

REACTION DES PHOSPHOLES AVEC $Mn_2(CO)_{10}$. IDENTIFICATION DU (DIMETHYL-3,4 PHOSPHOLYL)MANGANESE TRICARBONYLE

FRANCOIS MATHEY

Institut National de Recherche Chimique Appliquée, 91710 Vert-le-Petit (France)

(Reçu le 30 janvier 1975)

Summary

When irradiated with UV and heated with $Mn_2(CO)_{10}$, phospholes L give σ complexes $L_xMn_2(CO)_{10-x}$ ($x = 1$ or 2) as unstable orange oils, and σ, π complexes $LMn_2(CO)_7$ as stable orange-red crystalline solids in which phospholes act as tridentate ligands via their phosphorus atoms and their dienic systems. When further irradiated with $LMn_2(CO)_7$ (L = 1-phenyl-3,4-dimethyl phosphole), $Mn_2(CO)_{10}$ cleaves the phosphorus-phenyl bond and yields $L'Mn_3(CO)_{12}$ ($L' = 3,4$ -dimethyl phospholyl) in which the P-Ph is replaced by a P-Mn(CO)₅ bond. This stable deep-red crystalline compound is the second known phospholyl complex. Its mass spectrum shows that it decomposes mainly into $L'Mn(CO)_3$. Indeed, when pyrolyzed at 150°C under vacuum, $L'Mn_3(CO)_{12}$ gives $L'Mn(CO)_3$, characterized by its PMR spectrum.

Résumé

Irradiés sous UV et chauffés avec $Mn_2(CO)_{10}$, les phospholes L donnent des complexes σ $L_xMn_2(CO)_{10-x}$ ($x = 1$ ou 2) sous la forme d'huiles oranges instables, et des complexes σ, π $LMn_2(CO)_7$ sous la forme de solides cristallins rouge-orangés stables dans lesquels les phospholes jouent le rôle de ligandes tridentates par leur phosphore et leur système diénique. Irradié plus avant avec $LMn_2(CO)_7$ (L = phényl-1 diméthyl-3,4 phosphole), $Mn_2(CO)_{10}$ coupe la liaison P-phényle et fournit $L'Mn_3(CO)_{12}$ ($L' =$ diméthyl-3,4 phosphole) dans lequel la liaison P-phényle est remplacée par une liaison P-Mn(CO)₅. Ce composé cristallin rouge foncé et stable est le deuxième complexe connu d'un phospholy-le. Son spectre de masse montre qu'il se décompose principalement en $L'Mn(CO)_3$. Effectivement, pyrolysé à 150°C sous vide, $L'Mn_3(CO)_{12}$ se décompose partiellement en $L'Mn(CO)_3$ qui est caractérisé par son spectre RMN du proton.

A notre connaissance il n'existe dans la littérature que deux travaux relatifs à l'interaction des phospholes avec les métaux carbonyles, à savoir celui de Braye et al. [1] concernant les réactions du pentaphényl phosphole avec $\text{Fe}(\text{CO})_5$ et $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ et celui de Cookson et al. [2] concernant les réactions du triphényl-1,2,5 phosphole avec $\text{Fe}(\text{CO})_5$, $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$, $\text{Ni}(\text{CO})_4$, $\text{Cr}(\text{CO})_6$, $\text{Mo}(\text{CO})_6$ et $\text{W}(\text{CO})_6$. (Il existe en revanche toute une série d'études sur les complexes des phospholes avec les halogénures des métaux de transition.) Les auteurs ont observé la formation de deux types de complexes, des complexes σ où le phosphole est monocoordiné à l'atome métallique par le phosphore et des complexes π où le phosphole est bicoordiné à l'atome métallique par le système diénique. Dans un cas (pentaphényl phosphole + $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$) un complexe de phosphole tricoordiné $\text{LFe}_2(\text{CO})_6$ semble avoir été isolé de façon non reproductible [1] mais il n'a été caractérisé que par IR et analyse élémentaire C, H, les résultats étant assez imprécis.

Le choix des phospholes utilisés avait été dicté évidemment par leur disponibilité à l'époque où ces études ont été réalisées mais il n'est pas heureux dans la mesure où ces composés ne sont pas très représentatifs de la famille considérée pour deux raisons:

(1) Une étude aux rayons X de la structure du triphényl-1,2,5 phosphole [3] a montré qu'il n'y avait pas d'interaction entre le système diénique et le doublet du phosphore dans ce produit [$\text{P}-\text{C}(\text{cyclique}) = 1.822 \text{ \AA}$ contre 1.84 \AA pour la somme des rayons de covalence de P et de C], alors qu'une telle interaction existe dans les phospholes les plus simples comme le benzyl-1 phosphole [4] [$\text{P}-\text{C}(\text{cyclique}) = 1.783 \text{ \AA}$].

Cette différence provient sans doute de l'existence dans le triphényl-1,2,5 phosphole d'une conjugaison entre le système diénique et les groupements phényles en positions 2 et 5. (Pour une discussion récente des arguments contradictoires avancés sur la question de l'"aromaticité" des phospholes voir réf. 5.)

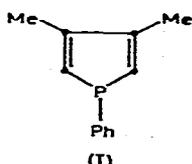
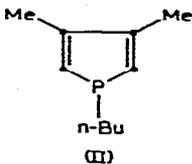
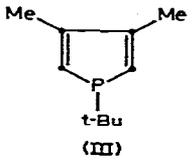
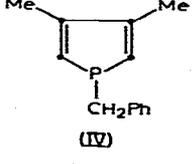
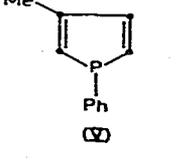
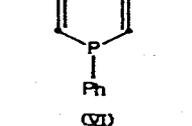
(2) La présence des deux groupements phényles en 2,5 provoque une ouverture du cône d'encombrement du phosphore ce qui introduit un facteur stérique défavorable modifiant l'aptitude à la complexation des phospholes considérés (voir les travaux de Tolman [6]).

Compte tenu de ces données il nous a paru intéressant d'entreprendre l'étude de la réaction des phospholes les plus simples, à présent aisément accessibles [7-10], avec le dimanganèse décacarbonyle. Outre l'originalité due aux phospholes et au métal carbonyle choisis, une raison plus profonde a dicté notre choix. Une étude quantique de l'anion phospholyle, $[\overline{\text{CHCHPCHCH}}]^-$ isoélectronique du thiophène a en effet montré la présence dans cet ion d'un sextet électronique délocalisé [5]. Dans ces conditions nous avons pensé qu'il devait être possible de préparer des complexes du type $\pi-(\text{C}_4\text{H}_4\text{P})\text{Mn}(\text{CO})_3$ isoélectronique du thiophènechrome tricarbonyle découvert par Fischer [11] et homologue du pyrrolylmanganèse tricarbonyle préparé ultérieurement [21,22].

A. Lorsqu'on irradie à 100°C pendant 5 h une solution cyclohexanique de phényl-1 diméthyl-3,4 phosphole et de $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ dans le rapport 1/1.3, on obtient toute une série de complexes séparables par chromatographie sur silice avec des éluants constitués par des mélanges de cyclohexane et de benzène en proportions variables. Le principal de ces complexes se présente sous la forme

TABLEAU 1

REACTION DES PHOSPHOLES Mn_2CO_{10} : SYNTHÈSE DES COMPLEXES $LMn_2(CO)_7$

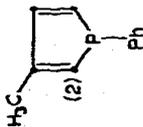
L	$LMn_2(CO)_7$						
	No.	Rdt. (%)	F ^a (°C)	Analyse trouvé (calc.) (%)			
				C	H	P	Mn
 (I)	VII	37	153	46.32 (46.18)	2.75 (2.65)	6.16 (6.27)	22.45 (22.24)
 (II)	VIII	40 ^b	96	43.29 (43.06)	3.65 (3.61)		
 (III)	IX	64	130	43.00 (43.06)	3.66 (3.61)		
 (IV)	X	20	123	47.70 (47.27)	2.97 (2.98)		
 (V)	XI	16	128	45.04 (45.03)	2.29 (2.31)		
 (VI)	XII	15	136	43.56 (43.81)	1.99 (1.95)		

^a Produits recristallisés dans MeOH; point de fusion pris au bloc. ^b Dans ce cas on obtient un mélange de $LMn_2(CO)_7$ et de $L_2Mn_2(CO)_8$; le rendement en $LMn_2(CO)_7$ a été calculé en tenant compte de son pourcentage dans le mélange déterminé par RMN. En séparant partiellement le mélange par chromatographie et en conservant les fractions de queue ne contenant que $LMn_2(CO)_7$, on obtient un rendement de 15% en produit recristallisé dans MeOH.

TABLEAU 2

DONNEES DE RMN DU PROTON DES PHOSPHOLES L ET DE LEURS COMPLEXES $LMn_2(CO)_7$

L	RMN de L ^a		RMN de $LMn_2(CO)_7$		
	CH ₃ -C	=CH <i>J</i> (H-P)	P-R	CH ₃ -C	=CH <i>J</i> (H-P)
I	1.91	6.36 38	Ph: 7.0-7.6	2.33	2.61 30.3
II	1.81	6.12 38.5	n-BuP; CH ₃ 0.67	2.29	2.40 30.3
III	2.04	6.18 35.8	t-BuP; CH ₃ 1.00 <i>J</i> (H-P) 13	2.28	2.38 29.5
IV	1.96	6.31 37.2	PhCH ₂ ; CH ₂ 2.97	2.05	2.33 30.7
V	2.0	H(2) 6.31 40	Ph: 7.0-7.6 ^c	2.36	H(2) 2.61 32
					H(4) 5.14 18.5
VI		Ph et CH éthyléniques compris entre 6.40 et 7.50	Ph: 7.0-7.6 ^b		H(5) ≈ 2.50 ≈ 28
					Hα 2.57 32.3
					Hβ 5.15 18



^a δ en ppm, *J* en Hertz; produits en solution dans CDCl₃, TMS interne. Les données sur les phospholes sont tirées des références 7 à 10. ^b Protons *ortho* blindés par rapport aux protons *meta-para*. ^c *J*(H(2)-H(4)) 1.1; *J*(H(4)-H(5)) 4.8; *J*(H(2)-H(5)) 2.1; une partie de massif H(5) est masquée par le CH₃; d'où l'imprécision de certaines mesures.

d'un solide orange vif auquel nous avons attribué la formule brute $\text{LMn}_2(\text{CO})_7$ (L désignant le phosphole) sur la base des données suivantes.

Le spectre de masse (température 80°C , énergie 70 eV) comprend le pic de l'ion moléculaire de m/e 494 ($I = 28\%$); les autres pics intenses dans la région des fortes masses sont les suivants: 410 (51%), $M - 3\text{CO}$; 382 (44%), $410 - \text{CO}$; 327 (15%), $382 - \text{Mn}$; 298 (100%), $327 - \text{CHO}$; 243 (28%), $298 - \text{Mn}$.

L'analyse élémentaire (Tableau 1) confirme la formule proposée.

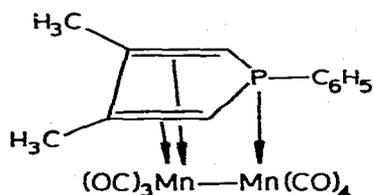
Le spectre de RMN du proton (Tableau 2) montre que:

(a) la géométrie du phosphole est peu perturbée par la complexation; en effet l'ordre de grandeur de toutes les constantes de couplages H—H ou H—P est conservé ce qui veut dire que les différents angles du coordinat n'ont pas subi de modifications importantes.

(b) le système diénique est coordiné au manganèse; en effet les CH éthyléniques sont blindés de façon spectaculaire lorsqu'on passe de L à $\text{LMn}_2(\text{CO})_7$.

(c) le plan de symétrie du phosphole est également un plan de symétrie pour $\text{LMn}_2(\text{CO})_7$, et donc contient la liaison Mn—Mn; en effet les deux CH_3 et les deux CH éthyléniques sont rigoureusement équivalents sur le spectre.

D'un autre côté, sachant que l'angle $\text{C}_2\text{—P—C}_5$ est voisin de 90° dans les phospholes [4], un simple calcul d'hybridation négligeant la participation des orbitales "d" [8] permet de se rendre compte que la direction du doublet libre de P est à peu près perpendiculaire au plan C_2PC_5 et donc aussi au plan du système diénique. Comme le phosphole est peu déformé lors de la complexation, on en déduit que la liaison P—Mn doit également être sensiblement perpendiculaire au plan du système diénique. Or, seule une substitution triéquatoriale permet de tenir compte des impératifs de symétrie sans entraîner une déformation majeure du coordinat; nous proposons donc la structure ci-dessous pour le complexe $\text{LMn}_2(\text{CO})_7$.

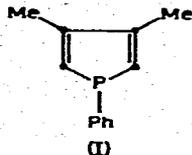
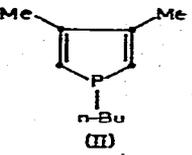
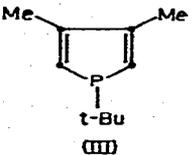
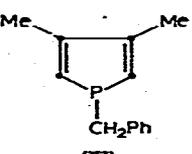
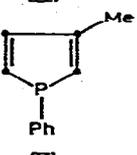
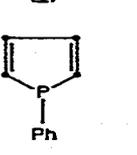


La formation majoritaire de ce complexe $\text{LMn}_2(\text{CO})_7$ est une réaction générale des phospholes comme les résultats du Tableau 1 permettent de s'en rendre compte. On notera que les rendements de la réaction sont fortement tributaires de facteurs électroniques. Les spectres IR (Tableau 3) permettent en effet de classer les phospholes par aptitude décroissante à donner des électrons (c'est-à-dire par aptitude décroissante à polariser les CO donc à diminuer les fréquences $\nu(\text{CO})$); on obtient l'ordre suivant: $\text{III} \approx \text{II} > \text{I} \approx \text{IV} > \text{V} > \text{VI}$, qui est également celui des phospholes rangés par basicité décroissante [7, 10] et celui des rendements en complexes $\text{LMn}_2(\text{CO})_7$.

On remarquera pour finir que les systèmes diéniques des phospholes sont d'excellents coordinats si on les compare aux diènes conjugués classiques (le

TABLEAU 3

DONNEES IR DES COMPLEXES $LMn_2(CO)_7$

L	$\nu(CO)$ (cm^{-1}) ^a	$\Delta\nu$ ^b moyen
 (I)	VII 2056(3) 1993(2) 1985(5) 1971(1) 1951(6) 1938(4)	0
 (II)	VIII 2055(3) 1990(2) 1984(5) 1968(1) 1948(6) 1936(4)	-2
 (III)	IX 2055(3) 1991(2) 1983(5) 1970(1) 1947(6) 1936(4)	-2
 (IV)	X 2056(3) 1992(2) 1985(5) 1970(1) 1951(6) 1938(4)	0
 (V)	XI 2060(3) 1995(2) 1988(5) 1974(1) 1954(6) 1941(4)	+3
 (VI)	XII 2065(3) 2001(2) 1991(5) 1976(1) 1958(6) 1945(4)	+7

^a Précision sur $\nu \approx 1 \text{ cm}^{-1}$; les chiffres entre parenthèses donnent le classement des bandes par intensité décroissante. ^b Ecart moyen des ν des différentes bandes par rapport à celles du complexe du phényl-1 diméthyl-3,4 phosphole pris comme référence arbitraire.

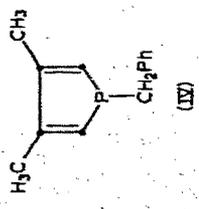
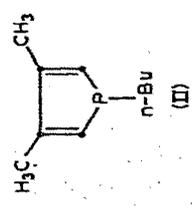
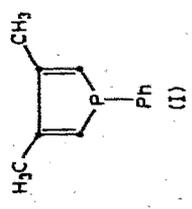
butadiène (L_2) fournit $cis-Mn_2(CO)_8L_2$ avec un rendement de 1% seulement [12]).

Outre les complexes $LMn_2(CO)_7$, la réaction des phospholes avec $Mn_2(CO)_{10}$ fournit des quantités variables de complexes σ éluant avant $LMn_2(CO)_7$ et se présentant sous la forme d'huiles orange pâle difficiles à purifier complètement et peu stables dans le temps surtout en solution. Nous les avons séparés et

TABLEAU 4

PROPRIETES DES COMPLEXES σ $L_2Mn_2(CO)_{10-x}$

L	No.	x	Analyse trouvée (calc.) (%)		RMN (a)		IR ^b ν (C=O)	
			C	H	CH ₃	=CH		
	XIII	1	45.49 (45.84)	2.70 (2.38)	2.11	6.06 J(H-P) 34.7	Ph: 7.37	2089, 2010, 1993, 1972, 1939
	XIV	2	48.54 (50.16)	5.17 (5.11)	2.07	6.26 J(H-P) 36.4	CH ₃ : 0.90 CH ₂ : 1.30	1984, 1962, 1954, 1910
	XV	1	46.02 (46.83)	2.53 (2.08)	1.82	6.22 J(H-P) 36.2	CH ₂ : 3.38 J(H-P) 5.3	2089, 2009, 1993, 1971, 1937 ^c



^a δ en ppm, J en Hz, TMS interne; produits en solution dans CDCl₃. ^b Produits en solution dans la décane. ^c On a défalqué les bandes dues à Mn₂(CO)₁₀ présent comme impurété.

étudiés sommairement dans les trois cas où ils sont le plus abondant c'est-à-dire où les phospholes sont les plus basiques et les moins encombrés sur le phosphore. Les données recueillies sont consignées dans le Tableau 4. Les spectres RMN indiquent clairement qu'il s'agit de complexes purement σ à liaisons P—Mn puisque le système diénique des phospholes n'est pas perturbé. Dans les cas de XIII et XV, l'analyse et le spectre IR prouvent sans ambiguïté qu'il s'agit de complexes ax. $\text{LMn}_2(\text{CO})_9$ très analogues à ax $(\text{Ph}_3\text{P})\text{Mn}_2(\text{CO})_9$, pour lequel les données IR sont les suivantes: $\nu(\text{CO})$ (cm^{-1}) 2093, 2011, 1994, 1973, 1939 [12], la bande la plus intense se situant à 1994 cm^{-1} contre 1993 cm^{-1} dans XIII et XV.

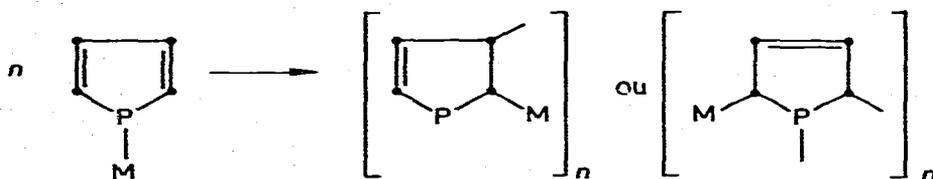
Le cas de XIV est par contre tout différent. L'analyse du produit aussi soigneusement purifié que possible (double chromatographie) prouve qu'il s'agit d'un complexe $\text{L}_2\text{Mn}_2(\text{CO})_8$. Le spectre IR qui comprend 4 bandes de moyenne intensité et assez élargies est toutefois complètement différent de celui des complexes phosphorés diaxiaux usuels qui ne présentent qu'une seule bande très intense vers 1950 cm^{-1} , les autres bandes étant au moins dix fois plus faibles [13]. Il ne s'agit donc pas d'un complexe diaxial ce qui semble tout à fait exceptionnel pour une phosphine dans le cas du manganèse carbonyle. Notons cependant que des complexes phosphorés diéquatoriaux $\text{L}_2\text{Re}_2(\text{CO})_8$ sont connus (voir par exemple réf. 14). Nous suggérons que la raison de cette substitution au moins partiellement équatoriale réside dans la très faible ouverture du cône d'encombrement du phosphore dans ce cas particulier (voir la structure du benzyl-1 phosphole [4]). Dans ces conditions l'interaction stérique du coordinaat L avec les CO équatoriaux situés sur l'autre manganèse est diminuée suffisamment pour permettre une telle substitution.

B. Pour atteindre l'objectif que nous nous étions fixé initialement, à savoir la synthèse de complexes du type $\pi\text{-(C}_6\text{H}_4\text{P)Mn(CO)}_3$, il fallait d'une manière ou d'une autre, couper la liaison P— (substituant exocyclique) des phospholes. Or, on sait que les métaux alcalins coupent facilement la liaison P—phényle des phényl-1 phospholes [15].

Il était donc tentant d'essayer le Schéma 1.

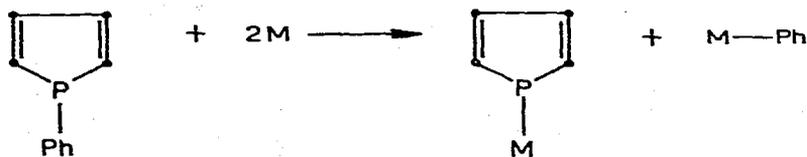
Un schéma analogue a sans doute été employé pour préparer le π -(tétra-phényl arsoly)manganèse tricarbonyle [16]. Notons d'autre part que les deux dernières étapes sont voisines dans leur principe de la préparation du pyrrolyl-manganèse tricarbonyle [21,22].

Malheureusement nous nous sommes rapidement rendu compte que les dérivés métallés des phospholes les plus simples se polymérisaient rapidement à la température ordinaire vraisemblablement par attaque intermoléculaire des P—M sur les doubles liaisons suivant le schéma probable:

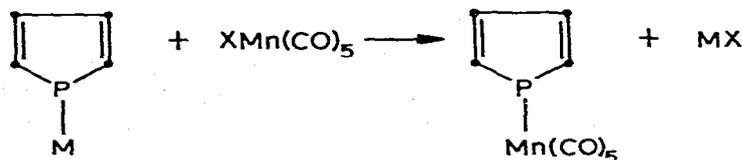


Ceci n'a rien de surprenant puisque l'on sait que les dérivés métallés R_2PM attaquent la double liaison des vinyl phosphines [17] et que les phospholes,

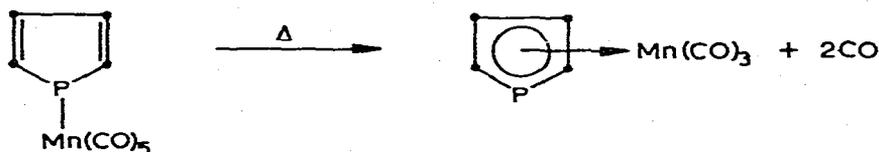
SCHEME 1



(M = Li, Na, K)



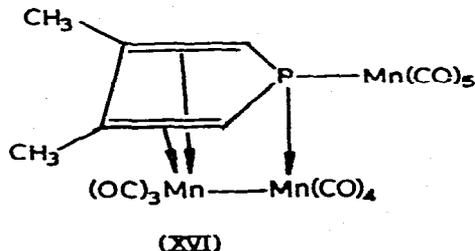
(X = Cl, Br)



dans leur état fondamental non plan, ne sont pas stabilisés par délocalisation électronique de la paire libre de façon notable [5] et ont donc un comportement chimique apparenté à celui des vinyl phosphines [8]. En pratique la synthèse proposée n'est viable que s'il y a des substituants phényles sur les carbones du cycle.

Nous avons alors remarqué, lors de la purification chromatographique des complexes $\text{LMn}_2(\text{CO})_7$, où L désigne un phényl-1 ou un benzyl-1 phosphole, la présence d'un complexe rouge très foncé éluant après le complexe orange principal. Nous avons étudié ce nouveau complexe pour L = phényl-1 diméthyl-3,4 phosphole.

Nous lui avons attribué la formule structurale XVI sur la base des données suivantes.



L'analyse élémentaire correspond à la formule proposée: trouvé: C, 35.38; H, 1.36; Mn, 27.90; P, 5.24. $\text{C}_{18}\text{H}_8\text{Mn}_3\text{O}_{12}\text{P}$ calc.: C, 35.32; H, 1.32; Mn, 26.93; P, 5.06%.

Le spectre de masse (température 300°C, énergie 70 eV) comprend un très faible pic moléculaire de m/e 612; les premiers pics intenses apparaissent à partir de m/e 250 et sont les suivants: m/e 250 (18%), [CMeCHPCHCMe]-[Mn(CO)₃]; 222 (faible), 250 -CO; 194 (25%), 250 -2CO; 166 (100%), 250 -3CO; 111 (32%), 166 -Mn; 55 (50%), Mn. On voit donc que, dans le spectrographe de masse, le mode de décomposition principal de XVI conduit au complexe π recherché initialement.

La RMN du proton confirme sans équivoque possible la disparition du groupement phényle; on relève les données suivantes: δ 2.44 (CH₃), 3.05 (CH) ppm, $^2J(\text{H-P})$ 31 Hz.

Le spectre IR en solution dans CHCl₃ présente les bandes CO suivantes: $\nu(\text{CO})$ (cm⁻¹) 2077m, 2032vs, 2011w, 1995vs(br), 1971w(br).

L'intérêt de ce complexe étant évident, nous avons mis au point un mode opératoire optimisé comprenant l'irradiation 24 h vers 0°C d'une solution cyclohexanique de VII et de Mn₂(CO)₁₀ en excès (rapport molaire 1/2). XVI est alors isolé par chromatographie avec un rendement de 32% compte tenu de la récupération de VII non transformé.

La coupure d'une liaison As-Ph dans AsPh₃ par Mn₂(CO)₁₀ à chaud avait déjà été décrite dans la littérature [18] mais c'est, à notre connaissance, la première fois qu'on décrit la coupure d'une liaison P-Ph par Mn₂(CO)₁₀. La liaison P-Ph étant normalement beaucoup plus solide que la liaison As-Ph, nous supposons que la stabilisation de l'anion phospholyle par délocalisation électronique joue un rôle dans cette réaction.

Remarquons en outre que XVI est le second complexe stable connu dérivé d'un anion phospholyle, le premier étant le (tétraphényl phospholyl)(cyclopentadienyl)fer dicarbonyle [19]. XVI se décomposant dans le spectrographe de masse en fournissant le diméthyl-3,4 phospholylmanganèse tricarbonyle XVII recherché, nous avons étudié sa pyrolyse dans des conditions variées.

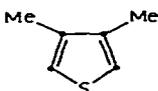
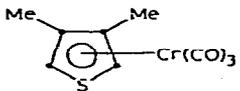
Vers 150°C sous vide peu poussé, XVI sublime en se décomposant partiellement en XVII. XVI et XVII ne peuvent être séparés par chromatographie sur silice car ils ont approximativement le même R_f . XVII est identifié par son spectre RMN: δ 2.17 (CH₃), 4.52 (CH) ppm, $^2J(\text{H-P})$ 31 Hz. Ces données sont parfaitement compatibles avec l'instauration, lors du passage de XVI à XVII d'une forte conjugaison $p\pi$ entre le phosphore et le système diénique caractéristique des complexes π aromatiques.

Tous les essais de pyrolyse de XVI à pression normale à sec ou en solution ont complètement échoué, XVII étant beaucoup plus instable que XVI, semble t'il, et se décomposant rapidement à chaud une fois formé. Cette instabilité relative de XVII comparé à XVI a sans doute une origine au moins partiellement stérique, le groupement Mn₃(CO)₁₂ protégeant plus efficacement l'anion phospholyle que le groupement Mn(CO)₃. On peut rapprocher la difficulté d'obtention de XVII de l'échec d'une tentative de préparation d'un phosphaferrrocène [19].

Pour finir, nous avons rassemblé dans le Tableau 5 les blindages des différents protons de quelques thiophènes, pyrroles et phospholes lors de leur complexation par le chrome ou le manganèse. On notera que les phospholes se rapprochent des thiophènes et s'éloignent des pyrroles par l'intensité du blindage des protons 2.5 et le fait que ces protons sont plus blindés que les protons 3.4.

TABLEAU 5

BLINDAGE DES PROTONS DES THIOPHENES, PYRROLES ET PHOSPHOLES LORS DE LEUR COMPLEXATION

Coordinat	Complexe	Blindage des protons en ppm			Références
		H _{2,5}	H _{3,4}	CH ₃	
C ₄ H ₄ S	(C ₄ H ₄ S)Cr(CO) ₃	2.93	2.37	—	20
		2.45	—	0.33	20
C ₄ H ₄ NH	(C ₄ H ₄ N)Mn(CO) ₃	0.58	0.88	—	22 et 23
C ₄ H ₄ NPh	(C ₄ H ₄ N)Mn(CO) ₃	0.87	0.98	—	22 et 23
I	VII	3.75	—	-0.42	7 et ce travail
I	XVI	3.31	—	-0.53	7 et ce travail
I	XVII	1.84	—	-0.26	7 et ce travail
VI	XII	4.43	1.32	—	24 et ce travail

Dans le cas des thiophènes ces deux phénomènes ont été attribués à une diminution de l'électronégativité du soufre et à une augmentation de la densité électronique sur les carbones en α lors de la complexation [20]. Une explication du même type semble également convenir pour les phospholes.

Partie expérimentale

Préparation des complexes $L_xMn_2(CO)_{10-x}$ et des complexes $LMn_2(CO)_7$

On prépare une solution de 0.005 mole de phosphole L et de 2.5 g de $Mn_2(CO)_{10}$ dans 200 ml de cyclohexane. On porte à reflux (100°C) en agitant sous argon et sous irradiation UV (lampe à vapeur de mercure moyenne pression (100 W) Hanovia). Au bout de 5 h on évapore le solvant et on chromatographie le résidu sur colonne de gel de silice 70-230 mesh Merck; éluant cyclohexane/benzène 90/10. Passent en tête des produits jaunes (principalement du $Mn_2(CO)_{10}$ non transformé) puis un premier complexe jaune orangé, $L_xMn_2(CO)_{10-x}$, puis un second complexe orange vif, $LMn_2(CO)_7$, et enfin, éventuellement, pour L = I, IV, V et VI, un troisième complexe rouge foncé et peu abondant dérivé de l'anion phospholyle correspondant au phosphole $L'Mn_3(CO)_{12}$. D'une manière générale la séparation de ces produits est aisée; deux cas sont toutefois assez délicats: pour L = II, $L_2Mn_2(CO)_8$ et $LMn_2(CO)_7$ ont tendance à se chevaucher (en C.C.M. sur silice $R_f = 0.44$ et 0.37 respectivement; éluant C_6H_6/C_6H_{12} 10/90); pour L = IV, $LMn_2(CO)_7$ et $L'Mn_3(CO)_{12}$ font de même (en C.C.M. sur silice $R_f = 0.31$ et 0.25 respectivement; éluant C_6H_6/C_6H_{12} 20/80). Il est alors nécessaire de réaliser plusieurs chromatographies successivement pour obtenir des fractions pures. Dans tous les cas les complexes $LMn_2(CO)_7$ finissent par cristalliser et sont recristallisés dans l'alcool méthylique à -10°C.

Préparation de $L'Mn_3(CO)_{12}$ (XVI)

On prépare une solution de 2.47 g de complexe VII (0.005 mole) et de 3.9 g de $Mn_2(CO)_{10}$ (0.01 mole) dans 200 ml de cyclohexane. On irradie à 0°C sous argon avec agitation pendant 24 h. La solution est évaporée, le résidu repris au benzène. On filtre l'insoluble, évapore le benzène et chromatographie le résidu comme ci-dessus; éluant C_6H_6/C_6H_{12} 20/80. On recueille en tête VII non transformé que l'on recristallise dans MeOH à -10°C: Rdt. 1.465 g et en queue XVI qu'on peut purifier plus avant en le rechromatographiant dans les mêmes conditions. Il suffit ensuite de le laver à MeOH, Rdt. 0.401 g soit 13% par rapport à VII mis en jeu au départ et 32% compte tenu de VII récupéré. F. 196°C (inst. déc.).

Pyrolyse de XVI

Dans un sublimateur à trajet court on met 100 mg de XVI. On établit le vide ($p > 0.4$ Torr) puis on plonge le fond du sublimateur dans un bain métallique à 150°C. On chauffe 1 h et on termine un court instant à 180°C.

On reprend le sublimat dans $CHCl_3$ et on évapore la solution obtenue. Le résidu est, soit lavé simplement à l'hexane soit chromatographié comme XVI pour éliminer des impuretés jaune vif passant en tête. On obtient ainsi une poudre brune, Rdt. 21 mg; composition: XVI 40%, XVII 60% (RMN). Rdt. en XVII 8 mg soit 20% par rapport à XVI initialement mis en jeu.

Remerciements

Ce travail a été réalisé avec la collaboration technique de Mme Maillet. Les spectres RMN et IR ont été réalisés par Mes Mankowski-Favelier et Dhers. L'auteur les remercie vivement toutes trois.

Bibliographie

- 1 E.H. Braye, W. Hubel et I. Caplier, *J. Amer. Chem. Soc.*, **83** (1961) 4406.
- 2 R.C. Cookson, G.W.A. Fowles et D.K. Jenkins, *J. Chem. Soc.*, (1965) 6406.
- 3 W.P. Ozbirn, R.A. Jacobson et J.C. Clardy, *Chem. Commun.*, (1971) 1062.
- 4 P. Coggon et A.T. McPhail, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1973) 1888.
- 5 G. Kaufmann et F. Mathey, *Phosphorus*, **4** (1974) 231.
- 6 C.A. Tolman, *J. Amer. Chem. Soc.*, **92** (1970) 2156.
- 7 F. Mathey et R. Mankowski-Favelier, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1970) 4433.
- 8 F. Mathey et R. Mankowski-Favelier, *Org. Magn. Reson.*, **4** (1972) 171.
- 9 F. Mathey, *Tetrahedron*, **28** (1972) 4171.
- 10 L.D. Quin, S.G. Borleske et J.F. Engel, *J. Org. Chem.*, **38** (1973) 1858.
- 11 E.O. Fischer et K. Öfele, *Chem. Ber.*, **91** (1958) 2395.
- 12 M.L. Ziegler, H. Haas et R.K. Sheline, *Chem. Ber.*, **98** (1965) 2454.
- 13 J. Lewis, A.R. Manning et J.R. Miller, *J. Chem. Soc. A*, (1966) 845.
- 14 J.T. Moelwyn-Hughes, A.W.B. Garner et N. Gordon, *J. Organometal. Chem.*, **26** (1971) 373.
- 15 E.H. Braye, I. Caplier et R. Saussez, *Tetrahedron*, **27** (1971) 5523.
- 16 E.W. Abel, I.W. Nowell, A.G.J. Modinos et C. Towers, *Chem. Commun.*, (1973) 258.
- 17 R.B. King et P.N. Kapoor, *J. Amer. Chem. Soc.*, **91** (1969) 5191, S.O. Grim, R.P. Molends et R.L. Keiter, *Chem. Ind. (London)*, (1970) 1378.
- 18 R.F. Lambert, *Chem. Ind. (London)*, (1961) 830.
- 19 E.H. Braye et K.K. Joshi, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, **80** (1971) 651.
- 20 C. Ségard, B.P. Roques, C. Pommier et G. Guiochon, *J. Organometal. Chem.*, **77** (1974) 59.
- 21 K.K. Joshi, P.L. Pauson, A.R. Qazi et W.H. Stubbs, *J. Organometal. Chem.*, **1** (1964) 471.
- 22 R.B. King et A. Efraty, *J. Organometal. Chem.*, **20** (1969) 264.
- 23 B.A. Jones, T. Mc. L. Spotswood et P. Cheuychit, *Tetrahedron*, **23** (1967) 4469.
- 24 G. Markl et R. Potthast, *Tetrahedron Lett.*, (1968) 1755.