

## REACTIONS DE $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{ReH}$ ET DE SES DERIVES. PREPARATION DE NOUVEAUX COMPLEXES BISCYCLOPENTADIENYLES DU RHENIUM

DENISE BAUDRY et MICHEL EPHRITIKHINE

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

(Reçu le 6 mars 1980)

### Summary

$\text{Cp}_2\text{ReH}$  (I) reacts with MeI and  $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{Br}$  to give  $\text{Cp}_2\text{Re}^+\text{Me}_2$  and  $\text{Cp}_2\text{Re}^+(\eta\text{-CH}_2=\text{CHCH}_3)$ , respectively.

$\text{Cp}_2\text{ReLi}$  is obtained by treating I with BuLi and is a useful intermediate for the synthesis of various  $\text{Cp}_2\text{ReR}$  compounds (R = D, Me,  $\sigma$ -allyle, benzoyle).

The metallocarbene compounds  $\text{Cp}_2\text{Re}^+\text{---CR---NHMe}$  are obtained by treatment of  $\text{Cp}_2\text{Re}^+\text{H}_2$  with  $\text{CH}_2\text{N}_2$  in nitrile RCN.

### Résumé

$\text{Cp}_2\text{ReH}$  (I) réagit avec MeI et  $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{Br}$  pour donner respectivement les cations  $\text{Cp}_2\text{Re}^+\text{Me}_2$  et  $\text{Cp}_2\text{Re}^+(\eta^2\text{-CH}_2=\text{CHCH}_3)$ .

$\text{Cp}_2\text{ReLi}$ , obtenu en traitant I par le BuLi, est un intermédiaire utile à la synthèse de composés  $\text{Cp}_2\text{ReR}$  (R = D, Me,  $\sigma$ -allyle, benzoyle).

Les composés métallocarbéniques  $\text{Cp}_2\text{Re}^+\text{---CR---NHMe}$  ont été obtenus en traitant le dihydruure  $\text{Cp}_2\text{Re}^+\text{H}_2$  par  $\text{CH}_2\text{N}_2$  dans le nitrile RCN.

### Introduction

Si les composés biscyclopentadiényles de nombreux métaux de transition ont été bien étudiés [1], ceux du rhénium restent peu connus. Depuis sa préparation en 1958 [2], l'hydrure de biscyclopentadiényl rhénium (I) n'a pas reçu beaucoup d'attention. Son caractère basique a été remarqué: il se protonne réversiblement [2] et donne des adduits stables avec les acides de Lewis [3]. Nous avons montré que l'hydrure I est également nucléophile et réagit en particulier avec les halogénures organiques pour donner de nouveaux composés à liaison rhénium-carbone. D'autres composés biscyclopentadiényles du rhénium ont aussi été obtenus à partir du cation dihydruure  $\text{Cp}_2\text{ReH}_2^+$  (XII, Cp =  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ ).

D'autre part, nous avons réexaminé la réaction de l'hydrure I avec le butyllithium conduisant au composé inorgano-lithien  $\text{Cp}_2\text{ReLi}$  (II), dont nous présen-

tons la réactivité. Green avait étudié cette réaction et pensa avoir obtenu le produit dilithié  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Li})_2\text{ReH}$  [4], mais ses travaux ultérieurs sur la métallation des hydrures des métaux de transition [5] l'ont conduit à rejeter cette formule.

Ce travail a fait l'objet d'une communication préliminaire [6]. Simultanément parut un article de Stucky et coll. [7] dont les résultats sur la métallation de l'hydrure I recourent les nôtres.

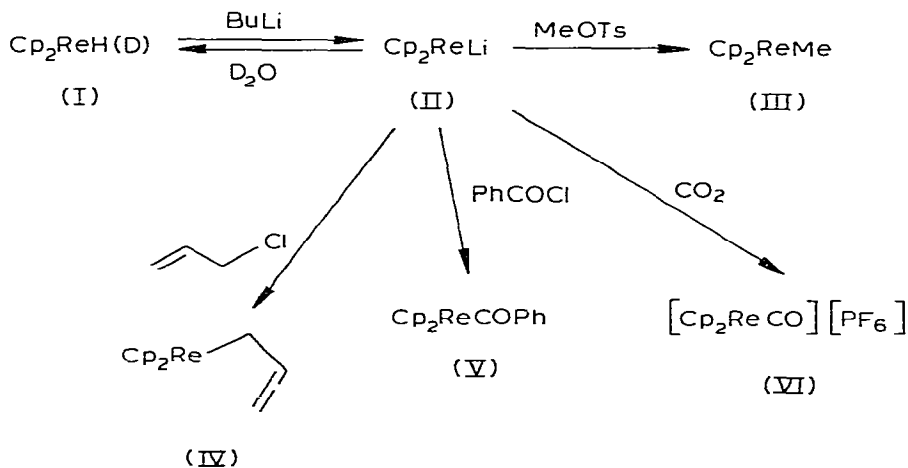
## Résultats

### Préparation et réactions de $\text{Cp}_2\text{ReLi}$ (II)

L'addition d'un excès de butyllithium à une solution de l'hydrure I dans l'hexane provoque la précipitation du produit blanc pyrophorique (II). L'analyse élémentaire de ce composé précise sa formule  $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{ReLi}$  mais son insolubilité empêche l'enregistrement de spectres RMN et la formation de cristaux.

Ce complexe inorganolithien réagit avec les électrophiles (Schéma 1).

SCHÉMA 1



L'hydrolyse de II reforme l'hydrure I; la deutérolyse donne le deutérule correspondant.

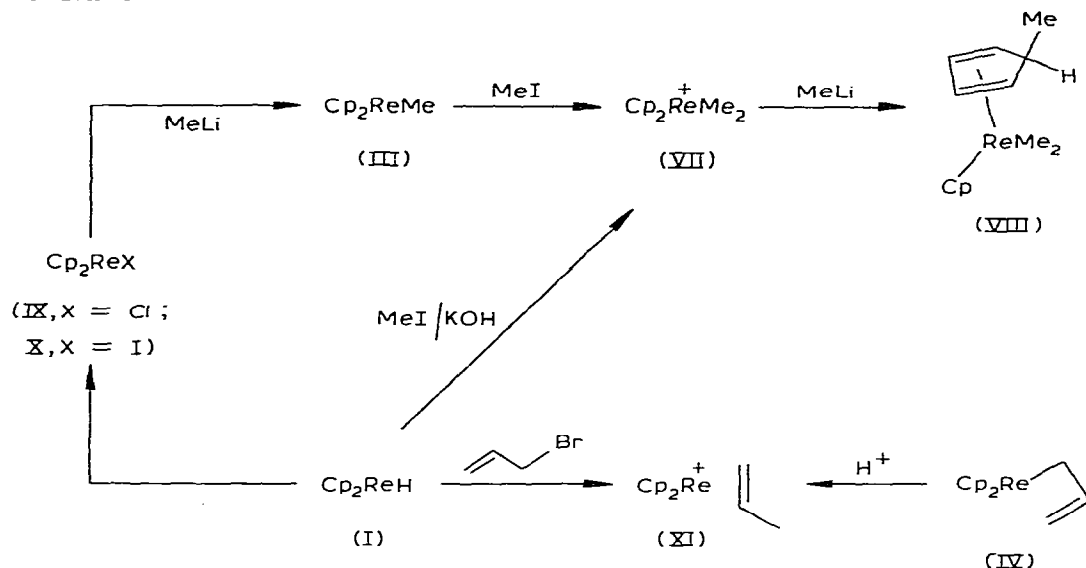
Le composé II réagit avec le tosylate de méthyle, le chlorure d'allyle et le chlorure de benzoyle pour donner respectivement les complexes à liaison  $\sigma$  rhénium—carbone III, IV et V avec des rendements supérieurs à 60%. Le composé III peut également être préparé en faisant réagir le méthyllithium sur le chlorure IX (Schéma 2) mais se trouve dans ce cas souillé par l'hydrure I (30%).

L'action de  $\text{CO}_2$  sur le composé inorganolithien II livre le cation carbonyle VI stable à l'air ( $\nu(\text{C}=\text{O})$   $2030\text{ cm}^{-1}$ ). Le traitement de I par le bromure d'isopropylmagnésium donne un précipité blanc, qui réagit avec l'eau et le chlorure de benzoyle pour donner respectivement I et V, et auquel nous attribuons la structure  $\text{Cp}_2\text{ReMgBr}$ .

### Réactions de $\text{Cp}_2\text{ReH}$ (I) et de ses dérivés alkylés

Ces réactions sont indiquées dans le Schéma 2. L'hydrure I réagit avec l'iodure de méthyle dans  $\text{KOH}$  méthanolique pour donner le cation diméthylé

SCHÉMA 2



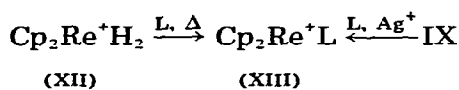
VII stable à l'air, avec un rendement de 90%. En absence de base, l'iodure X est obtenu comme sous-produit de la réaction (40%). Le cation VII a aussi été préparé par action de l'iodure de méthyle sur le composé méthylé III. Le traitement de l'hydruire I par le bromure d'allyle livre le cation oléfinique XI, aussi obtenu en protonant le complexe  $\sigma$ -allylique IV.

Le méthyllithium réagit sur le cation VII pour donner le composé neutre VIII déjà décrit [4].

Les halogénures IX et X sont formés respectivement par action de  $\text{CCl}_4$  et  $\text{CH}_2\text{I}_2$  sur I. Ces composés instables ont été utilisés sans purification; un excès de réactif provoque leur décomposition [2].

#### Réactions du cation dihydruire [ $\text{Cp}_2\text{ReH}_2$ ][ $\text{PF}_6^-$ ] (XII) [2]

Celles-ci sont présentées dans le Schéma 3. Le cation XII réagit à  $100^\circ\text{C}$  dans le DMSO avec les ligands L pour donner une série de complexes du type [ $\text{Cp}_2\text{ReL}$ ][ $\text{PF}_6^-$ ] (XIII) (L = phosphines, pyridines). Les complexes XIIIb et XIIId (L =  $\text{PMePh}_2$ , pyridine) ainsi que le cation carbonyle VI, ont également été préparés en traitant le chlorure IX par l'ion  $\text{Ag}^+$  en présence du ligand L. Le composé XIIIa (L =  $\text{PPh}_3$ ) a aussi été obtenu par action du cyclopentadiénylthallium sur  $\text{ReOCl}_3(\text{PPh}_3)_2$ .



$\downarrow \text{CH}_2\text{N}_2, \text{RCN}$

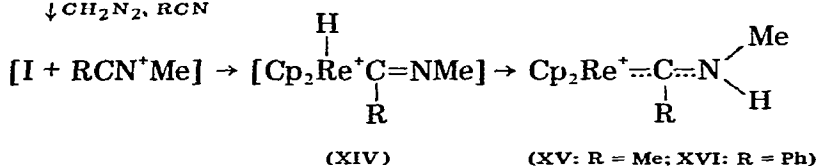


SCHÉMA 3. (a, L =  $\text{PPh}_3$ ; b, L =  $\text{PMePh}_2$ ; c, L =  $\text{PMe}_2\text{Ph}$ ; d, L = pyridine; e, L = picoline).

Le traitement du dihydrure XII par le diazométhane dans l'acétonitrile conduit à la formation du cation métallocarbénique XV avec un rendement de 60%. Le spectre de RMN de XV présente à  $\delta$  3.10 ppm un quadruplet ( $J$  1 Hz) dû au méthyle lié au carbone carbénique et un doublet de quadruplets ( $J_1$  6 Hz;  $J_2$  1 Hz) à  $\delta$  3.65 ppm dû au méthyle lié à l'atome d'azote. Le signal devient un quadruplet ( $J$  1 Hz) lorsqu'on irradie l'hydrogène lié à l'azote ou lorsqu'on ajoute du 1-4-diazabicyclo[2.2.2]octane dans le tube. La même réaction faite dans le benzonitrile donne le complexe XVI dont le spectre de RMN présente à  $\delta$  3.95 ppm un doublet ( $J$  6 Hz) qui se résout en singulet dans les mêmes conditions que pour XV.

## Discussion

L'insolubilité du précipité blanc II obtenu par action du butyllithium sur l'hydrure I laisse penser qu'il s'agit d'un polymère. Son analyse élémentaire indique la présence d'environ un atome de lithium par atome de rhénium et la synthèse des complexes  $Cp_2ReR$  ( $R = D, Me, \sigma$ -allyle, benzoyle) montre l'existence de la liaison  $Re-Li$ . La réaction de II avec  $CO_2$  donnant le composé carbonylé VI est caractéristique de tels complexes [5,8]. La formation du composé II (et de l'inorganomagnésien correspondant) est identique à celle des composés inorganolithiens et inorgano-Grignard à partir des hydrures à forte densité électronique du fer [9], du molybdène et du tungstène [5].

L'emploi d'une base chélatante (PMDT = pentaméthyl-diéthylène-triamine) a permis à Stucky et coll. [7] de solubiliser la molécule II et d'en enregistrer le spectre de RMN. Ces auteurs ont utilisé le composé II pour faire une série de composés alkylés, dont les complexes III et IV. Ils n'ont en revanche pas observé la formation du cation carbonylé VI; la base présente dans le milieu réactionnel pourrait empêcher la formation de ce produit, bien que le composé  $(\eta^5-C_5H_5)_2MoCO$  soit obtenu dans les mêmes conditions à partir de  $[(\eta^5-C_5H_5)_2MoHLi][PMDT]$  [7].

L'obtention des cations VII et XI à partir de I met en relief le caractère nucléophile de cet hydrure. La première étape de ces réactions est la formation des intermédiaires respectifs  $[Cp_2Re(H)Me]^+$  et  $[Cp_2Re(H)CH_2CH=CH_2]^+$ . Il est clair que le rôle de la base dans la synthèse de VII est la déprotonation de l'intermédiaire, conduisant à III qui réagit avec une deuxième molécule d'iodure de méthyle pour donner VII.

L'addition d'une base ne modifie en rien la réaction de I avec le bromure d'allyle, le réarrangement intramoléculaire de l'intermédiaire est plus rapide que sa déprotonation.

Ces réactions de l'hydrure I avec les halogénures organiques, qui conduisent à la formation de complexes à liaison rhénium-carbone, sont à comparer avec les réactions des hydrures des autres métaux de transition où la substitution de l'atome d'hydrogène par l'halogène a jusqu'à présent été observée [10]. Cette réaction de substitution  $M-H \rightarrow M-Cl$  a été considérée comme caractéristique des hydrures des métaux de transition; nos résultats montrent que le cours de cette réaction peut être différent selon les conditions expérimentales. C'est ainsi que le composé  $Cp_2Mo(\eta^2-CH_2=CHCH_3)$  a été obtenu avec un rendement de 80% par action du bromure d'allyle en présence de base sur  $Cp_2MoH_2$  [11].

Le composé neutre VIII avait été obtenu par Green et coll. [4] en traitant l'hydruire I successivement par un excès de butyllithium et un large excès d'iodure de méthyle. Nous pouvons à présent écrire le mécanisme de cette réaction inhabituelle: I → II → III → VII → VIII.

Le mécanisme proposé pour expliquer la formation des complexes métallo-carbéniques XV et XVI est indiqué dans le Schéma 3: l'intermédiaire XIV résulterait de l'attaque électrophile sur I du cation  $\text{RCN}^+\text{CH}_3$ , lui-même formé par action du diazométhane sur le nitrile  $\text{RCN}$  en présence de l'acide XII.

## Conclusion

Nous avons montré que le composé inorganolithien  $\text{Cp}_2\text{ReLi}$  est un intermédiaire utile à la synthèse de composés biscyclopentadiénylés du rhénium.

Nous avons mis en évidence le caractère nucléophile de  $\text{Cp}_2\text{ReH}$  qui réagit avec les halogénures organiques pour donner de nouveaux composés à liaison rhénium-carbone.

Il nous a été ainsi possible de faire une série de complexes du type  $\text{Cp}_2\text{ReX}$ ,  $\text{Cp}_2\text{ReX}_2^+$  et  $\text{Cp}_2\text{ReL}^+$ .

## Partie Expérimentale

Sauf indication contraire, les manipulations ont été faites sous azote et à température ambiante. Les évaporations ont été faites sous vide. L'alumine utilisée, d'activité II-III, a été achetée chez Merck.

Les analyses élémentaires ont été faites par le Service Central de Microanalyse du C.N.R.S. Les spectres de RMN ont été enregistrés sur un appareil Perkin-Elmer R12, les spectres IR sur un appareil Perkin-Elmer 257 et les spectres de masse sur un appareil AE1 MS 50.

Les hydrures I et XII ont été préparés selon [2].

Les composés III et IV ont été décrits dans [7].

L'analyse, la couleur et le spectre de RMN des produits nouveaux sont présentés dans le Tableau 1.

*$\text{Cp}_2\text{ReLi}$  (II).* A une solution de I (100 mg) dans l'hexane sec (50 ml), est ajoutée une solution 1.5 M de BuLi dans l'hexane (2 ml). Un précipité blanc apparaît; la réaction est terminée après 0.5 h. Le précipité est alors filtré et lavé à l'hexane. Rdt. 95%.

Plusieurs analyses ont été faites. Si les résultats concernant le carbone et l'hydrogène sont satisfaisants (trouvé: C, 36.06; H, 3.09; calc.: C, 37.15; H, 3.10%); ceux du rhénium (trouvé: 44.38 à 47.88; calc.: 57.60%) et du lithium (trouvé 2.40 à 2.81; calc.: 2.15%) sont dispersés.

*Deutérolyse de II.* A une suspension dans l'hexane (50 ml) de II, préparé à partir de 100 mg de I, est ajoutée  $\text{D}_2\text{O}$  (0.1 ml). Après quelques minutes, l'évaporation de la phase organique donne des cristaux jaunes (Rdt. 90%).  $M^+$  319 pour  $^{187}\text{Re}$ .

*Réaction de I avec le bromure d'isopropylmagnésium.* A une solution à 70°C dans le toluène (25 ml) de I (150 mg) est ajoutée une solution 1 M d'i-PrMgBr dans l'éther (1 ml). Après 1 h la solution est refroidie et le précipité est filtré et lavé à l'éther. L'hydrolyse et la benzylation de ce précipité sont effectuées

TABLEAU I  
COULEUR, ANALYSES ET SPECTRE DE RMN DES COMPOSÉS NOUVEAUX

Composé	Couleur	Analyse (Trouvé (calc.) (%)) <sup>a</sup>				RMN <sup>b</sup>
		C	H	N	P	
Cp <sub>2</sub> ReCOPh (V)	Rouge	48.19 (48.45) M 422	3.62 (3.57)			7.35, et 7.85, m, 6, Ph 4.40, s, 10, Cp
[Cp <sub>2</sub> ReCO][PF <sub>6</sub> ] (VI)	Jaune orangé	26.66 (26.95)	2.36 (2.05)			5.80, s
[Cp <sub>2</sub> ReMe <sub>2</sub> ][PF <sub>6</sub> ] (VII)	Crème	29.51 (29.27)	3.47 (3.25)			5.65, s, 10, Cp 1.05, s, 6, Me
Cp <sub>2</sub> ReCl (IX)	Orange	M 352				4.55, s
Cp <sub>2</sub> ReI (X)	Orange	M 444				4.85, s
[Cp <sub>2</sub> Re(η <sup>2</sup> -CH <sub>2</sub> =CHCH <sub>3</sub> )] [PF <sub>6</sub> ] (XI)	Crème	30.67 (31.01)	3.18 (3.18)			5.40, s, 10, Cp 2.4, m, 3, H oléfiniques 1.85, d J 6, 3, Me
[Cp <sub>2</sub> RePPh <sub>3</sub> ][PF <sub>6</sub> ] (XIIIa)	Jaune clair	46.78 (46.51)	3.51 (3.45)			7.7, m, 15, Ph 4.85, d J 3, 10, Cp

$[\text{Cp}_2\text{RePMePh}_2][\text{PF}_6] (\text{XIIIb})$	Jaune clair	42.15 (41.75)	3.72 (3.47)	9.31 (9.37)	7.7, m, 10, Ph 4.95, d J 3, 10, Cp 2.60, d J 10, 3, Me
$[\text{Cp}_2\text{RePMe}_2\text{Ph}][\text{PF}_6] (\text{XIIIc})$	Jaune clair	36.40 (36.06)	3.71 (3.50)	10.33 (10.35)	7.4, m, 5, Ph 4.70, d J 3, 10, Cp 2.00, d J 10, 6, Me
$[\text{Cp}_2\text{Re}(\text{pyridine})][\text{PF}_6] (\text{XIIIId})$	Orange	33.32 (33.33)	2.95 (2.77)	2.18 (2.59)	9.5, 8.1 et 7.4, m, 2 + 1 + 2 pyridine 4.85, s, 10, Cp
$[\text{Cp}_2\text{Re}(\text{picoline})][\text{PF}_6] (\text{XIIIe})$	Orange	34.71 (34.65)	3.62 (3.07)	2.36 (2.53)	9.30 et 7.25, m, 2 + 2 picoline H aromatiques 4.85, s, 10, Cp 2.50, s, 3, Me
$[\text{Cp}_2\text{Re}(\text{C}(\text{Me})_2\text{N}(\text{H}))][\text{PF}_6] (\text{XIV})$	Rouge foncé	30.20 (30.06)	3.45 (3.28)	2.69 (2.69)	11.0, large, 1, N-H 4.85, s, 10, Cp 3.65, d de q J <sub>1</sub> 6 et J <sub>2</sub> 1, 3 N-Me 3.10, q J 1, 3, C-OH <sub>3</sub>
$[\text{Cp}_2\text{Re}(\text{C}(\text{Me})\text{N}(\text{H})\text{Ph})][\text{PF}_6] (\text{XVI})$	Rouge foncé	37.12 (37.24)	3.13 (3.27)	2.48 (2.41)	10.0, large, 1, N-H 7.6, m, 5, Ph 4.85, s, 10, Cp 3.95, d J 6, 3, N-Me

<sup>a</sup> Pour les composés neutres est donné le pic moléculaire correspondant aux isotopes les plus abondants: thénium 187 et chlore 35.

<sup>b</sup> Dans (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO sauf pour XIIIc (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>). Sont donnés: le déplacement chimique en ppm par rapport au TMS, la multiplicité et les constantes de couplage (en Hz), l'intégration puis l'assignation du signal.

dans les mêmes conditions que pour II. Ont été obtenus I (80%) et V (55%).

$Cp_2ReMe$  (III). 1. A une suspension dans l'éther anhydre (50 ml) de II, préparé à partir de 300 mg de I, est ajoutée une solution de tosylate de méthyle (450 mg) dans l'éther (20 ml). Après 45 min d'agitation est ajoutée une solution 1.4 M de BuLi dans le pentane (0.25 ml) pour détruire l'excès de tosylate. Après l'addition d'eau (20 ml) la phase organique est extraite et évaporée. III est obtenu sous forme d'huile avec un rendement de 90%. Nous n'avons pas réussi à cristalliser ce produit qui a été obtenu solide par sublimation [7].

2. A une solution dans le benzène (50 ml) de IX (100 mg) est ajoutée une solution 1 M de MeLi dans le pentane (1 ml). Après 3 h, de l'eau (10 ml) est ajoutée. L'extraction et l'évaporation de la phase organique donnent un mélange (dosé par RMN) de III (70%) et de I (30%).

$Cp_2ReCH_2CH=CH_2$  (IV). Le chlorure d'allyle (1 ml) est ajouté à une suspension dans l'éther anhydre (30 ml) de II préparé à partir de 100 mg de I. La solution jaune foncé est hydrolysée (20 ml  $H_2O$ ). L'extraction et l'évaporation de la phase étherée livrent IV (Rdt. 80%) sous forme d'huile. Ce produit a été obtenu solide par sublimation [7].

$Cp_2ReCOPh$  (V). A une suspension dans l'éther anhydre (50 ml) de II préparé à partir de 100 mg de I est ajouté  $PhCOCl$  (0.1 ml). Après 20 min d'agitation, la solution est filtrée et évaporée. Le résidu est chromatographié sur colonne d'alumine (éluant acétone/pentane 1/1). V est cristallisé dans le pentane (Rdt. 60%).

$[Cp_2ReCO][PF_6]$  (VI). 1. Une suspension dans l'éther anhydre (50 ml) de II préparé à partir de 200 mg de I est traitée par  $CO_2$ . Après 0.5 h, l'éther est évaporé. La solution orange obtenue après addition d'eau (30 ml) est filtrée. L'addition de  $NH_4PF_6$  (100 mg) provoque l'apparition de cristaux orange, qui sont cristallisés dans l'éthanol (Rdt. 60%).

2. Une solution dans l'acétone (50 ml) de IX (100 mg) est traitée par  $CO$ . Après l'addition de  $AgSbF_6$  (100 mg), un précipité blanc apparaît. La solution est filtrée puis évaporée. Le résidu est dissous dans  $CH_2Cl_2$  (50 ml) et la solution obtenue est agitée avec une solution aqueuse (50 ml) de  $NH_4PF_6$  (100 mg). Après extraction et évaporation de la phase organique, le résidu est chromatographié sur colonne d'alumine. L'acétone élue VI (Rdt. 50%).

$[Cp_2ReMe_2][PF_6]$  (VII). 1. A une solution de I (100 mg) et de KOH (50 mg) dans le méthanol (50 ml) est ajouté MeI (0.5 ml). Après 1 h, la solution est évaporée et le résidu dissous dans l'eau (50 ml). L'addition de  $NH_4PF_6$  (100 mg) provoque la précipitation de cristaux jaune pâle qui sont cristallisés dans l'éthanol (Rdt. 90%). Dans réf. 6, la base utilisée était  $i-Pr_2NEt$ . Le mode opératoire ci-dessus est une amélioration.

2.  $CH_3I$  (1 ml) est ajouté à une solution de III (100 mg) dans le benzène (50 ml). Après 0.5 h, la solution est évaporée. Le résidu est dissous dans  $CH_2Cl_2$  (30 ml) et la solution obtenue est agitée avec une solution aqueuse (30 ml) de  $NH_4PF_6$  (100 mg). Après extraction et évaporation de la phase organique, le produit VII est chromatographié sur colonne d'alumine; il est élué par l'acétone (Rdt. 80%).

$CpRe(\eta^5-C_5H_8)Me_2$  (VIII). Une solution 1.5 M de MeLi dans l'éther (0.5 ml) est ajoutée à une suspension de VII (100 mg) dans le benzène (50 ml). Après 1 h, la solution jaune est hydrolysée (20 ml  $H_2O$ ). L'extraction et l'évaporation



de la phase étherée donnent VIII (Rdt. 80%) dont le spectre de RMN est identique à celui décrit par Green [5].

$Cp_2ReCl$  (IX).  $CCl_4$  (100  $\mu$ l) est ajouté à une solution de I (100 mg) dans l'acétone (50 ml). Après 10 min, la solution est évaporée et le résidu extrait par le benzène. La cristallisation dans l'hexane donne des cristaux orange (Rdt. 60%).

$Cp_2ReI$  (X). Sa préparation est identique à celle de IX,  $CH_2I_2$  (60  $\mu$ l) remplaçant  $CCl_4$  (Rdt. 60%).

$[Cp_2Re(\eta^2-CH_2=CHCH_3)][PF_6]$  (XI). 1. A une solution de I (250 mg) dans l'acétone (20 ml) est ajouté du bromure d'allyle (0.4 ml). Après 30 min, la solution est évaporée et le résidu est lavé à l'éther (50 ml). Le solide est dissous dans une solution de  $NH_4PF_6$  (100 mg) dans le mélange eau/acétone 1/1 (50 ml). L'évaporation de l'acétone provoque l'apparition de cristaux crème qui sont filtrés, lavés par de l'eau (20 ml) et cristallisés dans l'éthanol (Rdt. 65%).

2. A une solution de IV (100 mg) dans le benzène (50 ml) est ajoutée 1 goutte d'une solution aqueuse d' $HPF_6$  (75%). Après 5 min d'agitation, le mélange est évaporé. Le résidu est extrait par  $CH_2Cl_2$  (50 ml) dont l'évaporation livre XI (Rdt. 90%).

$[Cp_2Re(PPh_3)][PF_6]$  (XIIIa). 1. Une solution dans le DMSO (2 ml) de XII (150 mg) et de  $PPh_3$  (200 mg) est chauffée à 100°C pendant 3 h. Le DMSO est évaporé et le produit brut est lavé par de l'eau (20 ml) puis par l'éther (20 ml). Le produit est chromatographié sur colonne d'alumine et élué par l'acétone. Des cristaux jaune clair stables à l'air (Rdt. 70%) sont obtenus par cristallisation dans l'éthanol.

2. A une suspension de  $ReOCl_3(PPh_3)_2$  (300 mg) dans le toluène (50 ml) est ajouté  $TlCp$  (200 mg). Après 0.5 h d'agitation le mélange est évaporé. Le résidu est dissous dans  $CH_2Cl_2$  (50 ml) auquel on ajoute  $NH_4PF_6$  (100 mg) dans le méthanol (50 ml). Après évaporation, le résidu est chromatographié sur colonne d'alumine. Le mélange acétone/pentane 1/1 élue  $PPh_3$  et l'acétone élue XIIIa (Rdt. 40%).

$[Cp_2Re(PMePh_2)][PF_6]$  (XIIIb). 1. Préparation analogue à celle de XIIIa dans le DMSO avec  $PMePh_2$  (150 mg). Temps de réaction: 1.5 h. Rdt. 70%. Cristaux stables à l'air.

2.  $AgSbF_6$  (100 mg) est ajouté à une solution de IX. (100 mg) et de  $PMePh_2$  (100 mg) dans l'acétone (50 ml). Après évaporation, le résidu est dissous dans  $CH_2Cl_2$  (50 ml) et la solution obtenue est agitée avec une solution aqueuse (50 ml) de  $NH_4PF_6$  (100 mg). Après extraction et évaporation de la phase organique, le résidu est chromatographié sur colonne d'alumine. L'acétone élue XIIIb (Rdt. 50%).

$[Cp_2Re(PMe_2Ph)][PF_6]$  (XIIIc). Préparation analogue à celle de XIIIa dans le DMSO avec  $PMe_2Ph$  (0.4 ml). Temps de réaction: 1 h; Rdt. 60%. Cristaux stables à l'air.

$[Cp_2Re(pyridine)][PF_6]$  (XIIId). 1. Préparation analogue à celle de XIIIa dans le DMSO avec  $C_5H_5N$  (0.2 ml). Temps de réaction: 1 h (Rdt. 60%).

2. Préparation analogue à celle de XIIIb à partir de IX avec  $C_5H_5N$  (1 ml) (Rdt. 40%).

$[Cp_2Re(\gamma\text{-picoline})][PF_6]$  (XIIIe). Préparation analogue à celle de XIIIa dans le DMSO avec la  $\gamma$ -picoline (0.2 ml). Temps de réaction: 40 min (Rdt. 60%).

$[Cp_2Re(\equiv CMe \equiv NHMe)][PF_6]$  (XV). Une solution de XII (100 mg) dans

$\text{CH}_3\text{CN}$  (15 ml) est traitée par  $\text{CH}_2\text{N}_2$  pendant 30 min jusqu'à l'apparition de précipité blanc. La solution rouge est filtrée, évaporée et le résidu est chromatographié sur colonne d'alumine. L'acétone élue XV qui est cristallisé dans l'éthanol (Rdt. 60%).

$[\text{Cp}_2\text{Re}(\equiv\text{CPh}\equiv\text{NHMe})][\text{PF}_6]$  (XVI). Sa préparation, analogue à celle de XV s'effectue dans le benzonitrile. Un mélange 50/50 de XVI et d'un composé inconnu est obtenu. Des cristallisations successives dans l'éthanol permettent d'obtenir XVI pur (Rdt. 10%).

### Remerciements

Nous remercions Monsieur C. Frajerman pour la préparation de l'hydrure I et Messieurs S.G. Davies et H. Felkin pour de très utiles discussions.

### Bibliographie

- 1 G.E. Coates, M.L.H. Green, K. Wade (Réd.), *Organometallic Compounds*, Methuen, Londres, 1968, vol. 2, p. 90.
- 2 M.L.H. Green, L. Pratt et G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.*, (1958) 3916.
- 3 M.P. Johnson et D.F. Shriver, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88 (1966) 301.
- 4 R.L. Cooper, M.L.H. Green et J.T. Moelwyn-Hughes, *J. Organometal. Chem.*, 3 (1965) 261.
- 5 B.R. Francis, M.L.H. Green, Tuyet Luong-Thi et G.A. Moser, *J. Chem. Soc. Dalton*, (1976) 1339.
- 6 D. Baudry et M. Ephritikhine, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1979) 895.
- 7 R.I. Mink, J.J. Welter, P.R. Young et G.D. Stucky, *J. Amer. Chem. Soc.*, 101 (1979) 6928.
- 8 H. Felkin et P.J. Knowles, *J. Organometal. Chem.*, 37 (1972) C14.
- 9 H. Felkin, P.J. Knowles et B. Meunier, *J. Organometal. Chem.*, 146 (1978) 151.
- 10 A. Nakamura, *J. Organometal. Chem.*, 164 (1978) 183. M.L.H. Green et P.J. Knowles, *J.C.S. Perkin I*, (1973) 989.
- 11 D. Baudry et M. Ephritikhine, Résultats non publiés.