

### Preliminary communication

## REACTION DES PHOSPHACYMANTRENES AVEC DES PHOSPHINES ET UN PHOSPHITE

ANNE BREQUE et FRANÇOIS MATHEY

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

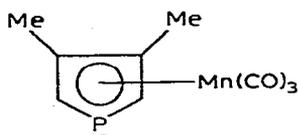
(Reçu le 5 octobre 1977)

### Summary

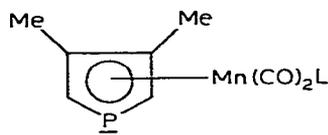
In cyclohexane and under UV radiation, 3,4-dimethylphosphacymantrene ((C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>P)Mn(CO)<sub>3</sub>) yields the monosubstituted products (C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>P)Mn(CO)<sub>2</sub>L with various phosphines and trimethylphosphite (L). With trimethylphosphite also the disubstituted derivative is obtained.

Nous avons signalé récemment la découverte des phosphacymantrènes (phospholylmanganèse-tricarbonyles) [1] et entrepris l'étude de leur réactivité. Ayant décrit par ailleurs les réactions du cycle phospholyle avec les électrophiles et les nucléophiles (travail à paraître), il nous restait à vérifier si le remplacement des carbonyles par d'autres coordinats était possible sans destruction de l'édifice phosphacymantrénique. Nous avons donc étudié la réaction du diméthyl-3,4-phosphacymantrène (I) avec diverses phosphines et un phosphite. Vers 80°C dans le cyclohexane sous UV, I réagit avec un excès de phosphine ou de phosphite (L) pour fournir un produit monosubstitué II. Les résultats obtenus sont consignés dans le Tableau 1.

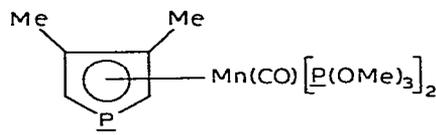
A titre d'exemple nous décrivons ci-contre la synthèse du complexe III. 1 g de I et 1 g de phényldiméthylphosphine dans 150 cm<sup>3</sup> de cyclohexane sont chauffés à 80°C sous UV (lampe à vapeur de mercure moyenne pression 100 W, Hanovia) et sous argon pendant 4 h. Après filtration et évaporation, le résidu est traité par un excès de ICH<sub>3</sub> dans le benzène à la température ambiante (24 h) pour éliminer l'excès de phosphine sous forme de sel de phosphonium.



(I)



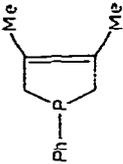
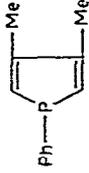
(II)



(VIII)

TABLEAU 1

## CARACTERISTIQUES DES COMPLEXES

L	Com- plexe	P.F. (°C)	Rdt. (%)	$\nu(\text{CO})$ décaline ( $\text{cm}^{-1}$ )	RMN $^1\text{H}^a$		RMN $^{31}\text{P}^b$	
					Cycle	L	Cycle	L
$\text{PhPMe}_2$	III	78	42	1937, 1877	Me: 1.92 CH: 3.93 $J(\text{H-P})$ 36 et 8.5	Me: 1.72 $J(\text{H-P})$ 8,5 Ph: 7.33	169	57
	IV	78	17	1938, 1880	Me: 1.95 CH: 3.93 $J(\text{H-P})$ 36 et 3	Me: 1.66 Ph: 7.30 $\text{CH}_3$ : 2.87	167.4	33.8
$\text{Ph}_3\text{P}$	V	124	49	1941, 1885	Me: 1.98 CH: 3.81 $J(\text{H-P})$ 35 et 2	Ph: 7.31	163	23.5
	VI	120	36	1943, 1884	Me: 2.01 CH: 3.91 $J(\text{H-P})$ 35 et 3	Me: 2.01 Ph: 7.26 CH: 6.36 $J(\text{H-P})$ 33	169.3	28
$\text{P}(\text{OMe})_3$	VII	huile	22 $^c$	1952, 1894	Me: 2.10 CH: 4.22 $J(\text{H-P})$ 35 et 3	MeO: 3.57 $J(\text{H-P})$ 11	169.2	-94.3
CO	I	26	--	2025, 1953, 1941	Me: 2.13 CH: 4.38 $J(\text{H-P})$ 35.5	--	159.1	--

$^a$   $\text{CDCl}_3$ , TMS interne;  $\delta$  en ppm,  $J$  en Hz.  $^b$   $\text{P}_4\text{O}_6$  externe;  $\delta$  positif vers les champs forts; pas de couplage entre les deux types de P.  $^c$  On obtient aussi 28% de complexe VIII.

Après élimination du précipité, le résidu benzénique est chromatographié sur gel de silice 60 Merck. Le pentane permet de séparer I non transformé et le mélange pentane/benzène 90/10 de recueillir III sous forme d'une huile jaune qui cristallise P.F. 78°C (MeOH). Analyse: Trouvé: C, 53.74; H, 5.34; Mn, 15.13.  $C_{16}H_{19}MnO_2P_2$  calc.: C, 53.35; H, 5.32; Mn, 15.25%. Avec le triméthylphosphite on opère avec un triple excès de coordinat; il suffit d'évaporer l'excès non transformé; sur colonne de gel de silice le benzène permet d'éluer VII et le mélange benzène/acétate d'éthyle 80/20 le produit disubstitué VIII sous forme d'une huile jaune orangé (Rdt.28%).

VIII IR:  $\nu(CO)$  1869  $cm^{-1}$  (decaline) RMN  $^1H$  ( $CDCl_3$ , TMS interne):  $\delta$  2.08 (s., Me); 3.53 (t.,  $J(H-P)$  11 Hz, OMe); 4.0 (d.t.,  $J(H-P)$  35 et 3 Hz, CH-P) ppm. RMN  $^{31}P$ :  $\delta$  186.6 et -96.7 ppm. Le signal méthoxy de VIII se présente sous la forme d'un pseudo-triplet dû à un "couplage virtuel" entre les deux groupements phosphites, phénomène que l'on rencontre par exemple dans  $[(MeO)_3P]_2Fe(CO)_3$  [2].

D'une façon générale les complexes du type II sont caractérisés, comme I, par un fort blindage du phosphore cyclique mais on ne note aucune corrélation simple entre le déplacement chimique de ce phosphore et le pouvoir donneur de L ou les fréquences IR des carbonyles. De la même façon que I et que les phosphorines [3], les complexes du type II sont également caractérisés par une très forte (pour un dérivé de  $P^{III}$ ) constante de couplage  $^1J(P-C)$  dans le cycle phospholyle. A titre d'exemple les données de RMN  $^{13}C$  pour V sont les suivantes ( $CDCl_3$ , TMS interne, découplage des protons):  $\delta(^{13}C)$  14.8 (s, Me); 97.4 (d.,  $J(C-P)$  61.1 Hz,  $C\alpha$ ); 107.8 (d.,  $J(C-P)$  6.9 Hz,  $C\beta$ ); 127.7 (d.,  $J(C-P)$  8.7 Hz, Ph); 129.2 (s., Ph: C *para*); 132.9 (d.,  $J(C-P)$  9.5 Hz, Ph); 138.4 (d.,  $J(C-P)$  39.9 Hz, Ph: C *sec*); 231.2 (CO) ppm.

Pour finir on notera le déblindage important des carbonyles CO de V par rapport à ceux de I (223.8 ppm) analogue au phénomène observé dans la famille des cymantènes [4]. Les paramètres  $^{13}C$  du noyau phospholyle sont par contre peu affectés par le remplacement du CO par  $PPh_3$ .

Les auteurs remercient Madame R. Mankowski-Favelier pour les spectres  $^{13}C$  et  $^{31}P$ .

## Références

- 1 F. Mathey, *Tetrahedron Lett.*, (1976) 4155.
- 2 J.D. Cotton et R.L. Hazlewood, *Aust. J. Chem.*, 22 (1969) 2673.
- 3 T. Bundgaard, H.J. Jakobsen, K. Dimroth et H.H. Pohl, *Tetrahedron Lett.*, (1974) 3179; A.J. Ashe III, R.R. Sharp et J.W. Tolan, *J. Amer. Chem. Soc.*, 98 (1976) 5451.
- 4 P.V. Petrovskii, E.I. Fedin, L.A. Fedorov, A.G. Ginzburg, V.N. Setkina et D.N. Kursanov, *Dokl. Akad. Nauk. SSSR*, 210 (1973) 605; *Chem. Abstr.*, 79 (1973) 52463d.