

REACTION DES PHOSPHOLES AVEC LES METAUX CARBONYLES SOUS PRESSION D'OXYDE DE CARBONE. OBTENTION DE COMPLEXES DERIVES DES PHOSPHOLES-2H

FRANÇOIS MERCIER et FRANÇOIS MATHEY

Laboratoire CNRS-SNPE, 2-8 rue Henry Dunant, BP 28, 94320 Thiais (France)

(Reçu le 8 août 1983)

Summary

Above 150°C, 1-phenyl-3,4-dimethylphosphole (**1**) is in equilibrium, through phenyl and hydrogen [1,5] shifts, with 5-phenyl-3,4-dimethyl-2H-phosphole (**3**). If the reaction of **1** with metal carbonyls is run under a CO pressure high enough to prevent the formation of phosphorus–metal bonds below 150°C, the metal carbonyls do not react with **1** but preferentially with **3**. Around 150°C, complexes derived from [4 + 2] Diels–Alder dimers of **3** are obtained in the presence of W(CO)₆ and Cr(CO)₆ and these complexes are described. Around 160°C, phosphido-bridged complexes are formed with 2-phenyl-3,4-dimethylphospholyl acting as the P-donor and Mo(CO)₆ and W(CO)₆ and the products are described. Above 170°C still another type of phosphido-bridged complexes is obtained with 2-phenyl-3,4-dimethyl-4,5-dihydrophospholyl acting as the P-donor and Cr(CO)₆ which is also described. The results are used for devising an optimized synthesis of 2-phenyl-3,4-dimethyl-1-phosphaferrocene from **1** and [CpFe(CO)₂]₂ at 160°C under CO pressure. 2-Phenyl-1-phosphaferrocene is similarly prepared from 1-phenylphosphole.

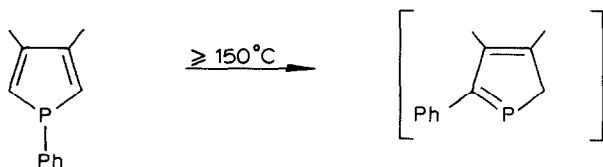
Résumé

Au dessus de 150°C, le phényl-1-diméthyl-3,4-phosphole (**1**) est en équilibre avec le phényl-5-diméthyl-3,4-phosphole-2H (**3**) par suite de migrations sigmatropiques [1,5] du phényle et des hydrogènes. Si la réaction de **1** avec les métaux carbonyles est conduite sous une pression de monoxyde de carbone suffisante pour empêcher la formation de liaisons phosphore–métal en dessous de 150°C, alors les métaux carbonyles ne réagissent plus avec **1** mais préférentiellement avec **3**. Vers 150°C, on obtient des complexes dérivés de dimères [4 + 2] de **3**. De tels complexes sont décrits avec W(CO)₆ et Cr(CO)₆. Vers 160°C, on obtient des complexes dans lesquels le phényl-2-diméthyl-3,4-phospholyle joue le rôle de coordinat μ -phosphido. De tels complexes sont décrits avec Mo(CO)₆ et W(CO)₆. Enfin, au dessus de 170°C, apparaissent des complexes où le phényl-2-diméthyl-3,4-dihydro-4,5-phospholyle

joue à son tour le rôle de coordinat μ -phosphido. Un complexe de ce type est décrit avec $\text{Cr}(\text{CO})_6$. Ces résultats sont utilisés pour la mise au point d'une synthèse optimisée du phényl-2-diméthyl-3,4-phospha-1-ferrocène à partir de **1** et de $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]_2$ à 160°C sous pression de CO. De la même façon, on a préparé le phényl-2-phospha-1-ferrocène à partir du phényl-1-phosphole.

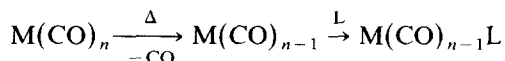
Introduction

Dans une précédente publication [1], nous avons clairement démontré que les phényl-1-phospholes s'isomérisaient en phospholes-2*H* à partir de 150°C environ par suite d'une migration sigmatropique [1,5] du substituant phényle du phosphore sur un des carbones en 2 dans le cycle:



Ces phospholes-2*H* n'ont jamais été isolés en tant que tels mais seulement caractérisés par piégeage à l'aide de divers réactifs comme le méthanol, le diméthyl-2,3-butadiène-1,3, les acétyléniques. Leur existence intermédiaire ne fait cependant aucun doute et des preuves supplémentaires en sont fournies ci-après.

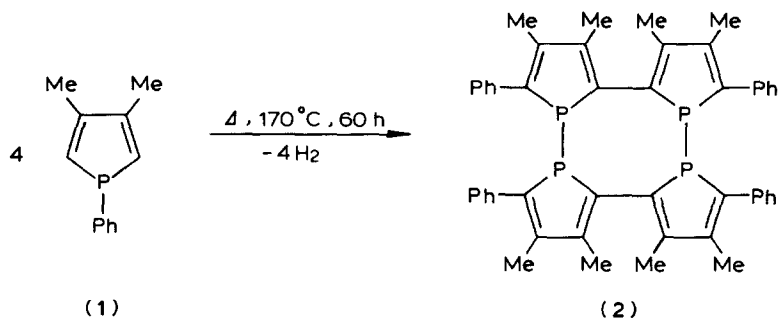
D'un autre côté, la réaction d'un coordinat L avec un métal carbonyle se déroule généralement selon un schéma dissociatif (voir, à ce propos, les études concernant la réaction $\text{M}(\text{CO})_6 + \text{L}$, $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$ [2]):



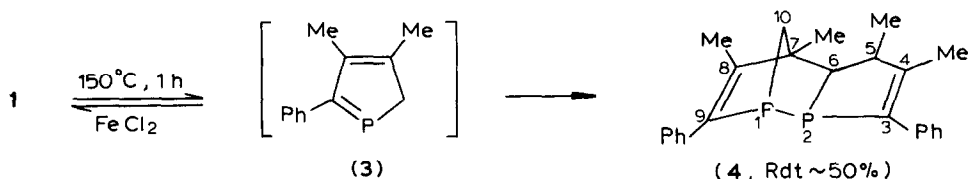
Il est clair que la pression d'oxyde de carbone joue un rôle important dans ce type de substitution, un accroissement de cette pression pouvant ralentir et même inhiber la réaction considérée à une température donnée. A priori, il semblait donc possible, en accroissant la pression de CO, de bloquer la réaction des phospholes avec les métaux carbonyles jusqu'à une température suffisante pour que la conversion phosphole-1*H* $\rightarrow$ phosphole-2*H* ait lieu avant la réaction de substitution; en conséquence, à partir d'un certain seuil il paraissait concevable d'obtenir des complexes dérivés non plus des phospholes-1*H* mais des phospholes-2*H*. C'est bien ce que nous avons constaté expérimentalement. Nous décrivons ci-contre les observations que nous avons faites lors de la réaction du phényl-1-diméthyl-3,4-phosphole [3] avec les chrome-, molybdène-, tungstène- et fer-carbonyles.

Données complémentaires sur l'évolution thermique du phényl-1-diméthyl-3,4-phosphole

Soumis à des conditions extrêmement dures (170°C , 60 h), le phényl-1-diméthyl-3,4-phosphole évolue pour donner un tétramère avec perte d'hydrogène [4]:



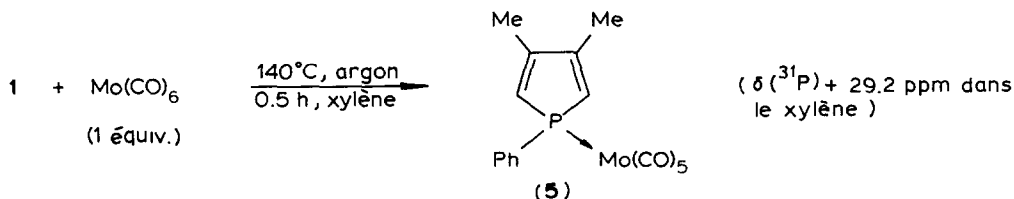
Ce tétramère est évidemment le résultat final d'une longue série de transformations dont la première est vraisemblablement l'isomérisation de **1** en phosphole-2*H* **3**. Nous avons définitivement démontré ce fait en isolant un dimère de **3** obtenu par pyrolyse de **1** dans des conditions beaucoup moins draconiennes (150°C, 1 h):



La présence d'une certaine quantité de FeCl_2 anhydre améliore sensiblement le rendement de **4** en stoppant, semble-t-il, son évolution ultérieure. Contrairement aux dimères [4 + 2] de phosphole-2*H* obtenus à basse température [5], ce dimère (unique d'après la RMN ^{31}P) présente vraisemblablement une jonction *exo*; en effet, nous avons démontré par ailleurs que les dimères *endo* se convertissaient en dimères *exo* à partir de 110°C environ [6]. Ce fait n'est cependant pas une certitude car aucune donnée spectroscopique ne permet de distinguer les deux types de structures de façon indiscutable. Quoiqu'il en soit, nous avons là une preuve irréfutable de la conversion phosphole-1*H* $\rightarrow$ phosphole-2*H* par migration [1,5] du phényle.

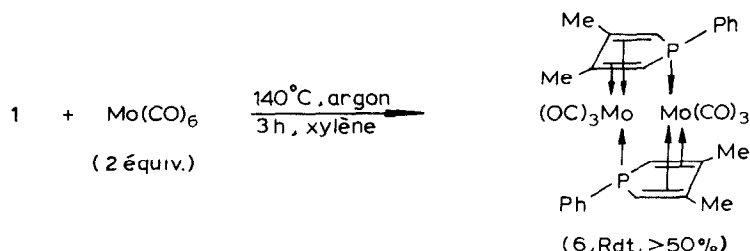
Réaction du phényl-1-diméthyl-3,4-phosphole avec le molybdène-carbonyle sous pression de CO

Dans un précédent mémoire [7], nous avons étudié en détail la réaction du phosphole **1** avec le molybdène-carbonyle sous UV. Sous la seule influence de la chaleur et de la pression de CO, la réaction évolue de façon sensiblement différente. Dans un premier stade, il se forme évidemment le complexe de monosubstitution classique LMo(CO)_5 :

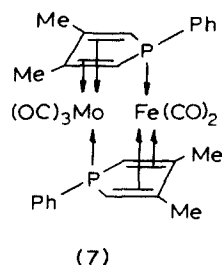


La réaction est conduite dans ce cas sous courant d'argon c'est à dire sous une

pression de CO sensiblement nulle. Dans ces conditions, si l'on prolonge le temps de réaction tout en ajoutant un deuxième équivalent de Mo(CO)_6 , se forme alors un deuxième complexe dont la structure est celle d'un sandwich bimétallique du type de ceux que nous avons déjà préparés par une méthode entièrement différente [8]:

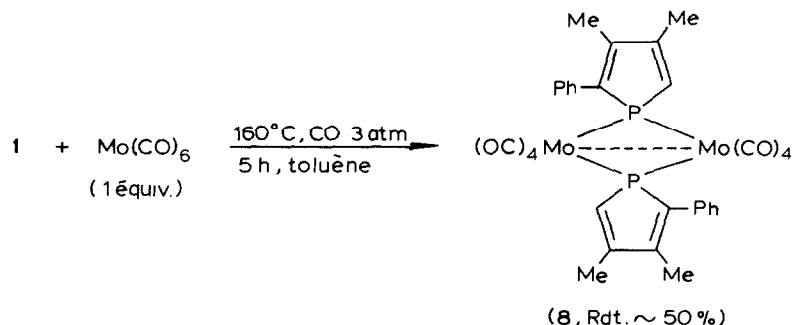


Les protons des cycles phospholes apparaissent sur le spectre RMN ^1H de **6** sous la forme caractéristique d'un pseudo triplet centré à 3.32 ppm ($^2J(\text{H-P})$ 27.6 Hz) démontrant la π -complexation des systèmes diéniques. Le phosphore de **6** résonne à +45.8 ppm (CDCl_3). Les données correspondantes pour le complexe **7** déjà décrit sont très similaires: $\delta(^1\text{H})$ 3.41 ppm ($^2J(\text{H-P})$ 27.1 Hz), $\delta(^{31}\text{P} \rightarrow \text{Mo})$ 35.4 ppm.



L'analyse élémentaire C, H, Mo, P et la spectrométrie de masse sous ionisation chimique confirment enfin la formule brute proposée pour **6** (moléculaire à 740, $I = 70\%$ pour ^{98}Mo).

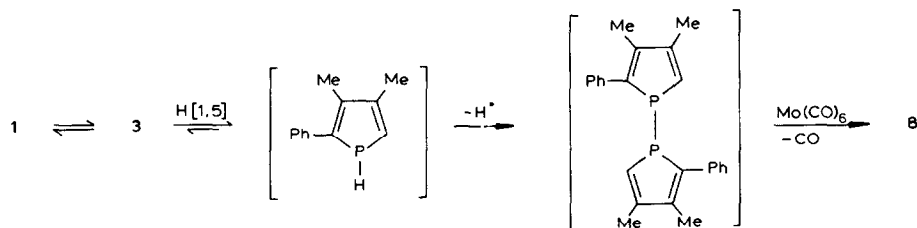
Sous faible pression de CO, nous obtenons donc logiquement des complexes du phosphole-1H **1**. Nous avons repris les mêmes essais sous 3 atmosphères de CO. La réaction évolue alors de façon totalement différente. Avec un équivalent de Mo(CO)_6 , on obtient essentiellement un complexe μ -phosphido **8**:



L'analyse élémentaire C, H, Mo, P et la spectrométrie de masse sous ionisation chimique (moléculaire à 794, $I = 48\%$ pour ^{98}Mo) établissent la formule brute de **8**

sans ambiguïté. La RMN du proton (CDCl_3) indique la présence de deux méthyles inéquivalents à 2.09 et 2.24 ppm, d'un seul proton non π -complexé à 6.38 ppm ($^2J(\text{H-P})$ 40 Hz) et d'un phényle sous la forme d'un pic fin à 7.18 ppm pour chaque cycle phosphole. La RMN ^{31}P indique la présence de deux isomères ($\delta(^{31}\text{P})$ 206.7 et 207.7 ppm) ce qui est logique puisque les deux phospholes sont asymétriques. Enfin, le spectre IR (CH_2Cl_2) est compatible avec la structure μ -phosphido: bandes CO à 2030(s), 1965(vs, br) et 1950(épaulement) cm^{-1} (voir les données de $(\text{OC})_4\text{Mo}(\mu\text{-PPh}_2)_2\text{Mo}(\text{CO})_4$ [9]).

Sous 3 atmosphères de CO, nous obtenons donc un complexe qui dérive du phosphole-2H **3** suivant le schéma probable ci-après:

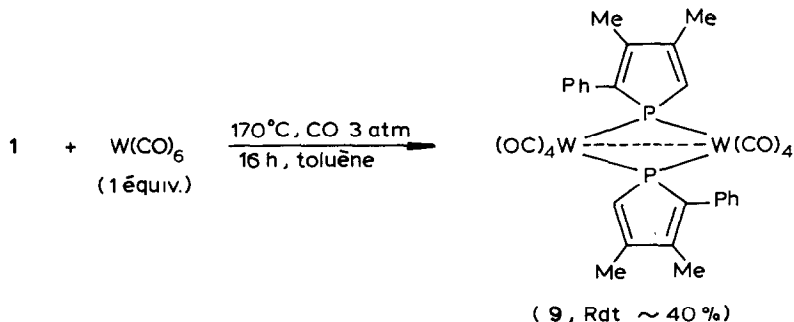


La conversion thermique des phospholes-2H en biphospholyles-1,1' a été plusieurs fois mise en évidence lors de nos travaux précédents [6]; quant à la dernière étape de ce schéma, elle est analogue à la réaction de P_2Ph_4 avec $\text{Mo}(\text{CO})_6$ conduisant au complexe $[\mu\text{-(PPh}_2\text{)Mo}(\text{CO})_4]_2$ [9]. A noter que si, toujours sous 3 atmosphères de CO, on utilise des proportions différentes de $\text{Mo}(\text{CO})_6$ (0.5 ou 2 équivalents), on observe la formation majoritaire à côté de **8** d'autres complexes qui n'ont pu être séparés et analysés.

Notre hypothèse de base sur l'obtention de complexes dérivés des phospholes-2H s'avérant pleinement valable, nous avons donc étendu notre étude aux chrome-, tungstène- et fer-carbonyles.

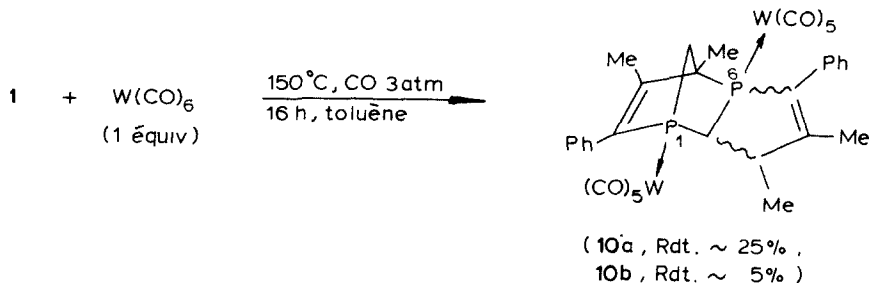
Réaction du phényl-1-diméthyl-3,4-phosphole avec les tungstène- et chrome-carbonyles sous pression de CO

Si l'on utilise des conditions similaires à celles conduisant au complexe **8**, en remplaçant simplement $\text{Mo}(\text{CO})_6$ par $\text{W}(\text{CO})_6$, on observe la formation de trois complexes différents dont le principal peut être isolé par chromatographie et recristallisation. Les données spectrales et analytiques établissent clairement que le composé vert ainsi obtenu **9** est l'analogue au tungstène du complexe **8**:



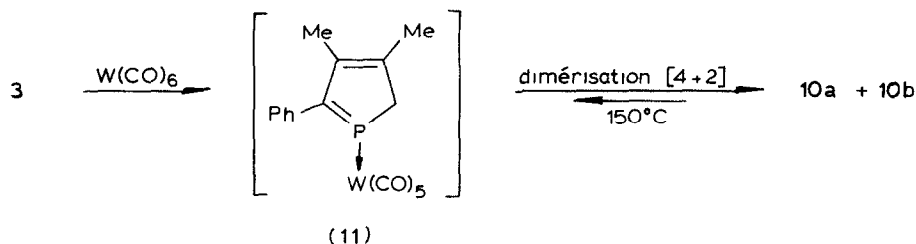
Notons simplement que l'on n'obtient ici qu'un seul isomère ($\delta(^{31}\text{P})$ 160.6 ppm dans CH_2Cl_2 , $^1J(^{31}\text{P}-^{183}\text{W})$ 156 Hz *), la raison en étant fort probablement la taille des atomes de tungstène qui favorise la formation de l'espèce la moins encombrée.

Si maintenant on abaisse la température de 170°C à 150°C, on obtient non plus le complexe **9** mais des complexes dérivés de dimères [4 + 2] de **3**:



L'allure générale des spectres de RMN ^1H et ^{13}C de **10a** et **10b** est bien sûr très semblable à celle des spectres correspondants de **4** et ne laisse aucun doute sur la structure dimère des coordinats phosphorés. Cependant, il est parfaitement clair que, dans **10a** et **10b**, il n'y a pas de liaison phosphore-phosphore comme en témoignent les données suivantes recueillies dans CDCl_3 **: **4**: $\delta(\text{P}^2) + 33.4$ ppm, $\delta(\text{P}^1) - 33.4$ ppm, $^1J(\text{P}^1-\text{P}^2)$ 200.2 Hz; **10a**: $\delta(\text{P}^6) + 60.8$ ppm, $\delta(\text{P}^1) + 18.1$ ppm, $^2J(\text{P}^1-\text{P}^6)$ 17.1 Hz, $^1J(\text{P}^6-^{183}\text{W})$ 234.4 Hz, $^1J(\text{P}^1-^{183}\text{W})$ 246.6 Hz; **10b**: $\delta(\text{P}^6) + 41.1$ ppm, $\delta(\text{P}^1) + 31.8$ ppm, $^2J(\text{P}^1-\text{P}^6)$ 22 Hz, $^1J(\text{P}^6-^{183}\text{W})$ 239.3 Hz, $^1J(\text{P}^1-^{183}\text{W})$ 249 Hz.

On note la très impressionnante décroissance du couplage $J(\text{P}-\text{P})$ quand on passe de **4** à **10a** et **10b**. Une autre donnée significative est fournie par les spectres de RMN ^1H de **10a** et **10b**. Dans ces complexes, un des méthyles (celui en tête de pont) est très fortement couplé avec le phosphore voisin: les couplages sont respectivement de 17.1 et 14.2 Hz pour **10a** et **10b**. Or, dans un dimère de type **4** à liaison $\text{P}-\text{P}$, tous les couplages $^4J(\text{Me}\dots\text{P})$ sont faibles; seule, une structure du type **10** permet l'apparition d'un couplage $^3J(\text{Me}\dots\text{P})$ beaucoup plus important. L'obtention des complexes **10a** et **10b** s'explique facilement par la dimérisation [4 + 2] d'un complexe tel que **11**:



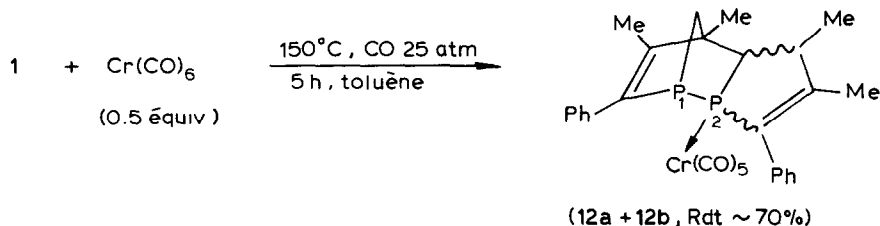
A 150°C, cette dimérisation est très probablement équilibrée et l'on obtient finale-

* La présence de deux atomes de tungstène dans la molécule se traduit sur le spectre ^{31}P par le doublement de l'intensité relative des raies satellites dues au couplage $^{31}\text{P}-^{183}\text{W}$ (rapports 1/6/1) ce qui constitue une confirmation supplémentaire de la structure de **9**.

** Les signaux à hauts champs sont attribués aux phosphores en têtes de pont compte tenu de nos travaux antérieurs [6].

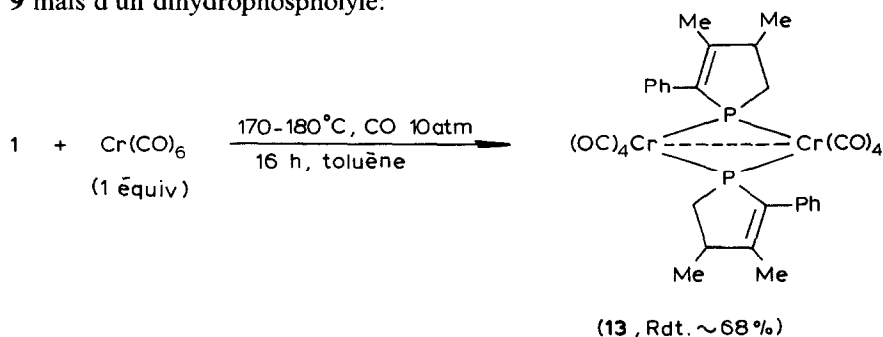
ment les dimères les plus stables c'est à dire les moins encombrés. En somme la complexation de **3** par $\text{W}(\text{CO})_5$ a simplement changé le sens de sa dimérisation.

Le cas du chrome est encore différent. A 150°C sous 25 atmosphères de CO, on obtient à nouveau des complexes dimères dérivés de **3** mais, cette fois ci, leurs structures sont analogues à celle de **4**:



La structure monocomplexée est prouvée par analyse élémentaire (C, H, P, Cr) et spectrométrie de masse (moléculaire à 568). La RMN du phosphore indique clairement l'existence d'une liaison P-P et la complexation du phosphore à la jonction *. **12a** (majoritaire): $\delta(\text{P}^2) + 73.8 \text{ ppm}$, $\delta(\text{P}^1) - 25.7 \text{ ppm}$, $^1J(\text{P}^1-\text{P}^2) 218 \text{ Hz}$; **12b** (minoritaire): $\delta(\text{P}^2) + 92.3 \text{ ppm}$, $\delta(\text{P}^1) - 25.3 \text{ ppm}$, $^1J(\text{P}^1-\text{P}^2) 217 \text{ Hz}$. Ici la monocomplexation n'est plus suffisante pour bloquer la dimérisation "normale" conduisant à une structure de type **4**. Il est cependant très instructif de noter que, sur le spectre de RMN ^{31}P du mélange réactionnel sommairement purifié, on voit, à côté des signaux dus à **12a** et **12b**, un autre système AB: $\delta(\text{P}) + 101.4$ et $+ 63.6 \text{ ppm}$, $J(\text{P}-\text{P}) 17.1 \text{ Hz}$ qui correspond probablement à un complexe analogue à **10a** et **10b**. Le spectre de masse de ce même mélange en ionisation chimique (CH_4) montre d'ailleurs bien un pic à 760 confirmant la présence d'une structure bicomplexée. Il semble donc que la bicomplexation entraîne un renversement du sens de la dimérisation même dans le cas du chrome.

A 180°C sous 10 atmosphères de CO, la réaction de **1** sur $\text{Cr}(\text{CO})_6$ fournit des structures μ -phosphido comme dans le cas du molybdène et du tungstène. Ici cependant, le complexe principal obtenu ne dérive plus d'un phospholyle comme **8** et **9** mais d'un dihydrophospholyle:



La formule brute de **13** est établie par analyse élémentaire (C, H, P, Cr) et

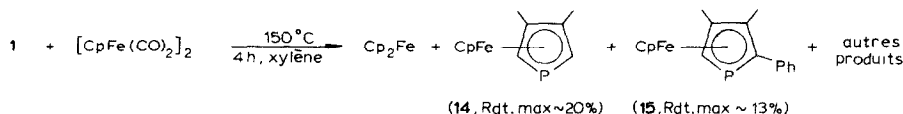
* Nous avons prouvé par ailleurs [6] que ce phosphore était plus réactif que celui en tête de pont. En outre, **3** complexé par $\text{Cr}(\text{CO})_3$ est probablement un meilleur diénophile et un moins bon diène que **3** libre ce qui justifie les rôles respectifs de **3** et **3** complexé dans **12**.

spectrométrie de masse sous ionisation chimique (CH_4 : moléculaire à 706). La RMN ^{31}P indique la présence d'un seul type de phosphore: $\delta(^{31}\text{P})$ (13) + 287.8 ppm dans CDCl_3 . L'hydrogénation d'une des deux doubles liaisons du noyau phosphole se traduit par la présence d'un CH_2 fortement couplé à un hydrogène ($^3J(\text{H}-\text{H})$ 6.8 Hz) ainsi que par l'absence de CH vinylique sur le spectre de RMN ^1H . Le spectre de RMN ^{13}C quant à lui montre bien l'existence d'un CH_2P à 38.67 ppm ($^1J(\text{C}-\text{P})$ 20.7 Hz) et d'un $\text{CH } sp^3$ à 45.38 ppm. Cette monohydrogénation en présence de métal de transition à haute température semble être une propriété très caractéristique du noyau phosphole et a déjà fait l'objet d'une application synthétique qui sera décrite ultérieurement.

Il ne faut pas se laisser abuser par la très grande diversité apparente des résultats observés lors des réactions de **1** avec $\text{Cr}(\text{CO})_6$, $\text{Mo}(\text{CO})_6$ et $\text{W}(\text{CO})_6$. Chaque réaction est en fait très compliquée et très sensible aux conditions expérimentales choisies. Nous n'avons à chaque fois isolé que les produits principaux. En fait, il semble que, dans chaque cas, il soit possible de produire la gamme complète des structures observées en ajustant les différents paramètres expérimentaux: stoechiométrie, température, temps de réaction et pression de CO *.

Réactions du phényl-1-diméthyl-3,4-phosphole et du phényl-1-phosphole avec le dicyclopentadiényltétracarbyldifère sous pression de CO. Application à la synthèse optimisée du phényl-2-diméthyl-3,4-phospha-1-ferrocène et du phényl-2-phospha-1-ferrocène

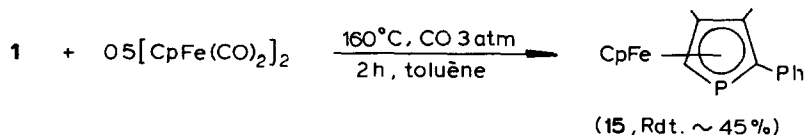
Les monophosphaferrocènes n'ont pas fait jusqu'à présent l'objet d'une étude chimique poussée en dépit de leur évident intérêt par suite du mauvais rendement de leur synthèse. En effet, la réaction de $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]_2$ avec **1** sous atmosphère d'argon dans le xylène au reflux produit un mélange complexe d'où le phosphaferrocène désiré **14** n'est extrait qu'avec un faible rendement [10]:



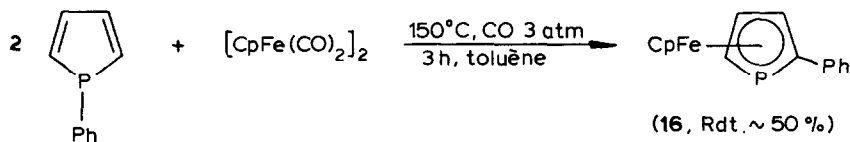
A côté du phosphaferrocène **14**, résultant du clivage homolytique de la liaison P-phényle de **1**, on obtient également une petite quantité de phosphaferrocène **15** résultant de la réaction de $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]_2$ non plus avec **1** mais avec le phosphole-2H (**3**). En outre, on obtient une certaine quantité de ferrocène résultant de la décomposition thermique de $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]_2$. Les trois ferrocènes ainsi obtenus sont difficiles à séparer par chromatographie et recristallisation ce qui alourdit encore le procédé de synthèse de **14**. Compte tenu des résultats décrits précédemment, nous avons pensé que la simple modification consistant à travailler sous pression de CO

* A titre d'exemple, à 170°C sous 3 atmosphères de CO pendant 16 h, $\text{W}(\text{CO})_6$ réagit sur **1** dans les proportions stoechiométriques pour fournir à côté du complexe **9** déjà décrit un autre complexe analogue à **13** dans lequel la présence du noyau phospholène a été établie sans ambiguïté mais que nous n'avons pu isoler à l'état pur. De la même façon, à 180°C sous 12 atmosphères de CO, $\text{Mo}(\text{CO})_6$ en excès réagit sur **1** pour conduire aussi à des complexes contenant le noyau phospholène.

stopperait la décomposition thermique de $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]_2$ produisant le ferrocène et favoriserait grandement la production de **15** au détriment de **14** en ralentissant la réaction de $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]_2$ sur **1**. Les résultats ont été conformes à nos espoirs:



Nous ne produisons plus de ferrocène et nous pouvons utiliser la stoechiométrie strictement nécessaire de $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]_2$; le seul phosphaférocène obtenu est **15** ce qui simplifie grandement la purification chromatographique; enfin, le rendement en **15** est considérablement amélioré. L'étude chimique systématique de **15** devient donc possible. De façon étroitement similaire, nous avons préparé le phényl-2-phosphaférocène (**16**) à partir du phényl-1-phosphole:



Le bon rendement de la réaction ainsi que la quasi-absence de l'isomère phénylé en position 3 (voir ref. 10) nous ont permis de caractériser **16** correctement pour la première fois.

Partie expérimentale

Les spectres RMN (déplacements chimiques en parties par million par rapport à Me_4Si pour ^1H et ^{13}C et H_3PO_4 externe pour ^{31}P ; δ positifs pour les déplacements à champs faibles) ont été enregistrés sur un appareil Bruker WP 80 respectivement à 80.13, 20.15 et 32.44 MHz. Les spectres de masse ont été enregistrés sur un spectromètre Nermag R10-10 à 70 eV par Mr. Charré (SNPE). Les spectres IR ont été enregistrés sur un appareil Perkin-Elmer modèle 217. Les réactions sous pression ont été réalisées dans un autoclave SOTELEM modèle 316L de 250 ml utilisable jusqu'à 150 bars et 200°C et doté d'une agitation magnétique par barreau aimanté. Les séparations chromatographiques ont été effectuées sur colonnes de gel de silice 70–230 mesh Riedel de Haën.

Diphényl-3,9-tétraméthyl-4,5,7,8-diphospha-1,2-tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]decadiène-3,8 (4)

On chauffe au reflux du diglyme ($\sim 160^\circ\text{C}$) pendant 1 h 1.88 g (10 mmol) de phosphole **1** [3] en présence de 0.25 g (2 mmol) de FeCl_2 anhydre. On évapore le diglyme et filtre le résidu sur une courte colonne de silice (éluant: hexane/toluène 70/30). On récupère 0.85 g (45%) de phosphine dimère qui cristallise. RMN ^1H (CDCl_3): δ 1.28 (d, $^3J(\text{H}-\text{H})$ 6.8 Hz, 3H, $\text{Me}-\text{C}^5\text{H}$); 1.48 (s, 3H, MeC^7); 1.75 (d, $^4J(\text{H}-\text{P})$ 3.1 Hz, 6H, $\text{Me}-\text{C}^8 + \text{Me}-\text{C}^4$); 2.83 (m, 1H, C^5H); 7.20–7.30 (m, 10H, Ph) ppm; les protons HC^6 et HC^{10} sont masqués partiellement par le massif des CH_3 ; RMN ^{31}P (CDCl_3) δ + 33.4 (P^2) et – 33.4 (P^1) ppm, $^1J(\text{P}^1-\text{P}^2)$ 200.2 Hz RMN ^{13}C (CDCl_3): δ 12.84, 15.90, 18.61 et 22.97 (4s, 4Me); 39.60 (d, $^1J(\text{C}-\text{P})$ 17.6 Hz,

CH₂P); 47.88 (d, ²J(C–P) 3.9 Hz, C⁵H); 52.27 (d, ¹J(C–P) 22.5 Hz, C⁶H); 63.15 (dd, ²J(C–P¹) ~ ²J(C–P²) ~ 6 Hz, C⁷); 148.41 (dd, J(C–P) 5.9 Hz, C_{sp}²); 153.88 (d, J(C–P) 9.8 Hz, C_{sp}²) ppm; spectre de masse (impact électronique): *m/e* 376 (*M*, 100%); 187–188 (*M*/2, 80%); Analyse trouvé: C, 76.73; H, 7.04; P, 15.89. C₂₄H₂₆P₂ calc.: C, 76.66; H, 6.97; P, 16.46%.

Bis(η⁴-diène,η¹-P-phényl-1-diméthyl-3,4-phosphole)hexacarbonyldimolybdène (6)

On chauffe sous argon au reflux du xylène (~ 140°C) 1.9 g (10 mmol) de **1** et 5.3 g (20 mmol) de Mo(CO)₆ pendant 3 h. Au refroidissement, un solide jaune cristallise. On le recristallise dans le benzène. Rdt. 2.2 g (60%). RMN ¹H (CDCl₃): δ 2.24 (s, Me); 3.32 (pseudo t, ²J(H–P) 27.6 Hz, CHP); 7.20–7.44 (m, Ph) ppm; IR (CH₂Cl₂): ν(CO) 1995vs, 1910s, br cm⁻¹; Analyse trouvé: C, 48.63; H, 3.50; Mo, 24.92; P, 8.08. C₃₀H₂₆Mo₂O₆P₂ calc.: C, 48.93; H, 3.56; Mo, 26.05; P, 8.41%.

Bis(μ₂-P-phényl-2-diméthyl-3,4-phospholyl)octacarbonyldimolybdène (8)

On chauffe en autoclave sous pression autogène de CO (~ 3 atm) 3.8 g (20 mmol) de phosphole **1** et 5.2 g (20 mmol) de Mo(CO)₆ dans 25 ml de toluène à 160°C pendant 5 h. Après évaporation du solvant, on chromatographie le résidu sur silice (éluant hexane/toluène 80/20) et récupère 4.8 g d'un mélange de différents complexes dans lequel **8** est majoritaire. Après plusieurs recristallisations dans hexane/CH₂Cl₂ on isole un mélange environ 50/50 de **8a** et **8b**. Rdt ~ 4 g (50%). RMN ¹³C (CDCl₃): δ 15.08 (Me); 18.30 (Me); 135.16 (P–CH); 144.37–146.07 (2 C_{sp}²); 148.22 (C_{sp}²); 198.83 (t, CO); 211.80 (m, CO) ppm; la plupart des pics apparaissent sous la forme de pseudo triplets. Analyse trouvé: C, 48.48; H, 3.11; Mo, 22.26; P, 8.36. C₃₂H₂₄Mo₂O₈P₂ calc.: C, 48.63; H, 3.06; Mo, 24.27; P, 7.83%.

Bis(μ₂-P-phényl-2-diméthyl-3,4-phospholyl)octacarbonylditungstène (9)

On chauffe en autoclave 1.9 g (10 mmol) de phosphole **1** avec 3.5 g (10 mmol) de W(CO)₆ dans 20 ml de toluène sous pression autogène de CO (~ 3 atm) vers 170°C pendant 16 h. Après évaporation, le résidu est chromatographié sur silice (éluant: hexane/toluène 70/30). On obtient ainsi un mélange de trois complexes dans lequel **9** est majoritaire. Ce mélange est recristallisé dans hexane/CH₂Cl₂ pour fournir **9** pur sous la forme d'un solide vert; Rdt. ~ 2 g (40%). RMN ¹H (CDCl₃): δ 2.06 (d, ⁴J(H–P) 2.2 Hz, 6H, Me); 2.26 (dd, ⁴J(H–P) 1.7 Hz, 6H, Me); 6.35 (d, ²J(H–P) 39 Hz, 2H, CH–P); 7.18 (pseudo s, 10H, Ph) ppm; IR (CH₂Cl₂): ν(CO) 2025s, 1960vs, br cm⁻¹; spectre de masse (impact électronique, ¹⁸⁴W): *m/e* 966 (*M*, 26%); 742 (*M* – 8CO, 100%); 370 (*M*/2 – 4CO – H, 66%); Analyse: trouvé: C, 39.93; H, 2.45; P, 6.58; W, 38.17. C₃₂H₂₄O₈P₂W₂ calc.: C, 39.78; H, 2.50; P, 6.41; W, 38.05%.

(Diphényl-5,9-tétraméthyl-3,4,7,8-diphospha-1,6-tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]decadiène-4,8) décacarbonylditungstène (12)

On chauffe en autoclave 1.9 g (10 mmol) de phosphole **1** avec 3.5 g (10 mmol) de W(CO)₆ dans 20 ml de toluène sous pression autogène de CO (~ 3 atm) vers 150°C pendant 16 h. Après évaporation et chromatographie sur silice (éluant: hexane/toluène 80/20), on récupère séparément **10a** (1.3 g, 25%) et **10b** (0.2 g, 4%) que l'on purifie par recristallisation respectivement dans hexane/benzène (80/20) et dans hexane/toluène (80/20). **10a**: p.F. 194°C; RMN ¹H (CDCl₃): δ 1.54(d, ³J(H–H) 7.1 Hz, 3H, MeC³); 1.75 (dd, ⁴J(H–P¹) ~ ⁴J(H–P⁶) ~ 2.2 Hz, 3H, Me–C=);

1.90 (d, $^3J(\text{H}-\text{P}^6)$ 17.1 Hz, 3H, Me-C⁷); 2.01 (s, 3H, Me-C=); 2.10 (ABX, 2H, CH₂P); 3.12 (m, 1H + 1H, HC³ + HC²); 7.1–7.4 (m, 10H, Ph) ppm; RMN ¹³C (CDCl₃); δ 15.9 (d, $J(\text{C}-\text{P})$ 6.1 Hz, Me); 17.78 (d, $J(\text{C}-\text{P})$ 8.5 Hz, Me); 20.78 (dd, $J(\text{C}-\text{P})$ 9.8 et 14.6 Hz, Me); 22.78 (d, $J(\text{C}-\text{P})$ 7.9 Hz, Me); 48.22 (pseudo s, CH₂P); 51.80 (dd, $J(\text{C}-\text{P})$ 33 et 18.3 Hz, CH); 53.22 (dd, $J(\text{C}-\text{P})$ 18.3 et 7.3 Hz, CH); 63.13 (d, $J(\text{C}-\text{P})$ 4.9 Hz, C⁷); 154.52 (d, $J(\text{C}-\text{P})$ 11 Hz, Csp²); 155.76 (dd, $J(\text{C}-\text{P})$ 8.5 et 3.7 Hz, Csp²); 195.26 (d, $^2J(\text{C}-\text{P})$ 7.3 Hz, *cis* CO); 196.60 (d, $^2J(\text{C}-\text{P})$ 7.3 Hz, *cis*-CO) ppm; IR (CH₂Cl₂): ν(CO) 2062m, 1940vs, br cm⁻¹; Analyse: trouvé: C, 40.09; H, 2.42; P, 5.92; W, 35.49. C₃₄H₂₆O₁₀P₂W₂ calc.: C, 39.96; H, 2.56; P, 6.03; W, 35.90%.

10b: pF 200°C; RMN ¹H (CDCl₃): δ 1.17 (d, $^3J(\text{H}-\text{P})$ 14.2 Hz, 3H, Me-C⁷); 1.64 (d, $^3J(\text{H}-\text{H})$ 7.3 Hz, 3H, Me-C³); 1.88 (s, 3H, Me-C=); 1.92 (d, $^4J(\text{H}-\text{P})$ 1.7 Hz, 3H, Me-C=); 2.16 (ABX, 2H, CH₂P); 2.75 (m, 1H, HC²); 3.55 (m, 1H, HC³); 7.0–7.4 (m, 10H, Ph) ppm; IR (CH₂Cl₂): ν(CO) 2060m, 1940vs, br cm⁻¹; Analyse: trouvé: C, 39.80; H, 2.38; P, 5.94; W, 36.69%.

(η^1P_2 -Diphényl-3,9-tétraméthyl-4,5,7,8-diphospha-1,2-tricyclo [5.2.1.0^{2,6}]decadiène-3,8)pentacarbonylchrome (**12**)

On chauffe en autoclave 3.8 g (20 mmol) de phosphole **1** et 2.2 g (10 mmol) de Cr(CO)₆ dans 20 ml de toluène entre 140 et 150°C pendant 5 h sous 25 atmosphères de CO. Après évaporation, le résidu est chromatographié sur silice (éluant: hexane/toluène 80/20). On récupère ainsi 4 g (70%) d'une huile jaune contenant les deux isomères **12a** et **12b**. Les caractéristiques correspondent à l'isomère majoritaire **12a** qui représente environ les deux tiers du produit. RMN ¹H (CDCl₃): 1.38 (d, $^3J(\text{H}-\text{H})$ 7.3 Hz, 3H, Me-C⁵); 1.61 (d, $^4J(\text{H}-\text{P})$ 1.2 Hz, 3H, Me-C⁷); 1.89 (d, $J(\text{H}-\text{P})$ 1.7 Hz, 3H, Me-C=); 1.97 (d, $J(\text{H}-\text{P})$ 3.2 Hz, 3H, Me-C=); 2.17 (d, $^2J(\text{C}-\text{P})$ 13 Hz, 1H, HC⁶); 2.75 (m, 1H, HC⁵); 6.54–7.50 (m, 10H, Ph) ppm; RMN ¹³C (CDCl₃): δ 16.60, 21.93, 22.23 et 23.08 (Me); 47.50 (pseudo s, CH₂P); 54.19 (d, $^1J(\text{C}-\text{P})$ 15.9 Hz, CHP); 64.52 (d, $^2J(\text{C}-\text{P})$ 7.3 Hz, C⁷); 216.40 (dd, $^2J(\text{C}-\text{P})$ 12.2 Hz, $^3J(\text{C}-\text{P})$ 2.4 Hz, *cis*-CO); 221.58 (d, $^2J(\text{C}-\text{P})$ 6.1 Hz, *trans*-CO) ppm; IR (CH₂Cl₂): ν(CO) 2060m, 1940vs, br cm⁻¹; spectre de masse (ionisation chimique avec CH₄): *m/e* 568 (*M*, 100%); Analyse: trouvé: C, 61.50; H, 4.31; Cr, 8.62; P, 10.91. C₂₉H₂₆CrO₅P₂ calc.: C, 61.33; H, 4.60; Cr, 9.15; P, 10.90%.

Bis(μ_2P -phényl-2-diméthyl-3,4-dihydro-4,5-phospholyl)octacarbonyldichrome (**13**)

On chauffe sous 10 atmosphères de CO à 170–180°C pendant une nuit 1.9 g (10 mmol) de phosphole **1** et 2.2 g (10 mmol) de Cr(CO)₆ dans 20 ml de toluène. Après évaporation, le résidu est chromatographié sur silice (éluant: hexane/toluène 80/20). On récupère ainsi un mélange de trois complexes dans lequel **13** est majoritaire. Le complexe recherché est isolé par recristallisation du mélange dans hexane/alcool méthylique. Rdt. 2.4 g (68%); RMN ¹H (CDCl₃): δ 1.42 (d, $^3J(\text{H}-\text{H})$ 6.8 Hz, 6H, Me-C⁴); 1.83 (d, $^4J(\text{H}-\text{P})$ 2.9 Hz, 6H, Me-C³); 2.47 (m, $^2J(\text{H}-\text{H})$ 14.7 Hz, $^3J(\text{H}-\text{H})$ 4.9 Hz, 2H, HC⁵); 3.07 (m, $^2J(\text{H}-\text{H})$ 14.7 Hz, $^3J(\text{H}-\text{H})$ 7.6 Hz, 2H, HC⁵); 3.38 (m, 2H, HC⁴); 7.15 (pseudo s, 10H, Ph) ppm; RMN ¹³C (CDCl₃): δ 16.17 (Me); 20.72 (Me); 38.67 ($J(\text{C}-\text{P})$ 20.7 Hz, CH₂P); 45.38 (CHMe); 128.3–130.1 (Ph); 134.5 ($J(\text{C}-\text{P})$ 12.2 Hz, C² ou C³); 157.2 ($J(\text{C}-\text{P})$ 14.6 Hz, C³ ou C²); 209.7 (CO); 228.4 (CO) ppm; IR (decaline): ν(CO) 2010s, 1957vs, 1942vs cm⁻¹; spectre de masse (ionisation chimique avec CH₄): *m/e* 706 (*M*, 100%); Analyse: trouvé: C,

54.66; H, 3.83; Cr, 14.65; P, 7.91. $C_{32}H_{28}Cr_2O_8P_2$ calc.: C, 54.40; H, 3.99; Cr, 14.72; P, 8.76%.

Phényl-2-diméthyl-3,4-phospha-1-ferrocène (15)

On chauffe en autoclave 9.4 g (50 mmol) de phosphole **1** avec 8.8 g (25 mmol) de $[CpFe(CO)_2]_2$ dans 50 ml de toluène sous pression autogène de CO (~ 3 atm) à $160^\circ C$ pendant 2 h. Après évaporation du toluène, le produit brut est chromatographié sur silice (éluant: hexane/toluène 80/20). On récupère ainsi 6.9 g (45%) de phosphaférocène **15**. Pour les caractéristiques, voir ref. 10.

Phényl-2-phospha-1-ferrocène (16)

On chauffe en autoclave 4.0 g (25 mmol) de phényl-1-phosphole [3] avec 4.4 g (12 mmol) de $[CpFe(CO)_2]_2$ en solution dans 25 ml de toluène sous pression autogène de CO (~ 3 atm) à $150^\circ C$ pendant 3 h. On récupère après chromatographie sur silice (éluant: hexane/toluène 80/20) 3.7 g (52.8%) de phosphaférocène **16**. RMN 1H ($CDCl_3$): δ 4.08 (dd, $^2J(H-P)$ 37.6 Hz, $^3J(H-H)$ 4.1 Hz, 1H, H^5); 4.21 (s, 5H, Cp) 5.28 (m, $^3J(H-H)$ 4.1 et 2.9 Hz, 1H, H^4); 5.52 (dd, $^3J(H-H)$ 2.9 Hz, $^3J(H-P)$ 4.1 Hz, 1H, H^3); 7.12–7.47 (m, 5H, Ph) ppm; RMN ^{31}P ($CDCl_3$) –69.9 ppm.

Bibliographie

- 1 F. Mathey, F. Mercier, C. Charrier, J. Fischer et A. Mitschler, J. Am. Chem. Soc., 103 (1981) 4595.
- 2 G.R. Dobson, Accounts Chem. Res., 9 (1976) 300.
- 3 A. Brèque, F. Mathey et Ph. Savignac, Synthesis, (1981) 983.
- 4 F. Mathey, F. Mercier, F. Nief, J. Fischer et A. Mitschler, J. Am. Chem. Soc., 104 (1982) 2077.
- 5 G. de Lauzon, C. Charrier, H. Bonnard, F. Mathey, J. Fischer et A. Mitschler, J. Chem. Soc., Chem. Commun., (1982) 1272.
- 6 C. Charrier, H. Bonnard, G. de Lauzon et F. Mathey, J. Am. Chem. Soc., 105 (1983) 6871.
- 7 C.C. Santini, J. Fischer, F. Mathey et A. Mitschler, J. Am. Chem. Soc., 102 (1980) 5809.
- 8 C.C. Santini, J. Fischer, F. Mathey et A. Mitschler, Inorg. Chem., 20 (1981) 2848.
- 9 J. Chatt et D.A. Thornton, J. Chem. Soc., (1964) 1005.
- 10 F. Mathey, J. Organomet. Chem., 139 (1977) 77.