

Preliminary communication

SYNTHÈSE DES DIPHOSPHA-1,1'-FERROCÈNES

Guillaume DE LAUZON, François MATHEY et Michel SIMALTY

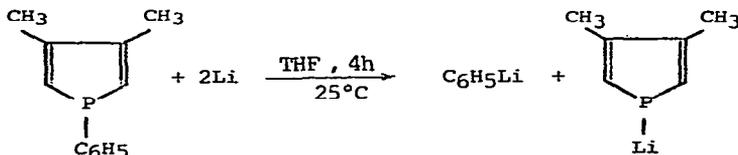
Equipe IRCHA-CNRS, 2-8 rue Henry Dunant, B.P. n° 28, 94320 THIAIS (France)

(Reçu le 5 juin 1978)

Summary : The reaction of phospholylolithiums with FeCl_2 yields the corresponding 1,1'-diphosphaferrocenes as stable red solids for which ^1H , ^{13}C and ^{31}P NMR data are given.

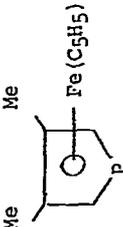
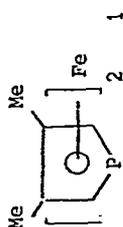
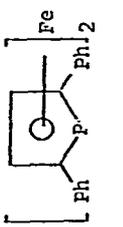
La stabilité relative des phosphoferrocènes [1,2] nous a conduit à penser que les diphospha-1,1'-ferrocènes devaient présenter une tenue suffisante pour en permettre l'isolement et l'étude chimique ; de ce point de vue la symétrie plus élevée de l'édifice diphosphaferrocénique ne pouvait être qu'un facteur supplémentaire favorisant la stabilité. Pour tester notre hypothèse de départ, nous avons donc étudié la réaction des anions phospholyles avec le dichlorure de fer.

Par réaction du phényl-1-diméthyl-3,4-phosphole [3] avec le lithium dans le THF nous avons préparé tout d'abord le diméthyl-3,4-phospholyl-lithium suivant un procédé général développé par Bray [4] et Mislow [5].

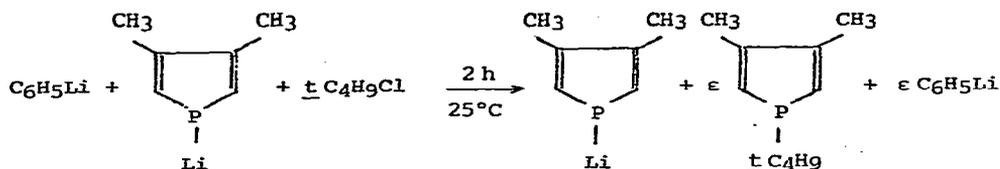


On utilise un excès de lithium (25%) soigneusement décapé et martelé en fines lamelles. La solution rouge obtenue est, après filtration, traitée par un équivalent de chlorure de tertio-butyle pour détruire le phényllithium formé :

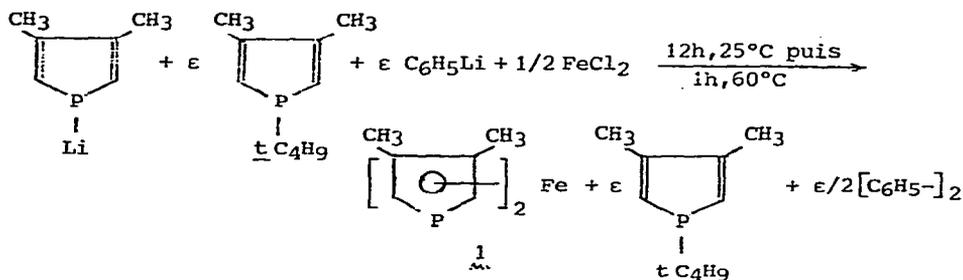
Tableau : Données RMN comparées des phospho- et diphospha-1,1'-ferrocènes

Produit	^1H a		^{31}P b	^{13}C c			
	CH	Me		Ph	Ca	C β	Me
 Me Fe(C ₅ H ₅)	3.71 $^2\text{J}(\text{H-P})$ 36	2.17	196	78.2 $^1\text{J}(\text{C-P})$ 61	94.8 $^2\text{J}(\text{C-P})$ 7.2	16.4	-
 Me 1 2	3.71 $^2\text{J}(\text{H-P})$ 36.2	2.08	184.6	82.1 $^1\text{J}(\text{C-P})$ 61.6	97.5 $^2\text{J}(\text{C-P})$ 7.5	16.1	-
 Me 1 2 Ph	5.50 $^3\text{J}(\text{H-P})$ 4	-	6.95	-	-	-	-

a) 60 MHz, CDCl₃, TMS interne ; δ en ppm, J en Hz b) 36.447 MHz, CDCl₃, P₄O₆ externe ; δ positif à champ fort
 c) 22.63 MHz, CDCl₃, TMS interne.



La décomposition du phényllithium n'est jamais complète et nous avons en outre constaté la formation d'une petite quantité de tertio-butyl-1-diméthyl-3,4-phosphole. Le mélange ainsi préparé est mis en réaction avec un demi équivalent de chlorure ferreux anhydre (calculé d'après la quantité de phosphole initialement mise en jeu) :



Après évaporation, le produit brut est repris au benzène puis à l'hexane. Une fois les insolubles éliminés, les solvants sont chassés et le résidu est chromatographié sur colonne de gel de silice (éluant : benzène/hexane 20/80). On obtient ainsi un diphosphaferrocène brut souillé de tertio-butylphosphole et de biphenyle. Le tertio-butylphosphole est éliminé par traitement à l'iodure de méthyle à froid ; le précipité de sel quaternaire est séparé par filtration. Après évaporation de l'excès de ICH_3 , le résidu est sublimé à $70-80^\circ\text{C}$ sous 0.1 mm de Hg. Le sublimat est ensuite recristallisé dans le méthanol, ce qui permet de supprimer les traces de biphenyle. Le tétraméthyl-3,3',4,4'-diphospha-1,1'-ferrocène 1 se présente sous la forme d'un solide rouge stable à l'air et à la lumière fondant à 140°C sans décomposition. Il est obtenu avec un rendement de 15% environ. Son identité et, indirectement, sa structure sont établies sans ambiguïté par analyse élémentaire et spectroscopie. La comparaison des données RMN de 1 et du diméthyl-3,4-phosphaferrocène [2] montre une remarquable similitude entre ces deux composés. On retrouve notamment les valeurs élevées du déplacement chimique du phosphore et du couplage $^1\text{J}(\text{P}-\text{C})$ qui sont caractéristiques des complexes η -aromatiques de phospholyles. Le spectre de masse (70 eV, 130°C) établit l'exceptionnelle stabilité de l'édifice puisque le pic moléculaire de m/e 278 est aussi le pic de base et que tous les autres pics ont une intensité inférieure à 10%. Le rendement modeste observé est donc à notre avis plutôt l'indice d'une coupure défectueuse de la liaison $\text{C}_6\text{H}_5-\text{P}$ du phosphole de départ par le lithium que d'une réaction de η -complexation incomplète.

De la même façon, nous avons préparé à partir du triphényl-1,2-5-phosphole [6] le tétraphényl-2,2',5,5'-diphospha-1,1'-ferrocène 2 sous la forme d'un solide rouge stable fondant à 230°C (benzène-méthanol) avec un rendement de 15% environ. Les caractéristiques RMN ¹H de 2 sont réunies dans le tableau. Les données ¹³C et ³¹P sont difficiles à obtenir à cause de la faible solubilité du produit recristallisé dans les solvants usuels.

Si l'on tient compte de tous les échecs rencontrés dans la synthèse des diaza-1,1'-ferrocènes [7], l'existence des diphospha-1,1'-ferrocènes indique que les coordinats phospholyles ont une aptitude à la η-complexation avec les métaux de transition bien supérieure à celle des coordinats pyrrolyles. En fait, il semble possible maintenant de préparer toute une gamme d'homologues phosphorés des complexes métallocéniques.

REFERENCES

- 1) F. MATHEY, A. MITSCHLER et R. WEISS, J. Amer. Chem. Soc., 99 (1977) 3537.
- 2) F. MATHEY, J. Organometal. Chem., 139 (1977) 77.
- 3) F. MATHEY et R. MANKOWSKI-FAVELIER, Bull. Soc. Chim. Fr., (1970) 4433.
- 4) E.H. BRAYE, I. CAPLIER et R. SAUSSEZ, Tetrahedron, 27 (1971) 5523.
- 5) W. EGAN, R. TANG, G. ZON et K. MISLOW, J. Amer. Chem. Soc., 93 (1971) 6205.
- 6) I.G.M. CAMPBELL, R.C. COOKSON, M.B. HOCKING et A.N. HUGHES, J. Chem. Soc., (1965) 2184.
- 7) R.B. KING et M.B. BISNETTE, Inorg. Chem., 3 (1964) 796.