

Journal of Organometallic Chemistry, 87 (1975) 371–377
 © Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

REDUCTION-COMPLEXATION DES SULFURES DE PHOSPHINES PAR LE NICKELOCENE

FRANÇOIS MATHEY

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

(Reçu le 5 septembre 1974)

Summary

The reaction of nickelocene with phosphine sulfides (LS) and methyl or allyl iodide in benzene yields the complexes $C_5H_5Ni(I)L$ by a new reduction-complexation process.

Résumé

La réaction du nickelocène avec les sulfures de phosphines LS en présence d'iodure d'allyle ou de méthyle dans le benzène conduit aux complexes $C_5H_5Ni(I)L$ par un processus nouveau de réduction-complexation.

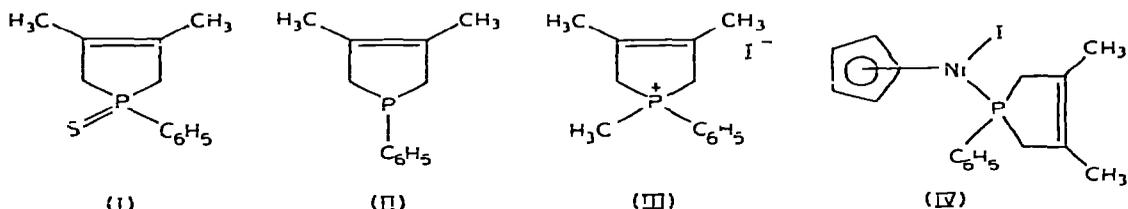
Résultats

Recherchant de nouvelles méthodes douces et sélectives pour réduire les sulfures de phosphines en phosphines sans altérer les autres groupements fonctionnels éventuellement présents dans les molécules considérées, nous avons entrepris d'étudier l'interaction des sulfures de phosphines avec divers dérivés organométalliques simples des métaux de transition. Dans cette optique nous avons décrit précédemment le comportement du tétraméthyl titane [1]; nous décrivons ci-contre celui du nickelocène.

Lorsqu'on chauffe 20 h à 110° un mélange équimoléculaire de nickelocène et de sulfure de phényl-1-diméthyl-3,4-phospholène-3 (I) on observe environ 6% de réduction conduisant à la phosphine (II) que l'on isole sous forme de sel de phosphonium (III) après quaternarisation par ICH_3 . A 160° pendant 12 h, le même mélange dans le diglyme fournit II avec 29% de rendement (II est alors isolé par distillation). Ces résultats sont assez décevants. Ils peuvent s'expliquer en admettant que l'agent réducteur est simplement le nickel provenant de la dégradation thermique du nickelocène. L'emploi du nickel dans la réduction des sulfures de phosphines a d'ailleurs déjà été signalé dans la littérature [2]

Nous avons alors découvert que, si l'on mélangeait du nickelocène, du sulfure (I) et du ICH_3 et qu'on laissait ce mélange réagir dans le benzène pendant

plusieurs semaines vers 20° et à l'abri de l'air, la solution virait progressivement du vert au rouge et qu'il était alors possible d'isoler par chromatographie un complexe du nickel et de la phosphine (II) auquel nous avons attribué la formule IV sur la base des données suivantes:



La formule brute du produit correspond bien à IV comme en témoignent les résultats de l'analyse élémentaire: Trouvé: C, 46.34; H, 4.81; I, 28.79; Ni, 13.33; P, 7.05. $C_{17}H_{20}INiP$. calc.: C, 46.31; H, 4.57; I, 28.78; Ni, 13.31; P, 7.02%.

Le spectre de masse comporte les pics des ions moléculaires de m/e 440 (^{58}Ni) et 442 (^{60}Ni) dans le rapport des abondances isotopiques ($\sim 68/26$). Intensité relative (I) = 12%. Le mode de décomposition principal comprend le départ de la phosphine: Pics de m/e 250 (^{58}Ni) ($I = 24\%$) et de m/e 190 ($I = 100\%$).

Le mode de décomposition secondaire comprend le départ de l'iode: Pic de m/e 313 (^{58}Ni) ($I = 6\%$).

Le spectre comporte également un pic dédoublé de m/e 123 et 125 correspondant à $C_5H_5^{58}Ni$ et $C_5H_5^{60}Ni$ ($I = 79\%$).

D'un autre côté le spectre de RMN du proton (voir plus loin) montre la présence d'un groupement C_5H_5 , dont les protons sont totalement équivalents (pic très fin) et d'un noyau phospholène. On remarque que les protons CH_2P du phospholène forment un système ABX (inéquivalence) comme dans la phosphine (II) et à l'opposé de ce qui se passe dans le sulfure (I) où ils apparaissent comme un doublet très légèrement élargi.

La comparaison des spectres IR de I et II permet d'attribuer à la bande $P=S$ de I la fréquence 638 cm^{-1} . Dans le spectre IR de IV cette bande a disparu. La première bande que l'on rencontre en allant vers les grandes longueurs d'ondes se situe à 540 cm^{-1} . Or $Me_3P=S$ complexé avec $Ni(ClO_4)_2$ voit sa bande $P=S$ déplacée d'environ 50 cm^{-1} [3]. La bande à 540 cm^{-1} ne peut donc en aucun cas être attribuée à un $P=S$ complexé, ce qui confirme les résultats de l'analyse élémentaire (absence de S).

Ayant donc démontré l'existence d'une réaction de réduction-complexation tout à fait originale, nous avons alors mis au point deux modes opératoires optimisés au départ de I:

La méthode A comprend le chauffage 24 h à 80° en ampoule scellée d'une solution benzénique de sulfure, de nickelocène et de ICH_3 dans le rapport molaire 1/2/4.

La méthode B comprend le chauffage 4 h à 55° d'une solution benzénique de sulfure, de nickelocène et d'iodure d'allyle dans le rapport molaire 1/3/1. Dans ce cas il est essentiel de ne pas utiliser un excès d'iodure d'allyle qui provoque la destruction du complexe recherché.

Avec ces deux techniques nous avons obtenu les résultats résumés dans le Tableau 1.

TABLEAU 1
PREPARATION DES COMPLEXES $C_5H_5Ni(1)L$

Phosphine L	Méthode A (ICH_3) Rendement ^a (%)	Méthode B (IC_3H_5) Rendement ^a (%)	Remarques
PPh_3	(V) 30	35	Complexe obtenu en mélange 2/1 avec $P(S)Ph_3$
$MePPh_2$	(VI) 30	46	F (inst., dec.) 133°
Me_2PPh	(VII) 61		Huile rouge
Me_3P	(VIII)	11 8	F (inst., dec.) 145°
Bu_3P	(IX) 70	58	Huile rouge
$Bu_2P-t-Bu$	(X)	10	Huile rouge
	(IV) 42	68	F 111°

^a Rendements calculés par rapport au sulfure de phosphine mis en jeu.

Notons que des essais où ICH_3 et IC_3H_5 étaient remplacés par CCl_4 , I_2 ou HCl ont fourni des résultats entièrement négatifs.

Discussion

Dans la littérature quatre méthodes de synthèse de ce type de complexes sont décrites:

(1) Equilibration entre L_2NiX_2 et $Ni(C_5H_5)_2$ (L = phosphine):



(2) Déplacement du CO de $C_5H_5Ni(CO)I$ par une phosphine [5,8]

(3) Réaction du nickelocène avec HX et une phosphine L:



(4) Réaction du nickelocène avec CCl_4 et une phosphine L:



Cette dernière méthode a été étendue aux phosphites [12]. Lorsqu'on remplace CCl_4 par un halogénure d'allyle, L étant la tributyl phosphine, la réaction prend un cours différent:



De notre côté nous avons réalisé quelques essais où nous avons remplacé CCl_4 par ICH_3 à des fins de comparaison. En ajoutant progressivement du ICH_3 en excès à une solution benzénique de nickelocène et de phosphine L dans le rapport molaire 1/2 puis en chauffant jusqu'à 70° nous avons obtenu les résultats suivants:

L = PPh₃: Sel de phosphonium Ph₃P⁺MeI⁻ (isolé par filtration). Rdt.: 94%/PPh₃. Complexe V (isolé par chromatographie). Rdt.: 6%/PPh₃ et 12%/Ni(C₅H₅)₂. L = II: Sel de phosphonium (III). Rdt.: 16.6%/II. Complexe IV. Rdt.: 42.3%/II et 84.5%/Ni(C₅H₅)₂.

Ces résultats sont en opposition avec ceux de Van den Akker [9] qui signale qu'il n'a pu obtenir le complexe V à partir de PPh₃ par cette méthode. Remarquons à ce propos que l'ordre d'introduction des réactifs est capital et que les rendements varient beaucoup d'un essai à l'autre. D'autre part nous avons vérifié, comme Van den Akker, que Ph₃P⁺MeI⁻ ne réagissait pas avec Ni(C₅H₅)₂ pour fournir V.

La comparaison des résultats de la littérature rappelés ci-dessus et des nôtres (Tableau 1) appelle deux commentaires:

(a). Toutes les méthodes de synthèse des complexes C₅H₅Ni(X)L prenaient jusqu'à présent comme point de départ la phosphine L. Pour la première fois nous introduisons l'emploi du sulfure LS. D'une manière plus générale, nous n'avons découvert dans la littérature qu'une seule référence relative à l'interaction des sulfures de phosphines avec des dérivés organométalliques des métaux de transition, à savoir la réaction avec M(CO)₆ (M = Cr, Mo, W) [14]. Dans ce cas il n'y a pas réduction mais formation d'un complexe (OC)₅M(LS) avec liaison métal-soufre.

Il semble donc que ce soit la première fois que des complexes d'un métal de transition avec des phosphines soient préparés à partir des sulfures de ces phosphines. Or cette technique apporte un certain nombre d'avantages. D'abord les manipulations sont souvent simplifiées; par exemple Me₃P est un liquide très volatil, toxique et s'enflammant spontanément à l'air alors que Me₃PS est un solide parfaitement stable. Remarquons que Me₃PS n'est pas préparé à partir de Me₃P mais par réaction de PSCl₃ avec MeLi [15]. Ensuite de nombreux sulfures (disulfures de diphosphines, sulfures de phosphines α fonctionnelles par exemple) sont plus facilement accessibles que les phosphines correspondantes qui sont d'ailleurs quelquefois inconnues (voir par exemple [16-18]). A priori il est donc possible d'envisager par cette technique la synthèse de complexes dérivés de phosphines L jamais utilisées en chimie de coordination auparavant. Nous sommes en train de tester quelques unes de ces possibilités.

(b) Les seules phosphines L dont les complexes C₅H₅Ni(X)L ont été préparés jusqu'à présent sont: PPh₃, PEt₃, PBu₃, Ph₂PMe et Ph₂P(CH₂)_nPPh₂ avec n = 1 [19] et n = 2 [20].

Tous les complexes décrits dans cette étude sont originaux sauf V dérivé de Ph₃P [8,S].

Dans un tout autre ordre d'idées, on pourrait, a priori, supposer que le mécanisme de cette réduction-complexation comprend d'abord une réduction par le nickelocène libérant la phosphine L de son sulfure puis une complexation de L par le mélange nickelocène -ICH₃ ou -IC₃H₅.

Nous ne pensons pas que ce schéma simpliste explique totalement la réalité. En effet, la réaction se produit à une température où le nickelocène est incapable de réduire le sulfure (comparer la synthèse de IV par la méthode B et les essais de réduction de I par le nickelocène seul); d'autre part, avec L = PBu₃ la méthode B devrait fournir [C₅H₅NiL₂]⁺ I⁻ [13] si la réaction passait par la phosphine libre.

La lecture du Tableau 1 appelle une remarque supplémentaire. Visible-

ment le rendement en complexe est peu tributaire de la réductibilité du sulfure sauf peut être dans le cas de Me_3P où des conditions plus dures (température, durée) seraient nécessaires pour optimiser le rendement. Le facteur clef est l'aptitude de la phosphine à la complexation. On remarquera notamment l'effet très défavorable de l'encombrement stérique (comparaison de IX et X), ce résultat étant tout à fait en accord avec les observations de Tolman [21,22].

Nous terminerons en commentant les données de RMN du proton réunies dans le Tableau 2.

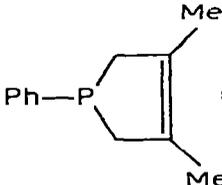
Le déplacement chimique du groupement C_5H_5 dans les complexes des trialkylphosphines est toujours très voisin de 5.30 ppm. Lorsqu'on remplace les groupements alkyles par des groupements aryles, la phosphine devient plus acceptrice d'électrons et le nickel, plus électronégatif, appauvrit plus le C_5H_5 en électrons π responsables du déblindage des protons. On observe donc un blindage de ces mêmes protons. Le même effet a été constaté par Van den Akker [9]. Outre l'explication purement électronique, il nous paraît logique de proposer également une interaction directe à travers l'espace entre les C_6H_5 et le C_5H_5 , les faces riches en électrons π des noyaux benzéniques arrivant au voisinage du C_5H_5 et provoquant de ce fait un effet de blindage.

Partie expérimentale

Synthèse des sulfures

$t\text{-BuP(=S)Bu}_2$ est obtenu en additionnant S sur la phosphine dans le benzène à l'ébullition: Eb. $100^\circ/0.05$ mmHg. RMN $t\text{-Bu}$: δ 1.24 J(H-P) 15.3 Bu: CH_3 δ 0.97. La phosphine elle-même est préparée par la réaction $t\text{-BuPCl}_2 + 2 \text{BuLi}$ [23]. Le sulfure de phospholène (I) est synthétisé par réaction de H_2S sur une suspension du produit résultant de la cycloaddition du diméthylbutadiène sur PhPBr_2 [24]. La synthèse des autres sulfures est décrite dans la littérature [15,16].

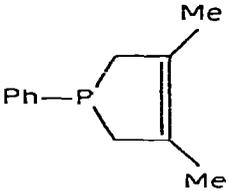
TABLEAU 2
DONNEES RMN^a DU PROTON DE $\text{C}_5\text{H}_5\text{Ni(I)L}$

L	$\delta(\text{C}_5\text{H}_5)$ (ppm)	RMN de L
PPh_3	5.22	Ph : <i>ortho</i> centrés à 7.78, <i>méta para</i> à 7.38
MePPh_2	5.17	Me : δ 2.36 J(H-P) 9.8; Ph : <i>ortho</i> centres a 7.64 <i>méta para</i> a 7.43
Me_2PPh	5.24	Me : δ 1.90 J(H-P) 10, Ph : <i>ortho</i> centres a 7.79 <i>méta para</i> a 7.46
Me_3P	5.31	Me : δ 1.60 J(H-P) 10
Bu_3P	5.30	Bu : CH_3 δ 0.98
$\text{Bu}_2\text{P-t-Bu}$	5.33	$t\text{-Bu}$: δ 1.18 J(H-P) 13.6, Bu: CH_3 δ 0.93
	5.32	Me : δ 1.73; CH_2 inéquivalents δ 2.52 à 3.44 Ph : <i>ortho</i> centrés à 7.84 <i>méta para</i> à 7.41

^a J en Hz. Produits en solution dans CDCl_3 , TMS interne.

TABLEAU 3

R_f APPROXIMATIFS DES COMPLEXES ET DES SULFURES CORRESPONDANTS MESURÉS SUR PLAQUES DE GEL DE SILICE (C_6H_6)

L	R_f complexe	R_f sulfure
Ph_3P	0.68	0.64 ^a
Ph_2PMe	0.63	0.31
$PhPMe_2$	0.45	0.26
PMe_3	0.46	
$n-Bu_3P$	0.80	0.40 ^b
$n-Bu_2P-t-Bu$	0.70	0.46
	0.68	0.45

^a Il est impossible de séparer $C_5H_5Ni(1)PPh_3$ et $SPPPh_3$. En pratique on obtient un mélange des deux dans le rapport molaire approximatif 2/1. ^b L'élimination complète des impuretés de tête exige une double chromatographie car le complexe élué un peu trop rapidement pour qu'il soit possible de la réaliser en une seule fois.

Synthèse des complexes

Méthode A. On prépare une solution de 0.005 mol de sulfure, de 1.9 g de nickelocène et de 6 g de ICH_3 dans 50 cm³ de C_6H_6 . On chauffe en tube scellé 24 h à 80°. On filtre l'insoluble noir qui s'est formé. On concentre la solution résiduelle et on la chromatographie sur colonne de gel de silice 70-230 mesh Merck (éluant C_6H_6). Passent en tête des impuretés organiques et éventuellement le nickelocène non transformé. Puis on recueille le complexe dont la progression est aisément suivie grâce à sa coloration rouge. Quelquefois la purification complète du produit exige une seconde chromatographie dans les mêmes conditions (Tableau 3).

Méthode B. On prépare une solution de 0.005 mol de sulfure et de 2.85 g de nickelocène dans 50 cm³ de C_6H_6 . On ajoute goutte à goutte sous argon et avec agitation 1 g de IC_3H_5 , puis on chauffe 4 h à 55°. On filtre l'insoluble qui s'est formé puis on chromatographie comme précédemment.

Remerciements

Ce travail a été réalisé avec la collaboration technique de Mme R. Maillet. Les spectres de RMN du proton ont été enregistrés sur un appareil Perkin-Elmer R12 à 60 MHz par Mme R. Mankowski-Favelier. Le spectre de masse a été réalisé par Mr. Laurent (S.E.B.C.).

Bibliographie

- 1 F. Mathey, C.R. Acad. Sci. Paris, Sér. C, 279 (1974) 53.
- 2 L. Horner, H. Hoffmann et P. Beck, Chem. Ber., 91 (1958) 1583.

- 3 A.M. Brodie, G.A. Rodley et C.J. Wilkins, *J. Chem. Soc. A*, (1969) 2927.
- 4 G.E. Schroll, Brevet US No. 3054815 (1962), *Chem. Abstr.*, 58 (1963) 1494 c.
- 5 H. Yamazaki, T. Nishido, Y. Matsumoto, S. Sumida et N. Haghara, *J. Organometal. Chem.*, 6 (1966) 86.
- 6 K.W. Barnett, *J. Chem. Educ.*, 51 (1974) 422.
- 7 M.D. Rausch, Y.F. Chang et H.B. Gordon, *Inorg. Chem.*, 8 (1969) 1355.
- 8 W.K. Schropp, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 24 (1962) 1690.
- 9 M. Van den Akker et F. Jelinek, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 86 (1967) 897.
- 10 Yu.A. Ustynvuk, T I. Voevodskaya, N A. Zharkova et N.A. Ustynyuk, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 181 (1968) 372.
- 11 Ch. Moberg et M. Nilsson, *J. Organometal Chem* , 49 (1973) 243.
- 12 V. Harder et H. Werner, *Helv. Chim. Acta*, 56 (1973) 1620.
- 13 M. Sato, F. Sato et T. Yoshida, *J. Organometal. Chem.*, 27 (1971) 273.
- 14 E.W. Ainscough, A.M. Brodie et A.R. Furness, *Chem. Commun.*, (1971) 1357.
- 15 C. Screttas et A.F. Isbell, *J. Org. Chem.*, 27 (1962) 2573.
- 16 L. Maier, in G.M. Kosolapoff et L. Maier (Eds.), *Organic Phosphorus Compounds*, Vol. 4, Wiley-Interscience, New York, (1972) 1-73.
- 17 J.P. Lampin, L. Eberhard et F. Mathey, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1972) 3494.
- 18 F. Mathey, *Tetrahedron Lett.*, (1973) 3255; *Tetrahedron*, 30 (1974) 3127.
- 19 F. Sato et M. Sato, *J. Organometal. Chem.*, 33 (1971) C73.
- 20 L.A. Kaempfe et K.W. Barnett, *Inorg. Chem.*, 12 (1973) 2578.
- 21 C.A. Tolman, *J. Amer Chem Soc* , 92 (1970) 2156.
- 22 C.A. Tolman, W.C. Seidel et L.W. Gosser, *J. Amer. Chem. Soc.*, 96 (1974) 53.
- 23 M. Fuld, O. Stelzer et R. Schmutzler, *Inorg. Syn.*, 14 (1973) 4.
- 24 W.B. McCormack, Brevets US No. 2663736 8 (22 Déc. 1953); *Chem. Abstr* , 49 (1955) 7601-2.