

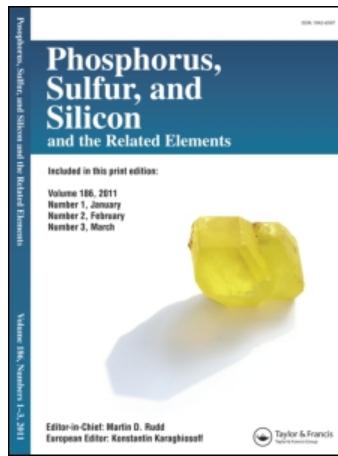
This article was downloaded by:

On: 29 January 2011

Access details: Access Details: Free Access

Publisher Taylor & Francis

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713618290>

RÉACTIVITÉ DES DIOXAPHOSPHOLANES VIS-À-VIS DES MONOHYDRURES DE TANTOLOCÈNE ET DE NIOBIOCÈNE CP₂M(PME₂PH)H: SYNTHÈSE DE COMPLEXES MÉTALLOPHOSPHONOYLÉS

CP₂M(PME₂PH)[P(O)(H)(O—CH₂CHR—OH)] (M = TA OU NB ET R = H OU ME). ETUDE STÉRÉOCHIMIQUE

S. Challet^a, J. C. Lebanc^a, C. Moïse^a

^a Laboratoire de Synthèse et d'Electrosynthèse Organométalliques associé au CNRS, Dijon, France

To cite this Article Challet, S. , Lebanc, J. C. and Moïse, C.(1994) 'RÉACTIVITÉ DES DIOXAPHOSPHOLANES VIS-À-VIS DES MONOHYDRURES DE TANTOLOCÈNE ET DE NIOBIOCÈNE CP₂M(PME₂PH)H: SYNTHÈSE DE COMPLEXES MÉTALLOPHOSPHONOYLÉS CP₂M(PME₂PH)[P(O)(H)(O—CH₂CHR—OH)] (M = TA OU NB ET R = H OU ME). ETUDE STÉRÉOCHIMIQUE', *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 97: 1, 95 — 102

To link to this Article: DOI: 10.1080/10426509408020732

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/10426509408020732>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

RÉACTIVITÉ DES DIOXAPHOSPHOLANES VIS-À-VIS DES MONOHYDRURES DE TANTOLOCÈNE ET DE NIOBIOCÈNE $Cp_2M(PMe_2Ph)H$: SYNTHÈSE DE COMPLEXES MÉTALLOPHOSPHONOYLÉS $Cp_2M(PMe_2Ph)[P(O)(H)(O—CH_2CHR—OH)]$ (M = Ta OU Nb ET R = H OU Me). ETUDE STÉRÉOCHIMIQUE

S. CHALLET, J.-C. LEBLANC et C. MOÏSE

*Laboratoire de Synthèse et d'Electrosynthèse Organométalliques associé au CNRS
(URA 1685)-6, bd Gabriel, F-21000 Dijon, France*

(Received July 19, 1994; in final form September 8, 1994)

The monohydrides $Cp_2M(PMe_2Ph)H$ (with $Cp = \eta^5-C_5H_5$ and $M = Ta$ or Nb) react with $Cl—P—OCH_2CHR\bar{O}$ ($R = H$ or Me). In a basic medium the corresponding phosphonium salts (2 or 3) afford the new class of metallophosphonoyl complexes: 4 ($R = H$) and the mixture of diastereoisomers 5, 5', 6 and 6' ($R = Me$). Reactivity of 4 towards acetylchlorid is reported. The 1H and ^{31}P NMR spectroscopic data are discussed.

Key words: Dioxaphospholanes, metallophosphonium salts, metallophosphonoyl complexes, stereochemistry.

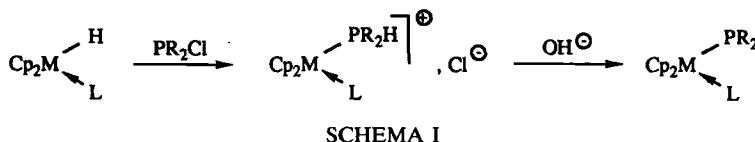
INTRODUCTION

On assiste depuis ces dernières années à un développement considérable de nouvelles méthodologies susceptibles de réaliser des synthèses asymétriques avec un haut rendement optique. Les complexes organométalliques sont tout naturellement concernés par cet objectif puisqu'ils peuvent intervenir dans ce domaine à deux niveaux, soit directement en tant que réactif, soit comme agent catalytique. C'est la raison pour laquelle un grand nombre de travaux décrivent la synthèse et le dédoublement de structures organométalliques racémiques,^{1,2} ou concernent la recherche de ligands optiquement actifs performants et facilement accessibles.³ L'étude qui a été entreprise dans notre groupe sur l'utilisation des métallophosphanes (dérivés mononucléaires porteurs d'un groupe phosphoré complexant) pour réaliser des assemblages polymétalliques rejoint ces préoccupations d'ordre stéréochimique en permettant l'élaboration d'édifices polynucléaires chiraux. Divers caractéristiques structurales ont été envisagées selon que l'environnement asymétrique se situe dans le complexe au niveau de l'atome de métal lui-même, au niveau du groupe complexant ou bien des deux.^{4–6} Nous rapportons dans ce mémoire la synthèse, la réactivité et l'étude stéréochimique de nouveaux métallophosphanes à ligand phosphoré asymétrique.

RESULTATS ET DISCUSSION

Réactivité des Complexes Monohydrure $Cp_2MH(L)$ vis-à-vis des Dioxaphospholanes

La méthode générale de synthèse des métallophosphanes utilise comme précurseurs des complexes monohydruro de type d^2 et met en jeu les propriétés nucléophiles du centre métallique; elle peut être schématisée selon:



SCHEMA I

L'utilisation d'un grand nombre de dérivés chlorés (PR_2Cl , PAR_2Cl , $PRArCl$, $P(OR)_2Cl$) a permis l'accès à une très large variété de complexes organométalliques phosphorés. La même méthodologie appliquée aux dioxaphospholanes (chlorophosphites dérivés de dialcools, obtenus selon le Schéma II ci-dessous) permet en fonction des caractéristiques structurales du diol mis en jeu d'apporter l'asymétrie recherchée au niveau du ligand phosphoré.

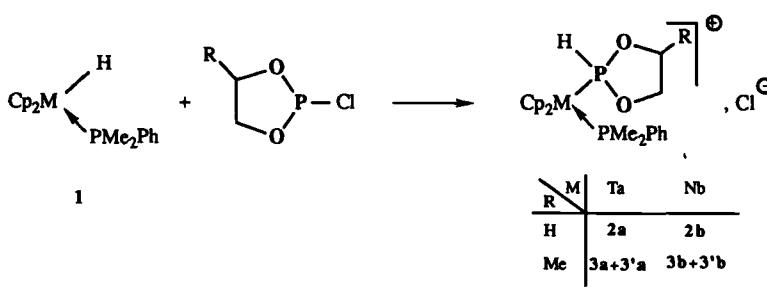
En un premier temps, il est apparu nécessaire d'examiner le cas du dioxaphospholane simple $ClP(OCH_2CH_2O)$. En présence du dérivé monohydruro carbonylé $Cp_2M(CO)H$, aucun résultat significatif n'a été obtenu. Par contre, lorsque le ligand biélectronique L est une phosphine (PM_2Ph : 1), la réaction est instantanée et conduit au sel de métallophosphonium 2 correspondant (Schéma III).

L'interprétation de ces résultats doit faire intervenir le pouvoir nucléophile du centre métallique d^2 qui est renforcé, dans le deuxième cas, par l'apport électro-nique de la diméthylphénylphosphine.

Ces résultats positifs nous ont alors conduit à utiliser un dérivé phosphoré racémique, le 2-chloro-4-méthyl-1,3,2-dioxaphospholane: après réaction avec les monohydrures 1, les sels de phosphonium 3 sont obtenus cette fois sous forme diasté-



SCHEMA II



SCHEMA III

TABLEAU I
Caractéristiques RMN ^1H et ^{31}P des complexes $[\text{Cp}_2\text{M}(\text{PMe}_2\text{Ph})\text{P}(\text{OCH}_2\text{CHRO})(\text{H})]^{+} \text{Cl}^{-}$

COMPLEXES	a)RMN ^1H						b)RMN ^{31}P	
	δ_{H}	δ_{Ph}	δ_{Cp}	$\delta_{\text{CH}_1}, \delta_{\text{CH}_2}$	δ_{PMe_2}	δ_{Me}	δ_{PH}	δ_{PMe_2}
M=Ta								
R=H 2a	8,13 (d) $^1J_{\text{PH}}=380$ 1H	7,72 (m) 7,50 (m) 5H	5,33 (dd) $J_{\text{CP}}=3$ $J_{\text{CP}}=2$ 10H	4,35 (m) 4H	2,02 (d) $^2J_{\text{PH}}=8$ 6H		210 (d) $^1J_{\text{PH}}=380$	7
R=Me 3a+3a'	8,27 (d) $^1J_{\text{PH}}=374$ 8,18 (d) $^1J_{\text{PH}}=376$ 1H	7,77 (m) 7,53 (m) 7,25 (m) 5H	5,38 (m) 10H	4,62 (m) 4,37 (m) 3,91 (m) 3H	2,02 (d) $^2J_{\text{PH}}=8$ 6H	1,48 (d) $^3J_{\text{HH}}=6$ 1,45 (d) $^3J_{\text{HH}}=6$ 3H	210 (d) $^1J_{\text{PH}}=376$ 207 (d) $^1J_{\text{PH}}=374$	7
M=Nb								
R=H 2b	7,9 (d) $^1J_{\text{PH}}=359$ 1H	7,75 (m) 7,54 (m) 7,19 (m) 5H	5,44 (dd) $J_{\text{CP}}=3$ $J_{\text{CP}}=2$ 10H	4,37 (m) 4H	1,92 (d) $^2J_{\text{PH}}=8$ 6H		241 (d) $^1J_{\text{PH}}=359$	25
R=Me 3b+3b'	8,01 (d) $^1J_{\text{PH}}=356$ 7,93 (d) $^1J_{\text{PH}}=360$ 1H	7,72 (m) 7,52 (m) 7,45 (m) 5H	5,41 (m) 10H	4,64 (m) 4,38 (m) 3,92 (m) 3H	1,91 (d) $^2J_{\text{PH}}=8$ 6H	1,47 (d) $^3J_{\text{HH}}=6$ 1,44 (d) $^3J_{\text{HH}}=6$ 3H	c)247 c)247	34

a) CD_3COCD_3 (ppm / TMS, J en Hz) b) CD_3COCD_3 (ppm / H_3PO_4 référence externe, J en Hz) c) Signal élargi

réoisomères (**3a** + **3a'** ou **3b** + **3b'**) puisqu'ils possèdent deux centres de chiralité (P^* et C^*).

Ces complexes ioniques ont été caractérisés sur la base de leurs données spectroscopiques RMN (Tableau I). En RMN ^1H le signal de l'hydrogène directement lié au phosphore apparaît normalement sous forme d'un doublet ($^1J \approx 370$ Hz). Leurs spectres RMN ^{31}P présentent toujours deux signaux bien distincts: dans le cas de **2b** par exemple, on observe un singulet à +25 ppm et un doublet très déblindé à +241 ppm ($J = 359$ Hz); l'attribution de ces signaux se fait aisément puisque l'atome de phosphore(III) est logiquement plus blindé que le phosphore(V). La séparation des mélanges de diastéréoisomères **3a** + **3a'** (ou **3b** + **3b'**) n'a pu être réalisée mais leur existence (en quantité sensiblement équivalente) a été mise en évidence dans le milieu réactionnel par spectroscopie RMN ^1H .

Réactivité des Sels de Phosphonium 2 et 3 vis-à-vis de la Soude

Comme l'ont montré les résultats observés précédemment,⁴⁻⁶ la soude s'est avérée un agent de déprotonation efficace des sels de phosphonium. Nous avons donc soumis les complexes **2** à ce traitement basique, mais il est apparu, par l'examen des caractéristiques spectroscopiques, que les complexes formés sont de type phosphonoyle **4** et non phosphonite comme attendu.

La réaction de déprotonation, qui affecte le centre prochiral, entraîne alors la formation d'un atome de phosphore asymétrique. De ce fait, les spectres de RMN

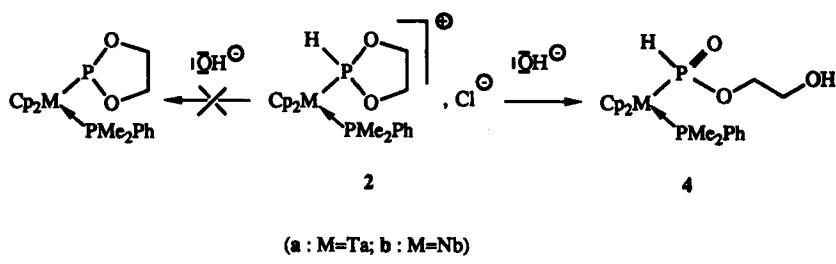


TABLEAU II
Caractéristiques RMN ^1H et ^{31}P des complexes $\text{Cp}_2\text{M}(\text{PMe}_2\text{Ph})[\text{P}(\text{H})(\text{O})(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH})]$

COMPLEXES	a)RMN ^1H						b)RMN ^{31}P	
	δ_{H}	δ_{Ph}	δ_{Cp}	δ_{CH_2}	δ_{OH}	δ_{PMe_2}	δ_{PH}	δ_{PMe_2}
M=Ta 4a	9,1 (d) $^1J_{\text{PH}}=339$	7,14 (m)	4,44 (t) $J_{\text{CP}}=2$ 4,32 (dd) $J_{\text{CP}}=2$ 4,22 (t) $J_{\text{CP}}=3$	4,15 (m) 10H	3,87 (m)	1,60 (d) $^2J_{\text{PH}}=8$ 1,49 (d) $^2J_{\text{PH}}=8$	140 (d) $^1J_{\text{PH}}=339$	3
M=Nb 4b	8,7 (d) $^1J_{\text{PH}}=324$	7,70 (m) 7,21 (m) 7,11 (m)	4,56 (t) $J_{\text{CP}}=2,5$ 4,42 (t) $J_{\text{CP}}=2,5$	4,24 (m) 10H	3,84 (t) $^3J_{\text{HH}}=10$	1,52 (d) $^2J_{\text{PH}}=8$ 1,42 (d) $^2J_{\text{PH}}=8$	112 (d) $^1J_{\text{PH}}=324$	31
	1H	5H	4H	1H	6H			

a) C_6D_6 (ppm / TMS, J en Hz) b) C_6D_6 (ppm / H_3PO_4 référence externe, J en Hz)

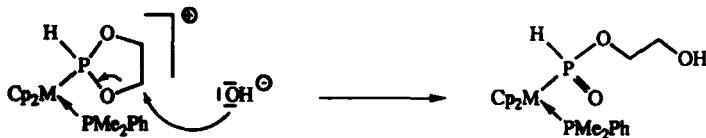
protonique (Tableau II) de ces complexes phosphonoylés anhydres indiquent clairement la diastéréotropie des ligands cyclopentadiényles ainsi que celle des groupements méthyles du ligand PMe_2Ph ; par ailleurs, le signal à champ faible (9.1 ppm, $J_{\text{PH}} = 339$ Hz, 4a; 8.7 ppm, $J_{\text{PH}} = 324$ Hz, 4b) confirme sans ambiguïté la présence d'un hydrogène porté par un atome de phosphore; la valeur de cette constante de couplage est caractéristique d'une structure neutre et non de type phosphonium pour lequel elle est habituellement de l'ordre de 380 Hz.^{4,5} Les protons alcooliques des complexes 4a et 4b (situés respectivement à 3.87 et 3.84 ppm) sont échangeables par traitement avec D_2O .

La RMN ^{31}P présente, quant à elle, deux signaux de résonance: l'un pour le ligand PMe_2Ph très légèrement blindé (de l'ordre de 5 ppm par rapport au complexe précurseur 2 correspondant) et l'autre, normalement très déblindé (+ 140 ppm pour 4a) pour le ligand phosphonoyle (comparativement à $\text{Cp}_2\text{Ta}(\text{CO})[\text{P}(\text{O})(\text{H})\text{Ph}]$ et $\text{Cp}_2\text{Ta}(\text{CO})[\text{PPh}_3]$: + 64.8 ppm⁴ et - 30.5 ppm⁶ respectivement).

La formation des complexes 4a et 4b ainsi obtenus résulte donc d'une ouverture du système hétérocyclique qui peut être expliquée selon deux processus réactionnels:

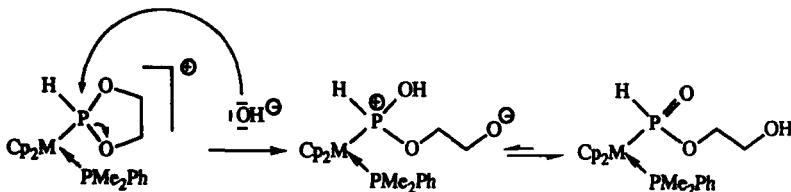
- soit un réarrangement de type Michaelis-Arbuzov,⁷
- soit une substitution nucléophile classique.

Ces deux possibilités ont d'ailleurs été envisagées par Jugé *et al.*⁸ dans le cas de dérivés hétérocycliques de structure voisine. Pour notre part, le réarrangement selon Michaelis-Arbuzov peut être décrit selon le Schéma V:



SCHEMA V

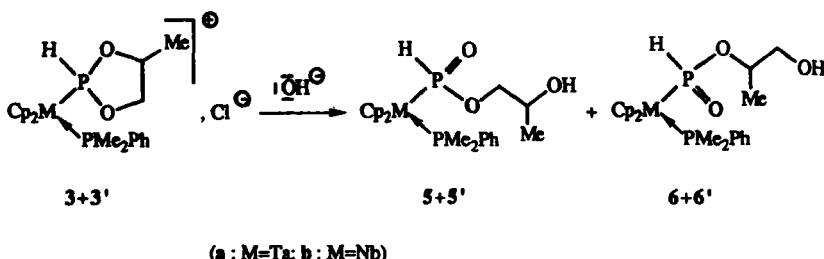
Le mécanisme qui fait intervenir une attaque nucléophile au niveau de l'atome de phosphore conduit au même complexe et peut être illustré comme ci-dessous (Schéma VI):



SCHEMA VI

Malheureusement aucun argument ne nous permet à l'heure actuelle de formuler un choix définitif parmi ces deux possibilités.

Le comportement de sels diastéréoisomères **3a** + **3a'** (ou **3b** + **3b'**) s'avère chimiquement identique à ce qui vient d'être exposé, mais la dissymétrie du cycle phosphoré qui contient deux sites réactionnels différents laisse prévoir la formation de deux structures régioisomères **5** et **6**:



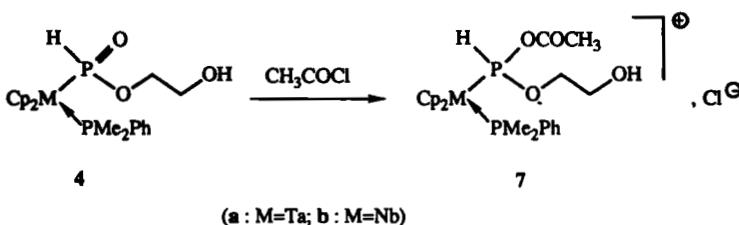
SCHEMA VII

De plus, on remarquera que chaque structure contient deux éléments de chiralité (un atome de carbone et un atome de phosphore asymétriques): quatre complexes sont donc attendus. Les résultats obtenus confirment ces prévisions et le spectre RMN ¹H du milieu réactionnel révèle la formation de quatre complexes (deux structures sont formées majoritairement): en particulier on observe quatre doublets relatifs au proton lié à l'atome de phosphore. L'existence des quatre isomères est confirmée en RMN ³¹P par la présence de quatre doublets pour l'atome de phosphore du ligand monoélectronique (Tableau III). Devant l'impossibilité de puri-

TABLEAU III

COMPLEXES	a)RMN ^1H						b)RMN ^{31}P	
	δ_{H}	δ_{Ph}	δ_{Cp}	$\delta_{\text{CH}_1}, \delta_{\text{CH}_2}$	δ_{OH}	δ_{PMe_2}	δ_{Me}	δ_{PH}
M=Ta 5a,5a'+6a,6a'	9,38 (d)	7,30 \AA	4,50 (t)	4,05 (m)	1,64 (d)	1,30 (d)	142 (d)	3
	$^1J_{\text{PH}}=342$	6,97 (m)	$J_{\text{CP}}=2$	3,89 (m)	$^2J_{\text{PH}}=8$	$^3J_{\text{HH}}=6$	$^1J_{\text{PH}}=338$	
	9,17 (d)		4,46 (t)	3,85 (m)	1,53 (d)	1,36 (d)	141 (d)	
	$^1J_{\text{PH}}=338$		$J_{\text{CP}}=2$		$^2J_{\text{PH}}=8$	$^3J_{\text{HH}}=6$	$^1J_{\text{PH}}=337$	
	9,15 (d)		4,39 (m)				137 (d)	
	$^1J_{\text{PH}}=338$						$^1J_{\text{PH}}=338$	
	9,02 (d)						119 (d)	
	$^1J_{\text{PH}}=342$						$^1J_{\text{PH}}=342$	
	1H	5H	10H	4H	6H	3H		
M=Nb 5b,5b'+6b,6b'	9,1 (d)	7,28 \AA	4,57 (t)	4,11 (m)	1,54 (d)	1,28 (d)	$\text{o}174$	34
	$^1J_{\text{PH}}=330$	6,98 (m)	$J_{\text{CP}}=2$	4,02 (m)	$^2J_{\text{PH}}=8$	$^3J_{\text{HH}}=6$		
	8,8 (2H, d)		4,34 (t)	3,89 (m)	1,43 (d)			
	$^1J_{\text{PH}}=325$		$J_{\text{CP}}=2$	3,85 (m)	$^2J_{\text{PH}}=8$			
	8,7 (d)		4,46 (dd)					
	$^1J_{\text{PH}}=326$		$J_{\text{CP}}=2$					
			$J_{\text{CP}}=3$					
			4,43 (dd)					
			$J_{\text{CP}}=2$					
			$J_{\text{CP}}=3$					
	1H	5H	10H	4H	6H	3H		

a) C_6D_6 (ppm / TMS, J en Hz) b) C_6D_6 (ppm / H_3PO_4 référence externe, J en Hz) c) Signal élargi



SCHEMA VIII

ification chromatographique, l'identification totale des différentes structures sur la simple base des données spectroscopiques ne peut-être réalisée.

Réactivité des Complexes 4 vis-à-vis du Chlorure d'Acétyle

Dans le but de tenter une éventuelle purification par chromatographie, il nous est alors apparu judicieux de protéger la fonction alcool par une réaction d'estérisfaction au moyen du chlorure d'acétyle.

Comme dans les deux étapes réactionnelles précédentes, nous avons abordé cette étude à partir des complexes 4 ne possédant pas de carbone asymétrique. Ainsi l'action sur le chlorure d'acétyle en solution toluénique conduit instantanément à la formation d'un précipité jaune.

L'analyse spectroscopique des complexes 7 isolés montre que la réaction a concerné, non pas le groupe OH comme prévu, mais l'atome d'oxygène de la fonction phonoyle: ce résultat est particulièrement évident en RMN ^{31}P puisque l'on observe un déblindage de 66 (4a) et 72 ppm (4b) pour le signal de résonance de l'atome de phosphore (Tableau IV).

TABLEAU IV
Caractéristiques RMN ^1H et ^{31}P des complexes
 $\{\text{Cp}_2\text{M}(\text{PMe}_2\text{Ph})[\text{P}(\text{H})(\text{OCOCH}_3)(\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{OH})]\}^+ \text{Cl}^-$

COMPLEXES	a)RMN ^1H						b)RMN ^{31}P	
	δ_{H}	δ_{Ph}	δ_{Cp}	δ_{CH_2}	δ_{OH}	δ_{COCH_3}	δ_{PMe_2}	δ_{PH}
M=Ta								
7a	8,04 (d) $J_{\text{PH}}=360$ 1H	7,49 (m) 5H	5,21 (m) 10H	4,22 (m) 3,71 (m) 5H	2,12 3H	1,87 (d) $J_{\text{PH}}=8$ 6H	206 (d) $J_{\text{PH}}=360$	2
M=Nb								
7b	8,5 (d) $J_{\text{PH}}=350$ 1H	7,41 (m) 5H	5,09 (m) 10H	4,28 (m) 3,75 (m) 5H	2,15 3H	1,71 (d) $J_{\text{PH}}=8$ 6H	184 (d) $J_{\text{PH}}=350$	31

a) CDCl_3 (ppm / TMS, J en Hz) b) CDCl_3 (ppm / H_3PO_4 référence externe, J en Hz) c) Signal élargi

Ces nouveaux complexes acétylés présentent un caractère polaire extrêmement prononcé qui interdit donc toute purification par chromatographie; de ce fait, l'étude de la réactivité des composés 5 et 6 vis-à-vis du chlorure d'acétyle n'a donc pas été envisagée.

CONCLUSION

La réaction des dioxaphospholanes sur les monohydrures de tantalocène et niobiocène permet l'accès aux sels de métallophosphonium correspondants, précurseurs de nouveaux complexes métallocéniques à ligands phosphonoyle et phosphine; d'autres modes de déprotonation de ces sels, ainsi qu'une généralisation de la réactivité des complexes phosphonoylés est actuellement en cours de réalisation.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Les manipulations ont été effectuées sous atmosphère d'argon par une technique qui dérive de celle des "tubes de Schlenk." Les solvants ont été désséchés et désoxygénés par le complexe benzophénone-sodium. Les spectres de RMN ^1H (200 MHz) et ^{31}P (81 MHz) ont été tracés sur un appareil BRUKER AC 200.

Préparation des Sels de Métallophosphonium 2 et 3

$\{\text{Cp}_2\text{Ta}(\text{PMe}_2\text{Ph})[\text{P}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O})](\text{H})\}^+ \text{Cl}^-$ 2a: A une solution toluénique de 200 mg (0.44 mmol) du monohydrure $\text{Cp}_2\text{Ta}(\text{PMe}_2\text{Ph})\text{H}$ 1, on ajoute une quantité équimolaire du dioxaphospholane $\text{P}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O})\text{Cl}$. On observe alors la formation instantanée d'un précipité vert pâle qui après filtration et lavage au toluène puis au pentane, est séché sous vide. On obtient ainsi 236 mg (0.41 mmol) du sel 2a attendu sous la forme d'une poudre pulvérulante verte (rendement: 93%).

Les sels 2b, 3a + 3a' et 3b + 3b' sont obtenus selon un mode opératoire analogue.

Préparation des Complexes Métallophosphonoylés 4 et 5, 6

$\text{Cp}_2\text{Ta}(\text{PMe}_2\text{Ph})[\text{P}(\text{H})(\text{O})(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH})]$ 4a: Sur 200 mg (0.35 mmol) de sel 2a, on ajoute une solution saturée de soude. Après une heure d'agitation, la suspension prend une coloration orange. Le produit 4a formé est ensuite extrait puis séché après évaporation successives de solutions toluéniques

(3 × 20 cm³). L'élimination finale du solvant sous pression réduite conduit à 134 mg (0.24 mmol) de poudre orange (rendement: 70%).

Les complexes **4b**, **5** et **6** sont préparés d'une façon analogue.

Préparation des Complexes Acétylés 7

$\{\text{Cp}_2\text{Ta}(\text{PMe}_2\text{Ph})[\text{P}(\text{H})(\text{OCOCH}_3)(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH})]\}^+ \text{Cl}^-$ **7a**: A une solution toluénique de 200 mg (0.36 mmol) du complexe **4a**, on ajoute une quantité équimolaire de chlorure d'acétyle. Le précipité jaune formé instantanément est filtré, lavé au toluène puis séché sous vide (rendement: 95%).

Le complexe **7b** est préparé selon le même procédé.

BIBLIOGRAPHIE

1. V. I. Sokolov, "Chirality and Optical Activity in Organometallic Compounds," Gordon and Breach Science Publishers, New York (1990).
2. H. Brunner, *Adv. Organomet. Chem.*, **18**, 151 (1980).
3. H. B. Kagan et T. P. Dang, *J. Amer. Chem. Soc.*, **94**, 6429 (1972); M. D. Fryzuk et B. Bosnich, *J. Amer. Chem. Soc.*, **99**, 6262 (1977); H. Brunner, *Acc. Chem. Res.*, **12**, 250 (1979); H. Brunner, *Synthesis*, 645 (1988).
4. G. Bonnet, O. Lavastre, J.-C. Leblanc, C. Moïse et G. Vitulli, *J. Organomet. Chem.*, **347**, C21 (1988).
5. G. Bonnet, M. M. Kubicki, O. Lavastre, J.-C. Leblanc et C. Moïse, *Proceedings from XVth International Union of Crystallography*, Bordeaux, C227 (1990); G. Bonnet, M. M. Kubicki, C. Moïse, R. Lazzaroni, P. Salvadori et G. Vitulli, *Organometallics*, **11**, 964 (1992); S. Challet, O. Lavastre, C. Moïse et J.-C. Leblanc, *New J. Chem.*, sous presse.
6. O. Lavastre, Thèse, Université de Bourgogne (1990).
7. H. A. K. Bhattacharya et G. Thyagarajan, *Chem. Rev.*, **81**, 415 (1981); Nakazawa, Y. Kadoi et K. Miyoshi, *Organometallics*, **8**, 2851 (1989).
8. S. Juge, M. Stephan, J. A. Laffitte et J. P. Genet, *Tetrahedron Lett.*, **31**, 6357 (1990); S. Juge et J. P. Genet, *Tetrahedron Lett.*, **30**, 2783 (1989); S. Juge, M. Wakselman, M. Stephan et J. P. Genet, *Tetrahedron Lett.*, **31**, 4443 (1990); S. Juge, M. Stephan, R. Merdes, J. P. Genet et S. Halut-Desportes, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 531 (1993).