

Journal of Organometallic Chemistry, 231 (1982) 361–367
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

SYNTHESE ET PROPRIETES D'UN η^5 -PHOSPHOLYL-COBALT-DICARBONYLE

CLAUDE CHARRIER, HUBERT BONNARD, FRANÇOIS MATHEY

Laboratoire CNRS-SNPE, B.P. 28, 94320 Thiais (France)

et DENIS NEIBECKER

Institut de Recherche sur la Catalyse, 2 avenue Albert Einstein, 69626 Villeurbanne Cedex (France)

(Reçu le 13 janvier 1982)

Summary

The reaction of phosgene with the anion 2,5-diphenylphospholyl gives 2,2',5,5'-tetraphenylbiphospholyl. This compound reacts in boiling toluene with cobalt carbonyl to yield (η^5 -2,5-diphenylphospholyl)dicarbonylcobalt which shows no catalytic activity in the cyclooligomerization of acetylenes. It also reacts with bromine and alcohols to give 1-alkoxyphospholes. We have also fortuitously observed that the reaction of phenyllithium with 1,2,5-triphenylphosphole yielded a 2.6/1 mixture of 2,5-diphenyl- and 2,3,5-triphenyl-phospholyl anions.

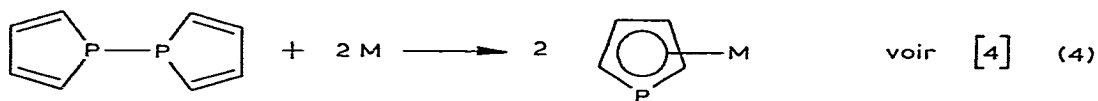
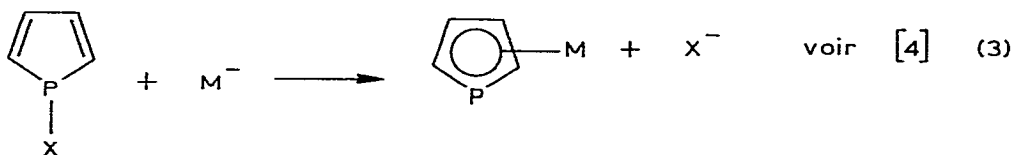
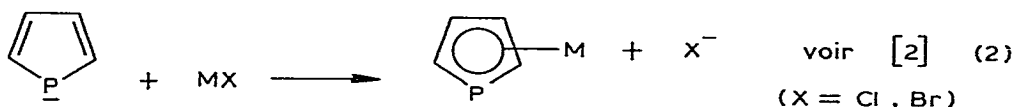
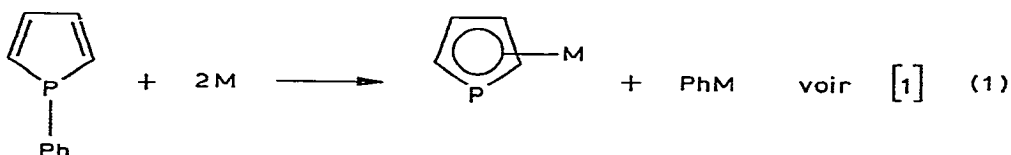
Résumé

La réaction du phosgène sur l'anion diphényl-2,5-phospholye conduit au tétraphényl-2,2',5,5'-biphospholye. Ce produit réagit sur le cobalt carbonyle au reflux du toluène pour donner le (η^5 -diphényl-2,5-phospholyl)cobalt dicarbonyle qui ne montre aucune activité catalytique dans la cyclooligomérisation des acétyléniques. Il réagit aussi sur le brome et les alcools pour donner des alcoxy-1-phospholes. Nous avons aussi observé fortuitement que le phényllithium conduisait avec le triphényl-1,2,5-phosphole à un mélange d'anions diphényl-2,5- et triphényl-2,3,5-phospholyes dans le rapport 2.6/1.

Introduction

De nombreux complexes de η^5 -phospholyes sont connus. Les phosphacymantrènes [1] et les diphospha-1,1'-ferrocènes [2] en sont les prototypes les plus caractéristiques et les mieux étudiés. Parmi les complexes de cyclopenta-

diénylles analogues, le η^5 -cyclopentadiénylcobaltdicarbonyl possède un certain nombre de propriétés catalytiques intéressantes; en particulier, il catalyse l'oligomérisation des acétyléniques [3]. Il nous a donc paru tentant d'en préparer un analogue phosphoré. Or, on peut recenser à l'heure actuelle quatre méthodes de synthèses des complexes π de phospholyles qui sont résumées ci-contre:

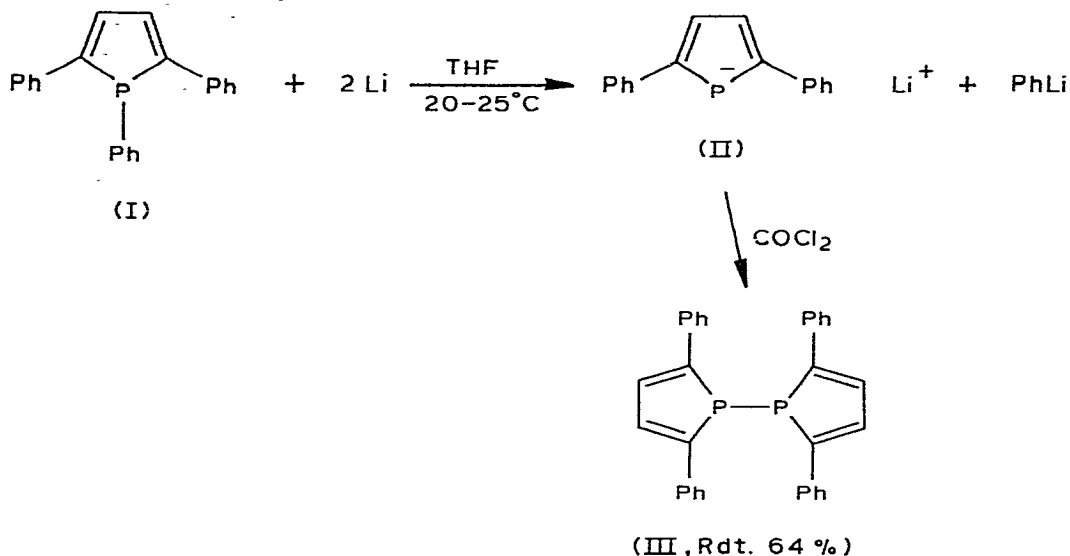


Vu la faible stabilité thermique et la grande réactivité chimique prévisibles pour le genre de complexes que nous désirions préparer, il nous a paru évident que la méthode la plus adaptée à notre problème était la quatrième qui ne fait intervenir ni milieux fortement acides ou basiques, ni températures trop élevées. Il nous fallait donc disposer préalablement d'un biphospholyl-1,1'.

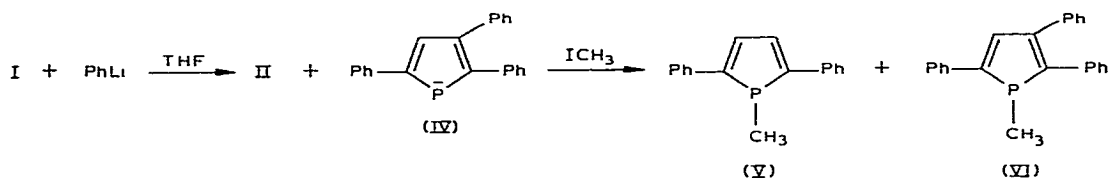
Synthèse et propriétés du tétraphényl-2,2',5,5'-biphospholyle

En 1979, Abel [4] avait déjà brièvement signalé l'obtention de l'octaphényl-2,2',3,3',4,4',5,5'-biphospholyle comme sous-produit de la réaction du chloro-1-tétraphényl-2,3,4,5-phosphole avec NaMn(CO)_5 mais n'avait fourni aucune caractéristique de ce produit. Pour notre part, nous avons visé l'obtention du tétraphényl-2,2',5,5'-biphospholyle qui nous parassait un bon compromis entre une stabilité suffisante et une substitution aussi faible que possible. Nous avons

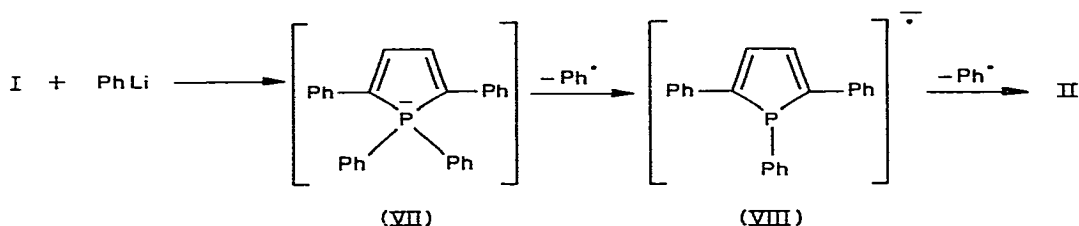
pu l'obtenir par la voie suivante:



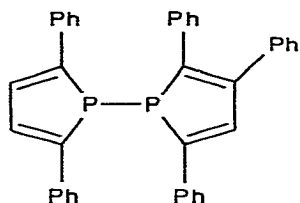
A ce stade, nous avons pu faire les deux observations suivantes. Tout d'abord, cette voie n'est pas générale; ainsi, le remplacement dans ce schéma du triphényl-1,2,5-phosphole (I) par le phényl-1-diméthyl-3,4-phosphole ne permet pas d'obtenir le tétraméthyl-3,3',4,4'-biphospholyle attendu. Ensuite, si (et seulement si) la réaction de coupure par le lithium est suffisamment lente, apparaît à côté de l'anion II ($\delta(^{31}\text{P}) + 78.6$ ppm, référence H_3PO_4 externe, $\delta +$ à champs faibles, en solution dans le THF) un nouvel anion IV ($\delta(^{31}\text{P}) + 102.5$ ppm). Recherchant l'origine de cet anion, nous avons alors étudié la réaction du phényllithium sur I dans le THF à température ordinaire. L'analyse par RMN ^{31}P du mélange réactionnel montre que cette réaction produit dès son démarrage l'anion II comme produit principal et l'anion IV comme produit secondaire. La méthylation du mélange II + IV ainsi obtenu par l'iodure de méthyle conduit aux phospholes V et VI ce qui permet d'attribuer à IV la formule de l'anion triphényl-2,3,5-phospholyle:



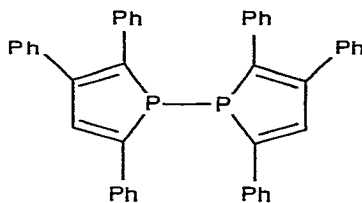
Compte tenu des données de la littérature, on peut admettre que l'attaque de I par le phényllithium obéit au mécanisme suivant:



Le passage de I à VIII est tout à fait analogue à ce qui a été observé par Märkl [5] dans la réaction du triphényl-1,2,5-arsole avec le phényllithium. D'autres auteurs [6] ont démontré pour leur part que l'anion radical VIII (obtenu différemment) était thermiquement instable et perdait un radical phényle au dessus de -30°C pour conduire à II. Le mécanisme de la phénylation du noyau de I conduisant à IV est, par contre, beaucoup plus hypothétique. Une des possibilités consiste à admettre une attaque nucléophile parasite du phényllithium sur une des doubles liaisons de I conduisant, après perte d'un ion hydruure, au tétraphényl-1,2,3,5-phosphole. Cette parenthèse étant fermée, il demeure que, si la réaction du lithium sur I est mal conduite, on obtient, après traitement au phosgène, à côté du bipospholyle désiré III, les deux autres bipospholyles IX et X dont la séparation d'avec III est délicate.



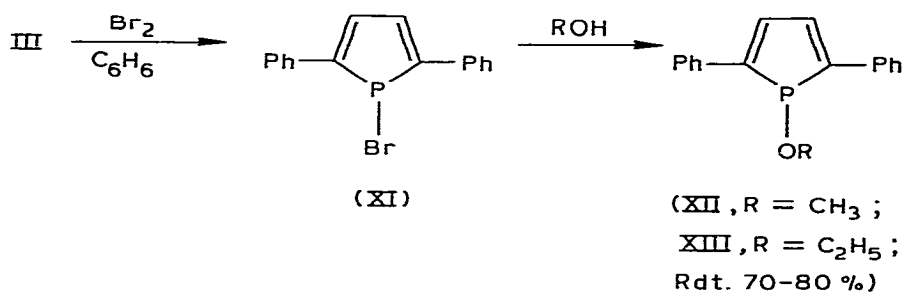
(IX)



(X)

On observe alors, sur le spectre de masse du mélange III + IX + X (70 eV, $110-120^{\circ}\text{C}$), la présence des pics de m/e 622 (X) et 546 (IX), et, sur le spectre de RMN ^{31}P dans CDCl_3 , la présence d'un système AB ($\delta(\text{A}) -11.87$ ppm; $\delta(\text{B}) -28.95$ ppm; $^1J(\text{A}-\text{B})$ 347 Hz) correspondant à IX et d'un pic à -11.8 ppm identique à celui observé sur le spectre d'un échantillon authentique de X préparé par thermolyse de I [7].

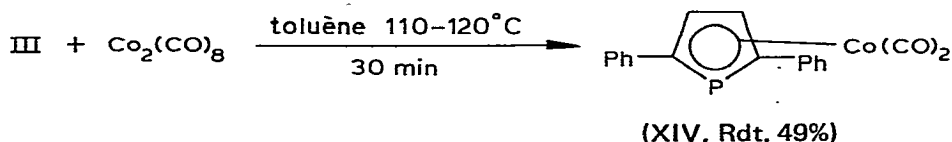
Disposant du bipospholyle III, nous avons pu préparer les premiers alcoxy-1-phospholes connus XII et XIII de la façon suivante:



Le dérivé bromé intermédiaire XI a seulement été caractérisé par RMN ^{31}P ($\delta(^{31}\text{P})$ 31.1 ppm (CDCl_3) et 31.5 ppm (C_6D_6); $^3J(\text{H}-\text{P})$ 7.3 Hz). Alors que les déplacements chimiques des phosphores de XII et XIII dans CDCl_3 sont tout à fait semblables à ceux des diphenylphosphinites correspondants ($\delta(^{31}\text{P})$ (XII) 112.9 ppm; $\delta(^{31}\text{P})$ (XIII) 107.4 ppm; $\delta(^{31}\text{P})(\text{Ph}_2\text{POMe})$ 115.6 ppm [8]; $\delta(^{31}\text{P})(\text{Ph}_2\text{POEt})$ 109.8 ppm [8]), la résonance du phosphore de XI se produit à champ anormalement élevé ($\delta(^{31}\text{P})(\text{Ph}_2\text{PBr})$ 71-73 ppm [8]). Nous n'avons aucune explication valable de cette anomalie pour le moment.

Synthèse et propriétés du diphenyl-2,5-phospholyl-cobalt-dicarbonyle

Comme nous l'espérions, la réaction de III sur le cobalt-carbonyle au reflux du toluène conduit rapidement au phospholyl-cobalt-carbonyle attendu XIV:



Ce produit a été complètement caractérisé par RMN ^1H , ^{31}P , spectrométrie de masse et IR. Sa stabilité est cependant trop faible pour permettre l'obtention d'une analyse élémentaire complètement satisfaisante. Le déplacement à champ fort du phosphore de XIV est moins prononcé que celui des autres complexes π de phospholyles connus: $\delta(^{31}\text{P}) -13.8$ ppm (C_6D_6); $\delta(^{31}\text{P})(\text{P}_2\text{Fe}) -63.6$ ppm (CDCl_3) [2]. Le spectre IR indique que le pouvoir donneur du diphenylphospholyle est moins prononcé que celui du cyclopentadiényle: IR (XIV): $\nu(\text{CO})$ 2030, 1980 cm^{-1} (CDCl_3); IR ($\text{CpCo}(\text{CO})_2$): $\nu(\text{CO})$ 2029, 1970 cm^{-1} [9]. Des essais préliminaires avec le phénylacétylène (Tableau 1) montrent que XIV n'est pas un catalyseur d'oligomérisation des acétyléniques.

TABLEAU I
OLIGOMÉRISEMENT DE $\text{PhC}\equiv\text{CH}$ ^a

Précurseurs catalytiques	Taux de conversion (%)
rien	33
$\text{Co}_2(\text{CO})_8$	32
$\text{CpCo}(\text{CO})_2$	47
$\text{Co}_2(\text{CO})_8 + \text{III}$	26
XIV	25
XIV + AlEt_3	26

^a Conditions: $\text{PhC}\equiv\text{CH}$ 50 mM; PhCH_3 5 cm^3 ; précurseur: 0.1 mM en Co; 120°C; 96 h.

Partie expérimentale

Toutes les réactions sont effectuées sous argon. Silica gel et solvants sont utilisés après avoir été dégazés sous argon. Les spectres de masse ont été enregistrés sur un AEI-MS-30. Les spectres de ^1H et ^{31}P ont été enregistrés sur un appareil Bruker WP80. Pour ^1H la référence interne utilisée est le TMS, pour le ^{31}P , la référence externe est H_3PO_4 à 85%; les déplacements chimiques sont comptés positifs à champ faible. Les spectres IR ont été enregistrés sur un spectrographe Perkin-Elmer 297.

Tétraphényl-2,2',5,5'-biphospholyle (III)

Dans un erlenmeyer, 8.7 g de triphényl-1,2,5-phosphole en solution dans 250 ml de THF anhydre et dégazé sont agités avec 0.41 g de lithium. L'attaque du lithium est pratiquement instantanée dès qu'un morceau de lithium a été frotté contre les parois de l'erlenmeyer à l'intérieur de la solution de phosphole

dans le THF. La solution devient d'abord bleue puis ensuite marron de plus en plus foncé. La disparition du lithium qui est variable avec la taille des morceaux de lithium peut être effective après 5 à 12 h. 31.2 ml d'une solution de phosgène dans le toluène (20%) sont ajoutés en 20 minutes à température ambiante à la solution de phospholyl-lithium. La solution est agitée pendant 10 h puis ensuite est concentrée sous vide mécanique. Le résidu est repris avec un minimum de CH_2Cl_2 dégazé et chromatographié sur 500 g de silice, élué avec un mélange hexane/toluène (4/1). 4.2 g de biphospholyle sont récupérés sous forme d'un solide orange Rdt. 64%. Fusion 151°C , masse (70 eV, 170°C): m/e 470 (M^+ , 50%), 393 ($M - \text{C}_6\text{H}_5$, 30%), 236 ($M/2 + \text{H}$, 100%), 235 ($M/2$, 75%). RMN ^{31}P (CDCl_3): δ -27.91 ppm. RMN ^1H (CDCl_3): δ 7.3 (m, 20 H, phényle), 6.65 ppm (t, 4 H éthylénique, $^3J(\text{HP}) \simeq ^4J(\text{HP}) \simeq 4.5$ Hz). Analyse trouvée: C, 81.48; H, 5.50; P, 13.27. $\text{C}_{32}\text{H}_{24}\text{P}_2$ calc.: C, 81.70; H, 5.11; P, 13.19%.

Réaction du phényllithium sur le triphényl-1,2,5-phosphole

Dans un ballon de 250 ml, placer 1 g de triphényl-1,2,5-phosphole en solution dans 30 ml de THF anhydre, ajouter 7.5 ml de phényllithium en solution dans l'éther (1.33 M). La solution est agitée et chauffée à 60°C pendant 3 h. En RMN ^{31}P (avec découplage protons) elle présente 2 pics à $\delta = 102.4$ et 78.6 ppm correspondant respectivement au triphényl-2,3,5-phospholyl- et au diphenyl-2,5-phospholyl-lithium dans le THF. Une solution de 1.76 g de ICH_3 dans 15 ml de THF est ensuite ajoutée goutte à goutte à la solution de phospholyl-lithiums précédente. Le mélange est agité encore 2 h à température ambiante puis est hydrolysé par 20 ml d'eau et 1 ml HCl concentré. La solution est extraite au chlorure de méthylène, décantée et séchée sur Na_2SO_4 . Les solvants sont chassés et le résidu est chromatographié sur 100 g de SiO_2 élué par un mélange hexane/toluène (4/1). Le méthyl-1-diphényl-2,5-phosphole est d'abord récupéré: Rdt. 65%; fusion 110°C [10]; $\delta(^{31}\text{P})$ -15.5 ppm. Le méthyl-1-triphényl-2,3,5-phosphole est ensuite récupéré: Rdt. 25%; fusion 118°C [7]; $\delta(^{31}\text{P})$ 0.5 ppm et est également caractérisé par son oxyde: spectre de masse: m/e 342 (M, 100%); $\delta(^{31}\text{P})$ 51.5 ppm.

Alcoxy-1-diphényl-2,5-phosphole (XII et XIII)

Dans une solution de 1.23×10^{-3} mole de tétraphényl-2,2',5,5'-biphospholyle dans 15 ml de benzène sec, on verse une solution de brome dans le benzène de façon à ajouter deux équivalents de Br par mole de biphospholyle avec un excès de 4% (2.15 ml de solution contenant 4.96 g de brome dans 50 ml de benzène). Après disparition du biphospholyle constatée en chromatoplaque (hexane/benzène 70/30), une solution d'alcool ROH 1.28×10^{-3} mole et de pyridine 1.28×10^{-3} mole dans 5 ml de benzène est ajoutée goutte à goutte. La mixture est agitée pendant 15 minutes puis elle est filtrée sous argon. La solution jaune est concentrée, l'huile obtenue est distillée.

$\text{ROH} = \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$: Eb. $175\text{--}190^\circ\text{C}/0.1$ mmHg; Rdt. 80%; RMN ^{31}P (CDCl_3): δ +107.4 ppm; RMN ^1H (CDCl_3): δ 1.05 (t, CH_3), 3.5 (q, CH_2 $^3J(\text{HH})$ 7 Hz), 7.05 (d, CH $^3J(\text{HP})$ 8.5 Hz), 7.25–7.7 (m, C_6H_5) ppm; masse (70 eV, 150°C): m/e 280 (M, 100%).

$\text{ROH} = \text{CH}_3\text{OH}$: Eb. $150\text{--}160^\circ\text{C}/0.1$ mmHg; Rdt. 73%; RMN ^{31}P (CDCl_3): δ +112.9 ppm; RMN ^1H (CDCl_3): δ 3.2 (d, CH_3 $^3J(\text{HP})$ 7 Hz), 7.1 (d, CH $^3J(\text{HP})$

8.5 Hz), 7.2–7.8 (m, C₆H₅) ppm; masse (70 eV, 130°C): *m/e* 266 (*M*, 100%). Analyse trouvée: C, 76.07; H, 5.53; P, 11.39. C₁₇H₁₅OP calc.: C, 76.69; H, 5.64; P, 11.65%.

η⁵-Diphényl-2,5-phospholyl-cobalt-dicarbonyl (XIV)

Une solution de 1.3 g de tétraphényl-2,2',5,5'-biphospholyle (III) (2.76×10^{-3} mole) dans 40 ml de toluène anhydre et dégazé est chauffée au bain d'huile à 120°C. Une solution de 0.94 g de Co₂(CO)₈ (2.76×10^{-3} mole) dans 150 ml de toluène anhydre et dégazé est versée en 20–25 minutes dans la solution précédente de biphospholyle. La solution est agitée 5 minutes de plus à cette température puis refroidie et concentrée à sec sous vide mécanique. Le résidu est chromatographié sur silice (100 g) en éluant avec un mélange hexane/toluène (4/1). Un solide brun est obtenu: Rdt. 49%. RMN ³¹P (C₆D₆): δ –13.8 ppm; RMN ¹H (C₆D₆): δ 6.1 (d, CH ³J(HP) 3.5 Hz) 7–7.4 (m, C₆H₅) ppm; IR (CDCl₃): ν(CO) 2030 s, 1980 m cm⁻¹; masse (70 eV, 80°C) *m/e* 350 (*M*, 50%), 322 (*M* – CO, 50%), 294 (*M* – 2 CO, 100%).

Bibliographie

- 1 F. Mathey, *Tetrahedron Lett.*, (1976) 4155.
F. Mathey, A. Mitschler et R. Weiss, *J. Amer. Chem. Soc.*, 100 (1978) 5748.
- 2 G. de Lauzon, B. Deschamps, J. Fischer, F. Mathey et A. Mitschler, *J. Amer. Chem. Soc.*, 102 (1980) 994.
- 3 K.P.C. Vollhardt, *Accounts Chem. Res.*, 10 (1977) 1.
- 4 E.W. Abel et C. Towers, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1979) 814.
E.W. Abel, N. Clark et C. Towers, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1979) 1552.
- 5 G. Märkl et H. Hauptmann, *Angew. Chem. Internat. Ed.*, 11 (1972) 439.
- 6 D. Kilcast et C. Thompson, *Tetrahedron*, 27 (1971) 5705.
- 7 C. Charrier, H. Bonnard et F. Mathey, à paraître.
- 8 G.M. Kosolapoff et L. Maier, *Organic Phosphorus Compounds*, Wiley Interscience, New York, 1972, vol. IV, p. 127 et 515–516.
- 9 I.S. Butler et A.E. Fenster, *J. Organometal. Chem.*, 51 (1973) 307.
- 10 E.H. Bray, I. Caplier et R. Saussez, *Tetrahedron*, 27 (1971) 5523.