

## Preliminary communication

### Synthèse de molécules organométalliques possédant un manganèse chiral

FRANÇOIS LE MOIGNE et RENÉ DABARD

*Laboratoire de Chimie des Organométalliques, Université de Rennes, 35031 Rennes Cedex (France)*

(Reçu le 18 juillet 1973)

#### SUMMARY

Synthesis of diastereoisomeric manganese complexes is described, starting from  $\text{LMn}(\text{CO})_3$ , carbonyl substitutions gave  $\text{LMn}(\text{CO})(\text{PPh}_3)[\text{P}(\text{OMe})_3]$  ( $\text{L} = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_3$ , 1- $\text{CO}_2\text{Me}$ , 3-Me).

La structure tridimensionnelle des métallocènes entraîne, pour certaines molécules, l'existence d'une chiralité planaire. Cette propriété a été largement étudiée; par exemple en série du ferrocène, du benzène chrome tricarbonyle et du cyclopentadiényl manganèse tricarbonyle<sup>1</sup>. Par contre les conséquences stéréochimiques de la structure pseudotétraédrique de certains de ces dérivés a été peu exploitée. Brunner et coll.<sup>1</sup> ont cependant réussi la synthèse et le dédoublement de molécules possédant une chiralité centrée sur l'atome métallique, dans le cas du fer et du manganèse et plus récemment dans le cas du molybdène<sup>2</sup>.

La combinaison de ces deux types de chiralité dans les molécules dérivées du cyclopentadiényl manganèse tricarbonyle a retenu notre attention. Cette propriété devait nous conduire théoriquement à isoler deux couples de diastéréoisomères correspondant aux modèles figurant dans le Schéma 1.

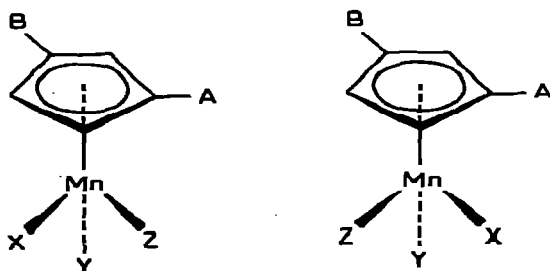


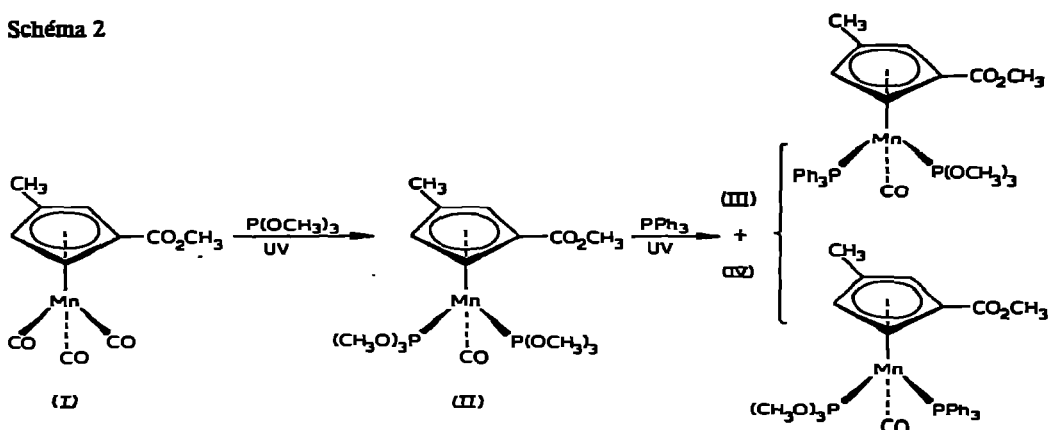
Schéma 1

Nous avons réalisé deux séries de synthèses, au départ d'un dérivé disubstitué du cyclopentadiényl manganèse tricarbonyle, l'une en série racémique et l'autre en série optiquement active.

### Série racémique

Par la suite de réactions figurant au Schéma 2 nous avons synthétisé les molécules modèles III et IV ( $A = \text{CO}_2\text{CH}_3$ ,  $B = \text{CH}_3$ ,  $X = \text{PPh}_3$ ,  $Y = \text{CO}$ ,  $Z = \text{P}(\text{OCH}_3)_3$ ).

Schéma 2



L'ester méthylique de l'acide méthyl-3 cyclopentadiényl manganèse tricarbonyle<sup>3</sup> I en solution dans l'hexane, est soumis à une double substitution de ligands par le triméthylphosphite sous irradiation UV et en présence d'un excès de phosphite. On obtient ainsi II (huile rouge) avec un rendement de 85%. L'ester II, traité par un excès de triphénylphosphine sous UV conduit à un mélange des deux diastéréoisomères III et IV avec un rendement global de 25%. L'analyse RMN du mélange brut indique une même proportion de III et IV. Ces diastéréoisomères sont séparés par chromatographie couche épaisse préparative en éluant avec un mélange hexane-éther (50-40) puis purifiés par cristallisation dans l'hexane. Ces deux diastéréoisomères sont obtenus sous forme de cristaux orangés, l'un fond à 128°C et présente le  $R_f$  le plus élevé et l'autre à 130°C.

Les spectres RMN de III et IV ont été enregistrés dans le chloroforme deutérié avec le TMS comme référence interne; les déplacements chimiques des différents protons figurant au Tableau 1 montrent une différenciation très nette pour les protons du cycle cyclopentadiényle et les protons du groupement méthyle lié au cycle.

Le diastéréoisomère  $F = 128^\circ\text{C}$  soumis à un chauffage à reflux dans l'hexane durant 15 h est stable et ne subit aucune épimérisation. Brunner<sup>1</sup> signale par contre une racémisation rapide, dans des solvants apolaires des composés du type  $\text{Mn}(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{NO})(\text{CO}_2\text{R})(\text{PPh}_3)$ , alors que les composés du type  $[\text{Mn}\{\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{NO})(\text{CO})\text{PPh}_6\}]^+$ ,  $\text{X}^-$  sont stables.

La disparition de la chiralité plane inhérente aux deux substituants du cycle cyclo-

TABLEAU 1

	$\delta/\tau$				
	Protons du cycle	$-CH_3$	$-CO_2-CH_3$	$-P(OCH_3)_3$	$PPh_3$
F = 128°C	m 4.70/1 m 4.33/1 m 3.73/1	s 1.53/3	s 3.61/3	d 3.40/9 J 10.5 Hz	m 7.50/15
F = 130°C	m 4.43/1 m 3.63/2	s 1.85/3	s 3.58/3	d 3.33/9 J 10.5 Hz	m 7.33/15

pentadiényle est théoriquement possible, par réduction de la fonction ester en groupement méthyle. Cette réduction effectuée sur III et IV conduit au même dérivé diméthylé (même  $R_f$ , spectres RMN mal résolus mais identiques) mais son instabilité n'a pas pu nous permettre de l'isoler.

Cette instabilité est vraisemblablement due à l'inversion des effets électroniques résultant de la réduction de la fonction ester, qui a pour conséquence d'accroître la charge sur le métal. Jaouen<sup>4</sup> a également remarqué des phénomènes comparables dans la série du benzène chrome tricarbonyle.

#### Série active

La même suite de réactions a été réalisée au départ de l'ester I optiquement actif<sup>3</sup>. Les pouvoirs rotatoires des produits obtenus sont rassemblés dans le Tableau 2.

Nous envisageons actuellement l'étude des configurations respectives des diastéréoisomères III et IV.

TABLEAU 2

	I'	II'	III' <sup>a</sup>	IV'
$[\alpha]_D^{25}$ Ethanol (c 2)	+ 63°	+ 37°6	-13°7	+ 186°5

<sup>a</sup> III' présente le  $R_f$  le plus élevé.

#### BIBLIOGRAPHIE

- 1 H. Brunner, *Angew. Chem. Intern. Ed.*, 10 (1971) 249 et réf. citées.
- 2 H. Brunner und M. Lappus, *Angew. Chem.*, 19 (1972) 955.
- 3 H. Göwal und K. Schlögl, *M. Chem.*, 98/6 (1967) 2302.
- 4 G. Jaouen, *Thèse Rennes*, 1973.