

Preliminary communication

LA DIPHENYL(CYCLOPENTADIENYL-2 ETHYL)PHOSPHINE: UN NOUVEAU TYPE DE COORDINAT CHELATANT PHOSPHORE(III)-CYCLOPENTADIENYLE POUR LES METAUX DE TRANSITION

C. CHARRIER et F. MATHEY

Equipe Ircha-CNRS, 2–8 rue Henry Dunant, B.p. No. 28, 94320 Thiais (France)

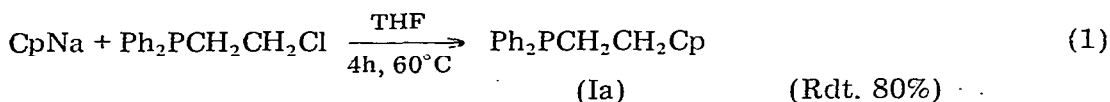
(Reçu le 21 février 1979)

Summary

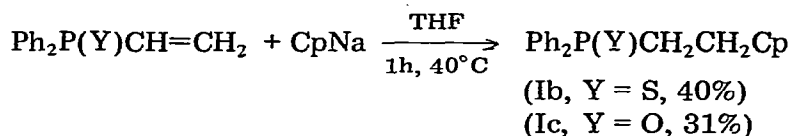
Diphenyl(2-cyclopentadienylethyl)phosphine yields, by treatment of its cyclopentadienylstannyl derivative with $\text{BrMn}(\text{CO})_5$, a substituted cymantrene. Under UV radiation this compound yields a cyclopentadienylphosphorus(III) chelate.

Les cyclopentadiénylphosphines du type $\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{Cp}$ présentent deux sites complexants et peuvent ainsi, suivant la valeur de n , conduire ou non à des complexes chélatés. Des complexes où seul le noyau cyclopentadiène est lié au métal ont été obtenus pour $n = 0$ [1] et $n = 1$ [2]. Dans le cas où $n = 2$, les deux sites complexants sont suffisamment éloignés pour que l'on puisse envisager l'obtention de chélates.

La diphényl(cyclopentadiényl-2 éthyl)phosphine (Ia) a été préparée par condensation de l'anion du cyclopentadiène sur la diphényl(chloro-2 éthyl)phosphine [3] (éq. 1). Elle est purifiée par dissolution dans le pentane, ce qui permet

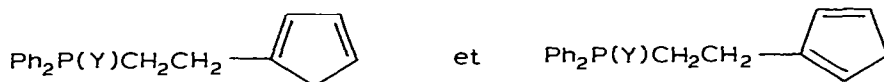


d'éliminer le peu d'oxyde et de polymères insolubles qui ont pu se former au cours de la réaction. Elle se présente sous la forme d'une huile incolore qu'il est préférable de conserver à basse température et sous argon. La sulfuration par S_8 dans CS_2 et l'oxydation par H_2O_2 dans l'acétone conduisent à son sulfure Ib et à son oxyde Ic avec des rendements respectifs de 85 et 70%. Ces deux composés Ib et Ic peuvent être obtenus également par addition nucléophile de l'anion du cyclopentadiène sur le sulfure et l'oxyde de diphényl(vinyl)phosphine.



Par contre, dans les mêmes conditions Cp^- ne s'additionne pas sur la diphényl-(vinyl)phosphine, même après plusieurs heures à ébullition dans le THF.

Les composés Ia, Ib et Ic sont des mélanges 1/1 de deux isomères (Y = rien, O ou S):



comme dans le cas de la diphényl(cyclopentadiénylméthyl)phosphine [2]. Les caractéristiques de ces composés sont données dans le Tableau 1.

TABLEAU 1
CARACTERISTIQUES DES COMPOSES I

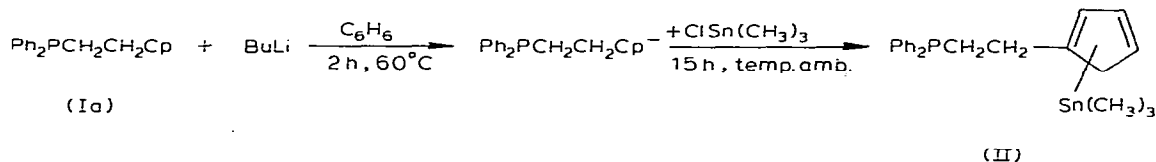
Composés	F (°C)	Analyse (trouvé, calc. (%))		RMN $^{31}\text{P}^a$	RMN $^1\text{H}^b$	Masse c
		C	H			
Ia	huile	caractérisée par oxyde et sulfure		-16.13 et -16.32	7.2 m (10H) 6.1 m (3H) 2.5 m (6H)	278 (65)
Ib	75	73.28 (73.52)	6.16 (6.17)	+39.65 et +39.80	7.5 m (10H) 6.1 m (3H) 2.7 m (6H)	310 (62)
Ic	115	77.38 (77.53)	6.48 (6.51)	+30.67 et +30.80	7.5 m (10H) 6.1 m (3H) 2.7 m (6H)	294 (35)

^a Solvant CDCl_3 , δ (ppm) + à champ faible par rapport à H_3PO_4 , les 2 pics correspondent aux 2 isomères.

^b Solvant CDCl_3 , TMS réf. interne. ^c 70 eV, pic de plus haute masse m/e (intensité %).

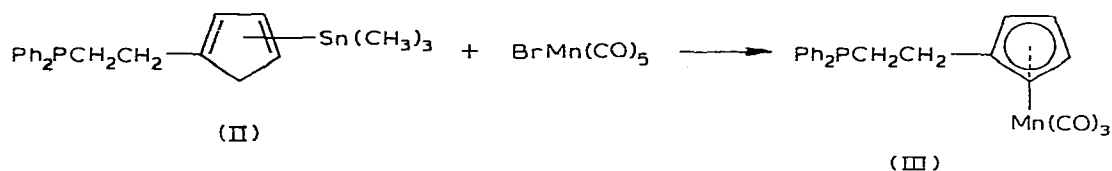
L'utilisation des composés P^{IV} comme coordinats ne présentait que peu d'intérêt comparativement aux complexes déjà obtenus avec $\text{Ph}_2\text{P}(\text{Y})\text{CH}_2\text{Cp}$ (Y = O et S) [2]. Aussi, seule la phosphine Ia a fait l'objet d'une étude préliminaire.

Afin de complexer sélectivement le noyau cyclopentadiène sur un métal de transition, nous avons tout d'abord préparé le dérivé stannylé de Ia:



Cet organométallique II a ensuite été condensé sur le bromopentacarbonyl-manganèse suivant ref. 4 ce qui conduit à un complexe III où seul le noyau cyclopentadiényle est lié au métal.

Ce cymantène (III) (Rdt. 31%) a été purifié par chromatographie sur gel de silice du mélange réactionnel (éluant: éther 1/3, hexane 2/3, R_F : 0.33) puis distil-



lation sous vide (0.1 mmHg à 210–230°C) qui a pour but de rompre l'association entre P^{III} et $BrSn(CH_3)_3$. Il est à remarquer que l'utilisation directe de l'anion $Ph_2PCH_2CH_2Cp^-$ à la place de II, donne lieu à toute une série de réactions parasites et ne permet pas de préparer III.

L'irradiation sous UV dans l'hexane à température ambiante et sous argon du complexe III (lampe Hanovia à vapeur de mercure moyenne pression, 100 watts) a permis d'obtenir le chélate correspondant IV.

Les caractéristiques des composés III et IV sont données dans le Tableau 2.

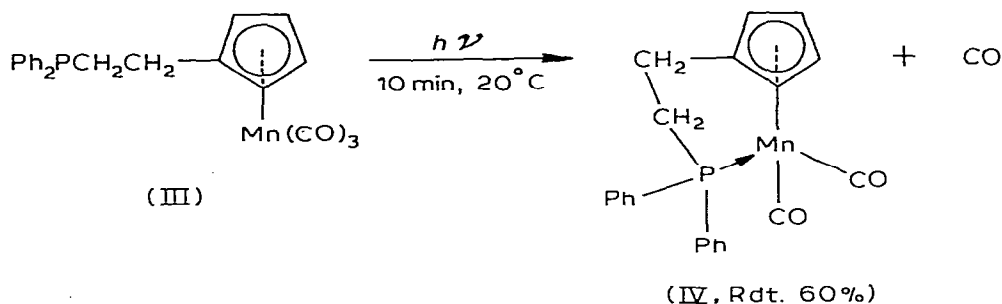


TABLEAU 2

CARACTERISTIQUES DES COMPLEXES III ET IV

Composés	F (°C)	Analyse (trouvé (calc.) (%))		RMN $^{31}P^a$	RMN $^1H^b$	Masse c	IR d
		C	H				
III	83.5	63.69	4.40	-16.2	7.35m(10H)	M: 416(e)	2010
		(63.46)	(4.34)		4.45s(4H)	M - CO: 388(12)	1943
IV	167.5	64.62	4.57	+96.19	2.8-2.2m(4H)	M - 3CO: 332(100)	
		(64.95)	(4.64)		7.2m(10H)	M: 388(10)	1942
					4.2t 3.9t(4H)	M - 2CO: 332(100)	1885
					2.6-1.2m(4H)		

a Solvant $CDCl_3$, δ (ppm) + à champ faible par rapport à H_3PO_4 . b Solvant $CDCl_3$, TMS référence interne m = massif, s = singulet, t = triplet. c 70 eV pics de plus haute masse m/e (intensité %) et pic le plus intense (100%). d Solvant cyclohexane $\nu(CO)$ en cm^{-1} .

Les auteurs remercient Mlle A. Brèque pour les spectres de RMN ^{31}P .

Bibliographie

- 1 F. Mathey et J.P. Lampin, *J. Organometal. Chem.*, 128 (1977) 297.
- 2 C. Charrier et F. Mathey, *Tetrahedron Lett.*, 27 (1978) 2407.
- 3 S.O. Grim et R.C. Barth, *J. Organometal. Chem.*, 94 (1975) 327.
- 4 E.W. Abel, S.A. Keppie, M.F. Lappert et S. Moorhouse, *J. Organometal. Chem.*, 22 (1970) C31.