

*Journal of Organometallic Chemistry*, 171 (1979) 113–120  
 © Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

## COUPURE DU DIMERE BIS(METHOXY-2 CYCLOOCTENE-5-YL) DI- IODOPLATINE PAR DES LIGANDS L. ETUDE ET CARACTERISATION PAR RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE DES ISOMERES FORMES

J. SOULIE, J.-C. CHOTTARD et D. MANSUY

*Laboratoire de Chimie de l'Ecole Normale Supérieure associé au C.N.R.S., 24 rue Lhomond,  
 75231 Paris Cédex 05 (France)*

(Reçu le 16 novembre 1978)

### Summary

The bridge splitting reaction of the dimer bis[(2-methoxy-5-cyclooctenyl)-iodoplatinum] (I) by various L ligands leads to an equilibrium mixture of the two stereoisomers [(2-methoxy-5-cyclooctenyl)Pt(L)I] (II and III).  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR data allow an unambiguous identification of the configuration of the isomers. Their ratio in the reaction mixture depends on the nature of the ligand L; the stronger its  $\sigma$ -donor character the higher the proportion of the isomer II having L in a *cis* position to the Pt—C  $\sigma$ -bond.

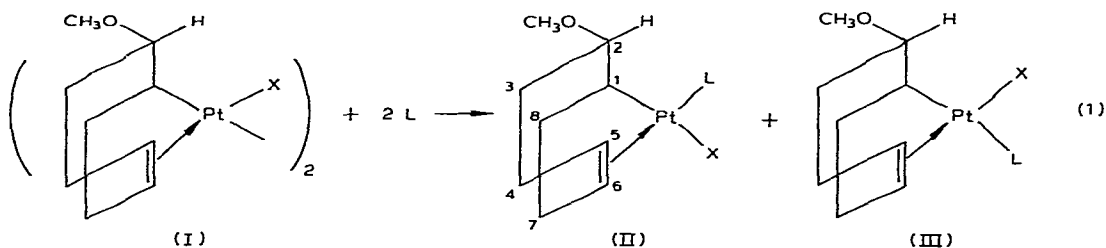
### Résumé

La réaction de coupure du dimère [(méthoxy-2 cyclooctène-5-yl) PtI]<sub>2</sub> (I) par divers ligands L conduit à un équilibre des deux stéréoisomères [(méthoxy-2 cyclooctène-5)yl Pt(L)I] (II et III). La résonance magnétique nucléaire  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$  permet de déterminer sans ambiguïté la configuration de chaque isomère. Leur proportion dans le mélange issu de la réaction dépend de la nature du ligand L, principalement l'accroissement de son caractère  $\sigma$ -donneur favorise l'isomère II qui possède L en position *cis* par rapport à la liaison  $\sigma$  Pt—C.

### Introduction

Dans le cadre de nos recherches visant à la synthèse de complexes du platine(II) catalyseurs bifonctionnels de réactions d'acylation [1,2], nous cherchons à diriger en syn par rapport au métal l'addition d'un réactif nucléophile sur le cyclooctadiène-1,5 coordonné [3]. L'une des voies choisies étant l'échange du

méthoxy d'un complexe [(méthoxy-2 cyclooctène-5-yl)Pt(L)X] avec un nucléophile porté par le ligand L [4], nous avons étudié la régiosélectivité de la coupure du dimère [(méthoxy-2 cyclooctène-5-yl)PtX]<sub>2</sub> (I) (X = I) par différents ligands L selon la réaction 1.



Une étude en infra-rouge lointain des vibrations Pt—Cl et Pt—L [5], et la détermination de la structure aux RX [6] du complexe isolé de la réaction 1 avec L = pyridine et X = chlore, avaient conduit les auteurs à conclure à la formation du seul isomère III dans cette réaction. Des résultats ultérieurs de RMN <sup>1</sup>H et <sup>13</sup>C obtenus pour la réaction du complexe I (X = Cl) avec la pyridine ont révélé la formation d'un mélange de deux isomères dont les configurations respectives (II et III) n'ont pu être attribuées de façon définitive [7]. Dans le cas où L = triphénylphosphine, les fréquences  $\nu(\text{Pt—Cl})$  des complexes obtenus pour la réaction 1 (X = Cl) [5,6] et par coupure du dimère du dicyclopentadiène méthoxylé [8] sont en faveur des isomères du type II.

Une étude plus approfondie permettant de caractériser, pour tout ligand L, les isomères II et III formés, de déterminer leurs proportions en relation avec la nature de L, et de savoir si ces isomères étaient en équilibre nous a paru nécessaire.

## Résultats et discussion

La coupure du complexe dimère [(méthoxy-2 cyclooctène-5-yl)PtI]<sub>2</sub> (I) par divers ligands L, dans le rapport molaire 1/2, conduit quantitativement à un mélange de deux complexes isomères [(méthoxy-2 cyclooctène-5-yl)PtI(L)] (II et III) dans des proportions qui dépendent de la nature de L (réaction 1). Les résultats obtenus sont rassemblés dans le Tableau 1.

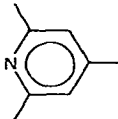
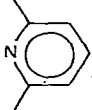
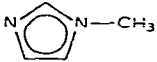
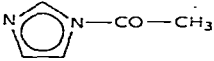

Le complexe dimère I étant plus soluble que son homologue chloré [8], nous avons pu étudier ses spectres RMN <sup>1</sup>H et <sup>13</sup>C (Tableaux 2—5). L'identification des isomères II et III est basée sur l'analyse des spectres de RMN <sup>1</sup>H et <sup>13</sup>C des produits de la réaction 1 (Tableaux 2—5).

Par analogie avec la structure déterminée aux rayons X de l'isomère probablement très majoritaire, isolé de la réaction 1 (X = Cl) avec L = pyridine [6], nous pouvions penser que dans notre cas la réaction 1 (X = I) conduirait à l'isomère IIIg. De même, les résultats décrits dans la cas où L = P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub> [5—7] étaient en faveur de l'obtention d'un complexe IIa.

Plusieurs résultats confirment la configuration de type II du complexe obtenu comme produit unique de la réaction 1 (X = I) avec L = P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>. Le déplace-

TABLEAU 1

PROPORTIONS DES ISOMERES II ET III FORMES LORS DE LA REACTION 1 (X = I)

L	Complexes	% II	% III
$P(C_6H_5)_3$	a	100	0
$P(OC_2H_5)_3$	b	100	0
	c	50	50
	d	40	60
	e	40	60
	f	20	80
	g	5	95

ment chimique des protons du groupe méthoxy est de  $\delta$  2.5 ppm comparé à  $\delta$  3.1–3.8 ppm pour tous les autres complexes I, II et III étudiés et en particulier IIb (Tableaux 2,3), de même pour les protons portés par les carbones 1 et 2: H(1) et H(2) (Tableau 2). Ces écarts significatifs ne peuvent être interprétés que par l'effet d'anisotropie des noyaux aromatiques de la triphénylphosphine, dont la proximité est évidente sur les modèles moléculaires CPK et Dreiding pour la configuration IIa. Toujours pour ce complexe (L =  $P(C_6H_5)_3$ ), on observe un déplacement vers les champs faibles (de l'ordre de 1 ppm) des signaux des protons éthyléniques; il en est de même dans le cas où L =  $P(OC_2H_5)_3$ . Ceci est

TABLEAU 2

PRINCIPAUX DEPLACEMENTS CHIMIQUES  $^1H$  DU LIGAND (METHOXY-2 CYCLOOCTENE-5-YL) DES COMPLEXES I ET IIa<sup>a</sup>

Ligand L	Com- plexe	CH <sub>3</sub> O—	Pt—C(1)H	O—C(2)H	—CH=CH—
Dimère	I	3.28(s)	3.12(d) ( $^1J(^1H-^{195}Pt)$ 106 Hz)	3.55(m)	5.22(m) ( $^1J(^1H-^{195}Pt)$ 104 Hz) 5.0(td) ( $^1J(^1H-^{195}Pt)$ 86 Hz)
Triphényl- phosphine	IIa	2.50(s)	2.25(m) ( $^1J(^1H-^{195}Pt)$ 76 Hz)	2.81(m)	6.52(m) ( $^1J(^1H-^{195}Pt)$ 60 Hz) 6.16(m) ( $^1J(^1H-^{195}Pt)$ 70 Hz)

<sup>a</sup> Les déplacements chimiques sont donnés en  $\delta$  ppm par rapport au tétraméthylsilane pris comme référence interne; s = singulet, m = massif complexe, td = triplet dédoublé. Les spectres des composés I et II ont été enregistrés à 250 MHz, les autres à 90 MHz.

TABLEAU 3

DEPLACEMENTS CHIMIQUES  $^1\text{H}$  DES GROUPEMENTS  $\text{CH}_3\text{O}$  ET  $-\text{CH}=\text{CH}-$  DES COMPLEXES II ET III <sup>a</sup>

Ligand L	Complexe	$\text{CH}_3-\text{O}-$ (s)	$-\text{CH}=\text{CH}-$
Phosphite d'éthyle	IIb	3.3	6.5 et 6.1
	IIc	3.1	5.5 et 5.2
	IIIc	3.3	4.25 <sup>b</sup>
Diméthyl-2,6 pyridine	IIId	3.1	5.5 et 5.2
	IIIId	3.5	4.2 <sup>b</sup>
	IIIe	3.8	4.5 <sup>b</sup>
N-Méthylimidazole	IIe	3.76	5.5 et 5.1
	IIIe	3.8	4.5 <sup>b</sup>
N-Acétylimidazole	IIIf	3.28	5.7 et 5.1
	IIIIf	3.3	4.55 <sup>b</sup>
	IIIg	3.3	4.36 <sup>b</sup>
Pyridine	IIg	3.18	<sup>c</sup>
	IIIg	3.3	4.36 <sup>b</sup>

<sup>a</sup> Voir note a du Tableau 2. <sup>b</sup> Massif complexe. <sup>c</sup> Impossible à déterminer.

encore plus significatif en RMN  $^{13}\text{C}$  où les signaux des atomes de carbone C(5) et C(6) sont déblindés d'environ  $\delta$  20 ppm lorsque  $\text{L} = \text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  et  $\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ , et où les constantes de couplages  $^1J(^{13}\text{C}-^{195}\text{Pt})$  correspondantes sont diminuées de plus de 100 Hz par rapport à tous les autres cas (Tableau 4). Ceci ne peut être expliqué que par le fort effet  $\sigma$ -donneur de ces ligands accroissant le caractère  $sp^2$  des carbones de la double liaison en position *trans* [9,10]. La réaction 1 ( $\text{X} = \text{I}$ ) ne donne donc qu'un seul isomère dans la cas où  $\text{L} = \text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  et  $\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ , respectivement IIa et IIb.

Il ressort de l'analyse du Tableau 5 que l'importance de la constante de couplage  $^1J(^{13}\text{C}(1)-^{195}\text{Pt})$  fait qu'il n'y a aucune ambiguïté pour l'identification du carbone C(1) dans les complexes II et III. Les résultats des Tableaux

TABLEAU 4

DEPLACEMENTS CHIMIQUES  $^{13}\text{C}$  DU LIGAND (METHOXY-2 CYCLOOCTENE-5)YL DES COMPLEXES I, II ET III <sup>a</sup>

Ligand	Complexe	C(1)	C(2)	C(5),	C(6) <sup>b</sup>	C(8)	OCH <sub>3</sub>
Dimère	I	38.67	80.75	90.85	85.93	34.21	56.22
Triphénylphosphine	IIa	36.46	81.47	109.14	107.91	33.26	54.81
Phosphite d'éthyle	IIb	33.04	82.82	114.51	112.70	33.76	55.89
Triméthyl-2,4,6 pyridine	IIc	44.86	81.53	85.86	81.27	34.08	55.63
Triméthyl-2,4,6 pyridine	IIIc	20.04	82.17	87.80	82.82	31.88	55.63
Diméthyl-2,6 pyridine	IIId	34.90	82.33	86.29	83.14	32.59	55.66
Diméthyl-2,6 pyridine	IIIId	20.07	81.55	88.07	81.35	33.97	55.66
N-Méthylimidazole	IIe	37.51	81.85	85.41	81.85	<sup>c</sup>	55.70
N-Méthylimidazole	IIIe	19.58	82.63	87.74	82.63	34.92	55.70
N-Acétylimidazole	IIIf	31.62	81.66	<sup>c</sup>	<sup>c</sup>	<sup>c</sup>	55.89
N-Acétylimidazole	IIIIf	20.42	81.66	88.52	83.01	33.56	55.89
Pyridine	IIIg	19.45	81.75	89.17	83.99	34.41	55.77

<sup>a</sup> Les déplacements chimiques sont donnés en  $\delta$ , ppm par rapport au tétraméthylsilane, <sup>b</sup> Les déplacements chimiques de C(5) et C(6) n'ont pas été respectivement attribués. <sup>c</sup> N'ont pas pu être déterminés.

TABLEAU 5

CONSTANTES DE COUPLAGES  $^{13}\text{C}$ — $^{195}\text{Pt}$  POUR LE LIGAND (METHOXY-2 CYLOCTENE-5)YL  
DES COMPLEXES I, II ET III

Ligand L	Com- plexe	$^1J_{\text{C}(1)\text{—Pt}}$	$^2J_{\text{C}(2)\text{Pt}}$	$^1J_{\text{C}(5)\text{—Pt}}, ^2J_{\text{C}(8)\text{—Pt}}$ $^1J_{\text{C}(6)\text{—Pt}}^a$
Dimère	I	625	10	220, 220 40
Triphénylphosphine	IIa	630	9	90, 95 <sup>b</sup>
Phosphite d'éthyle	IIb	610		90, 80 <sup>b</sup> 17
Triméthyl-2,4,6	IIc	670		205, 205
Pyridine	IIIc	585	10	220, 220 30
Diméthyl-2,6 pyridine	IId	640		200, 200 32
Diméthyl-2,6 pyridine	IIId	590		220, 220 32
N-Méthylimidazole	IIf	675		205, 210 25
N-Méthylimidazole	IIIe	600		215, 220 25
N-Acétylimidazole	IIf	640	15	
N-Acétylimidazole	IIIe	600	15	
Pyridine	IIIg	587	15	210, 210 40

<sup>a</sup> Les constantes de couplages  $^1J_{\text{C}(5)\text{—Pt}}$  et  $^1J_{\text{C}(6)\text{—Pt}}$  n'ont pas été respectivement attribuées.

<sup>b</sup> Les constantes de couplage sont:  $J(^{13}\text{C}\text{—}^{31}\text{P})$  15 Hz pour IIa et  $J(^{13}\text{C}\text{—}^{31}\text{P})$  20 Hz pour IIb.

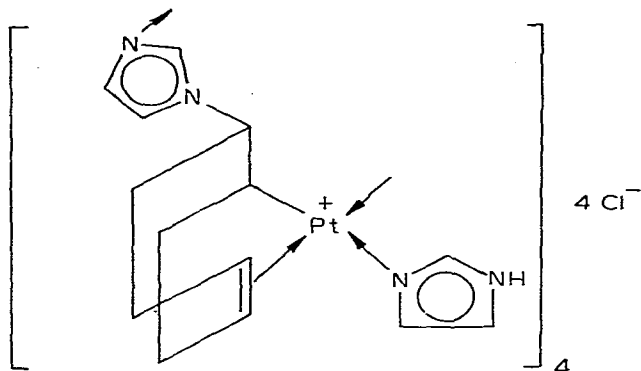
3 et 4 montrent aussi que le déplacement chimique et la constante de couplage  $^1J(^{13}\text{C}\text{—}^{195}\text{Pt})$  pour le carbone 1 permettent de différencier nettement, dans tous les cas étudiés, deux types de complexes. Il apparaît que l'isomère très majoritaire en solution (95%), obtenu avec la pyridine, n'est pas du même type que les complexes IIa et IIb, ce qui établit sa configuration IIIg, identique à celle du complexe isolé cristallisé [6]. Pour les complexes II, où l'atome d'iode est en *trans* de la liaison  $\sigma$ , les déplacements chimiques du carbone 1 sont tous du même ordre (compris entre  $\delta$  37.51 et 31.62 ppm respectivement pour IIf et IIf) et toujours supérieurs d'au moins  $\delta$  10 ppm à ceux de ce carbone dans les isomères III (compris entre 19.45 et 20.42 ppm respectivement pour IIIg et IIIe).

De plus, pour les complexes II, les constantes de couplages  $^1J(^{13}\text{C}(1)\text{—}^{195}\text{Pt})$  sont toutes du même ordre (comprises entre 610 et 690 Hz respectivement pour IIb et IId) et supérieures de 40–110 Hz (respectivement pour IIf et IId) à celles observées pour les isomères III. Il apparaît aussi que, pour les complexes III où l'iode est en position *trans* par rapport à la double liaison, d'une part le déplacement chimique des protons éthyléniques (entre  $\delta$  4.4 et 4.6 ppm) est inférieur d'au moins 1 ppm à celui de ces protons dans les isomères II, d'autre part le déplacement chimique des carbones éthyléniques apparaît faiblement supérieur à celui de ces carbones dans les isomères II, sauf lorsque L = phosphine ou phosphite (vide supra).

Les résultats du Tableau 1 montrent que les pourcentages respectifs des isomères II et III peuvent être reliés principalement au caractère  $\sigma$ -donneur du ligand L\*. Plus ce caractère est fort, plus l'isomère II prédomine, isomère dans lequel le ligand L est en position *cis* par rapport à la liaison  $\sigma$  C(1)—Pt.

\* D'autres facteurs interviennent secondairement, et en particulier la présence de substituants en position *ortho* dans le cas des pyridines, ainsi la diméthyl-2,4 pyridine donne 25% de II et 75% de III.

Lorsque la réaction 1 ( $X = \text{Cl}$ ) est effectuée avec  $L = \text{imidazole}$ , l'étude par RMN  $^1\text{H}$  révèle que la coupure du dimère a bien lieu, mais qu'elle est suivie d'une élimination de méthanol et d'une addition nucléophile de l'imidazole sur le cyclooctadiène coordonné. Lorsque cette réaction est effectuée avec un excès d'imidazole, le complexe isolé est tétranucléaire (osmométrie) [13] de formule:



La réaction 1 n'a lieu ni avec la triéthylamine (ou l'aminoalcool  $((\text{CH}_3)_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{OH})$ ), ni avec la *N,N*-diméthylaniline\*.

La stabilité des proportions des complexes II et III avec le temps justifiait de savoir si ces deux isomères ne s'interconvertissaient pas ou étaient en équilibre [8]. Si on ajoute au mélange 50/50 des deux isomères IIc et IIIc (résultant de la réaction 1 avec  $L = \text{triméthyl-2,4,6-pyridine}$ ) des quantités croissantes de *N*-acétylimidazole, jusqu'à un équivalent, la RMN  $^1\text{H}$  montre que l'échange entre la collidine et le *N*-acétylimidazole est rapide et atteint un équilibre très en faveur de l'acétylimidazole coordonné (de l'ordre de 80/20 [2]); la réaction d'échange ligand libre  $\rightleftharpoons$  ligand lié étant lente par rapport à la base de temps RMN. Les spectres montrent alors que les deux nouveaux isomères formés II<sub>f</sub> et III<sub>f</sub> sont dans les mêmes proportions (30/70) que celles du mélange résultant de la réaction 1 avec le *N*-acétylimidazole. La même expérience faite par addition de quantités croissantes de triphénylphosphine, jusqu'à un équivalent, au mélange 50/50 de IIc et IIIc, conduit à un échange instantané et total de la collidine et à la formation du seul complexe IIa. Nous pouvons donc conclure que dans le deutérochloroforme, à température ambiante, les deux isomères II et III issus de la réaction 1 avec divers ligands L sont en équilibre.

## Conclusion

La réaction 1 de coupure du dimère  $[(\text{méthoxy-2 cyclooctène-5-yl})\text{PtI}]_2$  par divers ligands L conduit à un mélange des deux isomères II et III en équilibre. Une étude par RMN  $^1\text{H}$  et surtout  $^{13}\text{C}$  permet de déterminer sans ambiguïté la configuration de chaque isomère. Leurs proportions dépendent de la nature du ligand L, son caractère  $\sigma$ -donneur favorisant l'isomère II dans lequel L est en position *cis* par rapport à la liaison  $\sigma \text{ Pt}-\text{C}(1)$ .

\* La *para*-diméthylaminopyridine a été considérée par ailleurs comme réagissant par son amine tertiaire dans la réaction 1 ( $X = \text{Cl}$ ) [7].

Nos résultats montrent que le complexe majoritaire présent en solution (95%) dans le cas de la réaction 1 ( $X = I$ ) avec  $L =$  pyridine est l'isomère III, et que la même réaction dans le cas où  $L =$  triphénylphosphine donne bien l'autre isomère II.

## Partie expérimentale

Les spectres RMN ont été enregistrés en solution dans le deutérochloroforme sur un appareil Varian EM 390 ou Cameca TSM 250 pour le proton, et sur un appareil Bruker WH 90 ou WH 270 pour le  $^{13}C$ . Les points de fusion ne sont pas corrigés.

### *Cyclooctadiène-1,5 diiodoplatine*

A 0.01 mol (4.15 g) de  $K_2PtCl_4$  en solution dans 80 ml d'eau, on ajoute 0.04 mol (6 g) d'iodure de potassium, et agite pendant 30 min à la température ambiante, ensuite on ajoute un excès de cyclooctadiène-1,5 (10 ml) et 50 ml de n-propanol. Au bout de 30 min, on filtre le précipité jaune formé. Il est lavé à l'eau puis au tétrachlorure de carbone. Le rendement est de 98% (lit. [11] 77%).

### *Bis(méthoxy-5 cyclooctène-2-yl)- $\mu, \mu'$ diiodoplatine (I)*

On chauffe à reflux 2.5 g de bis(cyclooctadiène-5 iodoplatine) dans 20 ml de méthanol avec une petite quantité de carbonate de sodium anhydre, progressivement le dérivé diiodé se dissout et la solution devient beige, elle est filtrée à chaud, le solvant est évaporé sous vide. Le solide obtenu est dissous dans le chloroforme et précipité par de l'éther. Il est recristallisé dans le cyclohexane. F.  $155^\circ C$  (lit. [12]  $150-160^\circ C$ ), Rdt. 65% (lit. [12] 50%).

### *Mode opératoire général pour la réaction 1*

A 0.001 mol (0.92 g) de bis(méthoxy-5 cyclooctène-2-yl)- $\mu, \mu'$  diiodoplatine en solution dans 15 ml de chloroforme, on ajoute 0.002 mol de ligand L. La coupure est instantanée, on évapore le solvant sous vide. Le solide obtenu est lavé à l'éther. Le rendement est quantitatif.

## Remerciements

Les auteurs remercient vivement le Docteur J.-Y. Lallemand pour de fructueuses discussions concernant les résultats RMN, ainsi que la Société Engelhard Industries (France) pour un don de platine.

## Bibliographie

- 1 J.-C. Chottard, E. Mulliez, J.-P. Girault et D. Mansuy, *Tetrahedron*, 32 (1976) 1201.
- 2 J.-C. Chottard, E. Mulliez et D. Mansuy, *J. Amer. Chem. Soc.*, 99 (1977) 3531.
- 3 F.J. McQuillin, *Tetrahedron*, 30 (1974) 1661.
- 4 C. Agami, J. Levisalles et F. Rose-Munch, *J. Organometal. Chem.*, 65 (1974) 401.
- 5 B. Crociani, P. Uguagliati, T. Boschi, et U. Belluco, *J. Chem. Soc. A*, (1968) 2869.
- 6 C. Panattoni, G. Bombieri, E. Forsellini, B. Crociani et U. Belluco, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1969) 187; G. Bombieri, E. Forsellini et R. Graziani, *J. Chem. Soc. Dalton*, (1972) 525.

- 7 D.G. Cooper et J. Powell, *Inorg. Chem.*, 16 (1977) 142.
- 8 R.N. Haszeldine, R.V. Parish et D.W. Robbins, *J. Chem. Soc. Dalton*, (1976) 2355.
- 9 T. Iwayanagi et Y. Saito, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, 11 (1975) 459.
- 10 M.A.M. Meester, O.J. Stufkens et K. Vrieze, *Inorg. Chim. Acta*, 21 (1977) 251.
- 11 *Inorg. Synth.*, 13 (1972) 47.
- 12 J. Chatt, L.M. Vallarino et L.M. Venanzi, *J. Chem. Soc.*, (1957) 2476.
- 13 J.-C. Chottard, E. Mulliez, J. Soulié, C. Sanchez et D. Mansuy, à paraître.