

REACTIONS DES CYCLOPENTADIENYL PHOSPHINES ET DE
 LEURS DERIVES AVEC LES FER ET MANGANESE-CARBONYLES.

François MATHEY et Jean-Pierre LAMPIN

INSTITUT NATIONAL DE RECHERCHE CHIMIQUE APPLIQUEE

91710 VERT-le-PETIT (FRANCE)

(Reçu le 22 décembre 1976)

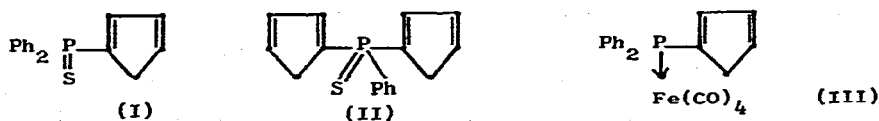
SUMMARY

Three kinds of reaction are observed (sometimes simultaneously) when heating together a manganese- or a iron- carbonyl derivative with a cyclopentadienyl phosphine sulfide : a) a desulfuration giving either a P-complex (with $\text{Fe}(\text{CO})_5$) or a free phosphine (with $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$) b) a partial hydrogenation of the cyclopentadiene nucleus yielding a 1-cyclopentenyl phosphine derivative c) a η -complexation of the cyclopentadiene nucleus giving rise to a ferrocenyl phosphine (with $[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$) or to a cymantrenylphosphine derivative (with $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$). Some preliminary experiments are also conducted with a tervalent fulvenyl phosphine which reacts mainly by its P^{III} group.

RESUME

Trois types de réaction sont observés (quelquefois simultanément) quand on chauffe ensemble un dérivé carbonylé du fer ou du manganèse avec un sulfure de cyclopentadienyl phosphine : a) une désulfuration fournissant soit un complexe du P^{III} (avec $\text{Fe}(\text{CO})_5$) soit une phosphine libre (avec $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$) b) une hydrogénation partielle du noyau cyclopentadiène fournissant un dérivé des cyclopentenyl-1-phosphines c) une η -complexation du noyau cyclopentadiène engendrant un dérivé soit des ferrocenylphosphines (avec $[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$) soit des cymantrenylphosphines (avec $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$). Quelques essais préliminaires ont été également conduits avec une fulvenylphosphine trivalente qui réagit principalement par son phosphore.

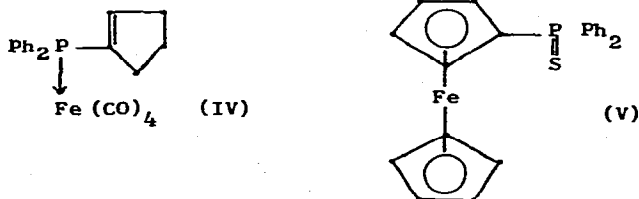
Dans une publication précédente nous avons décrit la synthèse et quelques propriétés chimiques des cyclopentadiénylphosphines (I). Comme coordinats pour les métaux de transition, ces composés présentent un intérêt particulier puisqu'ils ont, a priori, deux sites de complexation possibles, le phosphore et le cyclopentadiényle. Nous avons donc entrepris l'étude de la réaction de quelques produits de cette famille avec les fer-et manganèse-carbonyles. Nous nous sommes alors rapidement rendus compte que, le phosphore appauvrissant en électrons le groupement cyclopentadiényle, ce dernier ne se coordonnait jamais avec le métal si le phosphore était présent sous forme trivalente (complexation préférentielle du P^{III}). C'est pourquoi nous avons plus particulièrement utilisé ensuite les sulfures de phosphines (I) et (II). (Les oxydes correspondants sont exclus par suite de la dimérisation du groupement cyclopentadiényle (1)).



A 160°C, avec un excès de $\text{Fe}(\text{CO})_5$ en autoclave, le sulfure (I) fournit presque exclusivement le complexe de la phosphine trivalente (III). Ce complexe a été complètement caractérisé par analyse élémentaire, spectre de masse, IR et RMN du proton. En dehors du pic moléculaire de m/e 418 ($I = 24\%$), le spectre de masse (70 eV) comprend les pics correspondant au départ successif des 4 CO, puis du fer, le pic de base se situant classiquement à m/e 306 ($M - 4 \text{ CO}$). On note également l'intensité exceptionnelle du pic de m/e 362 ($M - 2 \text{ CO}$) : $I = 96\%$. Le spectre IR en solution dans la décaline comprend les trois bandes CO attendues à 2055, 1977 et 1942 cm^{-1} c'est à dire très voisines de celles de $\text{Ph}_3\text{P} \rightarrow \text{Fe}(\text{CO})_4$ (2). Enfin le spectre de RMN du proton (CDCl_3) comprend un CH_2 centré à 3,17 ppm, les CH éthyléniques compris entre 6,33 et 6,93 ppm et les phényles centrés à 7,33 ppm dans les rapports 2/3/10.

Cette réduction-complexation de (I) n'est pas en soi une anomalie puisque nous avons montré dans un autre travail que les sulfures de phosphines "ordinaires" donnaient lieu également à une telle réaction avec $\text{Fe}(\text{CO})_5$ (3). Elle met bien en évidence, toutefois, la très faible réactivité du cyclopentadiényle de (I) vis à vis des métaux de transition.

Si, lors de la réaction de $\text{Fe}(\text{CO})_5$ avec (I), on élève la température jusqu'à 220°C, le principal produit obtenu n'est plus le complexe (III) mais le complexe (IV) dérivé de la diphénylcyclopenténylphosphine.

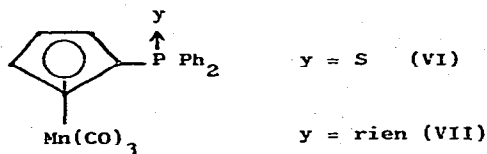


Le spectre de masse de (IV) est similaire à celui de (III) jusqu'à m/e 252, chaque pic étant simplement décalé de deux unités de masse par rapport au spectre de (III). Ainsi, on observe, entre autres, le pic moléculaire de m/e 420 ($I = 14\%$), le pic $M - 2\text{CO}$ de m/e 364 ($I = 98\%$) et le pic $M - 4\text{CO}$ de m/e 308 ($I = 100\%$). Le spectre IR dans la décaline montre les bandes CO à 2054, 1979, 1947 et 1941 cm^{-1} . On note le léger dédoublement de la bande principale. Enfin le spectre RMN (CDCl_3) montre clairement l'hydrogénation partielle du noyau cyclopentadienyle. Le motif $\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2$ donne lieu à un massif complexe de 6 protons entre 1,80 et 2,75 ppm ; le CH éthylénique est centré à 6,0 ppm, $J(\text{H-P})$ 10 Hz, et le phényle à 7,40 ppm (10 protons). Cette hydrogénation tout à fait inattendue se produit probablement aux dépens du benzène utilisé comme solvant.

Quelques essais réalisés avec (I) et $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ ne nous ont pas permis d'isoler d'autres complexes.

Nous avons ensuite étudié la réaction de (I) avec le cyclopentadienyl-ferdicarbonyle dimère. Elle nous a fourni le sulfure de ferrocenyldiphénylphosphine (V) que nous avons identifié par comparaison avec un échantillon authentique préparé par sulfuration de la ferrocenyldiphénylphosphine (4) (F., analyse, RMN). L'exceptionnelle stabilité du noyau ferrocénique compense ainsi la désactivation du noyau cyclopentadienyle par le phosphore dans (I) et permet sa complexation par le fer. Cette synthèse indirecte des ferrocénylphosphines est évidemment beaucoup plus complexe que la synthèse de SOLLITT (4) mais elle peut permettre éventuellement la préparation des ferrocénylalkylphosphines FcPR_2 et Fc_2PR aujourd'hui inconnues. En effet, les alkylchlorophosphines R_2PCl et RPCl_2 ne fournissent ces composés ni par réaction avec le ferrocène dans les conditions de FRIEDEL et CRAFTS ni par réaction avec le ferrocényllithium. L'intérêt de la synthèse indirecte décrite ci-dessus n'est donc pas purement académique.

Nous avons enfin étudié la réaction de (I) avec $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$. A 150°C dans le toluène avec une quantité équimoléculaire de $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$, on obtient le sulfure de cymantrenyl diphényl phosphine (VI) avec un rendement de 50 %.

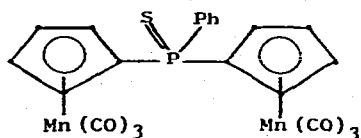


Ce produit a été complètement caractérisé par analyse élémentaire, spectre de masse, IR et RMN du proton. Le spectre de masse comprend ainsi le pic moléculaire de m/e 420 ($I = 3 \%$), le pic $M - CO$ de m/e 392 ($I = 47 \%$), le pic $M - 3CO$ de m/e 336 ($I = 100 \%$), le pic $M - S$ de m/e 388 ($I = 1 \%$), le pic $M - S - CO$ de m/e 360 ($I = 3 \%$) et le pic $M - S - 3CO$ de m/e 304 ($I = 43 \%$). Le spectre de RMN (CCl_4) montre les protons du cyclopentadienyle répartis en deux massifs de 2 protons à 4,76 et 5,16 ppm (une telle différenciation des protons α et β est classique avec les substituants électroattracteurs⁽⁵⁾) et les phényles centrés à 7,46 ppm (méta-para) et 7,78 ppm (ortho). Le spectre IR dans la décالية comprend enfin 3 bandes CO à 2036, 1965 et 1951 cm^{-1} par suite d'une rupture partielle de la symétrie C_{3v} due à la grosseur du substituant phosphoré. Ces valeurs élevées illustrent bien le caractère fortement électro-attracteur du substituant $P(S)Ph_2$ - Voir (5).

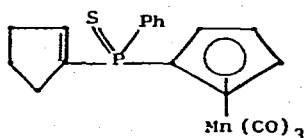
En opérant dans le xylène à l'ébullition ($\sim 160^\circ C$) on obtient, outre le sulfure (VI), la phosphine correspondante (VII). Son spectre IR est évidemment très voisin de celui de (VI) : bandes CO à 2038, 1965 et 1949 cm^{-1} dans la décالية. Par contre, le spectre RMN montre des protons cyclopentadienyle et phényle non différenciés à 4,66 et 7,18 ppm. Cette observation est bien compatible avec le pouvoir électroattracteur moindre de PPh_2 par comparaison avec celui de $P(S)Ph_2$. La meilleure preuve de la présence d'un phosphore trivalent dans (VII) est toutefois fournie par la RMN du phosphore (référence P_4O_6 externe ; + pour les champs forts) : (I) δ_P 78,5 ppm ; (VI) δ_P 75,8 ppm ; VII δ_P 133 ppm.

A propos de cette désulfuration partielle de (VI) par $Mn_2(CO)_{10}$ à haute température, il convient de rappeler que $Mn_2(CO)_{10}$ est également capable de désulfurer les thiocétones⁽⁶⁾.

Dans la littérature (7) on a décrit schématiquement la préparation de la cyanantrenyl diphényl phosphine (VII) à partir du cyanantène. Compte tenu de la multiplicité des étapes intermédiaires, la préparation décrite ci-contre est finalement nettement plus simple. Elle est en outre facilement généralisable. Ainsi lorsqu'on fait réagir de la même façon le sulfure (II) avec $Mn_2(CO)_{10}$, on obtient, entre autres, le sulfure de phényldicymanantrenyl-phosphine (VIII).



(VIII)



(IX)

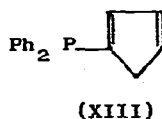
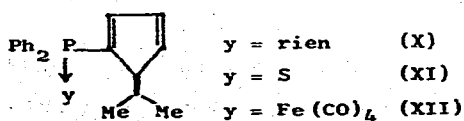
(VIII) est caractérisé par analyse élémentaire, IR et RMN du proton. Le spectre RMN (CDCl_3) comporte les protons cyclopentadienyles à 4,81 (4 protons), 5,05 (2 protons) et 5,40 ppm (2 protons) et les protons phényles à 7,46 (3 protons méta-para) et 7,84 ppm (2 protons ortho).

Le spectre IR (décalin) comporte les 3 bandes CO classiques dans cette série à 2036, 1964 et 1950 cm^{-1} .

Outre (VIII), on obtient dans cette réaction un mélange de deux autres sulfures ($\delta_P = 77,8$ et $85,3$ ppm ; pas de bandes $\text{P}=\text{O}$ dans le spectre IR en pastilles dans KBr) que nous n'avons pas réussi à séparer par chromatographie sur colonne. L'analyse de ce mélange : C 56,8 % H 3,9 % montre que ces produits sont plus riches en H et en C que (VIII) (théorie : C 48,4 % H 2,4 %). Le spectre IR dans la décaline montre la présence d'au moins un groupement $\text{Mn}(\text{CO})_3$: bandes CO à 1936, 1963 et 1949 cm^{-1} . Le spectre RMN (CDCl_3) rappelle à la fois le spectre de (VIII) et celui de (III). On observe ainsi les protons cyclopentadienyles à 4,80, 4,90 et 5,47 ppm dans le rapport approximatif 2/1/1 d'une part et d'autre part les protons saturés sous la forme d'un massif complexe compris entre 1,73 et 2,90 ppm et le CH éthylénique à 6,34 ppm ($J(\text{H-P})$ 11 Hz). Le phényle est situé à 7,50 ppm (méta-para) et 7,83 ppm (ortho). L'ensemble de ces données conduit à proposer comme formule majoritaire pour ce mélange celle d'un complexe de la phénylcyclopentadiénylcyclopentényl phosphine (IX).

Les résultats analytiques sont d'ailleurs compatibles avec cette proposition (théorie : C 55,8 % H 3,7 %). Quoiqu'il en soit, il est certain (spectre RMN) qu'une hydrogénation partielle d'un noyau cyclopentadienyle a eu lieu dans cette réaction comme dans le cas du fer.

Les cyclopentadienylphosphines offrant un accès facile aux fulvènes phosphorés (1), nous avons voulu rapidement nous rendre compte du potentiel de ces derniers comme coordinats des métaux de transition. Cette étude sommaire a été faite avec la phosphine (X).



Cette dernière a été préparée à partir de la phosphine (XIII)⁽¹⁾ par métallation suivie d'une réaction avec l'acétone (voir partie expérimentale), c'est à dire d'une façon tout à fait analogue à celle utilisée lors de notre précédent travail pour préparer le sulfure (XI) à partir du sulfure (I)⁽¹⁾.

Avec $\text{Fe}(\text{CO})_5$ en autoclave, (X) fournit le complexe (XII) caractérisé sans ambiguïté par analyse élémentaire, spectre de masse, IR et RMN du proton. Le spectre de masse comprend ainsi notamment le pic moléculaire de m/e 458 ($I = 1,5 \%$), le pic de base se situant à m/e 346 ($M - 4\text{CO}$). Le spectre de RMN (CDCl_3) est très proche de celui de la phosphine libre (X) et montre donc clairement que le noyau fulvénique n'est pas complexé. Les méthyles sont situés à 2,21 ppm (léger dédoublement) contre 2,12 ppm dans (X). Les trois protons du noyau fulvène forment un système complexe centré vers 6,65 ppm contre 6,50 ppm dans (X). Enfin les phényles sont centrés à 7,45 ppm contre 7,30 ppm dans (X). Le spectre IR (décaline) montre les 3 bandes CO attendues à 2054, 1977 et 1943 cm^{-1} .

Ainsi, là encore, le phosphore se complexé préférentiellement au système diénique. Nous avons toutefois recueilli des indices de complexation du noyau fulvénique lors de l'étude de la réaction de (X) avec $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ dans le benzène à l'ébullition. Outre (XII), on obtient alors de petites quantités d'un autre complexe que nous avons pu séparer par chromatographie mais que nous n'avons pu caractériser complètement. Il est toutefois évident que le noyau fulvénique est coordonné au fer dans ce complexe car la RMN du proton montre deux méthyles très blindés à 1,57 et 1,67 ppm ainsi que trois protons fulvéniques sous forme de massifs à 3,97, 4,26 et 5,56 ppm ; les phényles sont centrés à 7,43 ppm. Le spectre IR permet d'exclure une formule simple du type (diène) $\text{Fe}(\text{CO})_3$: bandes CO à 2077, 2055, 2007, 1981 et 1945 cm^{-1} dans la décaline.

PARTIE EXPERIMENTALE

Ce travail a été réalisé avec la collaboration technique de Melle A. BREQUE.

REACTION DE I avec $\text{Fe}(\text{CO})_5$

- une solution de 0,01 mole de I dans 50 cm^3 de benzène est chauffée à 160°C pendant 6 heures dans un autoclave avec 25 cm^3 de $\text{Fe}(\text{CO})_5$. On

évapore alors les solvants et chromatographie le résidu sur colonne de gel de silice 70 - 230 mesh Merck ; éluant hexane/benzène 85/15. On obtient III, sous forme de cristaux jaunes fondant à 132 °C avec un rendement de 50 %.

- Si on répète le même essai en chauffant à 220°C pendant 6 heures, on obtient par chromatographie d'abord le complexe IV fondant à 136°C avec un rendement de 30 % puis le complexe III.

REACTION DE I AVEC $[(C_5H_5)_2 Fe (CO)_2]_2$

On chauffe en ampoule scellée à 130 °C 0,003 mole de I et 0,01 mole de $[(C_5H_5)_2 Fe (CO)_2]_2$ dans le toluène. Au bout de 8 heures on chromatographie le produit brut sur colonne de gel de silice ; éluant benzène. On obtient V sous forme de cristaux oranges, qu'on recristallise dans l'éthanol. F = 150°C.

REACTION DE I AVEC $Mn_2(CO)_{10}$

- On chauffe en ampoule scellée à 150°C 0,005 mole de I et 0,005 mole de $Mn_2(CO)_{10}$ dans 25 cm³ de toluène. Au bout de 12 heures, on évapore les solvants et on chromatographie le résidu sur colonne de gel de silice ; éluant benzène. On obtient VI qu'on lave à l'éther. F = 139°C.
- Si on répète le même essai dans le xylène à ébullition, on obtient par chromatographie d'abord VII qu'on lave à l'hexane F = 110°C puis VI.

REACTION DE II AVEC $Mn_2(CO)_{10}$

0,01 mole de II et 0,01 mole de $Mn_2(CO)_{10}$ sont chauffés 8 heures dans le xylène à 160°C. Le produit brut est chromatographié sur colonne de gel de silice-éluant benzène. On isole d'abord VIII, qu'on purifie par lavage à l'éther F = 196°C. On obtient ensuite un mélange de deux produits que nous ne sommes pas parvenus à séparer mais dont l'un est probablement le sulfure IX.

PREPARATION DE X

0,05 mole de cyclopentadiénylthallium en suspension dans 200 cm³ d'éther est traitée par 0,05 mole de $(C_6H_5)_2 PCl$ dissous dans l'éther à température ambiante. On filtre le chlorure de thallium sous argon puis on refroidit à - 40°C la solution étherée. On la traite alors par 25 cm³ d'une solution

de n-butyllithium dans l'hexane. On laisse réagir pendant 1 heure à -40°C puis refroidit à -70°C . On verse alors 0,08 mole d'acétone, laisse agiter une heure, puis hydrolyse par un mélange de 40 cm³ de méthanol et 20 cm³ d'eau. On décante, extrait au chloroforme et purifie par chromatographie sur gel de silice-éluant benzène F = 84°C Rdt \sim 30 %

I.R. (dans KBr) : $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ 1630 cm^{-1}

RMN du proton : (CDCl_3 - TMS interne) :

CH_3 : doublet centré à 2,12 ppm ; CH fulvéniques : 3 protons centrés vers 6,50 ppm. Phényles assez fins centrés à 7,30 ppm

REACTION DE X avec $\text{Fe}(\text{CO})_5$

0,01 mole de X en solution dans 50 cm³ de benzène est chauffée en autoclave à 160°C avec 25 cm³ de $\text{Fe}(\text{CO})_5$. Après concentration des solvants, le résidu est chromatographié sur colonne de gel de silice-éluant benzène/hexane 15/85.

On obtient d'abord XII, sous forme de cristaux jaunes que l'on purifie par lavage à l'hexane F = 130°C .

On obtient ensuite un produit orange, dont nous n'avons pu déterminer exactement la structure.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 F. Mathey et J.P. Lampen, Tetrahedron, 31 (1975) 2685.
- 2 A. Reckziegel et M. Bigorgne, J. Organometal. Chem., 3 (1965) 341.
- 3 F. Mathey et G. Muller, à paraître.
- 4 G.P. Sollott, H.E. Mertwoy, S. Portnoy et J.L. Snead, J. Org. Chem., 28 (1963) 1090.
- 5 L.M.C. Shen, G.G. Long et C.G. Moreland, J. Organometal. Chem., 5 (1966) 362.
- 6 H. Alper, J. Organometal. Chem., 73 (1974) 359.
- 7 G.J. Reilly et W.E. McEwen, Tetrahedron Lett., (1968) 1231.