

LA DIPHENYL-CYCLOPENTADIENYLMETHYL-PHOSPHINE ET SES COMPLEXES
FERROCENIQUES ET CYMANTRENIQUES

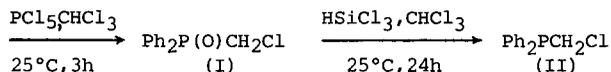
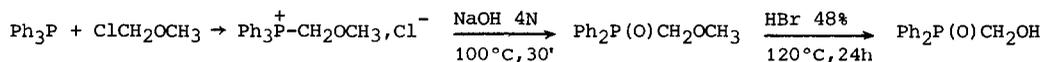
Claude CHARRIER et François MATHEY

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

(Received in France 5 April 1978; received in UK for publication 9 May 1978)

L'anion cyclopentadiényle et les dérivés du phosphore trivalent constituent deux types de coordinaats absolument essentiels dans la chimie des métaux de transition. Il nous a donc paru intéressant d'étudier des molécules comprenant ces deux types de sites complexants à des distances variables. C'est la raison pour laquelle nous avons entrepris la préparation de composés comprenant l'enchaînement $P(CH_2)_n Cp$, composés inconnus à ce jour sauf quand $n=0$. Dans ce dernier cas nous avons en effet publié avec quelques autres nos résultats concernant la synthèse⁽¹⁾ et les complexes⁽²⁾ des cyclopentadiénylphosphines. La présente note, quant à elle, décrit pour la première fois la diphenyl-cyclopentadiénylméthyl-phosphine et quelques uns de ses dérivés pour lesquels $n=1$.

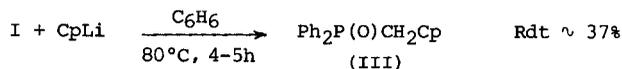
Nous avons retenu comme principe de synthèse la réaction d'un composé chlorométhylé du phosphore sur un dérivé métallique du cyclopentadiène. Ce schéma nous a conduit tout d'abord à réétudier la préparation des dérivés chlorométhylés du phosphore. En effet, la synthèse de ces dérivés par les méthodes décrites dans la littérature donne des résultats peu satisfaisants spécialement dans le cas de la diphenyl-chlorométhylphosphine⁽³⁾. Nous avons donc mis au point la préparation résumée ci-contre :



Dans cette séquence seules les transformations 3 et 5 sont originales. Malgré sa longueur apparente ce schéma est très commode et fournit des rendements élevés : l'oxyde I est préparé avec un rendement global de 83% à partir de Ph_3P (contre 40% par la réaction classique de Ph_2PCl sur le formaldéhyde⁽⁴⁾). La dernière étape fournit la phosphine II avec 79% de rendement. A noter que, si l'on durcit les conditions, II est accompagnée de quantités croissantes de Ph_2PCH_3 . Des essais préliminaires ont enfin montré que ce schéma était transposable sans difficulté pour la préparation de dérivés alkylés tels que $Me_2P(O)CH_2Cl$ ce qui constitue un avantage supplémentaire (la synthèse classique donne des produits très impurs dans ce cas⁽⁵⁾). Nous fournirons des modes

opérateurs détaillés dans le mémoire définitif.

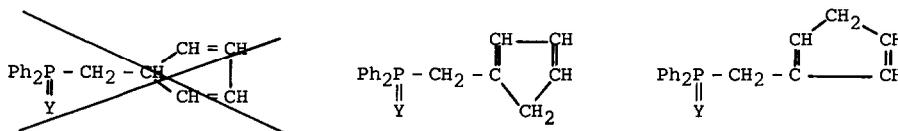
Nous avons ensuite étudié la réaction de I et II avec CpNa, CpLi et CpTl dans différents solvants. Le dérivé du thallium n'est pas assez réactif et a été tout de suite éliminé. Pour transformer l'oxyde I le meilleur système s'est avéré être le cyclopentadiényllithium dans le benzène (les systèmes plus basiques CpLi-THF ou CpNa-THF semblent provoquer une carbenoïdation de I)



Le rapport CpLi/I est compris entre 2 et 3. Si l'on prolonge le chauffage au delà de 5h environ une polymérisation de III est observée. Après hydrolyse et neutralisation le produit de la réaction est isolé par chromatographie sur colonne de gel de silice (éluant acétate d'éthyle). Il est souillé d'une petite quantité d'oxyde I que l'on peut éliminer par recristallisation dans Et₂O. Nous avons caractérisé III comme suit :

III : F 152°C. Analyse C₁₈H₁₇OP : trouvé (théorie)% : C 76.61 (77.13), H 6.16 (6.11), P 10.70 (11.07). Spectre de masse (70 eV) : m/e (I%) : 280 (M, 25%) ; 201 (M-CH₂Cp, 90%) ; 200 (100%).

Cet oxyde peut en fait se présenter sous 3 formes isomères IIIa, IIIb ou IIIc

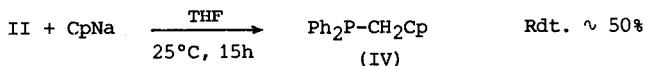


Y = O	IIIa	IIIb	IIIc
Y = rien	IVa	IVb	IVc
Y = S	Va	Vb	Vc

La RMN du proton (60 MHz, CDCl₃, TMS interne) permet d'éliminer immédiatement la forme IIIa. On note en effet la présence de 3 protons éthyléniques pour 4 protons saturés. Les données sont les suivantes : δ = 2.85 (m., 2H, CH₂ du Cp) ; 3.45 (d. de m., J(H-P) 14 Hz, CH₂P) ; 6.2 (m., 3H, H éthyléniques) ; 7.2 - 7.8 (m., 10H, Ph) ppm.

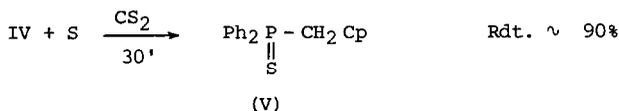
La RMN du phosphore (δ positif à champ fort, P₄O₆ externe) permet finalement d'affirmer que III est un mélange sensiblement équimoléculaire de IIIb et IIIc : $\delta^{31}\text{P}$ = 83.2 et 83.8 ppm.

Les hydrogènes CH₂-P de la phosphine II étant beaucoup moins acides que ceux de l'oxyde I, on peut dans ce cas utiliser des systèmes beaucoup plus basiques pour effectuer la cyclopentadiénylation ; le meilleur d'entre eux s'est avéré être le cyclopentadiénylesodium dans le THF :



Le rapport CpNa/II doit être au moins égal à 1.2. Après hydrolyse, neutralisation, extraction à l'éther, évaporation, le résidu est repris au pentane. L'élimination du pentane permet d'obtenir IV sensiblement pure sous la forme d'une huile incolore polymérisant assez rapidement à température ordinaire. Nous avons caractérisé IV par RMN ^1H et ^{31}P : ^1H (CDCl_3 , TMS interne) : $\delta = 2.8$ (m., 2H, CH_2 du Cp) ; 3.1 (m., 2H, CH_2P) ; 6.1 (m., 3H, H éthyléniques) ; 7.0-7.5 (m., 10H, Ph) ppm. ^{31}P : (CDCl_3 , P_4O_6 externe) : $\delta = 126.8$ et 129.6 ppm.

Ces données indiquent clairement que IV est un mélange (à peu près équimoléculaire) de IVb et IVc. Pour parfaire la caractérisation de IV nous l'avons convertie en sulfure V :

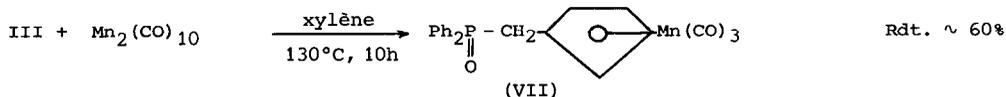
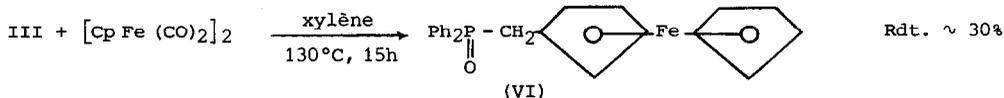


Le produit brut est purifié par chromatographie sur gel de silice (éluant hexane-éther 1/1). Il est caractérisé comme suit :

V : F 143°C (EtOH). Analyse $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{SP}$: trouvé (théorie) % : C 72.42 (72.95), H 5.52 (5.78) RMN ^1H (CCl_4 , TMS interne) : $\delta = 2.73, 2.85, 2.93$ (m., 2H, CH_2 du Cp) ; 3.52 et 3.58 (2 d., J(H-P) 14 Hz, CH_2P) ; 5.9 et 6.13 (2m., 3H, H éthyléniques) ; 7.32 (m. 6H, Ph méta-para) ; 7.67 (m., 4H, Ph ortho) ppm.

La présence de deux doublets CH_2P confirme que V est mélange de Vb et Vc.

Pour finir nous avons voulu contrôler que la complexation du noyau cyclopentadiénique n'était pas inhibée par le voisinage du phosphore. Nous avons donc étudié la réaction de III avec $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]_2$ et $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$:



Le dérivé ferrocénique VI a été purifié par chromatographie sur gel de silice (éluant acétate d'éthyle). Ses propriétés (F, analyse CH, RMN ^1H , spectre de masse) permettent de l'identifier

sans ambiguïté avec le composé décrit dans la littérature⁽⁶⁾. Le dérivé cymanttrénique VII n'a, par contre, pas été décrit dans la littérature à notre connaissance. Il a été chromatographié de la même façon que VI et caractérisé comme suit :

VII : F. 183°C (EtOH). Analyse $C_{21}H_{16}MnO_4P$: trouvé (théorie)% : C 60.25 (60.30), H 3.88 (3.85), Mn 13.42 (13.13), P 7.44 (7.41). RMN 1H ($CDCl_3$, TMS interne) : δ = 3.25 (d., J(H-P) 10 Hz, 2H, CH_2P) ; 4.55 (s., 4H, Cp) ; 7.48 (m., 10H, Ph) ppm. IR ($CHCl_3$) : $\nu(CO)$ en cm^{-1} = 2026, 1941 (épaulement à 1930). Spectre de masse (70 eV) : plus haute masse m/e 334 (M-3CO, I = 100%).

Nous poursuivons l'étude des complexes dérivés de IV et des phosphines du même type.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) F. MATHEY et J.P. LAMPIN, *Tetrahedron*, 31, 2685 (1975)
- (2) F. MATHEY et J.P. LAMPIN, *J. Organometal. Chem.*, 128, 297 (1977)
- (3) S.O. GRIM et R.C. BARTH, *J. Organometal. Chem.*, 94, 327 (1975)
- (4) M.I. KABACHNIK et E.S. SHEPELEVA, *Izvest. Akad. Nauk. S.S.S.R., Otdel. Khim. Nauk.*, 862 (1953)
- (5) W. VOSKUIL et J.F. ARENS, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, 81, 993 (1962)
- (6) G. MARR et T.M. WHITE, *J. Chem. Soc. Perkin I*, 1955 (1973)