

INSERTION D'UNE PHOSPHINE ACÉTYLÉNIQUE DANS UN COMPLEXE μ -ALKYLIDÉNIQUE DU TUNGSTÈNE SUIVIE DE LA RUPTURE D'UNE LIAISON C–P

J. LEVISALLES, F. ROSE-MUNCH, H. RUDLER*

Laboratoire de Chimie Organique UA 408, T 45, 4 Place Jussieu 75230 Paris Cedex 05 (France)

J.C. DARAN et Y. JEANNIN

Laboratoire de Chimie des Métaux de Transition, ERA 608, 4 Place Jussieu 75230 Paris Cedex 05 (France)

(Reçu le 29 juin 1984)

Summary

The diphosphinoalkyne $\text{Ph}_2\text{PC}\equiv\text{CPh}_2$ (**2**) reacts with the μ -alkylidene complex $(\text{CO})_9\text{W}_2[\text{CHCH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2]$ (**1**) to give, upon insertion of the alkyne into one of the C–W bonds of the bridging carbene followed by rupture of a C–P bond, a phosphido complex $(\text{CO})_8\text{W}_2[\text{C}(\text{PPh}_2)=\text{C}=\text{CHCH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2] \text{PPh}_2$ (**3**). An unexpected long-range ^1H – ^{31}P coupling, through five bonds, is observed in complex **3**.

Résumé

La diphosphine acétylénique $\text{Ph}_2\text{PC}\equiv\text{CPh}_2$ (**1**) réagit avec le complexe μ -alkylidénique (**2**) pour donner un complexe (**3**) qui résulte à la fois de l'insertion de l'alcyne dans une des liaisons C–W du carbène en pont, et d'une rupture de liaison C–P. Un couplage à longue distance ^1H – ^{31}P , à travers cinq liaisons, est observé dans le complexe **3**.

La réaction d'insertion des alcynes dans les complexes μ -alkylidéniques des métaux de transition est bien connue à présent [1,2]; elle conduit, après réarrangement, à de nouveaux complexes μ -alkylidéniques, et dans certains cas, à des polymères.

Par ailleurs, il est connu que certaines phosphines peuvent subir des réactions de rupture de liaison C–P lors de leur interaction avec des métaux de transition [3a–d].

Lors de nos essais de mise en évidence d'intermédiaires réactionnels dans les réactions d'insertion de dérivés acétyléniques, nous avons été amenés à faire réagir le complexe μ -alkylidénique (**1**) avec la diphosphine acétylénique (**2**). La présente communication décrit la synthèse et la structure d'un complexe qui résulte à la fois

d'une insertion de la fonction acétylénique et d'une rupture de liaison C-P.

Le complexe **1**, en solution dans Et_2O , réagit à température ordinaire avec la phosphine **2** pour donner, après une heure, un complexe noir instable. Celui-ci se

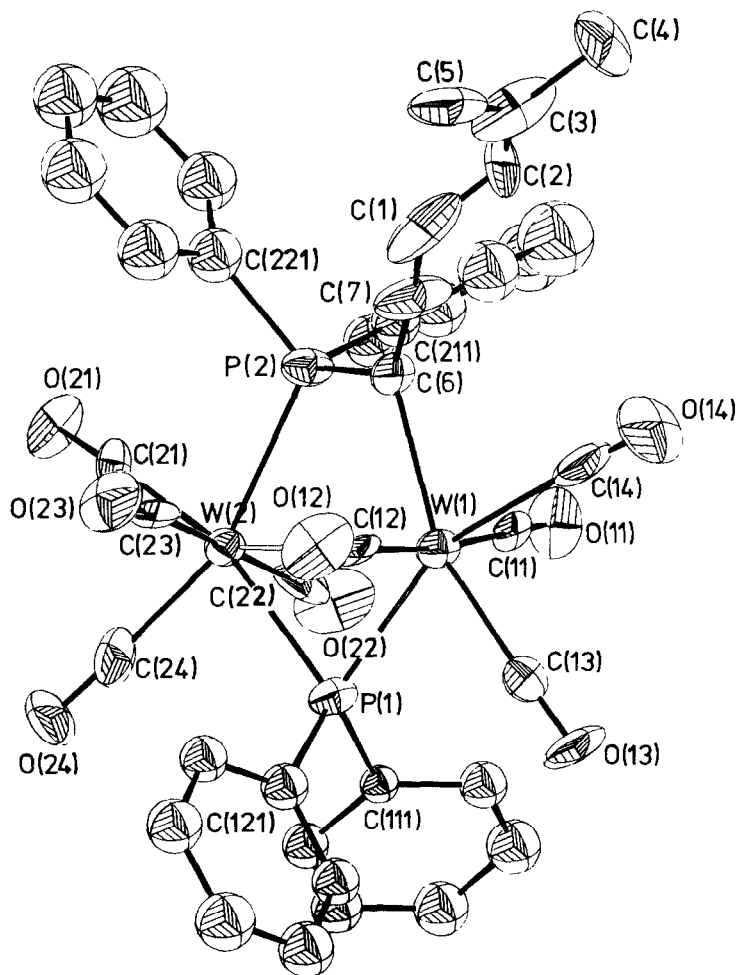
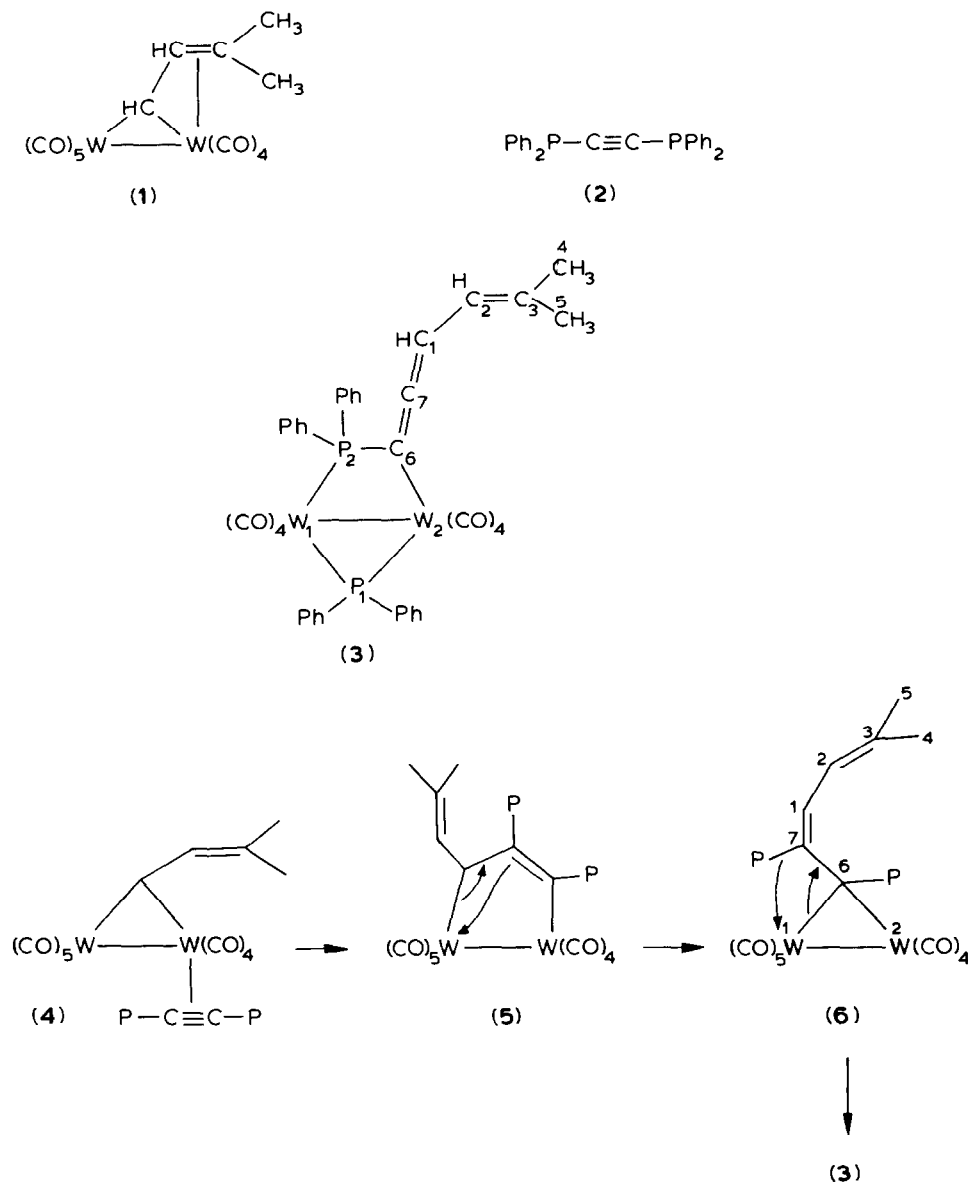


Fig. 1. Projection ORTEP de la molécule **3**. Données cristallographiques: $\text{C}_{39}\text{H}_{28}\text{O}_8\text{P}_2\text{W}_2$, $M = 1054$, monoclinique, groupe d'espace $P2_1/c$, a 9.487(6) Å, b 25.58(1) Å, c 18.50(1) Å, β 99.5(1)°, $Z = 4$, D_c 1.58 g cm^{-3} , (Mo-K_α) 55.8 cm^{-1} . 4433 réflexions ont été enregistrées sur un diffractomètre Phillips PW1100 à la température ambiante. Les données ont été corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation mais pas de l'absorption (les courbes de balayage en ψ montrent que les effets relatifs de l'absorption sont inférieurs à $\pm 8\%$ sur $|F_0|$). Les coordonnées atomiques déduites de fonctions de Patterson et de Fourier ont été affinées par la méthode des moindres carrés à l'aide du programme SHELX 76 [6]. Les groupements phényles ont été affinés en groupes rigides en affectant chacun d'eux d'un facteur de température général isotrope. Les atomes n'appartenant pas à des groupes rigides ont été affectés de facteurs d'agitation thermique anisotropes. L'affinement final basé sur 2688 données ($F_0 > 4\sigma > (F_0)$) conduit à $R = \Sigma[|F_0| - |F_c|] / \Sigma|F_0| = 0.0564$.

Longueurs de liaison importantes (Å): W(1)-W(2) 3.148(2), W(1)-P(1) 2.453(7), W(1)-C(6) 2.27(3), W(2)-P(1) 2.490(7), W(2)-P(2) 2.536(7), P(2)-C(6) 1.85(3), C(6)-C(7) 1.33(5), C(7)-C(1) 1.40(6), C(1)-C(2) 1.25(7), C(2)-C(3) 1.40(6), C(3)-C(4) 1.45(8), C(3)-C(5) 1.43(7).

Angles de liaison importants (°): C(6)-C(7)-C(1) 172.7(3), C(7)-C(1)-C(2) 121.3(4), C(1)-C(2)-C(3) 130.6(4), C(2)-C(3)-C(4) 126.6(4.8), C(2)-C(3)-C(5) 113.5(5.2), C(4)-C(3)-C(5) 119.6(3.7).

SCHEME 1



transforme, en l'espace de 12 h, en un nouveau complexe rouge stable 3 avec un rendement de 65%.

Le spectre de RMN ^{31}P montre la présence de deux atomes de phosphore différents.

On observe: (1) Un signal à 189.2 ppm attribué à P(1), sous la forme d'un triplet de doublets ($J(\text{W}-\text{P})$ 151 Hz et $J(\text{P}-\text{P})$ 29.3 Hz), qui correspond à un groupement phosphido. Le déplacement chimique de cet atome de phosphore est en outre en

accord avec la présence d'une liaison métal-métal [4].

(2) Un signal à -88.1 ppm, sous la forme d'un triplet de doublets ($J(W-P)$ 166 Hz et $J(P-P)$ 29.3 Hz), qui correspond à l'atome de phosphore d'une phosphine coordonnée et qui est attribuée à P(2).

Le spectre de RMN 1H montre de la présence d'un singulet à 5.70 ppm et d'un doublet à 5.65 ppm ($J(P-H)$ 6 Hz), qui se transforme en singulet lors d'un découplage de P(2), dûs à deux hydrogènes vinyliques.

Les deux groupements méthyles apparaissent sous la forme de doublets à 1.65 (J 3.3 Hz) et à 1.62 (J 4.4 Hz) ppm: des expériences de découplage $^1H-^{31}P$ ont permis de montrer que les hydrogènes des groupements méthyles sont couplés, à travers cinq liaisons, avec P(2).

Le spectre de RMN ^{13}C est relativement difficile à interpréter. On peut néanmoins remarquer la présence des signaux dûs aux deux méthyles de la double liaison, à 25.9 et 18.8 ppm, de trois signaux à 118.6 ($J(C-P)$ 10 Hz), 139.6 et 141.7 ppm dûs à des atomes de carbone sp^2 . Le signal à 206.4 ppm ($J(C-P)$ 12 Hz) est attribuable au carbone allénique C(7), tandis que le signal à 83.5 ppm est attribué à C(1).

La Fig. 1 montre une projection ORTEP de la molécule 3.

La distance entre les deux centres métalliques -3.184 Å, identique à la distance intermétallique dans le produit de départ 1 (3.189 Å), est en accord avec l'existence d'une liaison métal-métal.

D'autre part, l'atome de phosphore P(1) est lié de façon symétrique à W(1) et W(2) avec W(1)-P(1) 2.490(7) et W(2)-P(1) 2.453(7) Å.

Les trois atomes de carbone de la fonction allénique sont disposés de façon quasiment linéaire, avec un angle (C(6)-C(7)-C(1)) de $172.7(3)^\circ$.

En ce qui concerne le mécanisme de la transformation de 1 en 3, on peut noter que 2 réagit avec 1 plutôt comme un alcyne que comme une phosphine. En effet, nous avons montré, lors d'études antérieures [5], que les phosphines réagissaient en général lentement avec 1, tandis qu'avec les alcynes, la réaction est plus rapide; or l'interaction de 1 avec 2 est très rapide.

On peut donc admettre, que la première étape de la réaction, est, comme dans le cas du butyne-2 [6], une décooordination de la double liaison de 1 pour donner 4 (Schéma 1). L'intermédiaire 4 peut alors subir une réaction d'insertion suivie de réarrangement pour conduire successivement à 5 et 6. C'est à ce stade qu'une réaction de rupture de la liaison C-P pourrait avoir lieu pour conduire successivement à la fonction allénique, et, par recoordination des deux atomes de phosphore, à W(1) et W(2), au complexe observé 3.

Remerciements

Les auteurs remercient le Professeur W. McFarlane, City of London Polytechnic, pour les expériences de découplage $^1H-^{31}P$, et le Dr C. Cahiez, Université Pierre et Marie currie, Paris, pour les spectres de RMN ^{31}P .

Références

- 1 P.Q. Adams, D.L. Davies, A.F. Dyke, S.A.R. Knox, K.A. Mead et P. Woodward, J. Chem. Soc. Chem. Commun., (1983) 222.
- 2 J. Levisalles, F. Rose-Munch, H. Rudler, J.C. Daran, Y. Dromzee, et Y. Jeannin, J. Chem. Soc. Chem.

- Commun., (1981) 152; J. Levisalles, F. Rose-Munch, H. Rudler, J.C. Daran, Y. Dromzee, Y. Jeannin, D. Ades et M. Fontanille, *ibid.*, (1981) 1055; A.F. Dyke, S.A.R. Knox, P.J. Naish et G.E. Taylor, *ibid.*, (1980) 803.
- 3 Par exemple dans: (a) W.R. Cullen, D.A. Harbourne, B.V. Liengme et J.R. Sams, *Inorg. Chem.*, 9 (1970) 702; (b) T. O'Connor, A.J. Carty, M. Mathew et G.J. Palenik, *J. Organometal. Chem.*, 38 (1972) C15; (c) H.A. Patel, R.G. Fischer, A.J. Carty, D.V. Naik et G.J. Palenik, *ibid.*, 60 (1973) C49; (d) W.F. Smith, N.J. Taylor, H.N. Paik et A.I. Carty, *Inorg. Chem.*, 16 (1977) 1593.
- 4 Par exemple dans: (a) J.L. Petersen et R.P. Stewart, *Inorg. Chem.*, 19 (1980) 186; (b) P.E. Garrou, *Chem. Rev.*, 81 (1981) 229.
- 5 J. Levisalles, F. Rose-Munch, H. Rudler, J.C. Daran, Y. Dromzee et Y. Jeannin, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1980) 685.
- 6 G.M. Sheldrick, *Shelx 76*, a program system for crystal structure determination, University of Cambridge, England, 1976.