F Mathey et R Mankowski-Favelier, *Org Magn Reson* 4 (1972) 171
- 14 L D Quin, J G Bryson et J F Engel, *Phosphorus* 2 (1973) 205
- 15 F Mathey, *Tetrahedron* 29 (1973) 707
- 16 L D Quin, S G Borleske et J F Engel, *J Org Chem* 38 (1973) 1858
- 17 D K. Myers et L D Quin, *J Org. Chem* 36 (1971) 1285
- 18 S Braun, T S. Abram et W.E. Watts, *J. Organometal Chem.* 97 (1975) 429.
- 19 T Bundgaard, H J Jakobsen, K. Dimroth et H H Pohl, *Tetrahedron Lett* (1974) 3179
- 20 A J Ashe III, R R Sharp et J W Tolan, *J Amer Chem Soc* 98 (1976) 5451
- 21 L D Quin, S G Borleske et R C Stocks, *Phosphorus* 5 (1973) 161
- 22 A N Hughes et D Kleemola, *J Heterocycl Chem* 13 (1976) 1
- 23 F Mathey, *Phosphole Chemistry* dans *Topics in Phosphorus Chemistry* ' Vol X Wiley, New-York, a paraître
- 24 P Coggon et A T McPhail, *J Chem Soc Dalton* (1973) 1888
- 25 J Emsley et D. Hall, "The Chemistry of Phosphorus", Harper and Row, Londres 1976 p 80
- 26 G D Flesch, G A. Junk et H J Svec, *J Chem Soc Dalton* (1972) 1102
- 27 L.D Quin, J G Bryson et C G Moreland, *J Amer. Chem Soc* 91 (1969) 3308
- 28 F. Mathey, *Travaux a paraître*