

STRUCTURE ET PROPRIETES CHIMIQUES DU COMPLEXE Cp(DPPE)FeCOPh. PREPARATION DE COMPLEXES CARBENIQUES

H. FELKIN, B. MEUNIER *, C. PASCARD et T. PRANGE *

Institut de Chimie des Substances Naturelles, C.N.R.S., 91190 Gif-sur-Yvette (France)

(Reçu le 3 mars 1977)

Summary

Cp(DPPE)Fe(COPh) (A) can be prepared either by reaction of benzoyl chloride with the inorganic Grignard reagent Cp(DPPE)FeMgBr or by irradiation of Cp(CO)₂Fe(COPh) in the presence of DPPE. Complex A shows a particularly low carbonyl absorption in the infrared spectrum: 1510 cm⁻¹. The crystal structure determination shows a distorted geometry for the benzoyl group. A is a precursor for carbene complexes which do not contain carbonyl ligands.

Résumé

Le complexe Cp(DPPE)Fe(COPh) (A) peut être préparé par deux voies différentes: soit par action du chlorure de benzoyle sur l'inorganomagnésien Cp(DPPE)FeMgBr, soit par irradiation de Cp(CO)₂Fe(COPh) en présence de la phosphine chélatante DPPE. L'absorption infra-rouge du carbonyle de A est particulièrement basse: 1510 cm⁻¹. La structure aux rayons X met en évidence une déformation géométrique du groupement benzoyle. Le complexe A permet d'accéder à des complexes carbéniques ne comportant pas de ligands carbonyle sur le métal de transition.

Introduction

La littérature ne mentionne pas la préparation de composés acylés du type Cp(L)₂Fe(COPh) *, où L est un ligand autre que CO. En effet, il semble généralement admis que de tels composés ne peuvent être préparés à partir du dérivé dicarbonylé correspondant par irradiation en présence du ligand L. On peut penser à une décarbonylation du groupement benzoyle au cours de l'irradiation [1] ou à une coupure entre le métal et le motif benzoyle, analogue à celle

* Cp = η⁵-cyclopentadiényle.

observée pour le groupement phényle du complexe $\text{Cp}[\text{P}(\text{O}Ph)_3](\text{CO})\text{FePh}$ lors de l'irradiation en présence de triphénylphosphite [2].

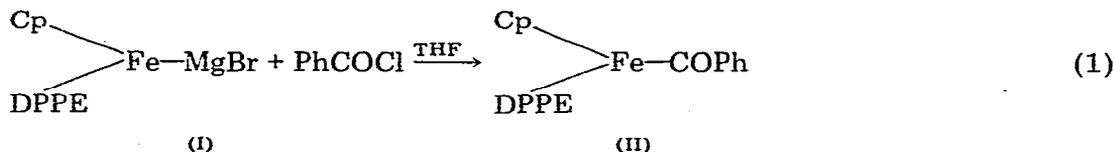
D'autre part, dans un complexe comportant un ligand acyle, ce dernier est, en général, un centre basique qui peut être protoné ou alkylé [3]. Il est raisonnable d'attendre que cette propriété soit fortement accentuée par l'absence de ligands carbonyle sur le métal de transition. En effet, la présence de ligands donneurs comme les phosphines augmente la densité électronique sur le métal, et cette augmentation doit se répercuter sur la basicité du ligand benzoyle.

Dans le présent mémoire, nous décrivons la préparation, la structure et les propriétés chimiques d'un composé acylé du type décrit ci-dessus: $\text{Cp}(\text{DPPE})\text{Fe}(\text{COPh})$ * (II). Nous montrons qu'il y a deux voies d'accès à ce composé: d'une part l'action du chlorure de benzoyle sur l'inorganomagnésien $\text{Cp}(\text{DPPE})\text{FeMgBr}$ (I) et d'autre part, l'irradiation de $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}(\text{COPh})$ (III) en présence de la phosphine DPPE.

Résultats et discussion

Préparation du complexe $\text{Cp}(\text{DPPE})\text{Fe}(\text{COPh})$ (II)

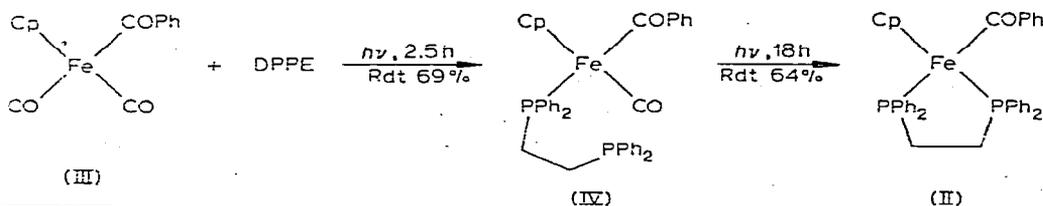
Le complexe II s'obtient par action directe du chlorure de benzoyle sur l'inorganomagnésien I préparé selon [4] éq. 1.



Le complexe II est extrait du milieu réactionnel avec un mélange de dichlorométhane/hexane et sa purification ne peut se faire que par recristallisations successives. En effet, contrairement à un complexe benzoylé tel que $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}(\text{COPh})$, le composé II ne peut être chromatographié sur alumine ou florisil car il se décompose rapidement. Il est à noter qu'une telle décomposition n'est pas observée avec des composés alkylés du type $\text{Cp}(\text{DPPE})\text{FeR}$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{PhCH}_2$ ou Ph).

Le complexe benzoylé II peut également être préparé par voie photochimique. L'irradiation du composé dicarbonylé correspondant (III), en présence de la phosphine chélatante DPPE dans le benzène, conduit à la formation de II.

Dans la série des composés $\text{Cp}(\text{DPPE})\text{FeR}$, la préparation photochimique à partir des composés $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{FeR}$ n'a été décrite que pour des substituants R tels que: halogènes, Me_3Si , Me_3Sn ou CF_3CO_2 [5].



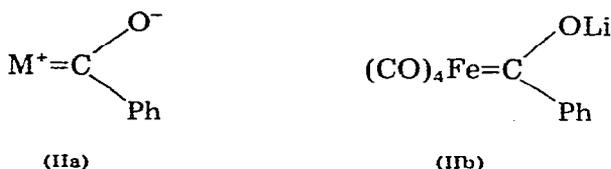
* DPPE = bis(diphénylphosphino)-1,2 éthane

En suivant l'irradiation de III à l'aide de prélèvements analysés en infra-rouge, on observe la disparition rapide de la bande à 1605 cm^{-1} du groupement benzoylé de III et l'apparition concomitante d'une bande à 1565 cm^{-1} avant celle à 1510 cm^{-1} du composé II (le spectre infra-rouge de II est discuté dans le paragraphe suivant). Il est possible d'isoler le composé benzoylé IV intermédiaire comportant encore un ligand carbonyle et la phosphine DPPE attachée au fer par un seul atome de phosphore. Un autre exemple de complexe comportant la phosphine chélatante DPPE liée au métal par un seul site donneur a déjà été décrit [6]. Le complexe IV est un solide jaune cristallin, stable à l'air à l'état solide. Ses caractéristiques spectrales sont décrites dans la partie expérimentale.

Le composé IV irradié plus longuement dans le benzène conduit au composé benzoylé II. Au cours de cette irradiation, il se forme également du produit de décarbonylation: $\text{Cp}(\text{DPPE})\text{FePh}$. La substitution du second ligand carbonyle de III est plus lente que celle du premier. Ceci peut s'expliquer par la modification importante de la liaison fer-carbonyle après l'introduction du premier phosphore dans la sphère de coordination du métal. La présence de ce phosphore déjà lié au métal dans IV augmente la rétrodonation du métal vers le carbonyle terminal (la fréquence infra-rouge de ce groupement est abaissée à 1915 cm^{-1}). On peut penser que l'augmentation de la densité électronique dans les orbitales antiliantes d'un carbonyle défavorise l'activation photochimique.

Spectre infra-rouge du complexe II

L'absorption du groupement carbonyle du benzoylé dans le composé II est de 1510 cm^{-1} . Ceci est à notre connaissance une des plus basses fréquences CO observée pour un acyle lié à un métal de transition. Récemment, il a été montré que l'absorption CO du ligand silylcarbonyle dans le complexe *fac*-(DPPE)-(CO)₃Re(COSiPh₃) est de 1490 cm^{-1} [7]. Dans ce cas particulier, les auteurs pensent qu'une partie de l'abaissement de la fréquence CO est due à la présence d'un atome de silicium lié au carbonyle. L'absorption à 1510 cm^{-1} pour le composé II est proche de celle observée pour un complexe tel que IIb [8]. Dans le cas du complexe II, une structure carbénique telle que IIa décrit bien la molécule.



Ceci ne peut être confirmé par RMN ¹³C car, malheureusement, le carbone quaternaire du benzoylé n'est pas observable (voir Tableau 4). Toutefois, l'absorption particulièrement basse du carbonyle laissant prévoir une déformation importante de la molécule au niveau du groupement benzoylé, cela nous a amené à déterminer la structure aux rayons X du complexe II.

Structure cristalline de II

Les données concernant la détermination de la structure de ce composé sont rassemblées dans la partie expérimentale (Tableau 1). La représentation de la

(Suite sur la p. 366)

TABLEAU I
COORDONNEES ATOMIQUES ET FACTEURS D'AGITATION THERMIQUE ANISOTROPE DU COMPOSE II^a

Atome	x	y	z	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
Fe	6771(1)	1414(0)	9239(1)	56(1)	12(0)	27(0)	0(0)	4(0)	1(0)
F(1)	6433(1)	1108(1)	7665(1)	64(1)	13(0)	32(1)	-3(1)	12(1)	0(0)
F(2)	6946(1)	2307(1)	8694(1)	55(1)	12(0)	37(1)	0(1)	3(1)	1(0)
C- α	6306(3)	1756(2)	6780(3)	104(4)	18(1)	38(2)	-5(2)	15(3)	2(1)
C- α'	6024(5)	2340(2)	7250(4)	85(6)	16(1)	26(4)	0(2)	1(4)	1(2)
O=	4112(4)	1676(2)	7857(3)	69(4)	24(1)	39(3)	0(2)	1(3)	-1(1)
C(1)	4168(3)	1665(1)	9531(2)	65(3)	14(1)	43(2)	3(1)	14(2)	1(1)
C(2)	4422(3)	1967(2)	10358(3)	91(4)	21(1)	48(3)	-1(2)	21(3)	-1(1)
C(3)	3750(4)	1946(2)	11032(3)	117(5)	27(1)	40(3)	8(2)	39(3)	6(1)
C(4)	2798(4)	1499(2)	10892(3)	147(5)	31(1)	72(3)	17(2)	70(4)	13(2)
C(5)	2513(3)	1101(2)	10067(3)	104(4)	19(1)	94(3)	0(2)	55(3)	5(1)
C(6)	3182(3)	1136(2)	9393(3)	83(4)	19(1)	68(3)	1(2)	33(3)	-5(1)
C(7)	4877(3)	1578(1)	8770(2)	75(4)	10(1)	43(2)	-2(1)	16(2)	-3(1)
C(21)	4991(5)	622(2)	6963(4)	52(6)	16(1)	40(4)	2(2)	8(4)	-2(2)
C(22)	4414(6)	205(3)	7537(5)	76(7)	17(1)	65(5)	-4(2)	29(5)	-1(2)
C(23)	3349(3)	-86(2)	6997(3)	101(4)	21(1)	70(3)	-14(2)	33(3)	-4(1)
C(24)	2872(4)	-132(2)	5917(3)	86(4)	24(1)	82(4)	-16(2)	8(3)	-7(2)
C(25)	3461(4)	188(2)	5369(3)	114(5)	25(1)	47(3)	-9(2)	4(3)	-10(1)
C(26)	4523(3)	563(2)	5878(3)	94(4)	23(1)	38(2)	-6(2)	19(3)	-2(1)
C(31)	7766(3)	636(1)	7536(2)	68(4)	19(1)	32(2)	-3(1)	14(2)	-2(1)

C(32)	7747(3)	16(2)	7679(3)	81(4)	20(1)	53(3)	1(1)	21(3)	0(1)
C(33)	8787(4)	-343(2)	7704(3)	103(5)	25(1)	75(3)	14(2)	27(3)	4(2)
C(34)	9882(4)	-102(2)	7590(3)	97(5)	37(1)	70(3)	23(2)	31(3)	2(2)
C(35)	9938(3)	502(2)	7439(3)	68(4)	44(2)	62(3)	0(2)	30(3)	2(2)
C(36)	8883(3)	876(2)	7406(3)	91(4)	26(1)	59(3)	-8(2)	28(3)	1(1)
C(41)	8560(5)	2631(3)	8815(4)	74(6)	16(1)	40(4)	-5(2)	14(4)	0(2)
C(42)	8711(3)	3242(2)	8709(3)	92(4)	17(1)	48(3)	-7(2)	21(3)	-2(1)
C(43)	9879(4)	3476(2)	8708(3)	127(6)	20(1)	66(3)	-18(2)	34(3)	-1(1)
C(44)	10932(4)	3118(3)	8810(3)	91(5)	33(1)	89(4)	-21(2)	30(3)	3(2)
C(45)	10802(4)	2500(2)	8918(3)	62(4)	35(1)	108(4)	3(2)	36(3)	13(2)
C(46)	9643(3)	2270(2)	8918(3)	79(4)	16(1)	76(3)	-1(1)	19(3)	8(1)
C(51)	6260(5)	2922(2)	9213(4)	63(6)	11(1)	49(4)	0(2)	14(4)	1(2)
C(52)	6988(6)	3097(3)	10240(5)	90(7)	19(2)	43(4)	6(3)	11(4)	-5(2)
C(53)	6485(3)	3550(2)	10680(3)	95(4)	27(1)	52(3)	8(2)	5(3)	-11(1)
C(54)	5298(4)	3832(2)	10105(3)	122(5)	26(1)	75(3)	20(2)	23(3)	-11(2)
C(55)	4600(4)	3655(2)	9093(3)	94(4)	28(1)	68(3)	25(2)	13(3)	0(2)
C(56)	5081(3)	3211(2)	8644(3)	77(4)	22(1)	43(3)	8(2)	6(3)	0(1)
Cr(1)	6775(3)	878(2)	10500(3)	91(4)	25(1)	43(3)	3(2)	13(3)	15(1)
Cr(2)	7489(3)	589(1)	9976(3)	116(4)	13(1)	46(3)	7(2)	4(3)	9(1)
Cr(3)	8603(3)	956(2)	10046(3)	90(4)	20(1)	38(2)	15(2)	3(2)	4(1)
Cr(4)	8528(3)	1465(2)	10598(2)	75(4)	24(1)	38(2)	0(2)	-13(2)	2(1)
Cr(5)	7412(4)	1423(2)	10887(2)	113(5)	23(1)	27(2)	14(2)	1(2)	1(1)

^a Les ellipsoïdes d'agitation thermique sont de la forme: $\exp[-(\beta_1 h^2 + \beta_2 k^2 + \beta_3 l^2 + 2\beta_{13} hl + 2\beta_{23} kt)]$.

molécule dans la Fig. 1 est faite selon une projection le long de l'axe Z. La géométrie autour du carbonyle est également décrite dans la Fig. 2, où sont représentés les distances et les angles les plus intéressants.

La distance Fe—C(7) de 1.93 Å est légèrement plus courte (0.04 Å) que celle décrite dans le composé Cp(PPh₃)(CO)Fe(COPh) [9]. Cette légère diminution est en accord avec le caractère carbénique du ligand benzoyle pour un composé tel que II qui ne comporte pas de ligand carbonyle. On remarque que cette conjugaison du carbonyle du benzoyle du côté du fer se traduit par une déconjugaison du côté du phényle (angle dièdre C(6)—C(1)/C(7)—O = 61.2°). Cette forte conjugaison du côté du fer se traduit non seulement par la diminution de la distance Fe—C(7) mais également par une légère augmentation de la distance C(7)—O du carbonyle (1.23 Å) par rapport à celle déterminée par Cotton et al. pour l'acétyl (tri-1-pyrazolylborato)(dicarbonyl)fer [10]. Cette importante conjugaison du carbonyle avec le fer est bien reflétée par la basse fréquence (CO) en infra-rouge décrite ci-dessus.

On observe une importante distorsion des angles autour de carbone du carbonyle de II (Fig. 2). L'angle C(1)—C(7)—O est ramené à 112.9° et l'angle Fe—C(7)—O est élargi à 126.1°, cette distorsion est plus importante que celle décrite pour Cp(PPh₃)(CO)Fe(COPh) [9] (pour les mêmes angles, les valeurs sont respectivement 115 et 120°). Par contre, cette déformation est très proche de celle observée dans le composé [Cp(CO)₂Mn(COPh)][NMe₄] pour lequel la structure carbénique du benzoyle est nettement affirmée [11] (les angles γ sont respectivement de 113.7 et 125.3°). Dans ce dernier cas, la déformation des angles du benzoyle ne peut être attribuée à la seule interaction stérique du benzoyle avec les autres ligands du métal. Il semble plutôt que cette déformation

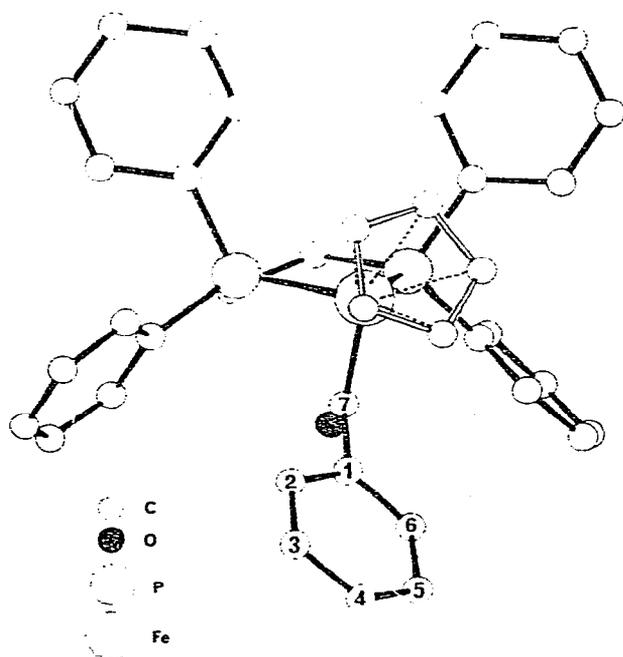


Fig. 1.

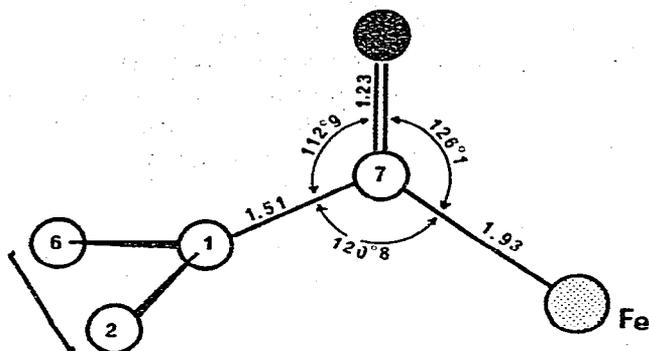


Fig. 2.

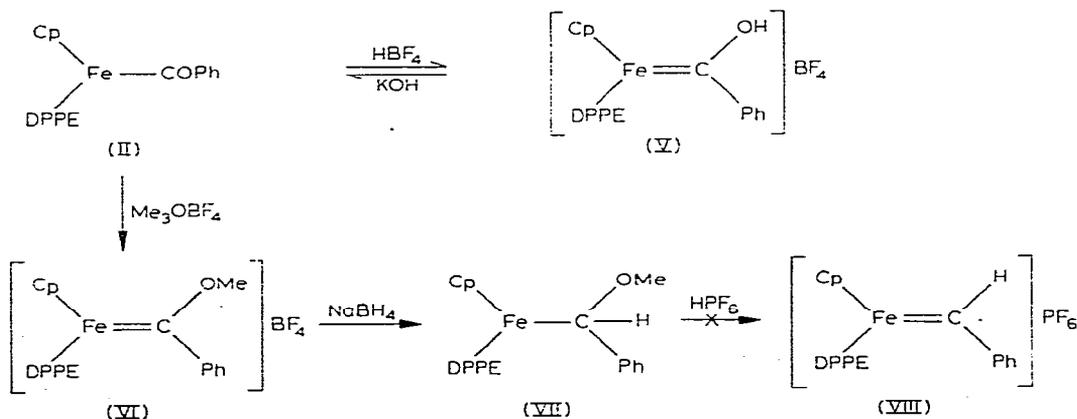
(pincement de l'angle C(1)—C(7)—O) soit une caractéristique des ligands benzoyle de type carbénique.

Propriétés chimiques de II: préparation de métallocarbènes

Comme nous l'avons signalé dans l'introduction, les complexes acylés peuvent servir de composés de départ pour la synthèse de complexes alcoxycarbéniques. Nous venons de voir que la densité électronique sur l'oxygène du complexe II est particulièrement importante, ce qui laisse prévoir des propriétés basiques très renforcées pour le carbonyle de ce composé.

En effet, la protonation et l'alkylation de II conduisent rapidement à des composés métallocarbènes V et VI (voir Schéma 1).

SCHEMA 1



La protonation de II dans le méthanol par l'acide tétrafluoroborique donne un produit jaune cristallisé, identifié par ses propriétés spectroscopiques comme étant l'hydroxycarbène V. Dans la potasse éthanolique, le composé V est rapidement déprotoné pour redonner le complexe II. Ces deux réactions s'effectuent avec de bons rendements (70–80%).

L'alkylation de II par le tétrafluoroborate de triméthylxonium s'effectue rapidement en solution dans le dichlorométhane sec. Les caractéristiques du

complexe carbénique VI sont données dans la partie expérimentale.

A notre connaissance, le complexe VI est un des premiers alcoxycarbènes coordonné à un métal de transition de la première rangée ne comportant pas de carbonyles ou d'isocyanures comme ligands stabilisants. En effet, la plupart des complexes carbéniques sans carbonyles appartiennent à la deuxième ou à la troisième rangée [12]. Toutefois, une exception a été publiée: il s'agit du complexe *trans*-[(DEPE)ClFe=C=CHPh]PF₆* [13].

Le métallocarbène VI réagit avec le borohydrure de sodium dans l'éthanol pour conduire au complexe VII avec un rendement de 68%. Il est à noter que l'on n'observe pas de composé Cp(DPPE)FeCH₂Ph dans le spectre RMN du produit brut de la réaction, alors que la réduction de [Cp(PPh₃)(CO)Fe{C(OEt)Me}]BF₄ donne un mélange de deux composés: Cp(PPh₃)(CO)Fe{CH(OEt)Me} et Cp(PPh₃)(CO)FeEt [1b]. L'action de l'acide hexafluorophosphorique sur le complexe VII donne un composé jaune-vert. D'après les données spectrales, il semble exclu que ce soit le complexe carbénique VIII.

Conclusion

Les résultats décrits dans ce mémoire montrent qu'il est possible d'accéder à un composé acylé sans ligand carbonyle tel que Cp(DPPE)Fe(COPh) par deux voies différentes: par action du chlorure de benzoyle sur l'inorganomagnésien correspondant, ou par irradiation du composé Cp(CO)₂Fe(COPh) en présence de la phosphine DPPE.

Ce composé acylé présente une des plus basses fréquences CO parmi celles observées en infra-rouge. Le caractère carbénique de ce complexe est confirmé par sa structure aux rayons X.

Ce composé permet d'accéder à des composés carbéniques du fer non stabilisés par des ligands carbonyles.

Partie expérimentale

Toutes les manipulations sont effectuées sous atmosphère d'azote. Pour celles mettant en jeu l'inorganomagnésien II, l'azote utilisé est purifié par passage dans une solution de benzophénone-sodium dans le THF à -78°C, puis dans un piège refroidi à l'azote liquide pour éliminer les traces de solvant.

Les solvants sont distillés avant utilisation. Le THF, après traitement au chlorure cuivreux, est distillé sur hydrure de calcium, et redistillé avant utilisation sur benzophénone-sodium. Le dichlorométhane et l'éthanol sont séchés sur hydrure de calcium.

Les spectres IR (nujol), RMN ¹H, RMN ¹³C ont été respectivement enregistrés avec des appareils Perkin-Elmer 257 et R12 B, et Bruker WP-60.

Les irradiations ont été effectuées sous courant d'azote avec une lampe à mercure de 100 Watts Hanau Q81 sans filtre. Nous remercions l'équipe du Dr. Beugelmans pour l'utilisation de ce matériel.

Les points de fusion ont été mesurés en tubes scellés sous azote.

* DEPE = bis(diéthylphosphino)-1,2 éthane.

TABLEAU 2

CARACTERISTIQUES INFRA-ROUGE, ANALYSE, POINT DE FUSION ET COULEUR DES COMPOSES II-VII

Composé	IR ^a	C ^b	H ^b	Point de fusion ^c	Couleur à l'état solide
I	$\nu(\text{COPh})$: 1510	72.3 (73.1)	5.4 (5.5)	194-196 (dec.)	jaune
III	$\nu(\text{COPh})$: 1605 $\nu(\text{CO})$ terminaux: 2030 et 1945	—	—	—	—
IV	$\nu(\text{COPh})$: 1565 $\nu(\text{CO})$ terminal: 1915	72.1 (71.8)	5.4 (5.3)	68-70 (vire au rouge)	jaune
V	$\nu(\text{OH})$: 3550 BF_4^- : 1100	—	—	148-150 (dec.)	jaune
VI	$\delta(\text{C-O-Me})$: 1240 BF_4^- : 1050	63.7 (64.5)	5.0 (5.1)	172-175 (dec.)	jaune
VII	$\delta(\text{C-O-Me})$: 1100	72.4 (73.1)	6.1 (6.0)	155-158 (dec.)	rouge

^a Nujol, fréquence en cm^{-1} . ^b Valeurs calculées entre parenthèses. ^c En degré Celsius; dec, décomposition.

TABLEAU 3

CARACTERISTIQUES DES SPECTRES DE RMN ¹H DES COMPOSES II-VII^a

Composé	Solvant	Aromatiques	Cp	Méthylènes de DPPE	Protons d'autres groupes
II	CD_2Cl_2	2.10 à 3.20 (m) et 3.90 (m) (~25 H)	5.90 (t), J 1 Hz (5 H)	6.60 à 7.90 (m) (4 H)	
III	CS_2	2.73 (m) (5H)	5.22 (s) (5H)		
IV	CDCl_3	2.25 à 3.45 (m) (~25H)	5.67 (d), J 1.5 Hz	7.50 à 8.60 (m) (4H)	
V	$(\text{CD}_3)_2\text{CO}$	2.00 à 3.10 (m) et 3.70 (m) (~25H)	5.37 (t), J 1.5 Hz (5H)	6.40 à 7.60 (m) (4H)	
VI	$(\text{CD}_3)_2\text{CO}$	1.90 à 3.20 (m) et 3.60 à 3.90 (m) (~25H)	5.37 (t), J 1.2 Hz (5H)	6.20 à 7.60 (m) (4H)	$-\text{OCH}_3$: 7.25 (s) (3H)
VII	C_6D_6	2.00 à 3.60 (m) (~25H)	6.00 (t), J 1.0 Hz (5H)	6.80 à 7.80 (m) (5H) (y compris le proton benzylique)	$-\text{OCH}_3$: 7.85 (s) (3H)

^a En τ (ppm) par rapport au TMS; s = singulet, d = doublet, t = triplet, m = multiplet complexe, l'intensité est indiquée entre parenthèses.

TABLEAU 4

CARACTERISTIQUES DES SPECTRES DE RMN ¹³C DES COMPOSES II, III, IV ET VI

Composé	Solvant	Aromatiques	Cp ^b	Carbones d'autres groupes
II	CDCl_3	122.2 à 132.6	81.8	COPh: non visible
III	CDCl_3	125.9; 128.1; 130.3 et 151.0	86.3	CO terminal: 214.0 COPh: 254.8
IV	CDCl_3	122.2 à 140.1	85.2	CO terminal: 220 COPh: non visible
VI	$(\text{CD}_3)_2\text{CO}$	128.7 à 133.4	88.8	C carbénique: non visible

^a En ppm par rapport au TMS. Spectres avec découplage total des protons. ^b Pour les composés II, IV, VI, on n'observe qu'un seul pic pour Cp, sans couplage avec le phosphore.

Les diverses caractéristiques des composés décrits dans ce mémoire sont rassemblés dans les Tableaux 2, 3 et 4.

Préparation des complexes

Préparation du benzoyl[bis(diphénylphosphino)-1,2 éthane](η^5 -cyclopentadiényl)-fer (II)

(a) *Par action de PhCOCl sur l'inorganomagnésien (I).* A 40 ml d'une solution de Cp(DPPE)FeMgBr(I) (préparé à partir de 1.80 g (3 mmol) de Cp(DPPE)FeBr selon [4]), on ajoute, à -78°C , 0.35 ml (3 mmol) de PhCOCl dilué dans 5 ml de THF. Après 3 jours à température ambiante, la solution rouge foncé est évaporée à sec. On extrait le résidu avec un mélange de 50 ml de CH_2Cl_2 et 60 ml d'hexane. Après concentration du filtrat, on obtient un précipité jaune, lavé avec un mélange de 60 ml d'hexane et 10 ml d'acétone. Recristallisation dans CH_2Cl_2 /hexane. On obtient 0.85 g de cristaux jaunes, Rdt. 45% par rapport à Cp(DPPE)FeBr. Les cristaux sont stables à l'air pendant plusieurs heures.

(b) *Par voie photochimique*

Préparation du benzoyl(dicarbonyl)(η^5 -cyclopentadiényl)fer (III). Ce composé décrit par King et Bisnette [14] provient de l'action de PhCOCl sur Cp(CO)₂FeMgBr préparé à partir de [CpFe(CO)₂]₂ [15].

Préparation du benzoyl[bis(diphénylphosphino)-1,2 éthane](monocarbonyl)(η^5 -cyclopentadiényl)fer(IV). On irradie pendant 2.5 h une solution de 1.98 g (7 mmol) de III et 3.18 g (8 mmol) de DPPE dans 300 ml de benzène. On concentre sous vide la solution, on obtient un précipité jaune par addition d'hexane. Recristallisation dans CH_2Cl_2 /hexane. On obtient 3.60 g de cristaux jaunes non sensibles à l'air (Rdt. 68%).

Irradiation de IV. Après 18 h d'irradiation de 3.10 g de IV dans 300 ml de benzène, on évapore à sec. On extrait II de la même façon que dans (a). Après recristallisation dans CH_2Cl_2 /hexane, on obtient 1.90 g de II (Rdt. 64%).

Préparation du tétrafluoroborate de [bis(diphénylphosphino)-1,2 éthane](η^5 -cyclopentadiényl)[hydroxy(phényl)carbène]fer (V)

A une solution de 0.42 g de II dans 150 ml de MeOH, on ajoute 10 ml de HBF₄ à 40% dans l'eau. Après 10 min, on concentre sous vide jusqu'à un volume de 20 ml, on ajoute 30 ml d'eau. On recristallise le précipité jaune obtenu dans MeOH/H₂O, après lavage avec 3 x 20 ml d'éther, on obtient 0.39 g de cristaux jaunes (Rdt. 81%).

La déprotonation de IV se fait rapidement avec un excès de potasse dans l'éthanol; après concentration et addition d'eau, le composé II précipite. Recristallisation dans CH_2Cl_2 /hexane (Rdt. 79%).

Préparation du tétrafluoroborate de [bis(diphénylphosphino)-1,2 éthane](η^5 -cyclopentadiényl)[méthoxy(phényl)carbène]fer (VI)

On ajoute une solution de 0.78 g de II dans 30 ml de CH_2Cl_2 sec à 0.42 g de Me₃OBF₄. Après 30 min à température ambiante, on concentre sous vide jusqu'à 15 ml et on ajoute 60 ml d'éther sec. Le précipité jaune est recristallisé dans

CH_2Cl_2 /éther. On obtient 0.61 g de cristaux jaunes stables à l'air pendant plusieurs heures (Rdt. 67%).

Préparation du [bis(diphénylphosphino)-1,2 éthane](η^5 -cyclopentadiényl)(α -méthoxybenzyl)fer (VII)

On ajoute 0.16 g de NaBH_4 à une suspension de 0.52 g de VI dans 80 ml d'éthanol sec. Après 30 min, on obtient une solution rouge. Après évaporation à sec, on extrait avec un mélange éther/hexane (20 ml/60 ml). Après lavage à l'eau, la phase organique est séchée sur Na_2SO_4 . Après concentration, on obtient un précipité rouge. Recristallisation dans éther/hexane (0.31 g, Rdt. 68%). Le complexe se décompose rapidement sur florasil ou alumine. Les cristaux se décomposent en quelques heures à l'air.

Détermination de la structure de II

Des cristaux utilisables pour l'étude aux rayons X sont obtenus par diffusion d'éther dans une solution concentrée de II dans le dichlorométhane.

Un cristal d'environ $0.2 \times 0.4 \times 0.4$ mm a été monté dans un tube capillaire de Lindemann sur un diffractomètre automatique Philips PW1100. 5299 réflexions ont été enregistrées dans le mode de balayage $\theta/2\theta$. 3460 réflexions ont été considérées comme observées ($\geq 3\sigma$). II cristallise dans une maille monoclinique, groupe d'espace $P2_1/n$. Les paramètres mesurés sur film et affinés sont: $a = 10.801(4)$; $b = 22.186(3)$; $c = 13.779(2)$ Å et $\beta = 112^\circ 13(3)$; $Z = 4$ et $V = 3058.66$ Å³.

La position de l'atome de fer a été déduite de l'analyse de la fonction de Patterson. Par itération, les phosphores et le reste des atomes légers sont apparus sur des densités électroniques successives.

Les positions atomiques ont été affinées par la méthode des moindres carrés, d'abord conjointement avec le facteur de température individuel isotrope, puis en considérant les atomes vibrant anisotropiquement. Les hydrogènes ont été introduits en position théorique (C—H: 1 Å, angle C—C—H: 109°), et le facteur de température isotrope équivalent de l'atome porteur leur a été attribué. Seules leurs coordonnées ont été affinées.

La valeur finale du facteur d'accord R est 3.8%. L'écart type est, en fin d'affinement, de 3×10^{-3} Å sur les distances, et de 0.2° sur les angles.

Bibliographie

- 1 (a) O.A. Gansow, D.A. Schexnayder et B.Y. Kimura, *J. Amer. Chem. Soc.*, 94 (1972) 3406; (b) A. Davison et N. Martinez, *J. Organometal. Chem.*, 74 (1974) C17.
- 2 A.N. Nesmeyanov, Yu.A. Chapvosky et Yu.A. Ustyniyvk, *J. Organometal. Chem.*, 9 (1967) 345.
- 3 (a) M.L.H. Green, L.C. Mitchard et M.G. Swanwick, *J. Chem. Soc. A*, (1971) 794 et réf. citées; (b) F.A. Cotton et C.M. Lukehart, *J. Amer. Chem. Soc.*, 93 (1971) 2672; (c) C.P. Casey et R.L. Anderson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 93 (1971) 3554; (d) A. Davison et D.L. Reger, *J. Amer. Chem. Soc.*, 94 (1972) 9237.
- 4 H. Felkin, P.J. Knowles, B. Meunier, A. Mitschler, L. Ricard et R. Weiss, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1974) 44.
- 5 (a) R.B. King et K.H. Pannell, *Inorg. Chem.*, 7 (1968) 1510; (b) R.B. King et R.N. Kapoor, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 31 (1969) 2169; (c) R.B. King, L.W. Houk et K.H. Pannell, *Inorg. Chem.*, 8 (1969) 1042.

- 6 M.L. Brown, J.L. Cramer, J.A. Ferguson, T.J. Meyer et N. Winterton, *J. Amer. Chem. Soc.*, 94 (1972) 8707.
- 7 J.R. Anglin et W.A.G. Graham, *J. Amer. Chem. Soc.*, 98 (1976) 4678.
- 8 E.O. Fischer et V. Kiener, *J. Organometal. Chem.*, 23 (1970) 215.
- 9 V.A. Semion et Yu. Struchkov, *J. Struc. Chem.*, 10 (1969) 563.
- 10 F.A. Cotton, B.A. Frenz et A. Shaver, *Inorg. Chim. Acta*, 7 (1973) 161.
- 11 Von E. Hädicke et W. Hoppe, *Acta Cryst. B*, 27 (1971) 760.
- 12 (a) D.J. Cardin, B. Cetinkaya et M.F. Lappert, *Chem. Rev.*, 72 (1972) 545; (b) D.J. Cardin, B. Cetinkaya, M.J. Doyle et M.F. Lappert, *Chem. Soc. Rev.*, 2 (1973) 99; (c) E.O. Fischer, *Advan. Organometal. Chem.*, 14 (1976) 1.
- 13 J.M. Bellerby et M.J. Mays, *J. Organometal. Chem.*, 117 (1976) C21.
- 14 R.E. King et M.B. Bisnette, *J. Organometal. Chem.*, 2 (1964) 15.
- 15 J.M. Burlitch et S.W. Ulmer, *J. Organometal. Chem.*, 19 (1969) P21.