

*Journal of Organometallic Chemistry*, 117 (1976) 377–384  
 © Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

## REDUCTION—COMPLEXATION DES THIOPHOSPHINATES PAR LE NICKELOCENE

FRANÇOIS MATHEY et DANIEL THAVARD

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

(Reçu le 27 février 1976)

### Summary

2-Phenyl-1,3,2-dioxaphosphorinane rearranges at 250°C to afford 2-phenyl-2-oxo-1,2-oxaphospholane which is, in turn, converted into the 2-thio derivative by  $P_4S_{10}$ . This cyclic thiophosphinate reacts with nickelocene and allyl iodide to

yield  $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Ni} \begin{matrix} \text{L} \\ \diagup \\ \text{I} \end{matrix}$  (L = 2-phenyl-1,2-oxaphospholane) by reduction—complexa-

tion. The same scheme is successfully applied to the 1-oxa-2-phosphacyclohepta-4,6-diene nucleus. Thus, the  $P^{IV}=\text{S}$  reduction—complexation process works with P—O—C compounds. This is not the case with P—S—C compounds (for example, with dithiophosphinates). Some chemistry of 2-phenyl-1,3,2-dithiaphosphorinane is also described: Arbuzov reaction with  $\text{PhCH}_2\text{Br}$ , thermal rearrangement and complexation with nickelocene and allyl iodide.

### Résumé

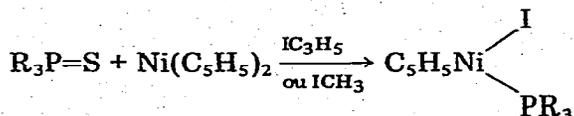
Le phényl-2 dioxaphosphorinane-1,3,2 se réarrange à 250°C pour fournir le phényl-2 oxo-2 oxaphospholane-1,2 qui, à son tour, est converti en dérivé thio-2 par  $P_4S_{10}$ . Ce thiophosphinate cyclique réagit avec le nickelocène et l'iodure

d'allyle pour donner le complexe  $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Ni} \begin{matrix} \text{L} \\ \diagup \\ \text{I} \end{matrix}$  (L = phényl-2 oxaphospholane-

1,2) par réduction—complexation. Ce même schéma est utilisé avec succès pour les oxa-1 phospho-2 cycloheptadiènes-4,6. Ceci montre bien que le processus de réduction—complexation des  $P^{IV}=\text{S}$  fonctionne normalement avec les composés à liaisons P—O—C. Ce n'est pas le cas avec les composés à liaisons P—S—C (sur l'exemple des dithiophosphinates). Quelques réactions du phényl-2 dithiaphosphorinane-1,3,2 sont également décrites à savoir, la réaction d'Arbuzov avec

PhCH<sub>2</sub>Br, le réarrangement thermique et la complexation par le mélange nickelocène—iodure d'allyle.

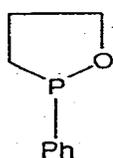
Lors de travaux précédents [1,2], nous avons montré que les sulfures de phosphines subsistent une réduction—complexation lorsqu'ils sont traités par le nickelocène en présence d'iodures d'allyle ou de méthyle:



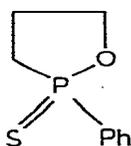
Cette réaction présente un intérêt particulier car il s'agit du premier exemple général d'un nouveau type de transformation et que, de plus, la présence de fonctions organiques classiques telles C=C, OH, CO, COOR, n'altère pas son cours [2]. Nous avons donc voulu vérifier si les mono- et dithiophosphinates R<sub>2</sub>P(=S)—O et R<sub>2</sub>P(=S)—SR' peuvent remplacer les sulfures de phosphines dans ce schéma, c'est-à-dire, si le processus de réduction—complexation est compatible avec les liaisons P—O—C et P—S—C.

#### A. Réduction—complexation des thiophosphinates R<sub>2</sub>P(=S)—OR'

Comme, d'après notre expérience précédente [1], le facteur clef gouvernant la réussite d'une réduction—complexation est l'aptitude à la complexation de la phosphine formée, nous avons choisi, pour nos essais préliminaires, un cycle tendu, le phényl-2 oxaphospholane-1,2 (I) dont le cône d'encombrement selon Tolman [3,4] est très "pointu" et qui, par conséquent, doit être un très bon ligande. La préparation de I lui-même est d'ailleurs assez difficile [5], ce qui confère à l'obtention directe de ses complexes un intérêt supplémentaire.



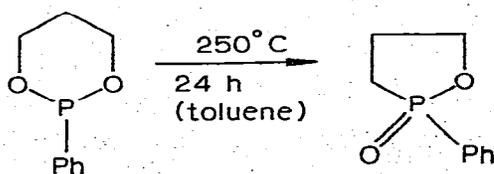
(I)



(II)

Le sulfure II, dont nous avons besoin pour nos essais, a été préparé à partir du dioxaphosphorinane-1,3,2 (III) par la voie suivante:

(a) Transposition d'Arbuzov:

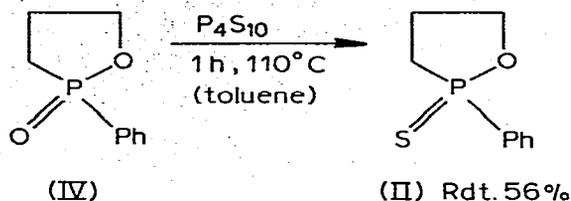


(III)

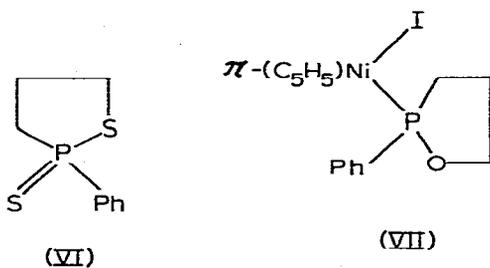
(IV) Rdt. 63%

De nombreuses préparations de IV ont été décrites dans la littérature mais c'est, à notre connaissance, la première fois qu'il est préparé de cette façon:

(b) Sulfuration par  $P_4S_{10}$ :



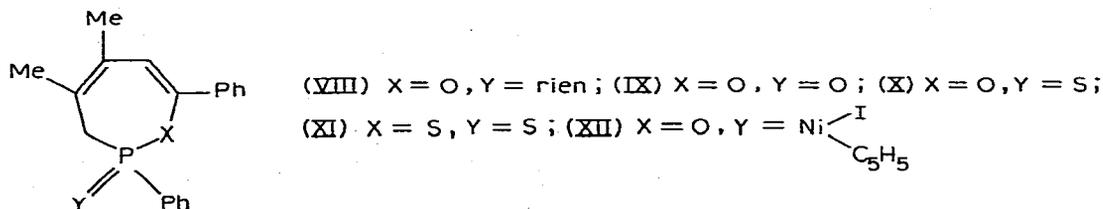
Un excès de  $P_4S_{10}$  et un temps de réaction plus long provoquent la formation du composé disulfuré VI. De tels résultats sont en accord avec ceux de deux chercheurs russes qui ont étudié la réaction de  $P_4S_{10}$  avec le même type de cycle [6].



Le sulfure II ainsi préparé a été, alors, traité par le nickelocène en présence d'iodure d'allyle suivant la méthode B [1]. Nous avons obtenu de cette façon le complexe VII avec 60% de rendement. La réduction-complexation par le nickelocène est donc bien compatible avec les liaisons P—O—C.

Pour confirmer ce fait définitivement, nous avons cherché à préparer de la même façon le complexe du phosphinite cyclique VIII. VIII est, a priori, un moins bon ligande que I puisque l'angle CPO intracyclique est plus ouvert et l'encombrement par les substituants plus important.

De plus, nous avons montré que ce type de cycle était particulièrement fragile [7]. La réussite n'était donc pas évidente.

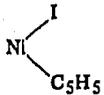


L'oxyde IX [8] a donc été traité par une quantité stoechiométrique de  $P_4S_{10}$  pour fournir le sulfure X (comme précédemment, un excès de  $P_4S_{10}$  provoque la formation du composé disulfuré XI).

X, traité par le nickelocène en présence d'iodure d'allyle, nous a ensuite permis d'obtenir le complexe recherché XII avec 47% de rendement. La méthode est donc bien générale.

TABLEAU 1

DONNEES RMN COMPAREES DES CYCLES A 7 CHAINONS <sup>a</sup>

X	Y	No.	CH <sub>3</sub> C <sub>4</sub> δ(J(H-P))	CH <sub>3</sub> C <sub>5</sub> δ(J(H-P))	HC <sub>6</sub>	CH <sub>2</sub> P	Remarques
O	O	IX	1.57 (2.4)	1.88 (5.3)	6.30	2.73-3.37	Voir la réf. 8
O	S	X	1.47 (~2)	1.85 (~5)	6.27	2.65-3.67	
S	S	XI	1.90 (~0)	1.90 (~0)	6.40	2.69-3.50	
O	N 	XII	2.0 (~2.5)	1.87 (~5)	5.96	3.59 (~6)	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> , δ 5.36 ppm
NH	O		1.37 (3)	1.81 (5.1)	5.72	2.74 (18.6)	Voir la réf. 9.

<sup>a</sup> Produits en solution dans CDCl<sub>3</sub>, TMS interne, δ en ppm, J en Hz.

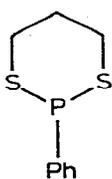
Les données RMN des cycles à 7 chaînons ainsi préparés sont réunies dans le Tableau 1 et comparées avec celles de quelques produits homologues. L'attribution des signaux  $\text{CH}_2\text{C}_4$  et  $\text{CH}_2\text{C}_5$  n'est pas absolument certaine, voir la réf. 9.

Il étant difficile à préparer [5] et VIII étant inconnu, il nous a paru intéressant d'étudier également la destruction des complexes VII et XII suivant les méthodes mises au point avec les complexes des phosphines [2].

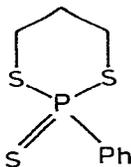
Nous avons donc étudié la pyrolyse de ces complexes ainsi que leur destruction par  $\text{NaCN}$  dans le THF et par  $\text{P}(\text{OMe})_3$  dans le benzène. Dans tous les cas, la destruction des complexes s'est accompagnée de celle des phosphinites libérés. Des tentatives parallèles de réduction des sulfures II et X (notamment par le nickel Raney à haute température) se sont également soldées par des échecs.

### B. Réduction-complexation des dithiophosphinates $\text{R}_2\text{P}(=\text{S})-\text{SR}'$

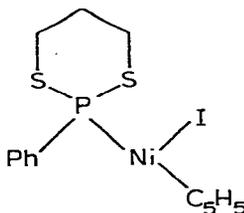
Nous avons cherché à reproduire la séquence qui nous avait conduit précédemment au complexe VII en remplaçant O par S. Nous avons donc préparé le dithiaphosphorinane-1,3,2 (XIII) en nous inspirant de la synthèse de l'homologue *P*-méthylé [10]. XIII lui même vient, d'ailleurs, d'être décrit par des auteurs russes [11].



(XIII)



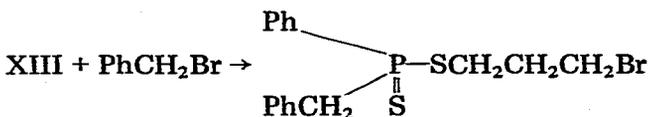
(XIV)



(XV)

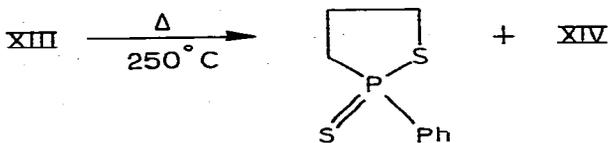
La chimie de ce type de cycle n'ayant pratiquement fait l'objet d'aucune description, nous avons étudié quelques unes des réactions de XIII.

(a) La réaction d'Arbuzov avec le bromure de benzyle se déroule normalement, mais le produit attendu ne se forme qu'avec un rendement assez modeste.



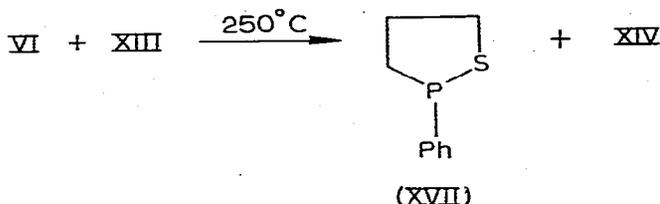
(XVI) Rdt. 30%

(b) La transposition d'Arbuzov se produit dans les mêmes conditions que celle de III; elle conduit à un mélange du produit attendu VI et du sulfure dérivé de XIII. Là aussi, les rendements sont modestes.



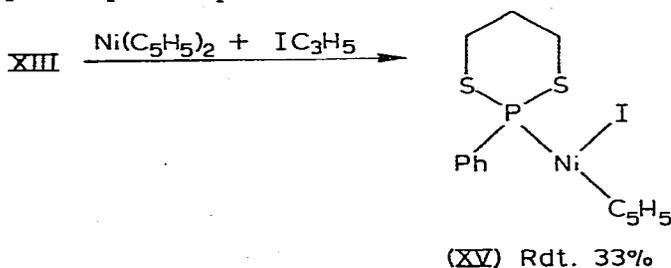
(VI) Rdt. 36% Rdt. 10%

XIV a été identifié sans ambiguïté par comparaison avec un échantillon authentique préparé par sulfuration directe de XIII [11]. Son existence montre, qu'à 250°C, se produit vraisemblablement une redistribution partielle des atomes de soufre entre VI et XIII:



Le très intéressant thiophosphinite XVII n'a malheureusement pas pu être isolé.

(c) Le mélange 1/1 nickelocène—iodure d'allyle réagit sur XIII pour fournir XV par simple complexation:



La faiblesse du rendement (surtout pour une complexation simple) semble indiquer que les thio-phosphonites et phosphinites sont de moins bons ligands que leurs homologues oxygénés (voir aussi la réf. 12), ce qui laisse mal augurer des possibilités de réussir une réduction—complexation dans cette série. A l'inverse, cette réaction montre que le mélange nickelocène—iodure d'allyle est au moins partiellement compatible avec la liaison P—S—C dans les conditions habituelles d'utilisation. Il est également très intéressant de noter que, contrairement aux complexes oxygénés, il est possible de détruire XV par  $\text{P}(\text{OMe})_3$  et de récupérer XIII avec 40% de rendement.

Cette étude chimique sommaire étant terminée, nous avons étudié la réduction—complexation des sulfures VI et XIV. Conformément à nos craintes, nous n'avons jamais pu identifier les complexes recherchés dont XV qui était, pourtant, parfaitement caractérisé par ailleurs. La réduction—complexation n'est donc d'aucune utilité dans cette série.

### Partie expérimentale

Tous les produits décrits ont fourni des résultats analytiques corrects. Les chromatographies sont réalisées sur colonne de gel silice 60 Merck 70—230 mesh. Les spectres RMN sont enregistrés sur appareil R24A Perkin—Elmer (produits en solution dans  $\text{CDCl}_3$ , TMS interne;  $\delta$  en ppm,  $J$  en Hz).

#### Phényl-2 oxo-2 oxaphospholane-1,2 (IV)

Dans un autoclave de 500  $\text{cm}^3$ , on chauffe à 250°C pendant 24 h une solution

de 30 g (0.165 mol) de III dans 150 cm<sup>3</sup> de toluène. Après refroidissement, on évapore le solvant sous vide et distille le produit. On obtient 19 g de IV, Eb. 138°C/0.15 mmHg.

#### *Phényl-2 thio-2 oxaphospholane-1,2 (II)*

Dans un réacteur de 500 cm<sup>3</sup> sous argon, on place 6 g (0.033 mol) de IV dans 140 cm<sup>3</sup> de toluène. On ajoute, en agitant pour éviter la formation de blocs, 4 g de P<sub>4</sub>S<sub>10</sub>.

Le mélange est ensuite chauffé 1 h à reflux. Après refroidissement on hydrolyse par 200 cm<sup>3</sup> de solution saturée de CO<sub>3</sub>Na<sub>2</sub>. La couche organique est séparée, lavée à l'eau jusqu'à neutralité, séchée sur SO<sub>4</sub>Na<sub>2</sub>. Le solvant est évaporé sous vide et le produit distillé. Eb 138°C/0.01 mmHg, poids 3.7 g. Pour la description détaillée de II voir [5].

#### *Complexe VII*

On chauffe à 60°C pendant 4 h, sous argon, un mélange de 3.4 g de II, 10 g de nickelocène et 3.5 g d'iodure d'allyle dans 150 cm<sup>3</sup> de benzène. Après refroidissement, le mélange est filtré, le benzène évaporé et le résidu chromatographié. Eluant: hexane/ether 50 : 50. On obtient ainsi 4.1 g de complexe rouge cristallisant spontanément. F. 95°C. RMN ( $\delta$  (ppm)): CH<sub>2</sub>O centré à 4.25 (2H); CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>P 1.86-3.13 (4H), Ph *ortho* 7.80, *mé*ta, *para* 7.50 (5H); C<sub>5</sub>H<sub>5</sub> pic fin à 5.36 (5H).

#### *Thio-2 diméthyl-4,5 diphényl-2,7 oxa-1 phospho-2 cycloheptadiène-4,6 (X)*

A une solution de 3 g de IX [8] dans 70 cm<sup>3</sup> de toluène sous argon, on ajoute, en agitant, 1.2 g de P<sub>4</sub>S<sub>10</sub> et chauffe à reflux pendant 2 h. Après refroidissement, on hydrolyse par 100 cm<sup>3</sup> de solution saturée de CO<sub>3</sub>Na<sub>2</sub>. La couche organique est séparée, lavée à l'eau jusqu'à neutralité, séchée sur SO<sub>4</sub>Na<sub>2</sub>. Le solvant est évaporé et le résidu chromatographié. Eluant: C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, poids: 2 g, Rdt. 63.4%. Se décompose avant fusion.

#### *Thio-2 diméthyl-4,5 diphényl-2,7 thia-1 phospho-2 cycloheptadiène-4,6 (XI)*

A une solution de 1.5 g d'oxyde de (hydroxy-2 diphényl-1,2 diméthyl-4,5) dihydro-1,2 phosphorine [8] dans 50 cm<sup>3</sup> de toluène sous argon, on ajoute, en agitant, 3 g de P<sub>4</sub>S<sub>10</sub> et chauffe à reflux pendant 4 h.

Après refroidissement, on hydrolyse par 100 cm<sup>3</sup> de solution saturée de CO<sub>3</sub>Na<sub>2</sub>. La couche organique est séparée, lavée à l'eau jusqu'à neutralité, séchée sur SO<sub>4</sub>Na<sub>2</sub>. Le solvant est évaporé et le résidu chromatographié. Eluant: hexane/ether 80 : 20.

#### *Complexe XII*

On chauffe, sous argon, un mélange de 2 g de X, 3.5 g de nickelocène et 1 g d'iodure d'allyle dans 100 cm<sup>3</sup> de benzène à reflux pendant 3 h. Après refroidissement, on filtre, évapore le solvant et chromatographie le résidue. Eluant: hexane/ether 80 : 20.

On obtient 2.5 g d'un produit rouge contenant environ 33% de sulfure X (RMN). Après récrystallisation dans MeOH à 0°C, le produit pur fond à 121°C.

### Complexe XV

On chauffe sous argon un mélange de 2.14 g (0.01 mol) de XIII [11], de 1.9 g de nickelocène (0.01 mol) et 1.68 g (0.01 mol) d'iode d'allyle dans 50 cm<sup>3</sup> de benzène à 60°C pendant 6 h. Après refroidissement, le solvant est évaporé et le résidu chromatographié. Eluant: C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>. On obtient ainsi 1.5 g de produit rouge cristallisant spontanément. Se décompose avant fusion.

RMN ( $\delta$ (ppm)): —C—CH<sub>2</sub>—C centré à 2.06 (2H); CH<sub>2</sub>S centré à 2.68 (4H), Ph *ortho* 7.97, *mé*ta, *para* 7.46 (5H), C<sub>5</sub>H<sub>5</sub> pic fin à 5.32 (5H).

### Destruction du complexe XV

On chauffe sous argon, pendant 5 h à 70°C, un mélange de 1.5 g de XV, 2 cm<sup>3</sup> de triméthylphosphite dans 30 cm<sup>3</sup> de toluène. Après refroidissement, on évapore le solvant et chromatographie le résidu. Eluant: C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>. On obtient ainsi 0.270 g de XIII.

### Phényl-2 thio-2 thiaphospholane-2,2 (VI)

Dans un autoclave de 125 cm<sup>3</sup>, on chauffe à 250°C pendant 48 h une solution de 10 g de XIII [11] dans 50 cm<sup>3</sup> de toluène. Après refroidissement on évapore le solvant et chromatographie le résidu. Eluant: C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>. Sont obtenus ainsi: en tête 1 g de XIV qui cristallise progressivement (F. 74°C) et en queue 3.6 g de VI sous forme d'huile.

RMN de VI ( $\delta$ (ppm)): CH<sub>2</sub>S centré à 3.41 (2H); CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>P centré à 2.57 (4H), Ph *ortho* 8.06, *mé*ta, *para* 7.51 (5H).

### Phényl benzyl dithio phosphinate de bromo-3 propyle (XVI)

On chauffe à reflux pendant 6 h, sous argon, un mélange de 2.2 g de XIII (0.01 mol), 1.9 g de Ph—CH<sub>2</sub>Br (0.01 mol) dans 20 cm<sup>3</sup> de toluène. On évapore le solvant et purifie le résidu par chromatographie. Eluants: hexane pour éliminer les produits de départ non transformés, puis benzène. Sont obtenus ainsi 1.15 g de XVI sous forme d'huile.

RMN: ( $\delta$ (ppm)): CH<sub>2</sub>P doublet à 3.63, *J*(H—P) 13.3 Hz (2H); CH<sub>2</sub>Br: triplet à 3.28, *J*(H—H) 6.6 Hz (2H); CH<sub>2</sub>S: doublet de triplets à 2.90 *J*(H—H) 6.5 Hz, *J*(H—P) 14.4 Hz (2H); C—CH<sub>2</sub>—C: multiplet à 1.93 (2H); Ph (PhCH<sub>2</sub>) pic fin à 7.15 (5H); Ph—P *ortho* 7.87 *mé*ta, *para* 7.33 (5H).

### Bibliographie

- 1 F. Mathey, J. Organometal. Chem., 87 (1975) 371.
- 2 F. Mathey et G. Sennyey, J. Organometal. Chem., 105 (1976) 73.
- 3 C.A. Tolman, J. Amer. Chem. Soc., 92 (1970) 2156.
- 4 C.A. Tolman, W.C. Seidel et L.W. Gosser, J. Amer. Chem. Soc., 96 (1974) 53.
- 5 M. Grayson et C.E. Farley, Chem. Commun., (1967) 830.
- 6 B.A. Arbuzov, L.Z. Nikonova et O.N. Nuret Dinova, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim., (1973) 648; Chem. Abstr., 79 (1973) 5412b.
- 7 F. Mathey, Bull. Soc. Chim. Fr., (1973) 2783.
- 8 F. Mathey, Tetrahedron, 29 (1973) 707.
- 9 J.P. Lampin et F. Mathey, Tetrahedron, 28 (1972) 5367.
- 10 M. Wieber, J. Otto et M. Schmidt, Angew. Chem. Int. Ed., 3 (1964) 586.
- 11 V.S. Blagoveshchenskii, E.E. Nifant'ev, O.P. Yakovleva et V.N. Esenin, Vestn. Mosk. Univ. Khim 16 (1975) 227, Chem. Abstr., 83 (1975) 179212j.
- 12 V. Harder et H. Werner, Helv. Chim. Acta, 56 (1973) 1620.