

ETUDE DE LA METALLATION DE L'OXYDE DE DIFERROCENYL PHENYL PHOSPHINE

LUCIEN EBERHARD, JEAN-PIERRE LAMPIN et FRANCOIS MATHEY

Institut National de Recherche Chimique Appliquée, 91710 Vert-le-Petit (France)

(Reçu le 12 avril 1974)

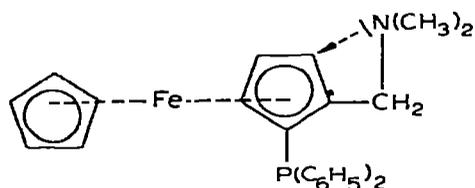
Summary

The reaction of *n*-BuLi with phenyldiferrocenylphosphine oxide yields a mixture of two isomeric dianions. This mixture reacts with Me₃SiCl, Br₂, CO₂, PhCHO and PhCH=NPh to give bifunctional products. With CoCl₂, Me₂SiCl₂, Ph₂SiCl₂, Bu₂SnCl₂ and PhCOOEt, the same mixture gives cyclic products. In almost every case each of these compounds is a mixture of two isomers corresponding to the original compound. The characteristic patterns of the PMR spectra are in full agreement with the structures proposed for the isomeric dianions.

Résumé

La réaction du *n*-BuLi avec l'oxyde de phényl diferrocenyl phosphine conduit à un mélange de deux dianions isomères. Ce mélange réagit avec Me₃SiCl, Br₂, CO₂, PhCHO et PhCH=NPh pour donner respectivement des produits bifonctionnels. Avec CoCl₂, Me₂SiCl₂, Ph₂SiCl₂, Bu₂SnCl₂ et PhCOOEt le même mélange fournit des produits cycliques. Pratiquement chacun de ces composés est lui-même un mélange de deux isomères. Les caractéristiques des spectres de RMN du proton des isomères sont en plein accord avec les structures proposées.

Depuis la synthèse de ses premiers membres par Sollott [1] la famille des ferrocenyl phosphines (Fc)_nPR_{3-n} n'a reçu qu'une attention épisodique. En particulier les deux réactions fondamentales du noyau ferrocénique, à savoir la métallation et les attaques électrophiles du type Friedel-Crafts n'ont été étudiées que dans des cas très particuliers. Ainsi Marr et Hunt [2] ont réalisé la métallation en 3 de la (diméthylaminométhyl)-2 ferrocenyl diphenyl phosphine (I) et condensé l'anion obtenu avec le formol, la benzophénone et le benzonitrile.



(I)

Il est à remarquer que, dans ce processus, le phosphore intervient pour bloquer la position 1 mais non pour activer un site particulier. La sélectivité en 3 de la métallation est obtenue grâce au groupement aminométhyle qui chélate le lithien formé. D'un autre côté Neuse [3] a montré que la réaction de $C_6H_5PCl_2$ sur le ferrocène à haute température dans le sulfolane ($\sim 170^\circ$) en présence d'un acide de Lewis ($ZnCl_2$) conduisait directement à des polymères du type $[FcP(C_6H_5)]_n$, Fc désignant un groupement ferrocénylène-1,2, -1,3 ou -1,1'. Comme, dans des conditions plus douces, cette même réaction conduit à la diferrocényl phenyl phosphine [4], on peut admettre que les polymères proviennent d'une réaction de Friedel-Crafts de $C_6H_5PCl_2$ avec la diferrocényl phenyl phosphine. Compte tenu de ces données bibliographiques limitées, nous avons donc entrepris l'étude de la métallation et de l'acylation des ferrocényl phosphines et de leurs oxydes. Ce premier travail concerne la métallation; un deuxième travail étudiera, de son côté, l'acylation.

Etant donné le pouvoir puissamment électroattracteur des groupements phosphorylés*, on peut prévoir, a priori, que leur greffage sur un noyau ferrocénique augmentera l'aptitude de la molécule à la métallation, celle-ci s'effectuant préférentiellement en 2 sur le cyclopentadiényle directement lié au phosphore. Une étude UV des oxydes de ferrocényl phosphines ayant abouti à la conclusion inattendue qu'il n'existait pratiquement pas d'interaction entre le $P=O$ et le ferrocène dans ces produits [6], nous avons voulu d'abord vérifier la validité de notre hypothèse de base. Pour ce faire, nous avons comparé les données de RMN du proton du ferrocène et de quelques dérivés ferrocényl phosphorés (TMS, $CDCl_3$) (Tableau 1).

On constate clairement que le phosphore (P^{III} ou $P^V=O$) provoque un déblindage du C_5H_4 qui lui est lié tout en n'affectant que peu le C_5H_5 . Comme

(suite à la page 114)

TABLEAU 1

DONNEES DE RMN DU PROTON DU FERROCENE ET DE QUELQUES DERIVES FERROCENYL PHOSPHORES

	FcH	Fc ₂ PC ₆ H ₅ $\begin{array}{c} \parallel \\ O \end{array}$	FcP(C ₆ H ₅) ₂ $\begin{array}{c} \parallel \\ O \end{array}$	Fc ₂ PC ₆ H ₅
C_5H_5	δ 4.14 (a) ^a	δ 4.20 (a)	δ 4.21 (a)	δ 4.08 (a)
C_5H_4P		δ 4.42 (b)	δ 4.43 (b)	δ 4.24 (b)

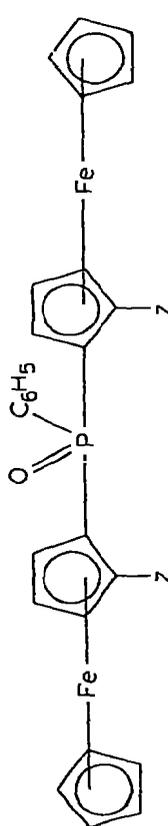
^a (a) (δ en ppm) pic fin; (b) massif élargi.

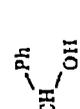
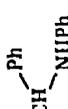
* On notera par exemple les mesures de constantes de Hammett effectuées par Tsvetkov et al. [5].

Ainsi δ *para*-(C_6H_5)₂P=O = + 0.53.

TABLEAU 2

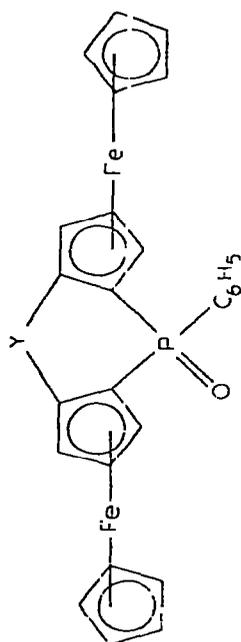
PREPARATION ET PROPRIETES DES PRODUITS DIFONCTIONNELS:



Réactif	Z du produit obtenu	No.	Isomère A ^a		Isomère B ^b		Méthode de séparation de A et B
			Rdt. (%)	F (°C) ^c	Rdt. (%)	F (°C) ^c	
Me ₃ SiCl	SiMe ₃	III	18	176	25	220	Chromatographie <i>d</i> ; éluant CH ₂ Cl ₂ ; A puis B
Br ₂	Br	IV	A: 6,5 A': 12	205 235	non isolé		Chromatographie <i>d</i> ; éluant Et ₂ O; A puis A'
CO ₂	COOH	V	17	290	55	260 (inflammation)	B moins soluble que A dans CHCl ₃
PhCHO		VI	5	290	25	290	A chromatographie <i>d</i> ; éluant MeCOOEt B insoluble, recristallisé dans DMF
PhCH=NPh		VII	non isolé		15	250	B chromatographie <i>d</i> ; éluant CH ₂ Cl ₂

^a A désigne l'isomère dont les deux C₅H₅ se différencient en RMN du proton. ^b B désigne l'isomère dont les deux C₅H₅ sont équivalents en RMN du proton. ^c Point de fusion approximatif (inst., déc.) pris dans l'air ambiant (bloc Maquenne). *d* Chromatographie sur colonne de gel de silice Merck 70-230 mesh.

TABLEAU 3
PREPARATION ET PROPRIETES DES PRODUITS CYCLIQUES:



Réactif	Y du produit obtenu	No.	Isomère A ^a		Isomère B ^a		Méthode de séparation de A et B
			Rdt. (%)	F (°C) ^b	Rdt. (%)	F (°C) ^b	
CoCl ₂	néant (pontage direct)	VIII	10	236	15	265	Chromatographie c éluant MeCOOEt, B puis A
Me ₂ SiCl ₂	SiMe ₂	IX	10	230	non isolé		Chromatographie c, éluant MeCOOEt
Ph ₂ SiCl ₂	SiPh ₂	X	10	260	15	290	Chromatographie c, éluant Et ₂ O, B puis A
n-Bu ₂ SnCl ₂	SnBu ₂	XI	non isolé		10	160	Chromatographie c, éluant Et ₂ O
PhCOOEt	$\begin{array}{c} \text{Ph} \\ \\ \text{C} \\ \\ \text{OH} \end{array}$	XII	10	170	40	260	Chromatographie c; éluant MeCOOEt; B puis A

^a Pour la définition de A et B voir Tableau 2. ^b Point de fusion instantané avec décomposition c Colonne de gel de silice Merck 70-230 mesh.

TABLEAU 4

DONNÉES DE RMN DU PROTON ^a

Produit	C ₆ H ₅ (b) ^b		C ₅ H ₅ (a)	Groupement fonctionnel	Solvant
	o	m, p			
<i>Produits ú fonctionnels</i>					
VIIA	7.86	7.46	4.16	Me ₃ Si: 0.54 (b), 0.0 (b) (w)	CDCl ₃
VII B	8.31	7.64	4.35	Me ₃ Si: 0.22 (1.8) (w)	CDCl ₃
IVA	7.93	7.61	4.48 (5), 4.23 (5)		CDCl ₃
IVA'	7.91	7.60	3.96 à 4.90		CDCl ₃
V A	7.87	7.67	3.75 à 4.76	COOH non visible	DMSO
VB	8.39	7.79	3.98 à 5.26	COOH: 13.3 (b)	DMSO
VIA			4.42 à 5.26		
VIB	8.31	masqué	insuffisamment soluble	CHC ₆ H ₅ : 6.77 (a)	CDCl ₃
VII B	8.27	masqué	3.70 à 4.23	NH: 5.12 (a)	CDCl ₃
			3.92 à 4.13		
<i>Produits cycliques</i>					
VIIIA	7.97	7.58	4.24 à 4.64		CDCl ₃
VIIIB	peu diffé- rencés	7.33	4.29 à 4.67		CDCl ₃
IXA	7.85	7.49	4.49 à 5.20	Me ₃ Si: 0.58 (a)	CDCl ₃
XA	masqué	7.54	4.70 à 5.17	Ph ₂ Si: 7.51 (b)	CDCl ₃
XB	8.35	7.19	4.70	Ph ₂ Si: m, p 7.19 (b)	CDCl ₃
				o 7.63 (b)	
XIB	peu diffé- rencés	7.29	4.35 à 4.67	SnBu ₂ : 0.80 à 1.78	CDCl ₃
XIIA	7.97	7.50	4.53 à 4.99	OH: 3.24 (w)	CDCl ₃
XIIB	7.58	7.39	4.22 à 4.44	Ph: 7.38 (a)	CDCl ₃
				OH: 3.67 (a)	
				Ph: 7.11 (a)	

^a Déplacements chimiques δ mesurés en ppm. ^b (a) pic fin; (b) massif élargi.

prévu le déblindage est plus important avec les oxydes de phosphines qu'avec les phosphines elles-mêmes. Nous avons donc entrepris nos études de métallation en utilisant comme produit de départ l'oxyde de phenyl diferrocenyl phosphine II [4], ce choix précis ayant été motivé par le désir d'obtenir des produits bifonctionnels ou cycliques.

Lorsqu'une mole de II, partiellement en solution dans le THF, est traitée à température ordinaire par deux moles de n-BuLi, on obtient un dianion entièrement soluble dans le milieu qui réagit avec divers composés pour donner des produits difonctionnels (Tableau 2) ou des produits cycliques (Tableau 3) suivant les cas. Les données de RMN du proton sont regroupées dans le Tableau 4.

Que la métallation s'effectue sur les cyclopentadiènes liés au phosphore se voit clairement sur les spectres de RMN du proton des produits obtenus. Les protons ferrocéniques se répartissent toujours en deux groupes: Dix protons se présentent sous la forme de un ou de deux pics fins (5 + 5) et correspondent aux cyclopentadiènes non substitués dont les hydrogènes sont équivalents. Six protons se présentent sous la forme d'un massif très élargi, sont en moyenne plus déblindés que les précédents et correspondent aux cyclopentadiènes disubstitués dont les hydrogènes sont très inéquivalents. Que, de plus, cette métallation s'effectue sur les positions en α des carbones directement liés au phosphore, découle de l'existence des produits cycliques et notamment de VIII. Une étude du modèle de Dreiding de II confirme en effet l'absolue impossibilité d'une cyclisation si la métallation avait lieu sur d'autres positions.

Pratiquement tous les produits préparés (cycliques ou non) existent sous deux formes isomères que nous avons généralement séparées par chromatographie sur gel de silice. Nous les avons conventionnellement désignées par A ou B suivant que, sur les spectres de RMN du proton, les cyclopentadiényles non substitués apparaissent globalement inéquivalents (2 pics fins de 5 protons) ou équivalents (1 pic fin de 10 protons)*. Nous discutons en détail plus loin l'origine de cette isométrie.

D'un point de vue purement synthétique, nous ne ferons que deux commentaires: La méthode de synthèse du phosphore VIII s'inspire du pontage par CoCl_2 du bromure de ferrocenyl magnésium aboutissant au biferrocenyle [7]. L'utilisation de CuCl_2 avec le même objectif n'a pas fourni de résultats concluants. D'un autre côté, la cyclisation aboutissant à XII résulte d'une attaque de l'ester benzoïque sur une des deux positions de métallation du dianion dérivé de II conduisant à une phénylcétone qui réagit alors intramoléculairement avec le deuxième site anionique pour fournir l'alcool cyclique. Ce type de cyclisation a déjà été mis en évidence avec les oxydes de di-3-thiényl phosphines [8].

Discussion de l'isométrie A-B

Avant toute chose notons un premier point important résultant de l'étude du modèle de Dreiding de II: Le phényle porté par le phosphore peut venir au voisinage immédiat des cyclopentadiényles non substitués. Dans cette situation

* Dans certains cas nous n'avons réussi à isoler qu'un seul isomère de type B (VII et XI). Mais l'exemple le plus curieux concerne IV pour lequel nous avons isolé deux isomères de type A et pas d'isomère de type B. Ce point est discuté ultérieurement.

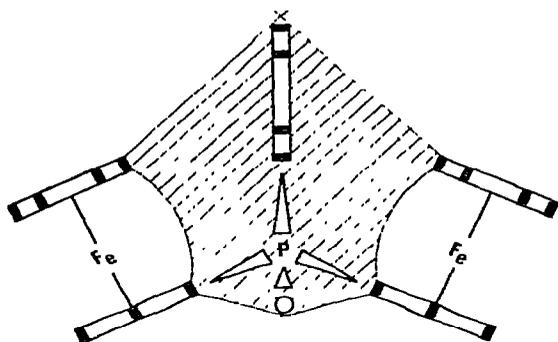


Fig. 1. Structure de l'oxyde de diferrocényl phényl phosphine.

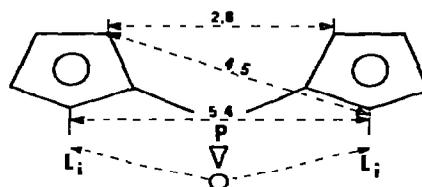


Fig. 2. Structure du dianion XIII (les noyaux cyclopentadiényles non substitués, le phényle et les deux atomes de fer sont omis. Les distances sont mesurées en Å).

s'instaure une interaction qui conduit à un blindage des C_5H_5 et à un déblindage du C_6H_5 puisque les faces riches en électrons π du benzène "voient" les tranches appauvries en électrons π des cyclopentadiènes (Fig. 1). A ce propos, on pourra consulter le travail de Turbitt et Watts [10] qui ont délimité les zones de blindage et de déblindage existant autour d'une molécule de ferrocène (en hachuré).

Il aurait été évidemment souhaitable d'étudier ce qui se passe lorsqu'on supprime ce type d'interaction en remplaçant le phényle par un alkyle; malheureusement les alkyl diferrocényl phosphines ne sont pas, à notre connaissance, décrites dans la littérature et les essais de synthèse que nous avons réalisés ($RPCl_2 + 2FcH$ ou $RPCl_2 + 2FcLi$) n'ont donné aucun résultat positif.

Considérons maintenant le dianion XIII dérivé de II. Dans sa configuration la plus stable, les deux charges négatives seront les plus éloignées possible. L'étude du modèle de II montre que cette situation se produit lorsque les deux cyclopentadiènes liés au phosphore sont coplanaires, leur plan commun étant bissecteur de l'angle OPC (phényle) et les deux sites anioniques "regardant" vers l'intérieur de l'angle OPC (phényle). La Fig. 2 décrit cette situation; quelques distances approximatives, relevées sur le modèle de Dreiding, y figurent également.

Notons en outre que, dans cette situation, il y a chélation possible des lithiums par le $P=O$ ce qui accroît substantiellement la préférence du dianion pour ce type de conformation. La chélation est en fait maximum lorsque $P=O$ et $C-Li$ sont coplanaires ce qui correspond exactement à la situation décrite dans la Fig. 1 (phényle au voisinage des cyclopentadiényles non substitués) elle-même très voisine de celle de la Fig. 2.

Ces points étant acquis, il existe trois formes isomères possibles pour le dianion XIII (Fig. 3). Dans la forme XIII A la voisine des deux sites anioniques est différent. Un des deux C_5H_5 est blindé par le phényle, l'autre non. En outre la rotation du phényle est partiellement empêchée (en RMN, protons *ortho* différenciés). Dans la forme XIII B qui est symétrique, les voisinages des deux sites anioniques et des deux C_5H_5 sont identiques. Les deux C_5H_5 sont, en outre, blindés par le phényle mais sans doute moins que le C_5H_5 voisin du C_6H_5 dans XIII A puisque l'effet de blindage est partagé entre eux deux. En outre la rota-

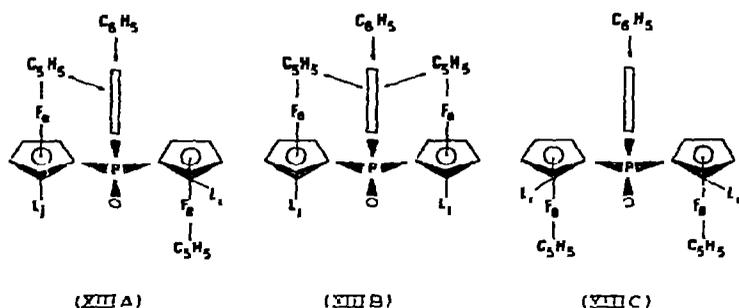


Fig. 3. Trois formes isomères possibles pour le dianion XIII.

tion du phényle est totalement bloquée (en RMN, protons *ortho* très différenciés) et son déblindage est plus important que dans XIII A.

La forme XIII C est symétrique comme XIII B. Ici, cependant, la rotation du phényle est libre, (protons *ortho* non différenciés) compte non tenu de la barrière à la rotation autour de la liaison P—C elle-même. En outre il ne subit pas l'effet déblindant des C_5H_5 . Par contre des derniers, qui se "voient" mutuellement par la tranche, sont très déblindés (plus que le C_5H_5 éloigné du C_6H_5 dans XIII A).

On voit donc immédiatement que la forme XIII A correspond à la situation effectivement observée en RMN du proton dans les isomères A bifonctionnels et la forme XIII B à celle observée dans les isomères B bifonctionnels (comparer notamment les produits III A, III B et V A, V B).

Lorsqu'on provoque une cyclisation, il faut, au préalable, faire effectuer une rotation de 180° aux deux ferrocènes pour amener les deux sites anioniques à la distance la plus courte possible soit environ 2.8 Å (Fig. 2). Dans XIII A les deux C_5H_5 permutent simplement leurs rôles, la situation globale demeurant inchangée: un C_5H_5 reste blindé par le phényle, l'autre non; le C_6H_5 est toujours partiellement bloqué. On ne constate effectivement pas de différences majeures entre les spectres RMN des isomères A cycliques et non cycliques.

Par contre, lorsqu'on effectue une rotation de 180° sur les deux ferrocènes de XIII B on retrouve une situation analogue à celle de XIII C, positions des sites anioniques mises à part. On doit donc vérifier que les C_5H_5 des produits B cycliques sont très déblindés (plus que les C_5H_5 déblindés des isomères A correspondants) et que leurs phényles sont à champ fort et presque en libre rotation. C'est exactement ce que l'on constate à la lecture des spectres de RMN (comparer notamment les produits VIII A, VIII B et XII A, XII B).

Avec les formules XII A et XII B, nous expliquons donc parfaitement l'ensemble des caractéristiques des spectres de RMN du proton des isomères A et B. Restent deux points à éclaircir: (a) l'inexistence des isomères C et (b) l'existence de deux isomères A pour le dérivé bromé IV.

L'inexistence des isomères C est due à la répulsion entre les C_5H_5 , phénomène qui est d'ailleurs responsable de la configuration des biferrocyènes (ferrocènes en opposition, voir par exemple [9]) et qui défavorise grandement la for-

mation de XIIC. Cet effet répulsif n'existe, par contre, pas dans XIIB où le phényle sert d'écran entre les deux C_5H_5 .

D'un autre côté, si l'on admet que, par suite de l'encombrement des substituants fonctionnels Z et de leur interaction éventuelle avec le P=O (interaction Si—O pour Z = $SiMe_3$, pont hydrogène pour Z = COOH, CHOHPH, CHPhNHPH), la conformation des produits non cycliques est sensiblement bloquée et reste très voisine de la conformation préférentiellement adoptée par les dianions XIII (ce qui est en accord avec les observations faites en RMN du proton et notamment avec la forte inéquivalence des C_5H_5 dans les isomères A et le blocage du phényle dans les isomères B), on peut alors admettre que les deux isomères IVA sont simplement des rotamères, le brome étant, de tous les substituants greffés, le plus petit et le seul à ne pas interagir avec l'oxygène du P=O. Il est d'ailleurs remarquable de constater que, de tous les isomères A, ce sont IVA et IVA' qui présentent la plus faible inéquivalence des C_5H_5 , ce qui signifie sans doute que les barrières de rotation autour des liaisons P—ferrocènes y sont les plus faibles. Le fait que les inéquivalences entre C_5H_5 soient en moyenne nettement plus fortes dans les isomères A cycliques, où toute rotation est interdite, que dans les isomères A non cycliques constitue également une confirmation indirecte de ce point de vue.

L'étude du cas moins complexe des biferrocyènes bifonctionnels [9] avait déjà mis en évidence, comme ici, l'existence d'isomères de propriétés physiques (points de fusion, R_f , solubilité) très différentes. Cependant des différences aussi exceptionnelles entre les spectres de RMN du proton de tels isomères n'avaient jamais été constatées auparavant et notamment l'inéquivalence des C_5H_5 due au groupement C_6H_5 —P. C'est, nous semble-t-il, ce qui donne à cette étude son principal intérêt sur le plan de la chimie du ferrocène en général.

Partie expérimentale

Métallation de l'oxyde de diferrocenyl phényl phosphine: 4.94 g (0.01 mole) d'oxyde de phosphine en solution partielle dans 100 ml de THF sont traités à température ambiante par 10 ml (environ 0.022 mole) d'une solution de n-butyllithium à 20—25% dans l'hexane. On agite à température ambiante pendant 1 h 30. La solution est devenue entièrement limpide et sa couleur a viré du jaune clair au rouge sombre. On ajoute alors 0.025 mole du réactif en solution dans le tétrahydrofurane (cas de III, VI, VII, IX, X, XI et XII), dans le chlorure de méthylène (cas de IV) ou à l'état solide (cas de VIII). On laisse réagir pendant 2 à 3 h à température ambiante et on hydrolyse par une solution aqueuse de chlorure d'ammonium. 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, évaporée à sec, puis chromatographiée sur colonne de gel de silice comme indiqué précédemment pour isoler les deux isomères A et B.

Pour obtenir V, on fait barboter lentement pendant 2 h un courant de CO_2 dans la solution de dianion dans le THF. On hydrolyse ensuite par de l'acide chlorhydrique dilué. On extrait par du chloroforme, on concentre à sec et on isole VB puis VA par cristallisation fractionnée dans le chloroforme.

Remerciements

Ce travail a été réalisé avec l'aide matérielle de la D.R.M.E. Il a été mené à bien avec la collaboration technique de Monsieur Marcel Longeau.

Bibliographie

- 1 G.P. Sollott et E. Howard, Jr., *J. Org. Chem.*, **27** (1962) 4034.
- 2 G. Marr et T. Hunt, *J. Chem. Soc. C*, (1969) 1070.
- 3 E.W. Neuse et G.J. Chris, *J. Macromol. Sci. A*, **1** (1967) 371.
- 4 G.P. Sollott, H.E. Mertwoy, S. Portnoy et J.L. Snead, *J. Org. Chem.*, **28** (1963) 1090.
- 5 E.N. Tsvetkov, D.I. Lobanov, M.M. Mahhamatkhanov et M.I. Kabachnik, *Tetrahedron*, **25** (1969) 5623.
- 6 E.W. Neuse, *J. Organometal. Chem.*, **7** (1967) 349.
- 7 H. Shechter et J.F. Helling, *J. Org. Chem.*, **26** (1961) 1034.
- 8 J.P. Lampin et F. Mathey, *J. Organometal. Chem.*, **71** (1974) 239.
- 9 K. Schlögl et M. Weiser, *Monatsh. Chem.*, **100** (1969) 1515.
- 10 T.D. Turbitt et W.E. Watts, *Tetrahedron*, **28** (1972) 1227