

Preliminary communication

DIMETHYL-3,4-PHOSPHA FERROCENE: NOUVELLE SYNTHÈSE ET P-COMPLEXE AVEC $\text{Fe}(\text{CO})_4$

FRANÇOIS MATHEY

Equipe IRCHA—CNRS, 2—8 rue Henry Dunant, B.P. No. 28, 94320 Thiais (France)

(Reçu le 28 mars 1978)

Summary

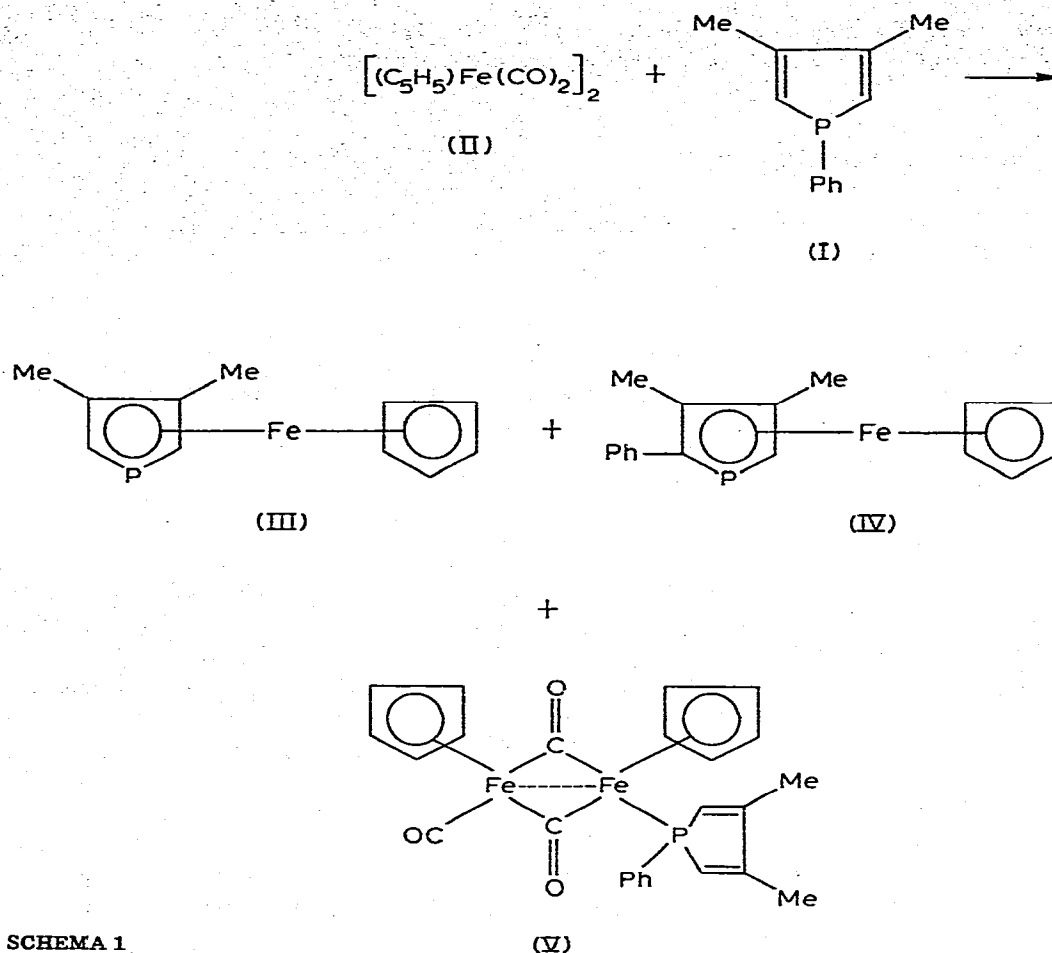
In boiling xylene $[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$ reacts with 1-*t*-butyl-3,4-dimethylphosphole to give the corresponding phosphoferrocene $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_8\text{P})$. The yields are higher and the purification procedure simpler than with the previously described synthesis. With $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ in boiling benzene, this phosphoferrocene affords the corresponding P-complex $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Fe}[\text{C}_6\text{H}_8\text{P} \rightarrow \text{Fe}(\text{CO})_4]$.

L'intérêt des phosphaférocènes justifie l'étude chimique approfondie de ce type de composés. Cependant, la méthode de synthèse qui a permis de les découvrir [1] est trop délicate pour permettre la préparation d'un quelconque des représentants de cette nouvelle famille en quantité suffisante pour une telle étude.

La réaction du phényl-1-diméthyl-3,4-phosphole (I), qui est le phosphole simple le plus aisément accessible avec le dicyclopentadiényldifertétracarbonyl (II) fournit en effet 3 produits III, IV et V (voir Schéma 1).

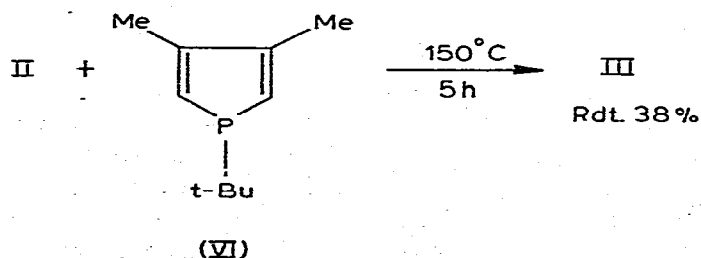
Le rendement en diméthyl-3,4-phosphaférocène (III) oscille entre 10 et 20%. Il est de plus accompagné du dérivé phénylé IV dont la séparation fort délicate d'avec III nécessite une double chromatographie.

Dans le but d'augmenter le rendement de formation de III nous nous sommes intéressés à la réaction de II avec le *t*-butyl-1-diméthyl-3,4-phosphole (VI) (lui-même préparé simplement par réaction du *t*-butyllithium sur I [2]). Nous espérons ainsi, grâce à l'encombrement stérique du phosphore, défavoriser au moins la formation du complexe σ analogue à V. Les résultats ont été conformes à nos espoirs. Lorsqu'on fait réagir VI sur II (rapport molaire 1/1.15) dans le xylène à 150°C pendant 5 h sous argon, on obtient, après filtration, évaporation et chromatographie du résidu sur colonne de gel de silice (éluant benzène/hexane 20/80) un mélange contenant seulement III et VI. Ce mélange est repris par ICH_3 . Le phosphole VI fournit l'iodure de méthylphospholium correspondant insoluble dans le milieu. Au bout d'une heure, on filtre puis évapore l'excès de ICH_3 ; le produit ainsi obtenu est le phosphaférocène III pur. Le rendement peut



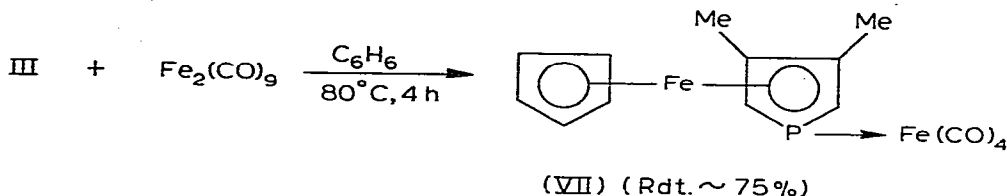
SCHEMA 1.

atteindre 38% et l'absence de produit analogue à IV simplifie considérablement la chromatographie.



Nous n'avions auparavant étudié que l'acétylation de III [1]. Disposant de ce produit en quantité plus importante, nous avons voulu vérifier si le phosphore de III était susceptible de donner des complexes. En effet, une étude expérimentale de la répartition électronique dans le noyau phospholyle (Weiss et al., travail à paraître) a montré clairement la présence d'une paire libre localisée sur le phosphore. Malgré la faible réactivité de cette paire libre (ainsi elle ne réagit pas

avec ICH_3 pur à température ordinaire, voir plus haut) la formation de complexe ne semblait quand même pas exclue a priori. Nous avons donc étudié la réaction de III avec $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ dans le benzène à l'ébullition (rapport molaire III/ $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$, 1/1.1). Après 4 h on filtre, évapore et chromatographie sur gel de silice (éluant benzène/hexane 20/80). On obtient ainsi en tête un solide orange foncé fondant à 94°C (MeOH) identifié sans ambiguïté avec le complexe VII par analyse élémentaire et spectroscopie.



La complexation du phosphore se traduit par un très fort déblindage de ce dernier: $\delta(^{31}\text{P})$ (CDCl_3 , P_4O_6 externe, δ positif à champ fort): 196 ppm (III); 87.4 ppm (VII). Le spectre ^{13}C est également profondément altéré (CDCl_3 + $\text{Cr}(\text{Acac})_3$, TMS, avec et sans découplage de ^1H): δ 15.8 (d, $^3J(\text{C}-\text{P})$ 6 Hz, Me); 67.7 (d, $^1J(\text{C}-\text{P})$ 8.1 Hz, C_α); 74.3 (s, C_5H_5); 92.5 (d, $^2J(\text{C}-\text{P})$ 3.8 Hz, C_β); 179.1 et 180.3 (2s, CO) ppm.

On notera en particulier la diminution extraordinaire du couplage $^1J(\text{P}-\text{C})$ qui chute de 61 Hz dans III à 8.1 Hz dans VII. Cette chute est probablement l'indice d'une forte décroissance de la délocalisation électronique dans le noyau phosphore (voir la discussion des données ^{13}C dans la référence 1b). On notera également la réapparition du couplage $\text{CH}_3 \cdots \text{P}$ qui existe dans les méthyl-3-phospholes [3] mais qui disparaît dans III. En revanche le spectre ^1H est peu modifié (CDCl_3 , TMS interne): δ 2.18 (s, Me); 3.54 (d, $J(\text{H}-\text{P})$ 33.3 Hz, $\text{CH}-\text{P}$); 4.31 (s, C_5H_5) ppm. Enfin les données IR (décaline): $\nu(\text{CO})$ 1957 (épaulement à 1951), 1985 et 2060 cm^{-1} indiquent que le phosphore de VII est fort peu donneur (comparer ces données avec celles de $\text{Ph}_3\text{P} \rightarrow \text{Fe}(\text{CO})_4$ [4]). Le spectre de masse (70 eV, 90°C) confirme la labilité de la liaison $\text{P} \rightarrow \text{Fe}(\text{CO})_4$: m/e (I en %): M, 400 (4); M - CO, 372 (2); M - 2CO, 344 (3); M - 3CO, 316 (8); M - 4CO, 288 (21); III, 232 (100); III - C_5H_6 , 166 (21); III - $\text{C}_6\text{H}_8\text{P}$, 121 (10).

Ce travail a été effectué avec la collaboration technique de Madame R. Maillet.

Bibliographie

- (a) F. Mathey, A. Mitschler et R. Weiss, *J. Amer. Chem. Soc.*, **99** (1977) 3537;
(b) F. Mathey, *J. Organometal. Chem.*, **139** (1977) 77.
- F. Mathey, *Tetrahedron*, **28** (1972) 4171.
- L.D. Quin, S.G. Borleske et R.C. Stocks, *Org. Magn. Res.*, **5** (1973) 161.
- A. Reckziegel et M. Bigorgne, *J. Organometal. Chem.*, **3** (1965) 341.