

A la recherche des ferrocénylphospholes

Eliane Deschamps et François Mathey

*Laboratoire de Chimie du Phosphore et des Métaux de Transition, DCPH - Ecole Polytechnique,
91128 Palaiseau Cedex (France)*

(Reçu le 23 février 1987)

Abstract

While investigating the synthesis of 1-ferrocenylphospholes, we made three original discoveries. (1), It was possible to couple an aromatic cycle with the dienic system of a phosphole in the presence of AlCl_3 provided that the lone pair at phosphorus is blocked by complexation. 2-Arylphospholene complexes are thus obtained. (2), The Friedel–Crafts reaction between an aromatic cycle and a halogenophosphine is greatly favoured by the complexation of phosphorus. This was demonstrated for the condensation of ferrocene and 1-bromo-3,4-dimethylphospholene. (3), The thermolysis of a 1-cyclopentadienylphosphole $\text{Fe}(\text{CO})_4$ complex is a new route to phosphoferrocenes. In addition, a 1,1'-bis(phospholy)ferrocene has been prepared by reaction of a 1-cyclopentadienylphosphole, first with butyllithium, and then with FeCl_2 .

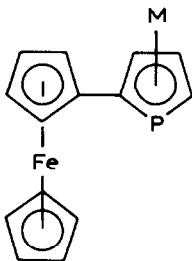
Résumé

Lors d'une étude de la synthèse des ferrocényl-1 phospholes, nous avons fait trois constatations originales. Tout d'abord, il s'avère possible de coupler un cycle aromatique avec le système dienique d'un phosphole en présence de AlCl_3 pourvu que la paire libre du phosphore soit bloquée par complexation. On obtient ainsi des complexes d'aryl-2 phospholènes. Ensuite, on peut favoriser la réaction de Friedel–Crafts entre une halogénophosphine et un cycle aromatique en complexant le phosphore. Ceci a été démontré sur le cas du ferrocène et du bromo-1 diméthyl-3,4 phospholène. Enfin, la thermolyse d'un complexe de cyclopentadienyl-1 phosphole avec $\text{Fe}(\text{CO})_4$ constitue une nouvelle voie d'accès aux phosphoferrocènes. En prime, un bis(phospholy)-1,1' ferrocène a été préparé par réaction d'un cyclopentadienyl-1 phosphole avec du butyllithium puis du FeCl_2 .

Introduction

Les ferrocényl-1 phospholes aujourd'hui inconnus ont un intérêt particulier qui justifie l'étude de leur synthèse. En effet, on peut les considérer comme des

intermédiaires incontournables sur le chemin des complexes terminaux de ferrocenylphosphinidènes [$\text{Fc-P}^{\delta+}=\text{M}^{\delta-}$] dont on attend des propriétés spéciales dues à l'interaction stabilisante entre le noyau ferrocénique et le phosphore à caractère positif (pour une étude théorique des complexes terminaux de phosphinidènes, voir [1] et pour une description générale de leur synthèse au départ des complexes de phospholes, voir la ref. 2). D'un autre côté, par le biais d'une migration sigmatropique [1,5] du substituant ferrocényle analogue à celles déjà observées avec les substituants phényles [3], ils peuvent servir de précurseurs à des complexes bimétalliques η^5 -cyclopentadiényle, η^5 -phospholyle tels que **1** qui seraient, entre autres choses, des points de départ pour des composés à valences mixtes originaux.



(1)

Finalement, les ferrocenyl-1 phospholes sont des ferrocenylphosphines particulières qui pourraient à ce titre trouver un emploi en catalyse homogène. De fait, l'utilisation des ferrocenylphosphines commence à se développer notamment en hydrogénation asymétrique [4]. Toutes ces raisons nous ont conduits à étudier de près la préparation de ces produits. Nous décrivons ci-contre les résultats de cette étude qui a connu un succès limité mais a conduit à une série d'observations originales sur la chimie des phospholes et du ferrocène.

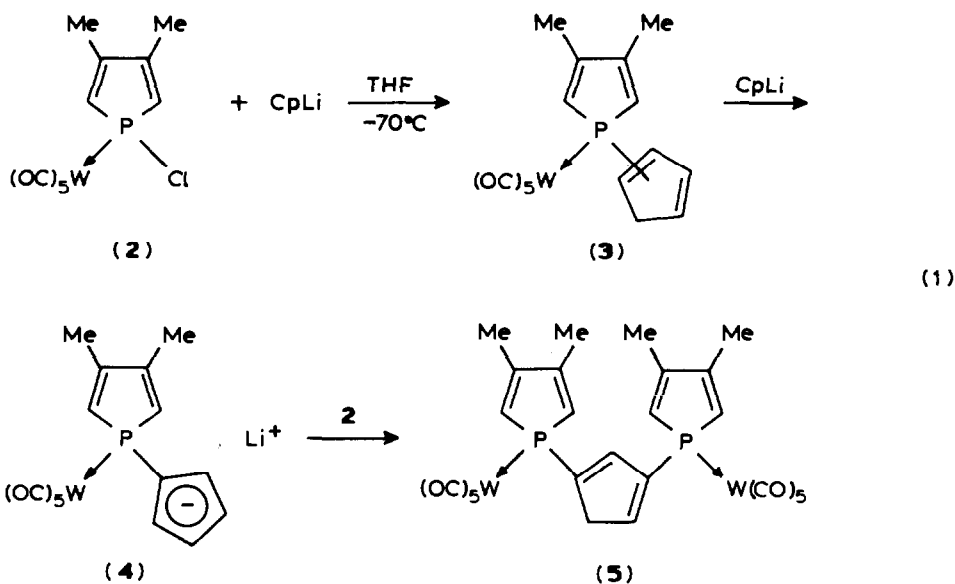
Résultats et discussion

Pour des raisons pratiques, nous avons choisi de travailler dans deux séries représentatives, celle des diméthyl-3,4- et celle des diphenyl-2,5-phospholes. Les techniques synthétiques étant sensiblement différentes dans les deux séries, il nous a paru préférable de présenter séparément les résultats les concernant.

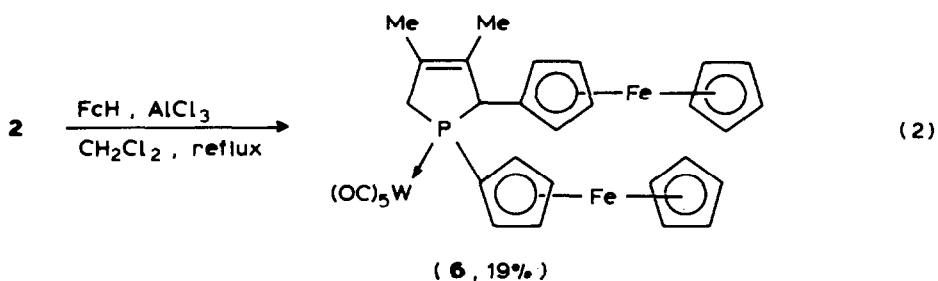
(A) Série des diméthyl-3,4 phospholes

Dans cette série, nous avons exploré trois approches différentes. Ayant récemment montré [5] qu'il était possible de stabiliser le chloro-1 diméthyl-3,4 phosphole par complexation du phosphore sur $\text{W}(\text{CO})_5$, il nous a paru tentant d'employer le complexe correspondant **2** comme point de départ pour la synthèse des ferrocenylphospholes recherchés. Nous avons donc tout d'abord tenté de préparer le complexe de cyclopentadienyl-1 diméthyl-3,4 phosphole **3** par réaction de **2** sur l'anion approprié (éq. 1).

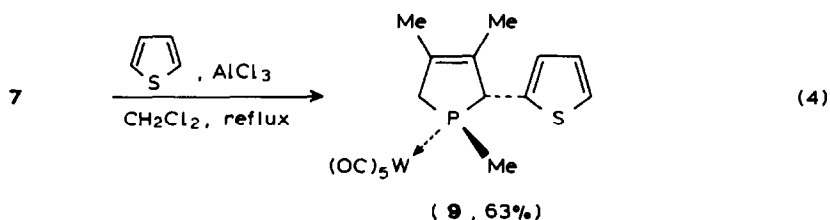
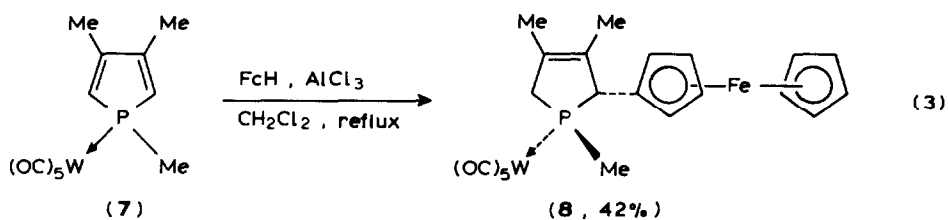
En fait, le cyclopentadiényle de **3** est instantanément métallé par le cyclopentadiényllithium et donne l'anion **4** qui réagit à son tour avec une deuxième molécule de **2**. On obtient ainsi le complexe de biphosphole **5**. La formule de **5** a été établie sans ambiguïté par spectrométrie de masse (EI, 70 eV, ^{184}W): m/z 934 (M^+ ,



93%), 849 ($M^+ - 3CO - H$, 53%), 357 (100%). Le spectre de RMN ^{31}P comporte deux pics à -9.5 et -11.5 ppm (CDCl_3) et le spectre de RMN ^1H montre la présence de deux phospholyes sensiblement équivalents et d'un noyau cyclopentadiène disubstitué comprenant un CH_2 sp^3 et deux CH éthyléniques inéquivalents. L'absence de couplage entre ces deux protons éthyléniques impose la structure disubstituée en 1,3 qui est d'ailleurs moins encombrée que la structure 1,2. Nos efforts pour stopper la réaction au stade de **3** ont aujourd'hui redémarré, mais, sur le moment, nous avons repris la question en tentant de transposer la synthèse classique de la ferrocenyldiphénylphosphine par réaction de Friedel-Crafts entre Ph_2PCl et le ferrocène [6]. De façon inattendue, la réaction de **2** sur le ferrocène en présence de AlCl_3 nous a conduit à un produit diferrocénylé **6** (eq. 2).

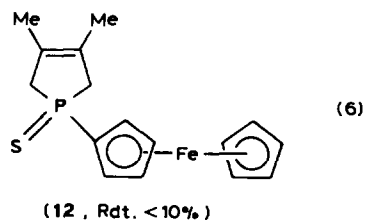
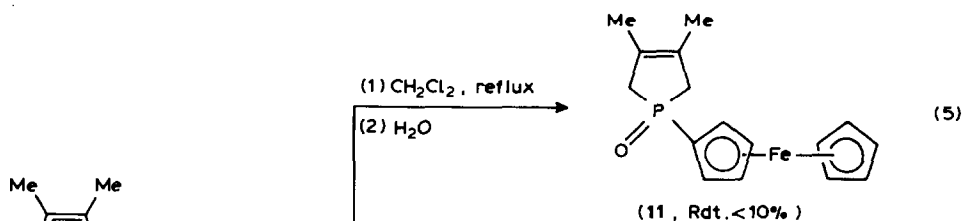


Le greffage de deux substituants ferrocenyles sur **2** a été démontré sans ambiguïté grâce au spectre de masse de **6** (EI, 70 eV, ^{184}W): m/z 806 (M^+ , 53%), 666 ($M^+ - 5CO$, 100%). Cette réaction suggère qu'il est possible de coupler un cycle aromatique avec le système diénique d'un phosphole pourvu que la paire libre du phosphore soit bloquée par complexation. Nous avons voulu démontrer la généralité de ce couplage original. Pour éviter toute interférence du substituant sur le phosphore, les essais ont été conduits sur le complexe du triméthyl-1,3,4 phosphole (**7**).



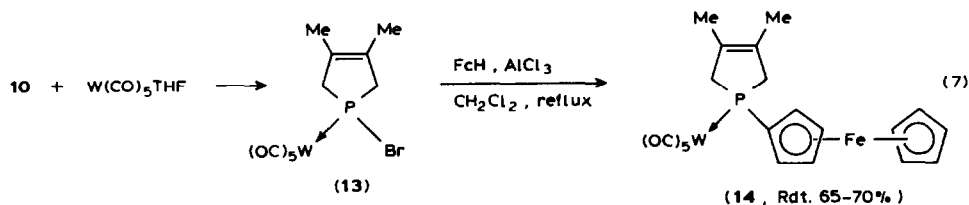
Ce dernier réagit aisément sur le ferrocène et sur le thiophène pour donner les produits attendus **8** et **9** (eq. 3 et 4).

Dans **8** et **9** qui sont des isomères purs d'après la RMN ^{31}P , les protons *CH*-Ar en α du phosphore sont très peu couplés avec ce dernier ce qui, compte tenu de nos travaux antérieurs portant notamment sur les complexes de phosphiranes [7], suggère que ces hydrogènes sont en *trans* et les groupements aryles en *cis* de $\text{W}(\text{CO})_5$. Si l'on admet que AlCl_3 attaque le diène en *trans* de $\text{W}(\text{CO})_5$ pour des raisons stériques, seule la face en *cis* du tungstène reste disponible pour le couplage du cycle aromatique. Ce couplage nous offre de nombreuses possibilités nouvelles que nous étudierons ultérieurement. Néanmoins, son existence nous interdit l'emploi de la technique de Friedel et Crafts pour préparer un ferrocenyl-1 phosphole directement. Nous avons donc exploré une troisième voie qui repose sur la disponibilité des bromo-1 phospholènes [8]. Nous avons tout d'abord étudié la condensation directe du bromo-1 diméthyl-3,4 phospholène-3 (**10**) sur le ferrocène en présence de AlCl_3 . Dans tous les cas, les résultats ont été fort décevants (eq. 5,

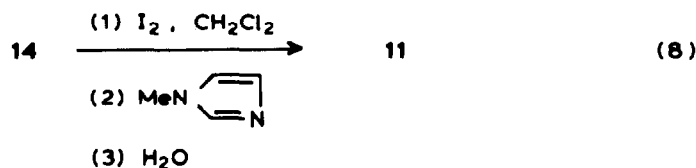


6). De fait, depuis les travaux de Sollott [6], on sait que les dialkylhalogénophosphines se condensent mal sur le ferrocène.

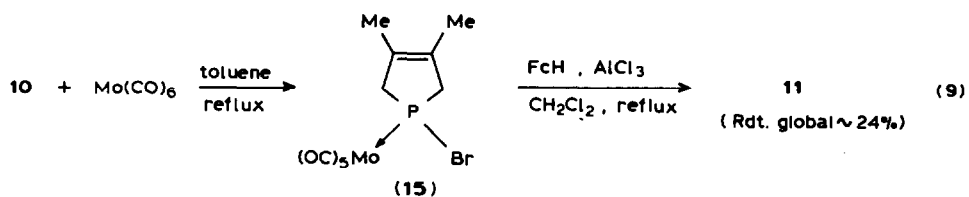
L'expérience décrite dans l'équation 2 nous a alors poussés à faire réagir le ferrocène sur le complexe de **10** avec le tungstène **13**. L'amélioration a été spectaculaire (eq. 7).



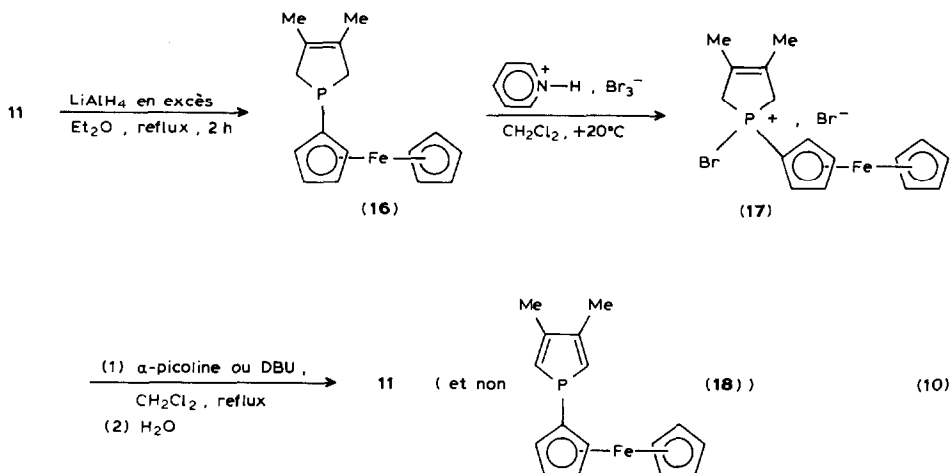
Nous interprétons cette amélioration de la façon suivante. Dans la bromophosphine **10**, les paires libres du brome sont en interaction avec les orbitales $3d$ vides du phosphore. Cette interaction diminue la basicité du brome et donc son interaction avec AlCl_3 . Lorsque le phosphore est complexé, le retour π du tungstène vers ces mêmes orbitales $3d$ du phosphore supprime leur interaction avec les paires libres du brome qui retrouve toute sa basicité et, par conséquent, sa réactivité vis à vis de l'acide de Lewis. En somme, cette interprétation est très similaire à celle de Riess qui a démontré que l'azote d'une aminophosphine complexée sur le phosphore redevenait très basique [9]. Il paraît évident que notre observation peut avoir des conséquences intéressantes sur la préparation des ferrocényl et, plus généralement, des arylphosphines par la technique de Friedel et Crafts. Nous avons ensuite décomplexé le phosphore de **14** par une technique décrite auparavant [10] (eq. 8).



L'ensemble de la séquence conduisant à **11** peut être répété commodément avec le molybdène. Dans ce cas, la décomplexation est spontanée (eq. 9).



L'oxyde **11** ainsi obtenu est converti en **16** par réduction avec LiAlH_4 . L'attaque du brome a lieu sur le phosphore de **16** et donne un adduit du type McCormack (**17**) que nous avons soumis sans succès à un essai de déshydrohalogénéation dans l'espoir

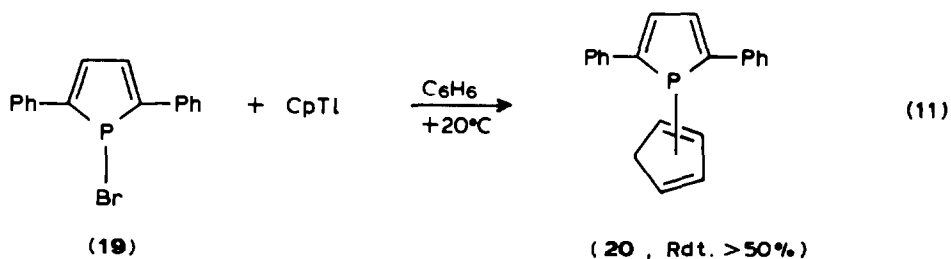


d'obtenir le phosphole **18** (eq. 10) suivant une méthode maintenant bien au point [11].

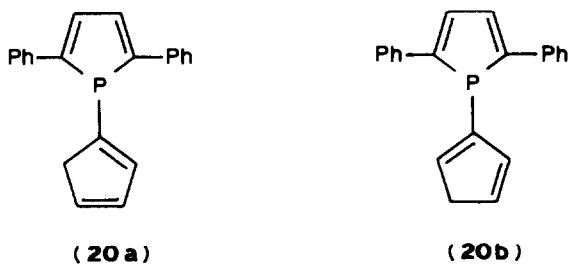
La séquence a été intrégralement suivie par RMN ^{31}P . Les données sont les suivantes $\delta(^{31}\text{P})(\mathbf{11}) + 51$ ppm (CH_2Cl_2); $\delta(^{31}\text{P})(\mathbf{16}) - 43$ ppm (éther); $\delta(^{31}\text{P})(\mathbf{17}) + 84$ ppm (CH_2Cl_2). Elles sont très proches de celles de phospholènes plus simples [11,12]. L'échec de la déshydrohalogénéation finale devant conduire à **18** est peut-être d'origine stérique. Quoiqu'il en soit, nous avons alors abandonné nos tentatives de préparation de **18**.

(B) Série des diphényl-2,5 phospholes

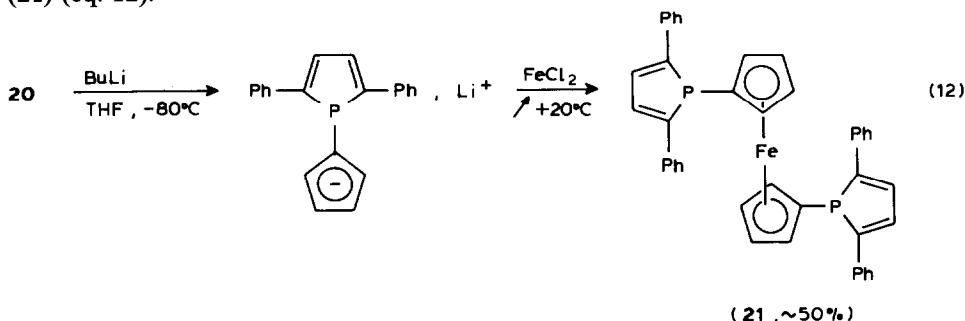
Dans cette série, le dérivé bromé sur le phosphore **19** est disponible à l'état libre [13]. Sa réaction avec le cyclopentadiénylthallium suivant une technique précédemment employée pour la préparation des cyclopentadiénylphosphines [14] conduit au cyclopentadiénylphosphole attendu (**20**) avec un rendement convenable (eq. 11).



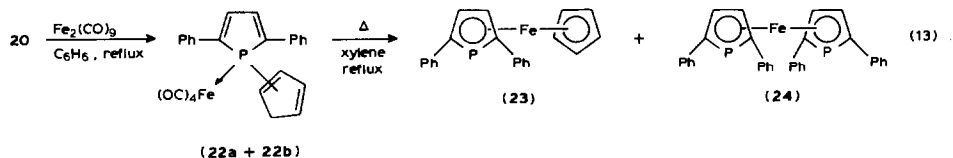
Le phosphole **20** est constitué principalement de deux isomères d'après la RMN ^{31}P : $\delta(^{31}\text{P})(\mathbf{20}) - 15.7$ (minoritaire) et $- 13.3$ ppm (majoritaire) dans CH_2Cl_2 . Le spectre de RMN ^{13}C montre la présence de deux groupements CH_2 sp^3 à 29.62 (minoritaire) et 43.98 ppm (majoritaire) dans CDCl_3 . Compte tenu de ces données, il est clair que **20** est un mélange de **20a** et de **20b** sans qu'il soit possible avec certitude de désigner l'isomère majoritaire.



Ce phosphole **20** nous a permis d'obtenir deux résultats préliminaires intéressants. Tout d'abord, il est possible de le transformer en bis(phospholyl)-1,1' ferrocène (**21**) (eq. 12).



Ensuite, il s'est avéré possible de convertir **20** en phosphoferrocènes **23** et **24** de la façon suivante (eq. 13).



Les phosphoferrocènes **23** et **24** sont séparables par chromatographie sur silice et sont identifiés par leurs signaux ^{31}P caractéristiques à champs forts: $\delta(^{31}\text{P})(\mathbf{23}) - 67$ ppm; $\delta(^{31}\text{P})(\mathbf{24}) - 62$ ppm, voir réf. 15 et 16. Ce résultat mérite d'être creusé.

En effet, toutes les préparations de monophosphoferrocènes tels que **23** connues actuellement reposent sur la réaction d'une source de phospholyle neutre ou anionique avec une source de cyclopentadiénylfer neutre ou cationique [15,16,17]. Ici, le phosphole **20** apporte à la fois les deux motifs organiques du sandwich. Cette approche est donc susceptible d'applications originales.

En conclusion, si ce travail ne nous a permis d'obtenir qu'un seul ferrocénylphosphole (**21**), il nous a permis en revanche de mettre en évidence trois types de résultats originaux symbolisés par les équations 2-3-4, 5-6-7 et 13. Nous étudierons ultérieurement les conséquences de ces résultats inattendus.

Partie expérimentale

Les spectres RMN (δ en ppm, références Me_4Si interne pour ^1H et ^{13}C et H_3PO_4 externe pour ^{31}P , signe + pour les déplacements à champs faibles dans tous les cas)

ont été enregistrés sur un instrument Bruker WP 80 à 80.13, 20.15 et 32.44 MHz respectivement. Les spectres de masse (impact électronique) ont été enregistrés sur un appareil Shimadzu GCMS-QP 1000. Toutes les réactions ont été conduites sous argon. Les séparations chromatographiques ont été effectuées sur des colonnes désoxygénées de silicagel (70–230 mesh, Riedel de Haën) ou d'alumine neutre (50–160 mesh, Prolabo).

[Bis(diméthyl-3,4 phospholyl)-1,3 cyclopentadiène]décacarbonylditungstène (5)

6.85 g de complexe **2** (0.015 mole) préparé selon la méthode décrite [5] et dissous dans 50 ml de THF sont additionnés goutte à goutte sur 0.015 mole de cyclopentadiényllithium dissous dans du THF, fraîchement préparé, sous forte agitation magnétique, à -80°C . Le bain froid est retiré et dès le retour à la température ambiante, un contrôle ^{31}P indique que la réaction est terminée. Une chromatographie sur silice (éluant hexane/ether 95/5) donne 3.6 g de solide blanc (Rdt 25.7%). RMN ^1H (CDCl_3): δ 2.17 (m, 12H, CH_3); 3.07 (s, large, 2H, $\text{CH}_2(\text{Cp})$); 6.32 (dd, $^2J(\text{H}-\text{P})$ 37.2 Hz, 4H, $=\text{CH}-\text{P}$); 6.65 (d, $J(\text{H}-\text{P})$ 9.1 Hz, 1H, $=\text{CH}(\text{Cp})$); 7.13 (d, $J(\text{H}-\text{P})$ 8.4 Hz, 1H, $=\text{CH}(\text{Cp})$) ppm.

(Diferrocenyl-1,2 diméthyl-3,4 phospholène-3)pentacarbonyltungstène (6)

2.9 g de ferrocène (0.016 mole) et 1.25 g de AlCl_3 (0.0094 mole) sont ajoutés d'un seul coup sur 3.65 g du complexe **2** (préparé selon la méthode décrite dans la réf. 5) dissous dans 50 ml de chlorure de méthylène sous forte agitation magnétique. La suspension est portée au reflux du chlorure de méthylène pendant 30 min. La solution noirâtre est refroidie et versée avec précaution sur une solution saturée de NH_4Cl refroidie. Le mélange est extrait 4 fois au chlorure de méthylène. La phase organique est lavée à l'eau distillée jusqu'à neutralité, séchée sur MgSO_4 . La chromatographie sur alumine (éluant hexane/ether 80/20) donne 1.2 g de produit cristallin orange (Rdt. 19%). RMN ^{31}P (CH_2Cl_2): **6**: δ +11.7 ppm, $^1J(^{31}\text{P}-^{183}\text{W})$ 236.8 Hz; RMN ^1H (CDCl_3): δ 1.90 (s, large, 3H, Me); 2.10 (s, large, 3H, Me); 4.05 (s, 5H, Cp); 4.13 (s, 5H, Cp) ppm; RMN ^{13}C (CDCl_3): δ 16.35 (d, $^3J(\text{C}-\text{P})$ 7.5 Hz, Me); 16.87 (d, $^3J(\text{C}-\text{P})$ 9 Hz, Me); 40.97 (d, $^1J(\text{C}-\text{P})$ 31.2 Hz, CH_2-P); 58.90 (d, $^1J(\text{C}-\text{P})$ 18.6 Hz, $\text{CH}-\text{P}$); 69.20 (s, Cp); 69.43 (s, Cp); 130.32 (d, $^2J(\text{C}-\text{P})$ 6.5 Hz, $\text{Me}-\text{C}$); 131.82 (d, $^2J(\text{C}-\text{P})$ 7.5 Hz, $\text{Me}-\text{C}$); 197.87 (d, $^2J(\text{C}-\text{P})$ 7.5 Hz, CO eq.); 198.90 (d, $^2J(\text{C}-\text{P})$ 34.7 Hz, CO eq) ppm.

(Ferrocenyl-2 triméthyl-1,3,4 phospholène-3)pentacarbonyltungstène (8)

0.560 g de ferrocène (0.0030 mole) et 0.294 g d' AlCl_3 (0.0022 mole) sont versés d'un coup sur 0.9 g de complexe **7** (préparé selon la méthode décrite en [19]) en solution dans 30 ml de chlorure de méthylène sous forte agitation magnétique. La suspension est portée au reflux du chlorure de méthylène pendant 20 min. La solution noirâtre est refroidie et versée avec précaution sur une solution aqueuse saturée de NH_4Cl refroidie. Le mélange est extrait 4 fois au chlorure de méthylène. La phase organique est lavée à l'eau distillée jusqu'à neutralité, puis séchée sur sulfate de magnésium. La chromatographie sur alumine (éluant hexane/ether 90/10) donne 0.53 g de solide orange (Rdt. 42%). RMN ^{31}P (CH_2Cl_2): **8**: δ -0.9 ppm, $^1J(^{31}\text{P}-^{183}\text{W})$ 227 Hz; RMN ^1H (C_6D_6): δ 0.75 (d, $^2J(\text{H}-\text{P})$ 7 Hz, 3H, CH_3-P); 1.47 (s, large, 3H, CH_3-C); 1.86 (s, large, 3H, CH_3-C); 3.95 (s, 5H, C_5H_5) ppm; RMN ^{13}C (CD_2Cl_2): δ 16.75 (2d, 2Me); 17.30 (s, Me); 42.63 (d, $^1J(\text{C}-\text{P})$ 28 Hz, CH_2-P);

55.11 (d, $^1J(\text{C-P})$ 24.4 Hz, CH-P); 69.95 (d, $^2J(\text{C-P})$ 31.7 Hz, C-CH-P(Cp)); 69.95 (s, C₅H₅); 131.90 (d, $^2J(\text{C-P})$ 3.7 Hz, CH₃-C); 198.14 (d, $^2J(\text{C-P})$ 7.3 Hz, *cis* CO); 200.90 (d, $^2J(\text{C-P})$ 20.8 Hz, *trans* CO) ppm. Le fort couplage P...CH...C(Cp) confirme la géométrie du produit dans lequel le groupement Fc est en *trans* du P-Me (voir ref. 12, p. 277). Spectre de masse (EI, 70eV, ^{184}W): m/z 636 (M^+ , 100%). Analyse: C₂₂H₂₁FeO₅PW calc.: C, 41.51; H, 3.31; Fe, 8.81; P, 4.87; W, 28.93%. Trouvé: C, 41.38; H, 3.28; Fe, 8.43; P, 4.81; W, 28.14%.

(Thiényl-2 triméthyl-1,3,4 phospholène-3)pentacarbonylungstène (9)

0.2 ml (0.0022 mole) de thiophène fraîchement distillé et 0.294 g de chlorure d'aluminium (0.0022 mole) sont versés dans 0.9 g de complexe 7 (0.002 mole) en solution dans 30 ml de chlorure de méthylène, sous forte agitation magnétique. La suspension est portée au reflux du chlorure de méthylène pendant 20 min. La solution noirâtre obtenue est refroidie puis versée avec précaution sur une solution aqueuse saturée de chlorure d'ammonium. Le mélange est extrait 4 fois au chlorure de méthylène. La phase organique est lavée à l'eau distillée jusqu'à neutralité, séchée sur sulfate de magnésium. La chromatographie sur alumine (éluant hexane/éther 80/20) donne 0.640 g de produit solide blanchâtre (Rdt. 63%). RMN ^{31}P (CH₂Cl₂): 9: δ -3.14 ppm, $^1J(^{31}\text{P}-^{183}\text{W})$ 232 Hz; RMN ^1H (CD₂Cl₂): δ 1.20 (d, $^2J(\text{H-P})$ 7.1 Hz, 3H, CH₃-P); 1.64 (m, 3H, CH₃-C); 1.76 (m, 3H, CH₃-C); 2.76 (m, 2H, CH₂-P); 4.45 (m, 1H, CH-P); 6.66-7.20 (m, 3H, thiényle) ppm; RMN ^{13}C (CD₂Cl₂): δ 15.43 (d, $^3J(\text{C-P})$ 6.1 Hz, CH₃-C); 16.70 (d, $^1J(\text{C-P})$ 23.2 Hz, CH₃-P); 17.36 (d, $^3J(\text{C-P})$ 8.5 Hz, CH₃-C); 43.05 (d, $^1J(\text{C-P})$ 26.8 Hz, CH₂-P); 57.57 (d, $^1J(\text{C-P})$ 24.4 Hz, CH-P); 125.35 (d, $J(\text{C-P})$ 3.7 Hz, CH thiényle); 126.87 (d, $J(\text{C-P})$ 6.1 Hz, CH thiényle); 128.29 (d, $J(\text{C-P})$ 2.5 Hz, CH thiényle); 132.53 et 132.89 (2d, C thiényle + C-CH₃); 140.83 (d, $^2J(\text{C-P})$ 7.3 Hz, C-CH₃); 197.90 (d, $^2J(\text{C-P})$ 7.3 Hz, *cis* CO); 200.65 (d, $^2J(\text{C-P})$ 20.8 Hz, *trans* CO) ppm; Spectre de masse (EI, 70eV, ^{184}W): m/z 534 (M^+ , 23%); 450 ($M^+ - 3\text{CO}$, 47%); 394 ($M^+ - 5\text{CO}$, 58%). Analyse: C₁₆H₁₅O₅PSW calc.: C, 35.96; H, 2.81; P, 5.81; S, 5.99; W, 34.46%. Trouvé: C, 35.88; H, 2.80; P, 5.45; S, 5.89; W, 34.37%.

Oxyde de ferrocenyl-1 diméthyl-3,4 phospholène-3 (11)

La synthèse la plus commode de 11 est celle effectuée à partir du complexe de molybdène 15.

Sous forte agitation magnétique, 3.2 g de Mo(CO)₆ (0.012 mole) sont ajoutés à 1.3 ml de bromophospholène 10, dissous dans 30 ml de toluène sec dégazé. La suspension est portée au reflux du toluène pendant 1 h. Un contrôle ^{31}P indique que la réaction est terminée. Ce complexe est utilisé brut car il se dégrade très vite lors de sa purification. Le toluène est chassé rigoureusement et remplacé par du chlorure de méthylène. A la solution sont ajoutés 4 g de chlorure d'aluminium (0.030 mole) et 3.72 g de ferrocène (0.020 mole). La suspension est portée au reflux du chlorure de méthylène pendant 2.5 h. La solution refroidie est versée avec précaution sur une solution aqueuse saturée de chlorure d'ammonium refroidie. Le mélange est extrait 4 fois au chlorure de méthylène; la phase organique est lavée à l'eau distillée jusqu'à neutralité et séchée sur sulfate de magnésium. La chromatographie sur silice (éluant acétate d'éthyle/méthanol 95/5) donne 0.740 g de cristaux oranges soit un rendement global de 24%. RMN ^1H (CDCl₃): δ 1.75 (s, large, 6H, Me); 2.70 (m, 4H, CH₂-P); 4.30 (s, 5H, C₅H₅); 4.42 (s, 4H, C₅H₄) ppm; RMN ^{13}C (CDCl₃): δ 15.96

(d, $^3J(\text{C-P})$ 13.4 Hz, CH_3); 40.07 (d, $^1J(\text{C-P})$ 69.5 Hz, CH_2P); 68.82 (s, C_5H_5); 127.04 (d, $^2J(\text{C-P})$ 9.8 Hz, $\text{CH}_3\text{-C=}$) ppm. Analyse $\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{FeOP}$ calc.: C, 61.15; H, 6.05; Fe, 17.83; P, 9.87%. Trouvé: C, 60.98; H, 6.05; Fe, 17.59; P, 10.10%.

Sulfure de ferrocenyl-1 diméthyl-3,4 phospholène-3 (12)

2.67 g de chlorure d'aluminium (0.02 mole) et 3.72 g de ferrocène (0.02 mole) sont ajoutés à 1.3 ml de bromophospholène **10** (0.01 mole) dissous dans 30 ml de sulfure de carbone. La suspension est portée au reflux du sulfure de carbone pendant 1 h. La solution noirâtre est refroidie puis versée avec précaution sur une solution aqueuse saturée de chlorure d'ammonium refroidie. Le mélange est extrait 4 fois au chlorure de méthylène. La phase organique est rincée à l'eau distillée jusqu'à neutralité et séchée sur sulfate de magnésium. La chromatographie sur silice (éluant hexane/éther 80/20) donne 0.330 g de solide orange soit un rendement de 10%. RMN ^{31}P (CH_2Cl_2): **12**: δ +46 ppm; RMN ^1H (CDCl_3): δ 1.64 (m, 6H, Me); 2.68 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{-P}$); 4.07 (s, 5H, C_5H_5) ppm; RMN ^{13}C (CDCl_3): δ 15.75 (d, $^3J(\text{C-P})$ 13.4 Hz, CH_3); 46.28 (d, $^1J(\text{C-P})$ 56.1 Hz, $\text{CH}_2\text{-P}$); 69.06 (s, C_5H_5); 70.51 (d, CH du C_5H_4); 70.88 (d, CH du C_5H_4); 74.45 (d, $^1J(\text{C-P})$ 84.2 Hz, C du C_5H_4); 127.25 (d, $^2J(\text{C-P})$ 8.6 Hz, C-CH_3) ppm; spectre de masse (EI, 70eV): m/z 330 (M^+ , 100%). Analyse: $\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{FePS}$ calc.: C, 58.18; H, 5.76; Fe, 16.97; P, 9.39; S, 9.70%. Trouvé: C, 58.22; H, 5.70; Fe, 16.58; P, 9.33; S, 9.49%.

(Ferrocenyl-1 diméthyl-3,4 phospholène-3)pentacarbonyltungstène (14)

Dans un réacteur à irradiation, 4 g de $\text{W}(\text{CO})_6$ (0.011 mole) sont dissous dans 250 ml de THF puis irradiés sous UV pendant 1 h. 1.5 ml (0.011 mole) de bromophospholène **10** [8] sont ajoutés à la solution de $\text{W}(\text{CO})_5/\text{THF}$ et laissés 30 min sous agitation magnétique, à l'abri de la lumière. Le THF est chassé et le complexe obtenu est utilisé brut car il se dégrade lors de sa purification. Il est dissout dans 50 ml de chlorure de méthylène et 3.2 g de chlorure d'aluminium (0.024 mole) et 4.5 g de ferrocène (0.024 mole) sont ajoutés à la solution. Le tout est porté au reflux du chlorure de méthylène pendant 30 min. La solution noire, refroidie, est versée avec précaution sur une solution aqueuse saturée de chlorure d'ammonium refroidie. Le mélange est extrait 4 fois au chlorure de méthylène. La phase organique est lavée à l'eau distillée jusqu'à neutralité, séchée sur sulfate de magnésium. La chromatographie sur silice (éluant hexane) donne 4.6 g de solide orange (Rdt 68%). RMN ^{31}P (CH_2Cl_2): **14**: δ -15.7 ppm, $^1J(^{31}\text{P-}^{183}\text{W})$ 232 Hz; RMN ^1H (CD_2Cl_2): δ 1.76 (s, large, 6H, Me); 3.06 (pseudo s, 4H, CH_2P); 4.23 (s, 5H, C_5H_5) ppm; RMN ^{13}C (CD_2Cl_2): δ 16.08 (d, $^3J(\text{C-P})$ 8.5 Hz, CH_3); 47.28 (d, $^1J(\text{C-P})$ 30.5 Hz, CH_2P); 69.55 (s, C_5H_5); 71.12-71.37-71.97 (C_5H_4); 129.65 (s, $\text{CH}_3\text{-C}$); 197.74 (d, $^2J(\text{C-P})$ 7.3 Hz, *cis* CO) ppm; spectre de masse (EI, 70eV, ^{184}W): m/z 622 (M^+ , 34%); 480 (100%). Analyse: $\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{FeO}_5\text{PW}$ calc.: C, 40.51; H, 3.05; Fe, 9.00; P, 4.98; W, 29.58%. Trouvé: C, 40.59; H, 2.99; Fe, 8.78; P, 4.90; W, 28.86%.

Cyclopentadiényl-1 diphenyl-2,5 phosphole (20)

Sous forte agitation magnétique, 0.028 mole du dérivé bromé **19** préparé selon la méthode décrite [13], en solution dans le benzène est versée goutte à goutte sur 7.4 g de cyclopentadiénylthallium (0.028 mole) en suspension dans le benzène et refroidi à environ 10 °C. Dès la fin de l'addition, le contrôle en ^{31}P indique que la réaction est

terminée. La chromatographie sur silice (éluant hexane/benzène 90/10) donne 4.2 g de solide jaune soit un rendement de 50%. RMN ^1H (C_6D_6): δ 2.40 (m, CH_2 minoritaire); 2.60 (m, CH_2 majoritaire); 6.06 (m, 2H, =CH du Cp) ppm; spectre de masse (EI, 70eV): m/z 300 (M^+ , 100%). L'analyse est faussée par l'oxydabilité du produit.

Bis(diphényl-2,5 phospholyl)-1,1' ferrocène (21)

3.9 g (0.013 mole) de cyclopentadiénylphosphole **20** dissous dans 50 ml de THF sont refroidis à -80°C sous forte agitation magnétique. 0.015 mole de butyllithium (1.2 équivalents) est additionnée goutte à goutte. On obtient un anion rouge foncé. La solution est maintenue sous agitation pendant 10 min. 1 g de chlorure ferreux anhydre (0.0079 mole) est ajouté à la solution. Le bain froid est retiré et la solution est ramenée lentement à température ambiante. La chromatographie sur silice (éluant hexane/éther 95/5) donne 2.12 g de cristaux oranges (Rdt. 50%). RMN ^{31}P (CH_2Cl_2): **21**: δ -5.5 ppm; RMN ^{13}C (C_6D_6): δ 74.58 (d, $^1J(\text{P}-\text{C})$ 12.2 Hz, $\text{P}-\text{C}(\text{Fc})$); 132.50 (d, $^2J(\text{P}-\text{C})$ 9.8 Hz, =CH phosphole); 138.68 (d, $^2J(\text{P}-\text{C})$ 17.1 Hz, $\text{C}(\text{Ph})$); 153.22 (pseudo s, $\text{P}-\text{C}(\text{phosphole})$) ppm; spectre de masse (EI, 70 eV): m/z 654 (M^+ , 100%). Analyse: $\text{C}_{42}\text{H}_{32}\text{FeP}_2$ calc.: C, 77.06; H, 4.89; Fe, 8.56; P, 9.48%. Trouvé: C, 76.67; H, 5.02; Fe, 7.84; P, 9.21%.

(Cyclopentadiényl-1 diphényl-2,5 phosphole)tétracarbonylfer (22)

2.45 g de $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ (0.0067 mole) sont ajoutés à 2 g de cyclopentadiénylphosphole **20** (0.0067 mole) en solution dans du benzène sec dégazé. Le mélange est porté au reflux du benzène pendant 20 min. Le contrôle ^{31}P indique que la réaction est terminée. La chromatographie sur silice (éluant hexane/éther 90/10) donne 1.66 g de cristaux (Rdt. 53%). RMN ^{31}P (CH_2Cl_2): **22**: δ $+60$ ppm; RMN ^1H (C_6D_6): δ 2.67 (m, CH_2 minoritaire); 2.75 (m, CH_2 majoritaire); 6.27 (m, 2H, =CH du Cp) ppm; RMN ^{13}C (C_6D_6): δ 30.60 (s, CH_2 min); 43.68 (d, $J(\text{C}-\text{P})$ 3.6 Hz, CH_2 major.); 141.52 (d, $J(\text{C}-\text{P})$ 4.9 Hz, =CH); 150.37 (d, $^1J(\text{C}-\text{P})$ 45.2 Hz, $\text{P}-\text{C}$); 152.49 (d, $J(\text{C}-\text{P})$ 20.8 Hz, CH); 214.35 (d, $^2J(\text{C}-\text{P})$ 18.3 Hz, CO) ppm; spectre de masse (EI, 70 eV): m/z 468 (M^+ , 8%); 356 ($M^+ - 4\text{CO}$, 100%); IR (décaline): $\nu(\text{CO})$: 2040, 1975, 1940 (TF) cm^{-1} . Analyse: $\text{C}_{25}\text{H}_{17}\text{FeO}_4\text{P}$ calc.: C, 64.10; H, 3.63; Fe, 11.97; P, 6.62%. Trouvé: C, 64.18; H, 3.86; Fe, 11.24; P, 6.98%.

Références

- 1 D. Gonbeau, G. Pfister-Guillouzo, A. Marinetti et F. Mathey, *Inorg. Chem.*, **24** (1985) 4133.
- 2 F. Mathey, *Angew. Chem.*, **99** (1987) 285.
- 3 F. Mathey, F. Mercier, C. Charrier, J. Fischer et A. Mitschler, *J. Am. Chem. Soc.*, **103** (1981) 4595.
- 4 H.B. Kagan in G. Wilkinson, F.G.A. Stone, et E.W. Abel (Eds.), *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Pergamon, Oxford, 1982, vol. 8, p. 463-498.
- 5 J.M. Alcaraz, J. Svava et F. Mathey, *Nouveau J. Chim.*, **10** (1986) 321.
- 6 G.P. Sollott, H.E. Mertwoy, S. Portnoy et J.L. Snead, *J. Org. Chem.*, **28** (1963) 1090.
- 7 A. Marinetti et F. Mathey, *Organometallics*, **3** (1984) 456.
- 8 D.K. Myers et L.D. Quin, *J. Org. Chem.*, **36** (1971) 1285.
- 9 J. Febvay, F. Casabianca et J.G. Riess, *J. Am. Chem. Soc.*, **106** (1984) 7985.
- 10 A. Marinetti, F. Mathey, J. Fischer et A. Mitschler, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1984) 45.
- 11 A. Brèque, F. Mathey et Ph. Savignac, *Synthesis*, (1981) 983.
- 12 L.D. Quin, *The Heterocyclic Chemistry of Phosphorus*, Wiley-Interscience, New York, 1981.
- 13 C. Charrier, H. Bonnard, F. Mathey et D. Neibecker, *J. Organomet. Chem.*, **231** (1982) 361.

- 14 F. Mathey et J.P. Lampin, *Tetrahedron*, 31 (1975) 2685.
- 15 R.M.G. Roberts et A.S. Wells, *Inorg. Chim. Acta*, 112 (1986) 171.
- 16 G. de Lauzon, B. Deschamps, J. Fischer, F. Mathey et A. Mitschler, *J. Am. Chem. Soc.*, 102 (1980) 994.
- 17 F. Mathey, *J. Organomet. Chem.*, 139 (1977) 77.
- 18 E. Roman, A.M. Leiva, M.A. Casasempere, C. Charrier, F. Mathey, M.T. Garland et J.-Y. Le Marouille, *J. Organomet. Chem.*, 309 (1986) 323.
- 19 S. Holand, F. Mathey et J. Fischer, *Polyhedron*, 5 (1986) 1413.