

Journal of Organometallic Chemistry, 231 (1982) 237–244
Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

LA REDUCTION-COMPLEXATION DES SULFURES DE PHOSPHINES PAR LE FER PENTACARBONYLE: UN OUTIL ORIGINAL POUR LA SYNTHÈSE DES PHOSPHINES

FRANÇOIS MERCIER, FRANÇOIS MATHEY

Laboratoire CNRS-SNPE, 2–8 rue Henry Dunant, 94320 Thiais (France)

JACQUES ANGENAULT, JEAN-CLAUDE COUTURIER et YVES MARY

Physicochimie des composés d'Éléments de Transition ER 09, Université Pierre et Marie Curie, Laboratoire de Chimie Minérale, 4, Place Jussieu, Tour 54, 75230 Paris Cedex 05 (France)

(Reçu le 9 septembre 1981)

Summary

Reaction of phosphine sulfides LS with $\text{Fe}(\text{CO})_5$ at ca. 130–150°C gives directly the phosphine complexes $\text{LFe}(\text{CO})_4$, which in methanol react with CuCl_2 to yield the corresponding chloro complexes $\text{L}_2\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cl}_2$ in most cases, the chloro complexes decompose either upon direct thermolysis or on treatment with *N*-methylimidazole to give the expected phosphines L. This reduction-complexation-decomplexation scheme is compatible with COH, C=O, PO(C) and PS(C) functionalities. It is less sensitive to steric hindrance around phosphorus than the reduction-complexation of phosphine sulfides by nickelocene.

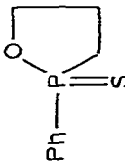
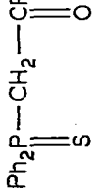
Résumé

La réaction des sulfures de phosphines LS avec $\text{Fe}(\text{CO})_5$ vers 130–150°C conduit directement aux complexes $\text{LFe}(\text{CO})_4$. Ces complexes réagissent avec CuCl_2 dans le méthanol pour donner dans la majorité des cas les chloro complexes $\text{L}_2\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cl}_2$ qui sont détruits soit par thermolyse soit par le *N*-méthylimidazole pour conduire aux phosphines désirées L. Ce schéma de réduction-complexation-décomplexation est compatible avec les fonctions COH, C=O, PO(C) et PS(C). Il est moins sensible à l'encombrement stérique autour de l'atome de phosphore que le processus de réduction-complexation des sulfures de phosphines par le nickelocène.

Introduction

Nous avons par ailleurs [1] décrit une technique originale permettant de convertir les sulfures de phosphines en phosphines par l'intermédiaire de

TABLEAU 1
REDUCTION-COMPLEXATION DES SULFURES DE PHOSPHINES PAR LE FER PENTACARBONYLE

$R_3P=S$	Conditions expérimentales	$R_3P \rightarrow Fe(CO)_4$	$\delta(^{31}P)$ (ppm) ^a (solvent)	IR: $\nu(CO)$ (cm^{-1}) ^b	RMN $^1H(CDCl_3)$ ^c	Masse (70 eV)
Ph_3PS (1)	voir ref. 6	77 (9)			voir ref. 1	
Bu_3PS (2)	voir ref. 6	90 (10)	52.9 ($CDCl_3$)		voir ref. 1	
$Ph_2P(S)Me$ (3)	24 h, 140°C	87 (11)	53.8 (C_6D_6)	2040, 1975, 1940-1930	Me: δ 2.0 ppm $^2J(H-P)$ 9 Hz	
$Ph_2P(S)OEt$ (4)	24 h, 150°C	54 (12)	166.4 ($CDCl_3$)	2050, 1980, 1945-1935	EtO: Me δ 1.32 ppm CH_2 : δ 3.88 ppm	398 (M, 4%); 286 (M-4 CO, 74%) 242 (Ph_2PFeH , 100%) 414 (M, 9%); 302 (M-4 CO, 100%); 242 (Ph_2PFeH , 96%)
$Ph_2P(S)SEt$ (5)	6 h, 120°C	53 (13)	102.2 (C_6D_6)	2040, 1975, 1945-1935	EtS: Me δ 1.27 ppm CH_2 : δ 2.60 ppm	334 (M, 15%); 222 (M-4 CO, 100%)
 (6)	4 h, 120°C puis 3 h, 140°C	60-80 (14)	173.7 ($CDCl_3$)	2050, 1980, 1950-1935	OCH ₂ : δ 4.20 ppm	
$Ph_2P(=S)-CH_2-CPh_2$ (7)	3 h, 80°C puis 0.5 h, 130°C	70 (15)	56.6 (C_6D_6)	2045, 1975, 1950-1930	OH: δ 2.93 ppm CH_2P : δ 3.70 ppm	522 (M-CO, 0.3%) 258 ($Ph_2P(OH) \rightarrow Fe$, 100%)
 (8)	3 h, 80°C puis 1 h, 130°C	78 (16)	63.4 ($CDCl_3$)	2045, 1978, 1945-1930	$^2J(H-P)$ 8 Hz CH_2 : δ 4.13 $^2J(H-P)$ 9.1 Hz	180 ($Ph_2C=CH_2$, 48%) 444 (M-CO, 3%); 360 (M-4 CO, 100%) 332 (M-5 CO, 9%)

^a Référence H_3PO_4 85%; δ positif à champ faible; $CDCl_3$. ^b En solution dans $CHCl_3$; précision 3 cm^{-1} . ^c Référence TMS interne.

complexes de nickel résultant de la réaction du nickelocène et de l'iodure d'allyle sur les sulfures initiaux. Cette technique se caractérise par une extrême douceur permettant le respect de nombreuses fonctions et la conservation de l'activité optique sur le phosphore. Elle nous a permis de préparer une série de phosphines difficilement accessibles par d'autres méthodes [1—5]. Elle a cependant deux inconvénients: (1) elle est relativement coûteuse; (2) elle est sensible à l'encombrement stérique sur le phosphore. Pour corriger ces inconvénients tout en conservant les avantages de sélectivité inhérents au principe de cette méthode dans laquelle la complexation du P^{III} oriente la réduction vers la fonction phosphorée, il nous a paru intéressant de développer une technique complémentaire, basée sur le même concept de réduction-complexation, mais ne présentant par les mêmes limitations.

Or, dans un travail précédent [6], nous avons montré que les fer carbonyles pouvaient réduire les sulfures de phosphines vers 150°C pour donner avec de bons rendements les complexes $R_3P \rightarrow Fe(CO)_4$ correspondants. Le présent travail a pour but d'évaluer la généralité de ce résultat et de mettre au point une méthode de décomplexation permettant d'accéder finalement aux phosphines désirées.

Résultats et discussion

Tout d'abord nous avons voulu vérifier si la réaction 1. était compatible avec quelques groupements fonctionnels représentatifs.



Les résultats obtenus sont résumés dans le Tableau 1; On notera que la réduction-complexation est compatible avec les fonctions OH, CO, POC et PSC.

Cette dernière observation est particulièrement intéressante puisque la réduction-complexation par le nickelocène n'est pas compatible avec la liaison $P-S(C)$ d'une part [7] et puisque, d'autre part, des essais préliminaires avec une thia-phospholane-1,2 ont montré que le fer carbonyle s'insérait une première fois dans la liaison $P-S(C)$ [8]. Cette observation préliminaire n'est donc pas générale contrairement à notre attente et s'explique sans nul doute par la tension présente dans le cycle à cinq chaînons.

Parmi les données spectrales recueillies sur les complexes préparés, les plus intéressantes sont les spectres de masse des complexes fonctionnels. Ainsi le spectre de masse de 15 indique qu'une cycloélimination d'oléfine a lieu dans la sphère de coordination du métal. Cette observation suggère la possibilité de réaliser la réaction 2 analogue à la deuxième étape de la réaction d'oléfination de Wittig—Horner.

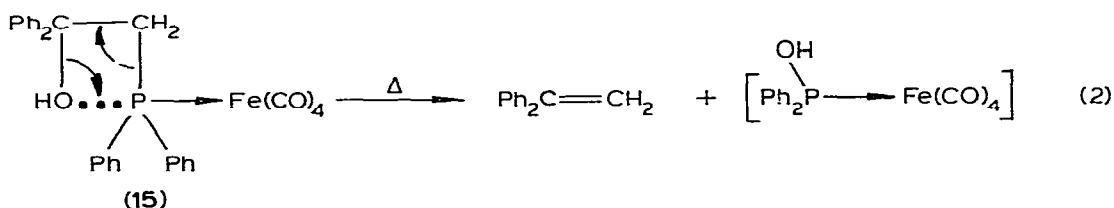
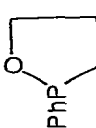
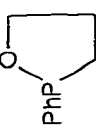


TABLEAU 2
 CONVERSION DES COMPLEXES $R_3P \rightarrow Fe(CO)_4 \rightarrow Fe(CO)_4$ EN COMPLEXES $(R_3P)_2Fe(CO)_2Cl_2$

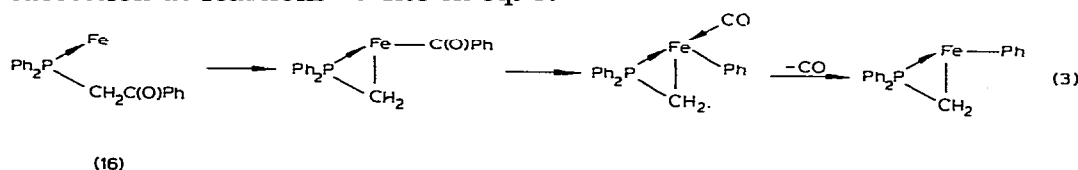
$R_3P \rightarrow Fe(CO)_4$ (R_3P)	$(R_3P)_2Fe(CO)_2Cl_2$ (R_3P)	Rdt. (%)	$\delta(^3P)$ (ppm) ($CDCl_3$)	IR $\nu(CO)$ (cm^{-1}) ($CHCl_3$)	RMN 1H ($CDCl_3$)
Bu_3P (10)	Bu_3P (17)	90	31.7	1970, 2020	^a
Ph_2PMe (11)	Ph_2PMe (18)	76	27.3	1990, 2040	2,25 (m, Me); 7,25-7,65 (m, Ph)
Ph_2POEt (12)	Ph_2POEt (19)	79	123.2	1995, 2040	1,0 (t, Me); 4,08 (m, OCH ₂); 6,95 (m, Ph); 7,70 (m, Ph)
Ph_2PSEt (13)	Ph_2POMe (20)	~99	129.9	2000, 2040	^a
 (14)	 (21)	90	153.14-152.69	2005, 2050	^a
Ph_2PCH_2COPh (16)	Ph_2PCH_2COPh (22)	87	^a	2055, 2010	^a

^a Produits légèrement paramagnétiques; enregistrements des spectres impossibles ou de mauvaise qualité.

Nous avons prouvé effectivement l'existence de cette réaction par les trois essais suivants: (a) la pyrolyse de 15 à 250°C sous 0.1 mmHg fournit $\text{Ph}_2\text{C}=\text{CH}_2$ comme seul produit volatil (authentifié par IR, RMN ^1H et masse); (b) le sulfure 7 avec $\text{Fe}(\text{CO})_5$ au reflux du toluène sous pression normale pendant 18 h fournit aussi $\text{Ph}_2\text{C}=\text{CH}_2$ avec 33% de rendement; (c) le même sulfure 7 avec $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ au reflux du xylène pendant 2 h fournit la même oléfine avec 45% de rendement.

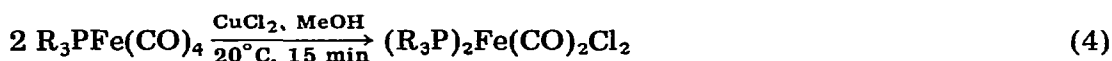
Le fait que le phosphore dans le complexe 15 porte une charge positive suffisante pour promouvoir la cycloélimination thermique d'oléfine en milieu strictement neutre ouvre la perspective de variations intéressantes sur le thème des réactions d'oléfination du type Wittig.

Une autre observation curieuse concerne le spectre de masse de 16. On y note en effet le départ successif de cinq carbonyles. La seule explication plausible consiste à admettre qu'après le départ des quatre premiers carbonyles, a lieu la succession de réactions décrite en éq. 3.



La création de cycles à trois chaînons P, C, Fe par addition oxydante sur un fer électroniquement insaturé est un phénomène bien connu signalé entre autres par Muetterties [9].

Ayant vérifié que la réduction-complexation des sulfures de phosphines par $\text{Fe}(\text{CO})_5$ était une réaction assez générale et procédant avec un bon rendement, nous nous sommes attaqués au problème de la décomplexation de la phosphine. Il faut noter tout de suite que la quasi-totalité des méthodes de décomplexation de coordinats liés à un centre fer carbonyle utilisent des oxydants tels que Ce^{4+} ou R_3NO [10] et sont donc sans intérêt dans notre cas (elles fourniraient non pas la phosphine désirée mais son oxyde). D'un autre côté tous les essais réalisés en vue de déplacer la phosphine de son complexe $\text{R}_3\text{P} \rightarrow \text{Fe}(\text{CO})_4$ par un autre coordinat à 2 électrons ont échoués ce qui reflète l'exceptionnelle stabilité des complexes de phosphines avec le fer(0). (De tels essais ont été réalisés notamment avec $\text{P}(\text{OMe})_3$ [6] et le *N*-méthylimidazole). Nous avons alors relevé les travaux de Thompson [11] décrivant le décomplexation d'un diène par le chlorure cuivrique. Or, contrairement aux autres réactifs de décomplexation oxydante, le chlorure cuivrique n'oxyde pas intégralement les phosphines mais les convertit partiellement en complexes du chlorure cuivreux. En outre, les problèmes de destruction des complexes $[\text{CuCl}, \text{PR}_3]_n$ et $\text{CpNi}(\text{I})\text{PR}_3$ se posent dans les mêmes termes par suite de la présence dans les deux cas de coordinats halogénures. Nous avons donc fait réagir le chlorure cuivrique en solution méthanolique sur les complexes 9–16. Nous avons obtenu plusieurs types de résultats. Dans le cas général nous avons observé la réaction 4 qui se déroule avec un excellent rendement (voir Tableau 2).



Nous avons caractérisé complètement le complexe 18. En sus des données

Les complexes **18**, F(décomp.): 160°C; **19**, F(décomp.); 130°C et **20**, F(décomp.): 130°C ont été recristallisés dans CH₂Cl₂. Le complexe **23** qui précipite dans MeOH est recristallisé dans CHCl₃ F: 247°C.

Libération des phosphines

A 2×10^{-3} mole de complexe **17** à **24** en solution dans 10 ml de benzène dégazé sous argon, on ajoute rapidement à température ambiante 0.5 ml de *N*-méthylimidazole. On maintient l'agitation 15 min, filtre et évapore. Le résidu est soit chromatographié sur courte colonne soit distillé à la boule.

Triphénylphosphine: Eb. (200°C/0.1 mmHg. RMN ³¹P (CDCl₃): δ -5.4 ppm. Rdt. 90%.

Tributylphosphine: Eb. 150°C/0.1 mmHg. RMN ³¹P (CDCl₃): δ -27.5 ppm. Rdt. 60%.

Méthyldiphénylphosphine: Eb. 120°C/0.1 mmHg. RMN ³¹P (CDCl₃): δ -29.2 ppm. Rdt. 86%.

Ethylidiphénylphosphite: Eb. 200°C/0.1 mmHg. RMN ³¹P (CDCl₃): δ +111 ppm. Rdt. 52%.

Phényl-2 oxaphospholane-1,2: Eb. 200°C/0.1 mmHg. RMN ³¹P (C₆D₆): δ 107.4 ppm. Rdt. 58%.

[Diphényl-2,2 hydroxy-2 éthyl]diphénylphosphine: éluant (toluène/AcOEt 90/10) *R_f* 0.65. RMN ¹H (CDCl₃): δ 3.30 (d, 2 H, ²*J*(H-P) 6.3 Hz, P-CH₂): 4.53 (s, 1 H, OH); 6.90-7.30 (m, 20 H, Ph). RMN ³¹P (CDCl₃): δ -26.7 ppm. Rdt. 20%.

[Diphényl-2,2 vinyl]diphénylphosphine: éluant (toluène/AcOEt 90/10) *R_f* 0.50. RMN ³¹P (CDCl₃): δ -29.4 ppm. Rdt. 50%.

Phénacyldiphénylphosphine: éluant (toluène) *R_f* 0.50. RMN ¹H (CDCl₃): δ 3.68 (s, 2 H, P-CH₂); 7.20-7.80 (m, 15 H, Ph) ppm. RMN ³¹P (CDCl₃): δ +107.4 ppm. Rdt. 58%.

Bibliographie

- 1 F. Mathey et F. Mercier, *J. Organometal. Chem.*, **177** (1979) 255.
- 2 F. Mathey et F. Mercier, *Tetrahedron Lett.*, (1979) 3081.
- 3 F. Mathey et F. Mercier, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1980) 191.
- 4 F. Mathey, F. Mercier et C. Santini, *Inorg. Chem.*, **19** (1980) 1813.
- 5 F. Mathey et F. Mercier, *Tetrahedron Lett.*, (1981) 319.
- 6 F. Mathey et G. Muller, *J. Organometal. Chem.*, **136** (1977) 241.
- 7 F. Mathey et D. Thavard, *J. Organometal. Chem.*, **117** (1976) 377.
- 8 F. Mathey, M.B. Comarmond et D. Moras, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1979) 417.
- 9 J.W. Rathke et E.L. Muetterties, *J. Amer. Chem. Soc.*, **97** (1975) 3272.
- 10 Y. Shvo et E. Azum, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1974) 336.
- 11 D.J. Thompson, *J. Organometal. Chem.*, **108** (1976) 381.
- 12 G. Booth et J. Chatt, *J. Chem. Soc.*, (1962) 2099.
- 13 W. Hieber et J. Muschi, *Chem. Ber.*, **98** (1965) 3931.
- 14 I.A. Cohen et F. Basolo, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **28** (1965) 511.