

Preliminary communication

COMPLEXES σ PROPARGYLIQUES DU MOLYBDENE, π -CpMo(CO)₂PPh₃CHR'C≡CR. REACTION AVEC QUELQUES NUCLEOPHILES: FORMATION DE DERIVES π ALLYLIQUES

J. COLLIN, M. SAVIGNAC et P. LAMBERT

Laboratoire de Recherches de Chimie Organique, E.R.A. 390, Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris, 11, rue P. et M. Curie, 75231 - Paris Cedex 05 (France)

(Reçu le 18 juillet 1974)

Summary

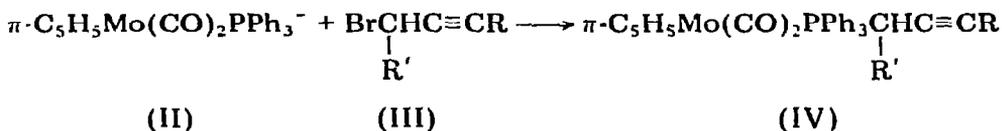
Replacement of a carbonyl ligand by a PPh₃ ligand stabilizes isolable σ -propargylic compounds of molybdenum. By consecutive reaction with some nucleophilic reagents π -allyl derivatives are obtained.

Des complexes σ propargyliques (I) du fer [1], du manganèse [2-4], du molybdène et du tungstène ont été décrits: (CO)_xCpMCH₂C≡CR (M = métal de transition).

La réaction des dérivés du molybdène avec divers nucléophiles a été étudiée au laboratoire [7, 8].

Les complexes carbonylés σ propargyliques acétyléniques vrais sont en général peu stables. Le remplacement d'un ligand carbonyle par un ligand tri-phényl phosphine accroît la stabilité des complexes. Ceci a été en particulier observé dans le cas d'un composé acétylénique vrai du manganèse [4]. Des composés σ propargyliques du molybdène coordonnés par une phosphine ont été ainsi préparés et étudiés dans l'espoir d'isoler des intermédiaires réactionnels plus stables et de faciliter la détermination du mécanisme de la carbonylation en présence de nucléophiles.

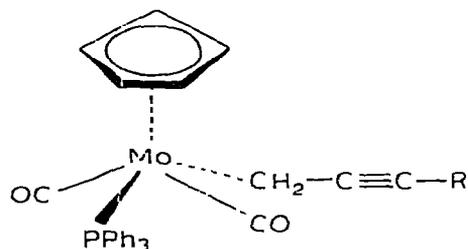
Ces complexes sont obtenus par action de l'anion II sur les bromures propargyliques (III).



L'anion II est préparé à partir du composé [CpMo(CO)₂PPh₃]₂Hg [5]. Il est additionné au dérivé bromé dans le THF à -80°. Les composés σ propargyliques sont purifiés par extraction au pentane après évaporation du THF. Les dérivés

non ramifiés sont stables à température ambiante et obtenus avec 50 % de rendement. Le dérivé ramifié ($R = H$, $R' = CH_3$) est très instable. (Il se forme en même temps que le produit recherché une quantité importante de dimère $[CpMo(CO)_2PPh_3]_2$).

Les complexes IV sont obtenus sous forme *trans* uniquement à l'exclusion de la forme *cis* ($J(PH)$ 1.4 Hz doublet des hydrogènes du ligand cyclopentadiényle [6]).

(IV) *trans*

Le couplage des hydrogènes méthyléniques avec le phosphore ($J(PH)$ 2.5 Hz, $R = C_6H_5$) explique la résonance sous forme de triplet lorsque $R = H$ ($J(PH) = J(HH)$). La valeur de $J(PH)$ est conforme à l'attribution de la structure *trans* [6].

Les données spectrales sont rassemblées dans le Tableau 1.

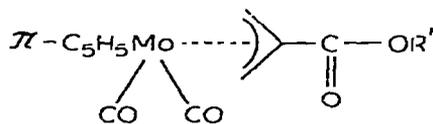
TABLEAU 1

DONNÉES IR ET RMN DES COMPOSÉS σ PROPARGYLIQUES π -CpMo(CO)₂PPh₃CHR'C≡CR (IV)

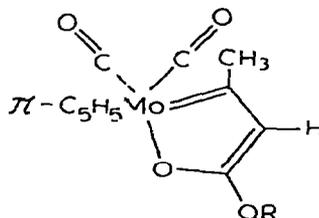
IR: Perkin-Elmer 457, solvant CH₂Cl₂; RMN: Varian A60, solvant CDCl₃, TMS référence interne; δ (ppm), d, doublet; t, triplet; m, multiplet.

R'	R	$\nu(C=O)(cm^{-1})$	$\delta(Cp)$	$\delta(H_2)$	$\delta(R)$
H	H	1945 1865	4.83 d $J(PH)$ 1.4 Hz	1.82 t	2.03 t
H	CH ₃	1940 1860	4.65 d $J(PH)$ 1.4 Hz	1.70 m	1.70 m
H	Ph	1940 1860	4.86 d $J(PH)$ 1.5 Hz	2.08 d $J(PH)$ 2.5 Hz	
CH ₃	H	1940 1860			

Les complexes σ propargyliques tricarbonylés (I) réagissent avec divers nucléophiles (alcools, thiols [7-9]). Le dérivé acétylénique vrai instable donne soit un composé π allylique du type V, soit un complexe carbenoïde VI suivant la nature du nucléophile.



(V)



(VI)

Cette réaction de carbonylation avec les alcools et les thiols se fait sur les dérivés IV dans le THF à température ambiante et conduit en quelques heures uniquement au dérivé π allylique (V, II). La non obtention de dérivé carbenoïde peut être due à l'effet stabilisateur de la phosphine qui se traduirait par un renforcement de la liaison molybdène-carbone. Ceci rendrait impossible la réaction d'alcoolyse suggérée comme première étape de la réaction conduisant aux dérivés de type VI [9].

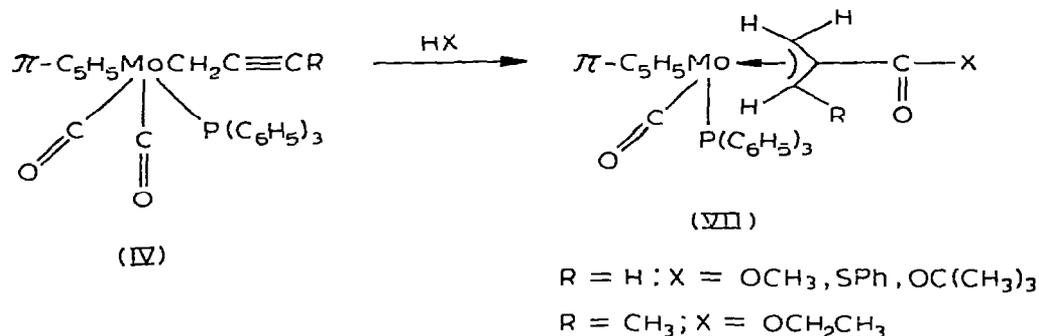
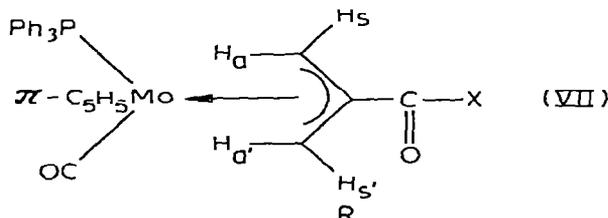


TABLEAU 2

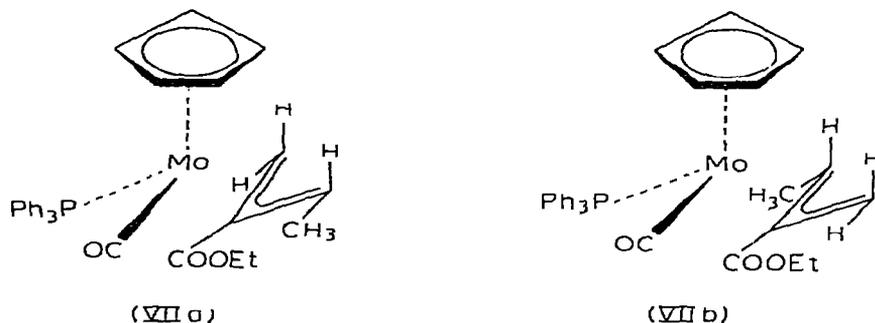
DONNÉES IR ET RMN DES COMPOSÉS π ALLYLIQUES

IR: Perkin-Elmer 457, solvant CH₂Cl₂; RMN: Varian A60 XL 100, solvant CDCl₃, TMS référence interne, T 37°C; δ (ppm); d, doublet; t, triplet; m, multiplet.

X	R	$\nu(\text{C}=\text{O})$ (cm ⁻¹)	$\nu(\text{C}=\text{O})$ (cm ⁻¹)	$\delta(\text{Cp})$	$\delta(\text{H}_a)$	$\delta(\text{H}_b)$ $\delta(\text{H}_c)$	$\delta(\text{H}_a')$	$\delta(\text{H}_b')$ $\delta(\text{H}_c')$	$\delta(\text{X})$
OCH ₃	H	1830 très forte	1700	4.71 d J(HP) 1 Hz	3.16	2.90	1.24	0.97	3.82
SPh	H	1850 très forte	1660 faible	4.8 d J(HP) 2 Hz	3.15	2.80	0.95	0.3	
OC(CH ₃) ₃	H	1840 très forte	1690 faible	4.73 d J(HP) 1.5 Hz	3.10	2.74	1.27	0.91	1.53
OCH ₂ CH ₃	CH ₃	1840 très forte	1710 faible	4.79 d J(HP) 1 Hz	2.33	^a	1.27	0.89	CH ₃ 4.28 d CH ₂ 1.33 t

^a $\delta(\text{CH}_3)$ isomère 60 % 1.93; isomère 40 % 2.03. Les autres signaux ne sont pas dédoublés d'où l'impossibilité d'avoir deux conformères.

La structure π allylique est en accord avec les données IR et RMN (Tableau 2). Les déplacements chimiques des protons allyliques sont comparables à ceux observés sur des composés de même structure [7-10]. Les deux protons *syn* et *anti* sont inéquivalents en raison de la dissymétrie créée par le ligand triphényl phosphine. Le composé VII (R = CH₃) est constitué de deux isomères VIIa et VIIb en proportion 40/60. Le méthyle est en position *syn* dans chacun d'eux mais les attributions de structure n'ont pas encore été faites. Ceux-ci sont représentés dans une de leurs deux conformations [11] dans le schéma.



Les premiers résultats obtenus avec les ligands triphényl phosphite et triméthyl phosphite révèlent uniquement l'obtention de dérivé π allylique. L'équilibre entre les conformères π allyliques est en cours d'étude.

Bibliographie

- 1 J.L. Roustan et P. Cadot, C.R. Acad. Sci. Paris, Sér. C, 268 (1969) 734
- 2 J.E. Thomasson et A. Wojcicka, J. Amer. Chem. Soc., 90 (1968) 2709.
- 3 J.L. Roustan et C. Charrier, C.R. Acad. Sci. Paris, Sér. C, 268 (1969) 2113
- 4 W.D. Bannister, B.L. Booth, R.N. Haszeldine et P.L. Loader, J. Chem. Soc. A, (1971) 930
- 5 M.J. Mays et S.M. Pearson, J. Chem. Soc. A, (1968) 2291
- 6 J.W. Faller et A.S. Anderson, J. Amer. Chem. Soc., 92 (1970) 5852
- 7 J.L. Roustan, C. Charrier, J.Y. Merour, J. Benaim et C. Giannotti, J. Organometal. Chem., 38 (1972) C37
- 8 C. Charrier, J.L. Roustan, J.Y. Merour, J. Collin et J. Benaim, résultats à paraître
- 9 J.L. Roustan, Thèse, Paris, 1972
- 10 J.W. Faller, Chun Chun Chen, M.J. Mattina et A.J. Jakubowski, J. Organometal. Chem., 52 (1973) 361 ; J.W. Faller et M.J. Incorvia, Inorg. Chem., 7 (1968) 840
- 11 J.Y. Merour, Thèse, Paris, 1973