

REACTION DU CYCLOPENTADIENYLTHALLIUM AVEC LES LIAISONS P-Cl

PREPARATION ET PROPRIETES DES CYCLOPENTADIENYLPHOSPHINES†

F. MATHEY* et J.-P. LAMPIN

Institut National de Recherche Chimique Appliquée, 91710 vert-Le-Petit, France

(Received in France 14 December 1974; Received in the UK for publication 14 April 1975)

Abstract—The reaction of cyclopentadienylthallium with chlorophosphines yields cyclopentadienyl phosphines 1, 4, 6 and 8. Some of their derivatives (oxides, sulfides and methyl iodides) have been prepared. Their NMR shows that phosphorus is mainly bonded to the first position of the cyclopentadiene nucleus. Starting with diphenyl (1,3-cyclopentadienyl) phosphine sulfide 2 we have also studied the Diels-Alder reactivity, the bromination and the metalation of the cyclopentadienyl group. This last reaction allows the synthesis of some new phosphorus substituted fulvenes 16, 17 and 18. We have also prepared the new cyclopentadienylid 19 from the dimeric methyl iodide 11.

Résumé—La réaction du cyclopentadiénylthallium avec les chlorophosphines fournit les cyclopentadiénylphosphines 1, 4, 6 et 8; nous avons synthétisé quelques uns de leurs dérivés (oxydes, sulfures et iodures de méthyphosphonium). Leur RMN montre que le phosphore est greffé principalement sur la position 1 du cyclopentadiène. Nous avons également étudié la cycloaddition de Diels-Alder, la bromuration et la métallation sur l'exemple du sulfure de diphényl (cyclopentadiényl-1,3) phosphine 2. La réaction de métallation fournit de nouveaux fulvènes à substituants phosphorés 16, 17, 18. Nous avons également préparé le nouvel ylure dérivé du cyclopentadiène 19 à partir de l'iodure de méthyphosphonium dimère 11.

Fort peu de travaux sont parus jusqu'à présent sur la synthèse et les propriétés des cyclopentadiénylphosphines. On peut citer essentiellement une étude chimique de $C_5H_5P(OBu)_2^1$ et une étude par RMN de $C_5H_5PF_2^2$. En outre, on note une publication récente³ sur les cyclopentadiénylarsines.

Vu l'intérêt théorique [les cyclopentadiénylphosphines peuvent être des molécules fluxionnelles si le phosphore se trouve sur le carbone sp_2 , comme dans la référence²] et l'intérêt synthétique (notamment pour la synthèse des complexes des métaux de transition) de ce type de composés, il nous a paru intéressant de mettre au point une synthèse simple et de haut rendement de ces produits.

Compte tenu de la grande instabilité prévisible des cyclopentadiénylphosphines (dimérisation, dégradation en milieu basique notamment), nous avons cherché à opérer à température ordinaire, en milieu neutre, ce qui proscrit l'emploi de C_5H_5Li , C_5H_5Na , C_5H_5K et C_5H_5MgBr , très basiques.

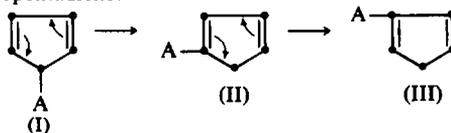
Comme le cyclopentadiénylthallium s'est révélé être un excellent intermédiaire pour la synthèse des dérivés du cyclopentadiène et des métaux de transition d'une part,⁴ et que, d'autre part, on vient même d'introduire son emploi dans la synthèse des liaisons C-C H_5 ,^{5,6} il nous a paru logique d'étudier son interaction avec les liaisons phosphore-chlore, compte tenu de sa très faible basicité, de sa stabilité thermique et de sa préparation facile.^{7,8}

Il suffit de verser, à température ambiante, une mole de $(C_6H_5)_2PCl$ sur une suspension étherée de C_5H_5Tl sous argon, pour obtenir quantitativement et rapidement une solution de $(C_6H_5)_2PC_5H_5$ pratiquement pure. La phosphine ainsi obtenue peut subir une distillation moléculaire

sans décomposition notable, mais en pratique nous l'avons utilisée le plus souvent à l'état brut pour synthétiser immédiatement ses dérivés: oxyde, sulfure, sel de phosphonium dont la conservation est généralement plus aisée. Nous avons ainsi préparé, en tout quatre cyclopentadiénylphosphines et quelques uns de leurs dérivés (Tableaux 1 et 2). En outre, nous avons fait réagir C_5H_5Tl sur $(nBuO)_2PCl$ et avons obtenu, après distillation moléculaire à 90°C sous 0.6 mm de Hg un mélange, dans le rapport molaire approximatif 45/55, de $n(BuO)_2PC_5H_5$, 14 déjà décrit¹ et de $(nBuO)_2P-H$, ce



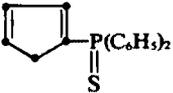
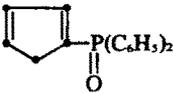
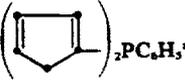
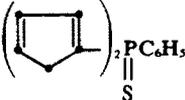
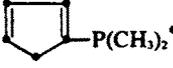
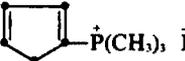
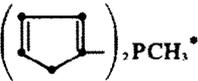
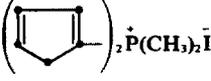
dernier étant identifié par IR, RMN et CPV en comparaison avec un échantillon commercial. Le rendement en 14 est de l'ordre de 30%. Trois formules isomères peuvent être envisagées, a priori, pour les dérivés phosphorés du cyclopentadiène:



Les structures II et III résultent de la structure I par migration des doubles liaisons (voir Schéma). Sur la base des données de RMN du proton (voir plus loin), nous avons constaté que tous les composés monomères étudiés, y compris 14 contrairement à ce qui est admis dans la référence,¹ appartiennent aux types II et III, la structure II étant largement majoritaire. Ce fait est corroboré par l'étude des propriétés chimiques du sulfure 2, choisi pour sa stabilité. Le passage de la structure initiale I à la structure majoritaire II est analogue à l'isomérisation des allyl phosphines en propenyl phosphines⁹ et a, sans doute, pour origine l'instauration d'une

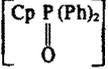
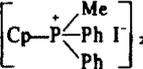
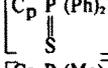
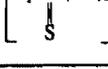
†Dédié à la mémoire du Professeur Albert Kirmann qui fut un grand honnête homme.

Tableau 1. Synthèse des cyclopentadienyl phosphines et de leurs dérivés monomères.

Réaction	Produit obtenu	Structure majoritaire	Rendement %	Propriétés
CpTI + Ph ₂ PCl	CpP(Ph) ₂	1 	100	huile incolore-distillation moléculaire à 65°C/5 × 10 ⁻³ mm Hg
1 + S	CpP(Ph) ₂ 	2	90	F 122°C
10 Sublimé	CpP(Ph) ₂ 	3	5	F 110°C
CpTI + PhPCl ₂	(Cp) ₂ P Ph	4 	76	huile instable utilisée <i>in situ</i>
4 + S	(Cp) ₂ P Ph 	5	76	F 116°C
CpTI + Me ₂ PCl	CpP(Me) ₂	6 	75	huile très instable utilisée <i>in situ</i>
6 + IMe	CpP ⁺ (Me) ₂ I ⁻	7 	40	F 204°C très hygroscopique
CpTI + MePCl ₂	(Cp) ₂ P Me	8 	40 (estimation)	produit extrêmement instable utilisé <i>in situ</i>
8 + IMe	(Cp) ₂ P ⁺ (Me) ₂ I ⁻	9 	20	F 220°C très hygroscopique

*Structure incertaine.

Tableau 2. Synthèse des dérivés dimères des cyclopentadienyl phosphines

Réaction	Produit obtenu*	Rendement en %	Propriétés
1 + H ₂ O ₂		46	F 200°C
1 + I Me		55	F 160°C très hygroscopique
2 chauffé à 80°C dans EtOH		—	F 205°C
6 + S		50	F 170°C

*Structure exacte incertaine.

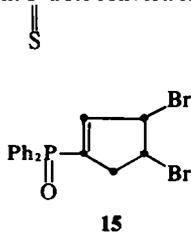
conjugaison p_π-d_π entre le phosphore et le système diénique dans II.

Comme on pouvait le prévoir, le groupement P(Ph)₂ appauvrit fortement en électrons le noyau

cyclopentadiényle. Les attaques électrophiles devaient donc être considérablement ralenties, si ce n'est supprimées.

Nous avons effectivement échoué dans nos tentatives de réaction de 2 avec HCl gazeux [à température ambiante dans l'éther par analogie avec le travail de Moffett¹⁰], avec

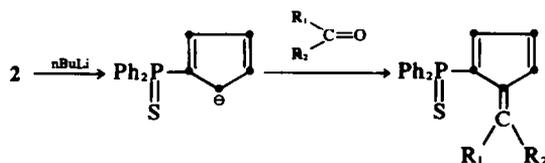
H₂ (à 60°C sous pression normale dans le méthanol en présence de palladium sur charbon) et avec l'acétylène dicarboxylate (même après chauffage à sec à 120°C). La seule attaque électrophile observée est celle du brome qui, d'ailleurs, ne conduit qu'à un dérivé dibromé en 3-4 dans lequel le groupement P a été converti en groupement P=O.



L'addition d'une mole de brome sur le cyclopentadiène s'effectue habituellement en 1-4,¹¹ la présence du groupement électroattracteur Ph₂P rend électrophile la



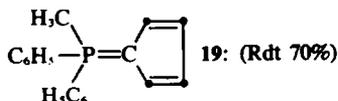
double liaison portant cette fonction, d'où l'addition 1-2 sur l'autre double liaison. Au contraire, les attaques nucléophiles sont considérablement favorisées. Par exemple 2 est métallé rapidement par le *n*-butyllithium dans l'éther à -40°C. L'anion obtenu possède une nucléophilie réduite qui ne lui permet de réagir qu'avec les dérivés carbonyles les plus réactifs. Avec les dialkylcétones, nous avons pu ainsi isoler quelques fulvènes phosphorés:



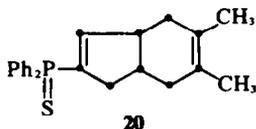
- 16: R₁ = CH₃, R₂ = CH₃ (Rdt 70%, F 174°C)
- 17: R₁ = CH₃, R₂ = C₂H₅ (Rdt 35%, F 140°C)
- 18: R₁ = CH₃, R₂ = nC₃H₇ (Rdt 20%, F 93°C).

Avec la benzophénone, l'acétophénone, l'acétate d'éthyle, le chloracétate d'éthyle, le chlorure d'acétyle et le chlorure de benzoyle nous n'avons, par contre, retrouvé après réaction que le produit de départ éventuellement en partie dimérisé. Avec l'acétaldehyde, l'aldéhyde benzoïque et le formiate d'éthyle nous avons obtenu des polymères.

Comme 2, l'iodure dimère 11 réagit avec le *n*-butyllithium en donnant l'ylure stable



homologue du dérivé de la triphénylphosphine préparé par Ramirez.¹² Enfin, 2 réagit avec le diméthyl-2,3 butadiène-1,3 pour donner un composé d'addition du type Diels-Alder:



La réaction a lieu sur la double liaison 3-4 de 2, sans doute principalement pour des raisons stériques.

ETUDE DES STRUCTURES DES PRODUITS
PREPARES ET DONNEES RMN

Dérivés du cyclopentadiène (Tableau 3). Phosphines 1, 4, 6, 8; sulfures 2, 5; oxyde 3; iodures de phosphonium 7, 9.

Parmi les phosphines, seule 1 présente une stabilité suffisante pour permettre une étude RMN. La structure admise pour les phosphines 4, 6 et 8 découle donc de la structure de leurs dérivés stables, mais ne peut, en aucun cas, être considérée comme certaine. D'un autre côté, les sels de phosphonium qui n'ont pu être recristallisés ni purifiés par chromatographie sont en moyenne moins purs que les autres composés. L'essentiel de nos efforts a donc porté sur 1, 2, 3 et 5.

L'étude des spectres nous a conduits aux conclusions suivantes: (a) les molécules étudiées ne sont pas fluxionnelles au voisinage de la température ordinaire. En effet, les spectres de 2 et 5 ne présentent aucune variation entre -30°C et +25°C (à plus haute température, risques de dimérisation) et le rapport du nombre de protons saturés au nombre de protons éthyléniques dans le groupement cyclopentadiényle est égal dans tous les cas à 1/2, ce qui exclut la structure I, seule potentiellement fluxionnelle. (b) Cette structure est en outre éliminée pour deux autres raisons: les protons saturés sont situés vers 3 ppm contre 2-9 ppm dans C₅H₆¹³ et 3-9 ppm dans C₃H₃PF₂² qui est authentiquement du type I; De plus, ils sont très faiblement couplés au phosphore: J_(H-P) ≤ 1.5 Hz. (c) Lorsque le groupement phosphoré A est fortement électroattracteur, le CH₂ du dérivé cyclopentadiénique correspondant doit être assez fortement déblindé par rapport au CH₂ du cyclopentadiène libre. Cet effet de déblindage sera plus fort dans la structure II que dans la structure III. Avec les dérivés trivalents 1 et 14, le déblindage du CH₂ est faible mais avec les dérivés pentavalents 2, 3, 5, 7 et 9 ce déblindage est beaucoup plus important et dans ce cas les structures II et III doivent pouvoir être distinguées. Effectivement, dans les spectres des sulfures 2 et 5 à 250 MHz (Fig. 1), les pseudosingulets CH₂ se résolvent en deux multiplets fins et complexes situés dans les deux cas à 3.36 ppm (~85%) et 3.25 ppm (~15%). Sur cette base, nous pouvons donc admettre que les composés étudiés ont la structure majoritaire II. Nous n'avons pu vérifier la présence de deux formes isomères par aucun autre moyen (chromatographie sur plaque par exemple).

La présence d'une structure II majoritaire est également confirmée par la structure de 15.

Dimères. Oxyde 10, sel de phosphonium 11, sulfures 12 et 13. Comme précédemment, le sel de phosphonium 11 est moins pur que les autres composés 10, 12 et 13. Notre effort a donc porté surtout sur ces derniers.

La structure dimère de ces composés résulte (a) de l'étude des spectres de masse: présence du pic moléculaire du dimère pour 10 et 13, et (b) de l'étude des spectres RMN du proton: présence de deux groupements CH₃P[⊕] en quantités équivalentes pour 11; comparaison des spectres de 10 et 12 avec ceux des monomères 3 et 2.

Nous avons vu que l'action de 2 sur le diméthylbutadiène donne 20. Sans préjuger de sa structure, on remarque que 20 ne comprend qu'un seul proton éthylénique couplé au phosphore (δ 6.03 ppm, J(H-P) 11.3 Hz) ce qui prouve que la réaction s'est effectuée sur la double liaison qui n'est pas liée au phosphore. Dans ces conditions, si l'on admet une dimérisation de type Diels-Alder comme pour le cyclopentadiène, nos dimères doivent posséder les structures IV et (ou) V. 13 semble bien

Tableau 3. Données de RMN du proton pour les produits A-



A =	H ₍₃₎ (CH ₂) δ	H ₍₂₎ et H ₍₄₎ δ (centre)	H ₍₃₎ δ(centre)	Autres groupements, remarques
P(C ₆ H ₅) ₂	1 2-94		6-43-6-62	Ph: méta, para ~7-20 ortho ~7-35
P(C ₆ H ₅) ₂	2 3-38 (3-25)	6-85	6-56	Ph: méta, para 7-49 ortho 7-80 (250 MHz)
P(C ₆ H ₅) ₂	3 3-31 (3-20)		6-62-7-02	Ph: méta, para ~7-50 ortho ~7-73
P(CH ₃) ₃ I [⊖]	7 3-61		6-82-7-77	[⊖] P CH ₃ 2-15 (2-05) J(H-P) 14-9 Hz (DMSO)
[⊖] P(CH ₃) ₂ C ₆ H ₅ I [⊖]	9 3-59		6-84-7-75	[⊖] P CH ₃ 2-40 J(H-P) 15-3 Hz (DMSO)
P(OC ₄ H ₉) ₂	14 3-15		6-64-6-90	en mélange avec H-P(OC ₄ H ₉) ₂

*Entre parenthèses les données pour l'isomère minoritaire: A-

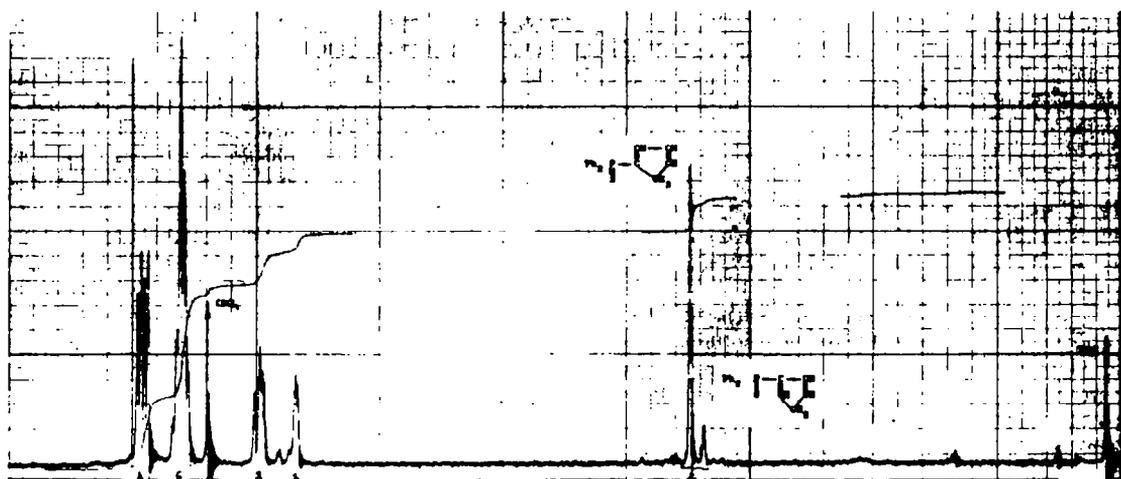
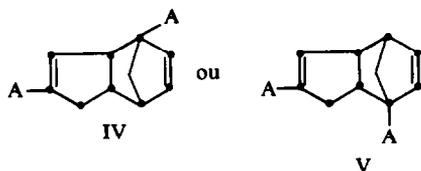


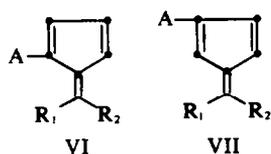
Fig. 1.

posséder une structure de type IV ou V. En effet pour douze protons méthyle, on note la présence de trois protons éthyléniques. A 100 MHz, on distingue un proton couplé au phosphore (δ 6-47 ppm J_{H-P} 11-2 Hz) et un



proton fortement couplé au phosphore à 5-42 ppm (J_{H-P} 10-6 Hz) pour 10 et 5-31 ppm (J_{H-P} 12 Hz) pour 12 qui paraît à champ anormalement fort pour un proton éthylénique voisin du phosphore.

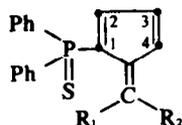
Fulvènes (16, 17 et 18; Tableau 4). Deux structures sont a priori possibles:



système complexe de deux protons entre 5-97 et 6-28 ppm. Le cas de 10 et 12 est plus douteux: On observe en effet la présence de deux protons éthyléniques peu couplés, centrés vers 6-23 ppm pour 10 et 6-26 ppm pour 12 et d'un

Nous retenons la structure VI pour trois raisons (a) les CH₂ de la structure II sont plus acides que les CH₂ de la structure III et la métallation donnera donc préférentiellement l'anion dérivé de II; (b) On a constaté

Tableau 4. Données RMN des fulvènes—

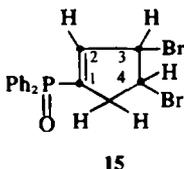


R ₁ R ₂	δ	H ₍₂₎ J _(H-P)	H ₍₃₎ et H ₍₄₎ centrés	à	R ₁ δ	R ₂ δ	Ph
CH ₃ , CH ₃ 16	6.97	9.72	6.65	2.21	(inéquivalence légère)		m.p. 7.49 o. 7.83
CH ₃ , C ₂ H ₅ [†] 17	6.97	9.77	6.65	2.20	{ Me = 1.14 triplet CH ₂ = 2.58 quadruplet		m.p. 7.49 o. 7.82
CH ₃ , nC ₃ H ₇ [†] 18	6.89	9.44	6.58	2.21	{ Me = 0.93 CH ₂ = 1.58 et 2.52		m.p. 7.43 o. 7.78

*La présence des deux isomères possibles (R₁ et R₂ s'échangeant) est visible sur les signaux de R₁, R₂ et H₍₂₎. Nous fournissons les valeurs moyennes des δ correspondants.

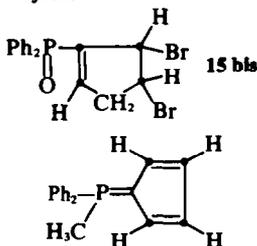
que la synthèse des fulvènes était très sensible à l'encombrement stérique (quand CH₃ est remplacé dans 16 par nC₃H₇ dans 18, le rendement chute de 70 à 20%). Or, les modèles de Dreiding des structures VI et VII montrent qu'il n'y a interaction entre le groupement phosphoré A et le groupement CR₁R₂ que dans la structure VI; et (c) Il n'y a qu'un seul proton fortement couplé au phosphore dans nos fulvènes (tableau 4), ce qui n'est compatible qu'avec la structure VI.

Composés divers (dérive dibromé 15 et yliure 19); H₍₂₎ = δ 6.42 ppm, J_(H-P) 9.3 Hz, J_{(H(2)-H(3))} 2.2 Hz, H₍₃₎ = δ 5.21 ppm (pas de couplage visible avec H₍₄₎); H₍₄₎ = δ 4.73 ppm J_{(H(4)-A)} 4.8 Hz; CH₂ système A.B, A δ 3.43 ppm, B δ 2.93 ppm, J_(A-B) 18.2 Hz; Ph: m.p. centrés à 7.51 ppm, o. centrés à 7.80.



15

L'absence de couplage entre H₍₃₎ et H₍₄₎ signifie que l'angle dièdre H₍₃₎-C-C-H₍₄₎ est voisin de 100° (Karplus), ce qui veut dire que la réaction a fourni un dérivé dibromé pseudoaxial pseudoéquatorial. Ajoutons que la présence d'un couplage entre le proton éthylénique et un des protons CHBr et l'absence de couplage de ce même proton avec le CH₂ prouve que la structure 15 bis dérivée de III doit être rejetée



CH₃: δ 2.29 ppm J_(H-P) 13.1 Hz
19 H(cyclopentadiène) centrés à 6.35 ppm
Ph centrés à 7.55 ppm

PARTIE EXPERIMENTALE†

Les spectres de RMN du proton ont été réalisés à 60 MHz et 100 MHz par Madame Mankowski-Favelier sur des appareils Perkin-Elmer R12 et Jeol PS 100 FT, et à 250 MHz par Madame Crepeux sur un appareil Cameca (CDCI₃, TMS interne, δ en ppm J en Hertz). Analyses C, H pour 3, 10, 11, 18, 19; C, H, Br pour 15; C, H, P, S pour 2, 5, 13, 16, 17 et C, H, P, I pour 7 et 9. Dans tous les cas, les résultats analytiques sont corrects.

Dérives du cyclopentadiène

0.1 mole de cyclopentadiénylthallium en suspension dans 200 ml d'éther est traitée par 0.1 mole de R₂PCl ou 0.05 mole de RPCl₂ en solution dans l'éther à température ambiante pendant 1 h. On filtre, sous argon, le chlorure de thallium et on traite la solution éthérée soit par la quantité théorique de soufre à -5°C pendant 2 h pour obtenir les sulfures 2, 5 et 13, soit par l'iodure de méthyle à température ambiante pendant 3 h pour obtenir les iodures de méthylphosphonium 7, 9 et 11 qui sont filtrés sous argon, soit par l'eau oxygénée à -10°C pendant 1 h pour obtenir l'oxyde 10.

Sulfure de diphenylcyclopentadiényl-1,3 phosphine 2. Précipité par l'éthanol absolu. Spectre de masse, principaux pics: 282 (M), 250 (M-S), 217 (M-C₂H₅) et 185 [(M-S+C₂H₅)].

Dimère de 2, 12: Quand on chauffe 2 à 80°C dans EtOH, 12 précipite à chaud.

Dimère de l'oxyde de diphenyl cyclopentadiényl-1,3 phosphine 10 précipité par l'éther et recristallisé dans le diméthoxyéthane spectre de masse, principaux pics: moléculaire faible à 532, 266 (M/2) et 201 [(M/2)-C₂H₅].

Oxyde de diphenyl cyclopentadiényl-1,3 phosphine 3. Quand on chauffe 10 à 155°C sous 10⁻⁴ mm Hg, 3 sublime très lentement. Spectre de masse, principaux pics: 266 (M), 201 (M-C₂H₅).

Dimère de l'iodure de diphenyl cyclopentadiényl-1,3 méthyl phosphonium 11. RMN: 1 CH₃ à 3.02 ppm J_(H-P) 16.1 Hz, 1 CH₂ à 2.83 ppm J_(H-P) 14.4 Hz.

Sulfure de phényl di(cyclopentadiényl-1,3) phosphine 5. Précipité par l'éthanol absolu. Spectre de masse, principaux pics: moléculaire à 270, 237 (M-SH), 205 (M-C₂H₅) et 172 M-(SH+C₂H₅).

Dimère du sulfure de diméthyl cyclopentadiényl-1,3 phosphine 13. Le monomère ne précipite pas dans l'éthanol absolu. De la solution ainsi obtenue, précipite lentement le dimère 13 qui est recristallisé dans l'acétone. Spectre de masse, principaux pics: moléculaire faible à 356, 158 (M/2) et 93 [(M/2)-C₂H₅]. RMN: CH₃ centrés vers 1.78 ppm J_(H-P) 13 Hz.

Réaction du brome sur 2

Oxyde de diphenyl (dibromo-3,4 cyclopentényl-1) phosphine 15. On traite, à température ambiante, 0.01 mole de 2 en solution dans le chloroforme par 0.025 mole de brome en solution dans le chloroforme pendant 2 h. La solution est alors hydrolysée, neutralisée au bicarbonate de sodium et l'excès de brome détruit par une solution concentrée de thiosulfate de sodium. Après

†Ce travail a été mené à bien avec la collaboration technique de Mademoiselle Anne Breque.

concentration de la phase organique, **15** est précipité par l'éther. $F = 110^{\circ}\text{C}$; Rdt = 60%; $\gamma_{\text{P}} = 0$, 1200 cm^{-1} ; $\gamma_{\text{C}} = \text{C}$, 1592 cm^{-1} .

Réaction du diméthylbutadiène sur **2**

Sulfure de diphénylphosphino-8 diméthyl-3,4 bicyclo [4, 3, 0] nonadiène-3, **8 20**. On chauffe, en ampoule scellée, à 160°C pendant 12 h, 0.01 mole de **2** et 4 ml de diméthylbutadiène. Le mélange réactionnel brut est chromatographié sur gel de silice (éluant C Cl₄ puis C₆H₆) et on isole **20** sous forme d'une huile très épaisse, avec un rendement de 52%. RMN: 2 CH₃ à 1.69 ppm.

Derivés fulvéniques

0.05 mole de **2** en suspension dans l'éther sont traités par 25 ml d'une solution de n-butyllithium à 20% dans l'hexane, à -40°C pendant $\frac{1}{2}$ h. La solution devient homogène et on ajoute alors 0.1 mole de la cétone en solution dans l'éther. On laisse réagir 1 h $\frac{1}{2}$ à -40°C et on hydrolyse par un mélange de méthanol et d'eau 70/30. On élimine les solvants organiques par concentration et on extrait la solution résiduelle par du chloroforme. La couche organique est séchée sur sulfate de magnésium et évaporée à sec. On isole le produit cherché soit par précipitation, soit par chromatographie sur gel de silice.

Sulfure de diphénylphosphino-2 cyclopentadiène-2,4 diméthyl-6,6 ylidène **16**. Précipité à l'acétate d'éthyle, puis recristallisé dans l'acétate d'éthyle. $\gamma_{\text{C}} = \text{C}$, 1628 cm^{-1} ; spectre de masse, pic moléculaire 322.

Sulfure de diphénylphosphino-2 cyclopentadiène-2,4 méthyléthyl-6,6 ylidène **17**. Le produit brut est chromatographié sur colonne de gel de silice (éluant C₆H₆) **17** est précipité à l'hexane.

Sulfure de diphénylphosphino-2 cyclopentadiène-2,4 méthylpropyl-6,6 ylidène **18**. Isolé comme **17**.

Diphénylméthylcyclopentadiénylidène phosphorane **19**

On traite 0.01 mole de **11** en suspension dans le tétrahydrofurane par 5 ml d'une solution de n-butyllithium à 20% dans l'hexane. Quand la solution est devenue homogène, on hydrolyse. La couche organique brute est chromatographiée sur colonne de gel de silice (éluant CH₂COOEt). **19** est précipité par l'éther.

BIBLIOGRAPHIE

- ¹M. I. Kabachnik et E. N. Tsvetkov, *Zhur. Obschei. Khim* **34**, 3227 (1964).
- ²J. E. Bentham, E. A. V. Ebsworth, H. Moretto et D. W. H. Rankin, *Angew. Chem. internat. Edit.* **11**, 640 (1972).
- ³P. Jutzi et M. Kuhn, *Chem. Ber.* **107**, 1228 (1974).
- ⁴A. N. Nesmeyanov, R. B. Materikova et N. S. Kochetkova, *Izv. Akad. Nauk SSSR Ser. Khim.* **7**, 1334 (1963).
- ⁵E. J. Corey, U. Koelliker et J. Neuffer, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 1489 (1971).
- ⁶N. M. Weinshenker et H. N. Andersen, *Brevet U.S.* 3689569.05 Sept. 1972; *Chem. Abstr.* **78**, 29315.
- ⁷H. Meister, *Angew. Chem.* **69**, 533 (1957).
- ⁸F. A. Cotton et L. T. Reynolds, *J. Am. Chem. Soc.* **80**, 272 (1958).
- ⁹L. Horner, I. Ertel, H. O. Ruprecht et O. Belovsky, *Chem. Ber.* **103**, 1582 (1970).
- ¹⁰R. B. Moffett, *Org. Synth. Coll. Vol. IV*, 238 (1963).
- ¹¹W. J. Young, H. K. Hall et S. Winstein, *J. Am. Chem. Soc.* **78**, 4338 (1956).
- ¹²F. Ramirez et S. Levy, *J. Am. Chem. Soc.* **79**, 68 (1957).
- ¹³Spiesecke, *Tetrahedron Letters* 468 (1961).