

Journal of Organometallic Chemistry, 122 (1976) 365—376
© Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

CONTRIBUTION A L'ETUDE DES METAUX ASYMETRIQUES

III *. CREATION, EN SERIE DU CYMANTRENE, D'UNE ACTIVITE OPTIQUE INHERENTE A LA CHIRALITE DU MANGANESE

FRANÇOIS LE MOIGNE, RENE DABARD et MARYVONNE LE PLOUZENNEC *

Laboratoire de Chimie des Organométalliques, ERA C.N.R.S. no. 477, Université de Rennes, 35031 Rennes-Cédex (France)

(Reçu le 25 mai 1976)

Summary

The photochemical substitution, by various phosphines or phosphites, of the carbonyl ligands of derivatives of cymantrene has been studied, giving evidence of the effect of the electron density on the metal for mono- or di-substitution. Optically active derivatives which are chiral at manganese have been synthesized and their enantiomeric stability ascertained.

Résumé

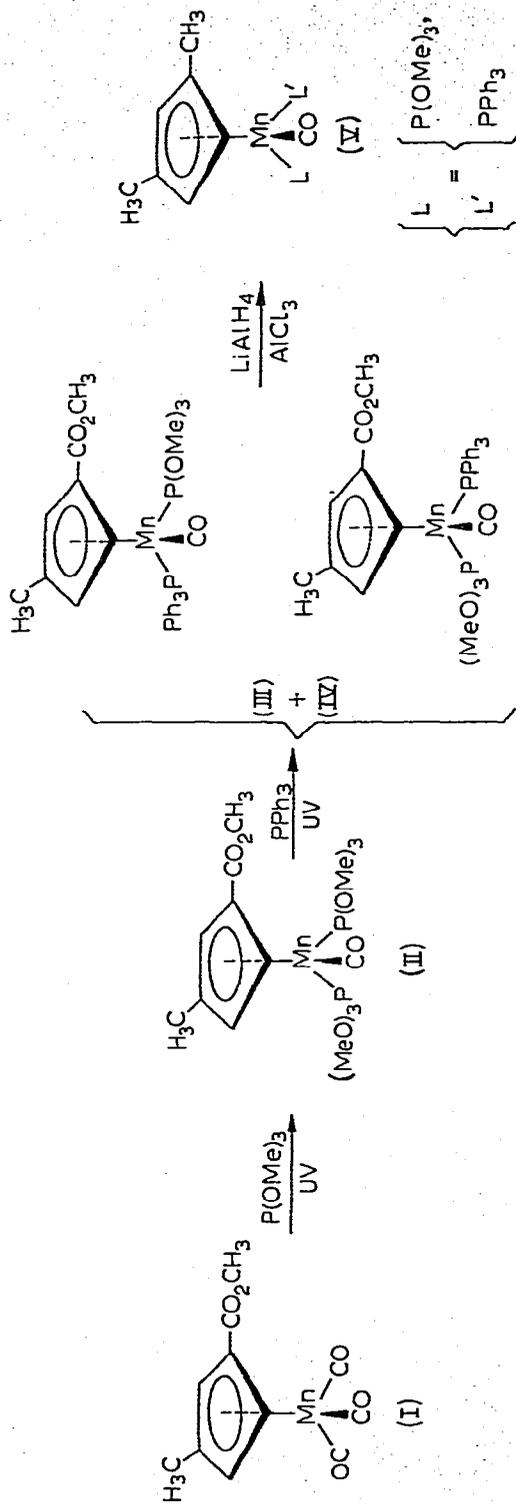
La substitution photochimique, par divers phosphites et phosphines, des ligands carbonyles de dérivés du cymantène a été étudiée, avec mise en évidence de l'influence de la densité électronique sur le métal sur le type mono ou di de la substitution. Des complexes dérivés du cymantène, à manganèse chiral, optiquement actifs, ont été synthétisés. Divers essais de racémisation permettent de conclure à leur stabilité énantiomérique.

Introduction

La structure pseudo-tétraédrique du cymantène induit, lors de la substitution de deux carbonyles du greffon $\text{Mn}(\text{CO})_3$ par deux ligands différents, la création d'une asymétrie centrée sur l'atome de métal [1—4]. Une conséquence de cette asymétrie est la possibilité d'activité optique; Brunner et coll. [5,6] ont choisi, comme voie d'accès à la mise en évidence de ce phénomène, le dédoublement de composés cationiques par action du mentholate de sodium sur le car-

* Pour la partie II voir réf. 9.

SCHEMA 1



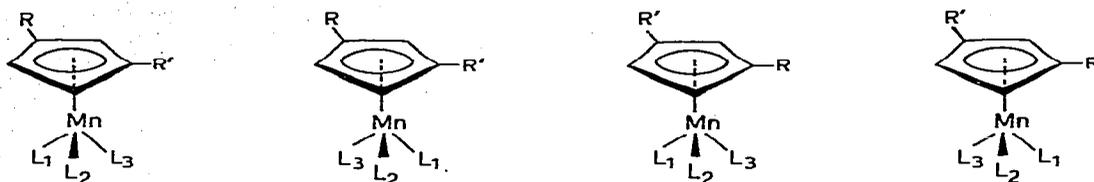


Fig. 1.

bonyle du trépied, selon un processus expérimental long et délicat se heurtant à des problèmes de racémisation. La difficulté d'accès, selon ce protocole, à des molécules optiquement actives nous a incités à entreprendre des recherches dans cette voie. Une solution à ce problème consiste à associer la chiralité centrée sur le métal à la chiralité planaire présentée par des dérivés cymantréniques dissymétriquement substitués sur le cycle cyclopentadiényle et d'accéder ainsi à des paires de diastéréoisomères (Fig. 1), la suppression ultérieure de la chiralité planaire devant conduire, de façon immédiate, à des composés dont l'activité optique serait inhérente à l'asymétrie du manganèse.

Pour atteindre cet objectif, nous avons en un premier temps de mise au point réalisé en série racémique la suite de transformations figurant dans le Schéma 1 * avant de la transposer à la série optiquement active.

L'obtention et l'isolement des diastéréoisomères a fait l'objet d'une note préliminaire [7] dans laquelle nous signalions les difficultés rencontrées pour isoler le dérivé diméthylé V. Celles-ci surmontées, il s'est avéré que le processus choisi, efficace également en série benchrotrénique [8,9], constitue effectivement une méthode satisfaisante de synthèse des dérivés cymantréniques à manganèse asymétrique optiquement actifs.

A priori, de telles molécules peuvent, ou non, être énantiomériquement stables. Des essais de racémisation ont été tentés.

Résultats et discussion

*Substitution photochimique de carbonyles, ligands du manganèse, dans des dérivés cymantréniques. Accès à des complexes dissubstitués ***

Divers travaux ont mis en évidence la possibilité de remplacer, sous irradiation ultra-violette, les groupements carbonyles du greffon $\text{Mn}(\text{CO})_3$ dans le cymantrène par des ligands σ ou π donneurs [10,11].

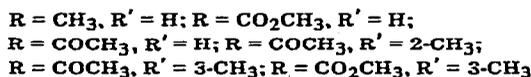
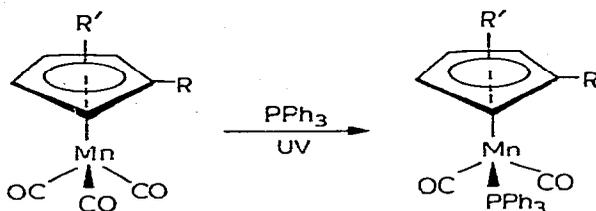
La stabilité des composés est fortement perturbée par le remplacement d'un ou deux carbonyles fortement π accepteurs par des ligands globalement donneurs qui engendre une modification de la charge portée par le métal. Lorsque la densité électronique sur le métal s'accroît, la liaison σ $\text{M}-\text{P}$ s'affaiblit; au-delà d'un certain seuil, la labilité de cette liaison est responsable de l'instabilité des molécules. Il est donc nécessaire de choisir des ligands pour lesquels la densité de charge sur le métal soit convenable. De l'éventail très ouvert des différents

* Une étude RX est envisagée afin de préciser les configurations des composés à manganèse chiral.

** Les termes mono et disubstitués s'appliquent ici à la substitution des carbonyles du greffon pré-curseur $\text{Mn}(\text{CO})_3$.

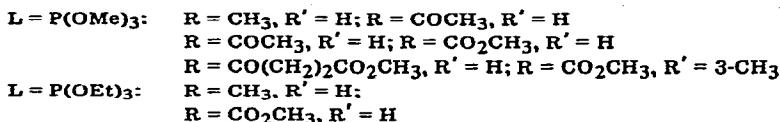
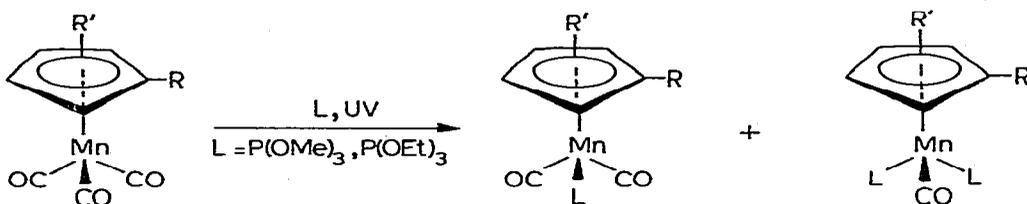
σ donateurs possibles, la triphénylphosphine qui conduit généralement aux composés les plus stables a été retenue. Un fait caractérise la substitution photochimique observée pour plusieurs types de précurseurs cymantréniques: la formation exclusive* du dérivé monosubstitué du type $\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{PPh}_3$ ** (Schéma 2) même en présence d'un large excès de triphényl phosphine.

SCHEMA 2



Ce résultat, analogue à celui signalé en série benchrétrénique [14], trouve son explication dans le renforcement des liaisons $\text{M}-\text{CO}$ restantes, après monosubstitution du greffon par PPh_3 . Le succès de la tentative de disubstitution du greffon par des ligands d'effet global moins donneur [15] que la phosphine, les triméthyl- et triéthylphosphites, confirme cette hypothèse. Divers précurseurs cymantréniques irradiés en présence de triméthylphosphite, ou de triéthylphosphite conduisent tous en effet aux composés disubstitués CpMnCOL_2 (Schéma 3).

SCHEMA 3



Toutefois, des différences de comportement prévisibles puisque la densité électronique sur le métal conditionne la substitution ultérieure des carbonyles

* L'obtention du dérivé $\text{CpMnCO}(\text{PPh}_3)_3$ a été signalée par Barbeau [12]. Toutefois, les conditions opératoires sont différentes, notamment les caractéristiques de la lampe à irradiation UV. Signalons de plus que des récents travaux [13], relatifs à des dérivés substitués sur le noyau cyclopentadiényle par des groupements attracteurs, n'ont mis en évidence que le dérivé monosubstitué par la triphénylphosphine.

** Le cycle cyclopentadiényle, substitué ou non, est noté Cp.

résiduels des composés monosubstitués $\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{L}$ apparaissent lorsqu'on remplace le triméthylphosphite par le triéthylphosphite, ces différences étant fonction du pouvoir électro-attracteur ou électro-donneur du substituant du cycle cyclopentadiényle. Ainsi, pour $\text{P}(\text{OMe})_3$, quel que soit le type de R ($\text{R} = \text{CH}_3$ ou $\text{R} = \text{CO}_2\text{CH}_3$), on obtient aisément, outre le mono, le composé disubstitué $\text{CpMnCO}[\text{P}(\text{OMe})_3]_2$, celui-ci étant toutefois moins stable pour R donneur ($\text{R} = \text{CH}_3$) que pour R accepteur ($\text{R} = \text{CO}_2\text{CH}_3$). Pour $\text{P}(\text{OEt})_3$ et $\text{R} = \text{CO}_2\text{CH}_3$, le composé disubstitué est de stabilité convenable; pour $\text{R} = \text{CH}_3$, son obtention est nettement plus difficile: dans les conditions habituelles, on observe la formation exclusive du dérivé monosubstitué dont on provoque la dégradation en prolongeant le temps d'irradiation dans le but d'accéder au disubstitué. L'irradiation au moyen d'une lampe à immersion Hanau TC 150 nous a permis de pallier cet inconvénient et d'obtenir le dérivé disubstitué; mais celui-ci est très instable et par là-même difficilement isolable.

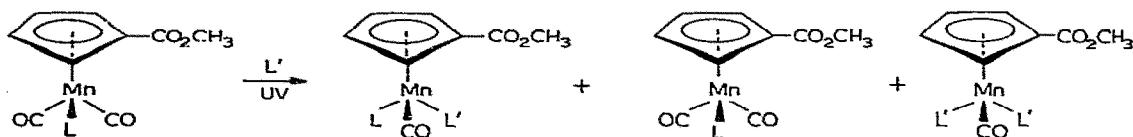
Tous ces résultats illustrent de façon particulièrement significative l'influence déterminante de la densité électronique sur le métal sur les possibilités de substitution ultérieure des dérivés monosubstitués ainsi que sur la stabilité des composés mono et disubstitués obtenus. L'incidence du remplacement d'un ou deux carbonyles du greffon $\text{Mn}(\text{CO})_3$ par les phosphine et phosphites précités sur la force des liaisons métal—ligands a fait l'objet d'une étude qui sera publiée dans un prochain mémoire.

Disubstitution dissymétrique. Manganèse asymétrique

La création d'une asymétrie sur le manganèse peut s'envisager de deux façons.

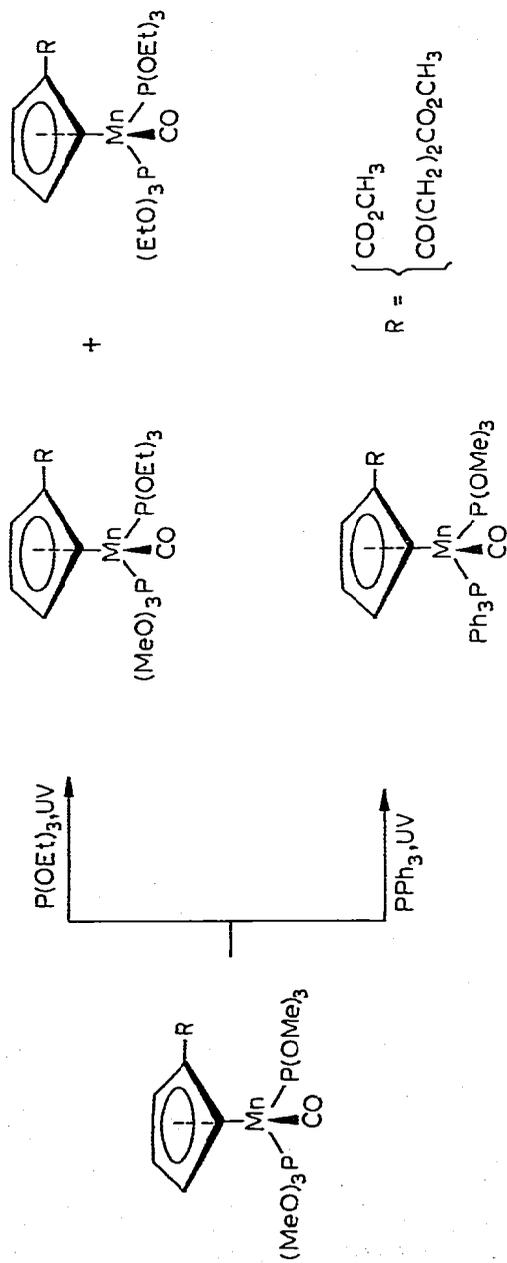
La première consiste à substituer le deuxième carbonyle d'un composé mono du type $\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{L}$ par un ligand L' , différent de L. Toutefois, l'obtention prévisible des complexes $\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{L}'$ et $\text{CpMn}(\text{CO})(\text{L}')_2$ (Schéma 4) se trouve confirmée par l'expérience pour $\text{L}, \text{L}' = \text{P}(\text{OMe})_3, \text{P}(\text{OEt})_3$. Pour réduire le nombre des dérivés parasites, le choix de $\text{L} = \text{P}(\text{OMe})_3$ ou $\text{P}(\text{OEt})_3$ et $\text{L}' = \text{PPh}_3$ semble convenable puisqu'on supprime la possibilité de disubstitution symétrique par L' . Toutefois, la formation du composé $\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{L}'$ reste inévitable.

SCHEMA 4



La seconde possibilité de transformer l'atome de manganèse en centre chiral est de soumettre un composé symétriquement disubstitué CpMnCOL_2 à l'irradiation UV en présence d'un σ donneur différent du premier. Le choix de celui-ci repose sur des considérations de stabilité du composé dissymétriquement disubstitué formé, donc de la force des liaisons M—ligand. Nous avons retenu des composés disubstitués par le triméthylphosphite que nous avons irradiés en présence de triéthylphosphite ou triphénylphosphine (Schéma 5).

SCHEMA 5

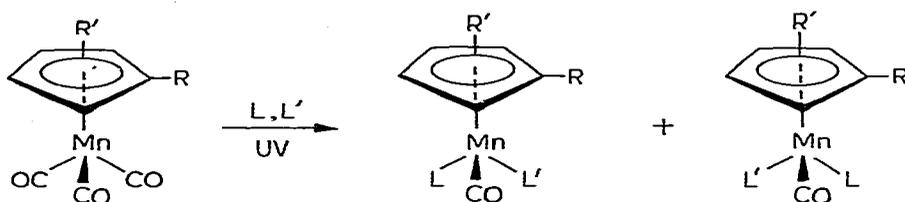


L'un et l'autre des ligands phosphorés permettent d'accéder à des complexes porteurs de manganèse asymétrique mais pour $L' = P(OEt)_3$, la formation du dérivé disubstitué symétrique $CpMnCO[P(OEt)_3]_2$ limite l'intérêt de la réaction en tant que voie d'accès au manganèse chiral. Le choix de PPh_3 comme second ligand introduit dans un dérivé symétriquement disubstitué par $P(OMe)_3$ semble, lui, judicieux.

Voie d'accès à des couples de complexes associant une chiralité planaire à une chiralité centrée sur le manganèse. Diastéréoisomérisation en série optiquement active consécutive à la chiralité du métal

Si la création de la chiralité du métal s'opère dans une molécule à chiralité planaire, la molécule obtenue peut exister sous deux formes diastéréoisomères (Schéma 6) à condition toutefois que l'épimérisation au niveau de l'atome métal-

SCHEMA 6



lique soit inexistante ou suffisamment lente; les travaux de Brunner ont en effet montré qu'un tel phénomène pouvait, ou non, avoir lieu [16].

Pour $R' = 3-CH_3$, $R = CO_2CH_3$, $L = P(OMe)_3$ et $L' = PPh_3$ correspondant à l'action de PPh_3 sur le produit II, les deux diastéréoisomères III et IV, obtenus en quantités sensiblement égales, ont pu être isolés et séparés. Même après 15 h d'ébullition dans l'hexane d'un diastéréoisomère pur, aucune trace de l'autre isomère n'a pu être décelée. Il est donc possible, selon cette voie, de préparer des couples de diastéréoisomères stables *, pour lesquels on ne constate pas d'épimérisation.

La transposition du processus précédent à un précurseur cymantrénique optiquement actif doit donc permettre d'isoler sans risque d'épimérisation, des diastéréoisomères optiquement actifs.

Le dédoublement de l'acide méthyl-3 cymantrénoïque au moyen de l'éphédrine permet d'accéder à la forme dextrogyre de ce composé. L'action du triméthylphosphite sur l'ester méthylique correspondant transforme ce dernier en dérivé symétriquement disubstitué II' $[\alpha]_D^{25} +38^\circ$ qui conduit, après une nouvelle irradiation UV, effectuée en présence de triphénylphosphine, à deux diastéréoisomères III' et IV', séparés par chromatographie couche épaisse préparative, dont les pouvoirs rotatoires sont pour le complexe III', fondant à $130^\circ C$, de R_f 0.31, $[\alpha]_D^{25} +187^\circ$, et pour l'isomère IV', F. $128^\circ C$, R_f 0.34, $[\alpha]_D^{25} -14^\circ$.

Synthèse d'énantiomères à chiralité centrée sur le manganèse

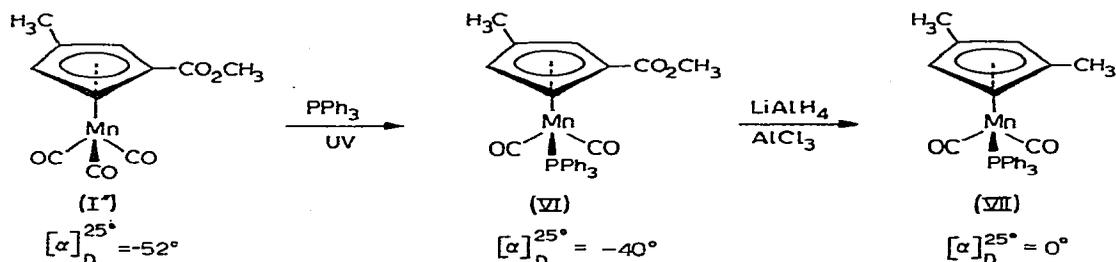
La suppression de la chiralité planaire présentée par les diastéréoisomères

* L'incidence de la diastéréoisomérisation sur les caractéristiques RMN des composés fait l'objet d'une étude détaillée dans un prochain mémoire.

III' et IV' doit les transformer en énantiomères de configurations inverses au niveau du métal. La symétrisation des fonctions qui substituent le cycle cyclopentadiényle constitue une voie d'accès que nous avons tentée par réduction de la fonction ester à l'aide du mélange d'hydrure double d'aluminium lithium et de chlorure d'aluminium (Schéma 1). Les deux diastéréoisomères racémiques III et IV conduisent ainsi au carbure racémique V, le (diméthyl-1,3 cyclopentadiényle)manganèse carbonyle triphénylphosphine triméthylphosphite (mêmes spectres IR, et RMN, même R_f 0.26 (hexane)). La transposition de cette réaction à la série optiquement active conduit, par réduction des esters diastéréoisomères III' et IV' aux énantiomères V', $[\alpha]_D^{25} -7^\circ$ et V'', $[\alpha]_D^{25} +8^\circ$.

Pour qu'il ne subsiste aucun doute quant à l'origine de l'activité optique présentée par ces composés, nous avons appliqué le même traitement au (–) carbométhoxy-1 méthyl-3 cyclopentadiényle manganèse dicarbonyle triphénylphosphine dérivé de l'acide (–) β -(méthyl-3 cymantrénoïque) par action de la triphénylphosphine; le carbure obtenu est effectivement dans ce cas optiquement inactif (Schéma 7).

SCHEMA 7



Etude de la stabilité énantiomérique des dérivés à manganèse chiral

Les seuls dérivés cymantréniques à manganèse chiral optiquement actifs, énantiomériquement stables en solution, signalés par Brunner et coll. sont des dérivés cationiques du type $[\text{CpMnCONOPR}'_3]^+ \text{X}^-$ [5,17]. Sous forme moléculaire neutre, du type $\text{CpMn}(\text{CO}_2\text{R})(\text{NO})(\text{PPh}_3)$ [18,19] ou $\text{CpMn}(\text{COR})(\text{NO})(\text{PR}'_3)$ [17,20,21], les divers composés étudiés se racémisent rapidement dans les solvants apolaires.

Les essais d'épimérisation des diastéréoisomères III et IV ont révélé la stabilité énantiomérique de ces composés, confirmée par l'échec de la tentative d'échange thermique d'un des ligands par un troisième ligand, tel que le triphénylphosphite.

Cette stabilité peut toutefois a priori être perturbée par l'inversion des effets électro-donneurs, électro-attracteurs des substituants du cycle méthylcyclopentadiényle, lors de la symétrisation de ce cycle.

Des études d'évolution du pouvoir rotatoire du composé V', réalisées dans une gamme de température 25–50°C, dans le benzène, le chlorure de méthylène et le THF, il semble possible de conclure à la stabilité énantiomérique de ce composé en solution dans ces solvants.

Ce type de complexes constitue, en série du cymantrène, le premier exemple de molécule neutre à configuration stable. Brunner et coll. ont démontré que la racémisation observée pour les composés $\text{CpMn}(\text{CO}_2\text{R})(\text{NO})(\text{PR}'_3)$ ou CpMn -

(COR)(NO)(PR'₃) relève d'un mécanisme S_N1 [6,19] dont l'étape déterminante est la rupture de la liaison Mn—P, celle-ci étant suivie d'un réarrangement de l'intermédiaire chiral [20], avant son attaque par le ligand phosphoré. Il semble donc que l'absence de racémisation puisse être interprétée comme la preuve d'une liaison Mn—P suffisamment forte pour qu'un processus par dissociation du ligand phosphoré ne puisse se réaliser. On peut également conclure que ces composés moléculaires neutres sont plus proches, par référence à la force de la liaison Mn—P, des dérivés cationiques [CpMn(CO)(NO)Ph₃]⁺X⁻ que des produits neutres du type CpMn(COR ou CO₂R)NO(PR'₃).

Partie expérimentale

Appareillage

Points de fusion: banc Kofler ou platine chauffante équipée d'un microscope. Chromatographie sur couche mince (CCM): support gel de silice G. Merck, épaisseur 0.3 mm; chromatographie préparative couche épaisse (CCE): support gel de silice G. Merck, épaisseur 1 mm; chromatographie préparative sur colonne: support alumine acide désactivée [22]. Pouvoirs rotatoires: polarimètre Perkin—Elmer 241 MC, cellule 1 dm, température 25°C, longueur d'onde 589 nm, solvant (sauf mention spéciale) éthanol, concentrations exprimées en g l⁻¹. Analyses: pour tous les composés dont la formule moléculaire est donnée, les résultats de l'analyse centésimale (C et H) s'écartent au maximum de ± 0.5% de la théorie. D'une façon générale, les réactions sont effectuées sous atmosphère d'azote, dans des solvants désoxygénés, pour éviter toute décomposition.

Synthèses en série racémique

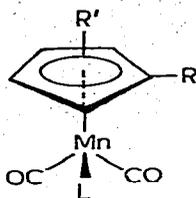
Substitution photochimique des ligands. Toutes les substitutions de ligands ont été effectuées selon le canevas opératoire décrit ci-dessous.

Exposer, sous courant d'azote, aux radiations ultra-violettes émises par des lamps à ozone OZ 4W extérieures au ballon de quartz, la solution dans l'hexane des dérivés cymantréniq ue et phosphoré, ce dernier étant en large excès (environ trois fois la quantité équimoléculaire). L'évolution de la substitution est suivie par analyse CCM (éluant: mélange hexane/éther 5/3). Après évaporation sous vide du solvant, procéder à la séparation des divers composés par CCE, l'utilisation de colonnes conduisant à de moins bons résultats. Les ordres de migration, classés par R_f décroissants, sont les suivants: Phosphine ou phosphite > dérivé tricarbonyle > dérivé dicarbonyle > dérivé monocarbonyle. Les résultats sont rassemblés dans les Tableaux 1—3.

Synthèse des (carbométhoxy-1 méthyl-3 cyclopentadiényle) manganèse carbonyle triphénylphosphine triméthylphosphite diastéréoisomères (III et IV). L'irradiation, pendant 24 h, d'une solution dans 250 ml d'hexane de 2.5 g d'ester I (10⁻² M) et de 3.7 g de P(OMe)₃ (3 × 10⁻² M) fournit 2.8 g (rdt. 82%) de produit disubstitué II. L'ester II traité par 7.8 g (3 × 10⁻² M) de PPh₃, sous UV, conduit à 0.9 g (rdt. 25%) du mélange des deux esters III et IV, en quantités sensiblement égales. Les deux diastéréoisomères sont séparés par CCE (éluant: mélange hexane/éther 3/2) puis purifiés par cristallisation dans l'hexane. Le composé C₃₀H₃₃MnO₆P₂, R_f 0.34 (solvant: mélange éther/éther de pétrole 2/1) fond à 128°C; son isomère C₃₀H₃₃MnO₆P₂, R_f 0.31 fond à 130°C.

TABLEAU 1

COMPOSES MONOSUBSTITUES



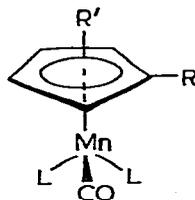
L	R	R'	Rdt. (%) ^a	Formule brute	Caractéristique
PPh ₃	CH ₃	H	33	C ₂₆ H ₂₂ MnO ₂ P	F. 120°C (lit. [23])
PPh ₃	CO ₂ CH ₃	H	33	C ₂₇ H ₂₂ MnO ₄ P	F. 151°C
PPh ₃	CO ₂ CH ₃	3-CH ₃	32	C ₂₈ H ₂₄ MnO ₄ P	F. 112°C
PPh ₃	COCH ₃	H	30	C ₂₇ H ₂₂ MnO ₃ P	F. 165°C
PPh ₃	COCH ₃	2-CH ₃	36	C ₂₈ H ₂₄ MnO ₃ P	F. 187°C
PPh ₃	COCH ₃	3-CH ₃	35	C ₂₈ H ₂₄ MnO ₃ P	F. 118°C
P(OMe) ₃	CH ₃	H	20	C ₁₁ H ₁₆ MnO ₃ P ^b	Eb. 118°C/0.4 mmHg
P(OMe) ₃	COCH ₃	H	30	^b	huile
P(OMe) ₃	CO ₂ CH ₃	H	29	C ₁₂ H ₁₆ MnO ₇ P ^b	Eb. 175°C/3 mmHg
P(OMe) ₃	CO(CH ₂) ₂ CO ₂ CH ₃	H	30	^b	huile
P(OEt) ₃	CH ₃	H	20	^b	huile
P(OEt) ₃	CO ₂ CH ₃	H	25	^b	huile

^a Les rendements sont calculés pour une réaction axée sur une monosubstitution, le temps d'irradiation étant subordonné à l'apparition du produit disubstitué. ^b Les composés non analysés ont été caractérisés par études RMN et IR.

Réduction des esters III et IV par le mélange LiAlH₄/AlCl₃. A la suspension de 0.4 g (10⁻² M) de LiAlH₄ et de 1.3 g (10⁻² M) d'AlCl₃ dans 50 ml d'éther anhydre, ajouter lentement 500 mg (2 × 10⁻³ M) d'ester en solution dans 30 ml d'éther anhydre. Chauffer à reflux, sous agitation pendant 40 min. Après refroidissement, détruire l'excès de LiAlH₄ par quelques ml d'eau, filtrer le

TABLEAU 2

COMPOSES SYMETRIQUEMENT DISUBSTITUES

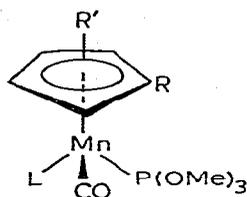


L	R	R'	Formule brute	Caractéristique
P(OMe) ₃	CH ₃	H	^a	huile
P(OMe) ₃	COCH ₃	H	^a	huile
P(OMe) ₃	CO ₂ CH ₃	H	C ₁₄ H ₂₅ MnO ₉ P ₂	Eb. 178°C/0.4 mmHg
P(OMe) ₃	CO ₂ CH ₃	3-CH ₃	C ₁₅ H ₂₇ MnO ₉ P ₂	huile
P(OMe) ₃	CO(CH ₂) ₂ CO ₂ CH ₃	H	^a	huile
P(OEt) ₃	CO ₂ CH ₃	H	C ₁₉ H ₃₇ MnO ₉ P ₂	Eb. 176°C/0.2 mmHg
P(OEt) ₃	CO(CH ₂) ₂ CO ₂ CH ₃	H	^a	Eb. 165°C/0.4 mmHg

^a Les composés non analysés ont été caractérisés par études RMN et IR.

TABLEAU 3

COMPOSES DISSYMETRIQUEMENT DISUBSTITUES



L	R	R'	Formule brute	Caractéristique
PPh ₃	CO(CH ₂) ₂ CO ₂ CH ₃	H	C ₃₂ H ₃₅ MnO ₇ P ₂	F. 131°C
P(OEt) ₃	CO(CH ₂) ₂ CO ₂ CH ₃	H	^a	huile
P(OEt) ₃	CO ₂ CH ₃	H	C ₁₇ H ₃₁ MnO ₉ P ₂	huile

^a Le composé non analysé a été caractérisé par études RMN et IR.

mélange réactionnel, séparer la phase étherée, la laver, la sécher sur MgSO₄, l'évaporer.

La purification par chromatographie CCE donne des cristaux jaune clair de (diméthyl-1,3 cyclopentadiényle) manganèse carbonyle triphénylphosphine triméthylphosphite, de R_f 0.26 (hexane), fondant à 38°C.

Synthèses en série optiquement active

(+) *R* méthyl-3 cymantrénoate de méthyle (I'). C₁₁H₉MnO₅, F. 54°C, $[\alpha]_D^{25} +69^\circ$ (c 2.0) préparé par action du diazométhane sur l'acide cymantrénoïque dextrogyre, lui-même obtenu optiquement pur par dédoublement de l'acide racémique [24].

(-) *S* méthyl-3 cymantrénoate de méthyle (I''). $[\alpha]_D^{25} -52^\circ$ (c 1.64) dérivé de l'acide lévogyre obtenu optiquement pur à 86% par application du mode opératoire préconisé par Göwal et Schlögl [25].

Substitutions photochimiques de ligands. (+)(*R*)(Carbométhoxy-1 méthyl-3 cyclopentadiényle) manganèse carbonyle di-triméthylphosphite (II'), C₁₅H₂₇MnO₉P₂, $[\alpha]_D^{25} +38^\circ$ (c 1.25), issus de I', selon le mode opératoire indiqué en série racémique.

(-)(*S*)(Carbométhoxy-1 méthyl-3 cyclopentadiényle) manganèse dicarbonyle triphénylphosphine (VI), $[\alpha]_D^{25} -40^\circ$ (c 1.5) préparé par action de PPh₃ sur l'ester I''.

(+)(*R*)(Carbométhoxy-1 méthyl-3 cyclopentadiényle) manganèse carbonyle triphénylphosphine triméthylphosphite (III' et IV'). Les deux diastéréoisomères sont préparés et purifiés comme en série racémique. On obtient ainsi les esters III', C₃₀H₃₃MnO₆P₂, R_f 0.31, F. 130°C, $[\alpha]_D^{25} +187^\circ$ (c 2) et IV', C₃₀H₃₃MnO₆P₂, R_f 0.34, F. 128°C, $[\alpha]_D^{25} -14^\circ$ (c 2).

(Diméthyl-1,3 cyclopentadiényle) manganèse carbonyle triphénylphosphine triméthylphosphite (V' et V''). La réduction de l'ester III' par le mélange LiAlH₄/AlCl₃ selon le mode opératoire ci-dessous donne le carbure V' $[\alpha]_D^{25} -7^\circ$ (c 1.25), celle de l'ester IV' conduisant à l'antipode optique V'' $[\alpha]_D^{25} +8^\circ$ (c 1.1).

(Diméthyl-1,3 cyclopentadiényle) manganèse dicarbonyle triphénylphosphite.

$C_{27}H_{24}MnO_2P$, F. $140^\circ C$, $[\alpha]_D^{25} 0^\circ$ (c 2.3) dérivé de l'ester VI par réduction de ce dernier au moyen du mélange $LiAlH_4/AlCl_3$.

Etude de la stabilité énantiomérique

Essais d'épimérisation du (carbométhoxy-1 méthyl-3 cyclopentadiényle) manganèse carbonyle triphénylphosphine triméthylphosphite (IV). Le composé IV est soumis en atmosphère d'azote à un chauffage à reflux dans l'hexane dés-oxygéné pendant 15 h. Des prélèvements réguliers sont effectués afin de contrôler par CCM (éluant; hexane/éther: 3/2) la solution dans laquelle on ne détecte pas la présence de l'autre diastéréoisomère.

Remarque: Après addition de quelques gouttes de triphénylphosphite à la solution et ébullition prolongée de celle-ci (8 h) seul le composé IV reste décelable en CCM (R_f 0.34).

Etude de l'évolution du pouvoir rotatoire du composé V en fonction du temps, à différentes températures. A la longueur d'onde de 366 nm qui correspond à des valeurs du pouvoir rotatoire suffisamment élevées pour une meilleure appréciation du phénomène étudié, les valeurs, constantes dans le temps (plusieurs heures), sont les suivantes:

THF	c 1.42	$[\alpha]_{366}^{25} +49^\circ$	$[\alpha]_{366}^{40} +43^\circ$
Benzène	c 1.04	$[\alpha]_{366}^{25} +58^\circ$	$[\alpha]_{366}^{40} +51^\circ$
CH_2Cl_2	c 0.92	$[\alpha]_{366}^{25} +58^\circ$	$[\alpha]_{366}^{42} +51^\circ$ $[\alpha]_{366}^{50} +48^\circ$

Remarque: En laissant la température de la cellule redescendre à $25^\circ C$, on vérifie que le pouvoir rotatoire est resté le même qu'avant le chauffage.

Bibliographie

- 1 R.B. King, M.B. Bisnette et A. Fronzaglia, J. Organometal. Chem., 4 (1965) 256.
- 2 A.N. Nesmeyanov, K.N. Anisimov, N.E. Kolobova et L.L. Krasnoslobodskaya, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim., 4 (1970) 860.
- 3 H. Brunner et H.D. Schindler, J. Organometal. Chem., 19 (1969) 135.
- 4 F. Le Moigne, Thèse 3e cycle, Rennes, 1973.
- 5 H. Brunner et H.D. Schindler, J. Organometal. Chem., 24 (1970) C7.
- 6 H. Brunner et H.D. Schindler, Z. Naturforsch. B, 26 (1971) 1220.
- 7 F. Le Moigne et R. Dabard, J. Organometal. Chem., 60 (1973) C14.
- 8 G. Simonneaux, A. Meyer et G. Jaouen, J. Chem. Soc. Chem. Commun., 3 (1975) 69.
- 9 G. Jaouen, A. Meyer et G. Simonneaux, Tetrahedron, 31 (1975) 1889.
- 10 W. Strohmeier et K.L. Gerlach, Z. Naturforsch. B, 15 (1960) 675.
- 11 E.O. Fischer et H. Herberhold, Experientia, Supp. 9 (1964) 259 et ref. citées.
- 12 (a) C. Barbeau, Can. J. Chem., 45 (1967) 161. (b) W. Strohmeier et C. Barbeau, Z. Naturforsch. B, 17 (1962) 848.
- 13 D.N. Kursanov, V.N. Setkina, A.G. Ginzburg, M.N. Nefedova et A.J. Khatami, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim., 10 (1970) 2412.
- 14 G. Jaouen et R. Dabard, J. Organometal. Chem., 72 (1974) 377.
- 15 F.A. Cotton et G. Wilkinson, Advanced Inorganic Chemistry, 3ème Ed., Interscience Publishers, New York, 1972, p. 719.
- 16 H. Brunner, Angew. Chem., 83 (1971) 274.
- 17 H. Brunner et J. Aclasis, J. Organometal. Chem., 104 (1976) 347.
- 18 H. Brunner, Angew. Chem., Int. Ed. 81 (1969) 382.
- 19 H. Brunner et H.D. Schindler, Chem. Ber., 104 (1971) 2467.
- 20 H. Brunner, J. Aclasis et W. Steger, Angew. Chem., Int. Ed., 86 (1974) 864.
- 21 H. Brunner et M. Langer, J. Organometal. Chem., 87 (1975) 223.
- 22 R. Dabard et M. Le Plouzennec, Bull. Soc. Chim. Fr., (1972) 3594.
- 23 R.S. Nyholm, S.S. Sandhu et M.H.B. Stiddard, J. Chem. Soc., (1963) 5916.
- 24 R. Riemschneider et W. Herrmann, Ann. Chem., 648 (1961) 68.
- 25 H. Göwal et K. Schlögl, Monatsh. Chem., (1967) 2302.