

DONNEES COMPLEMENTAIRES SUR LA CHIMIE DES
PHOSPHACYMANTRENES

Anne BREQUE, François MATHEY et Catherine SANTINI

Equipe IRCHA-CNRS, 2-8 rue Henry Dunant, B.P. n° 28, 94320 Thiais (France)

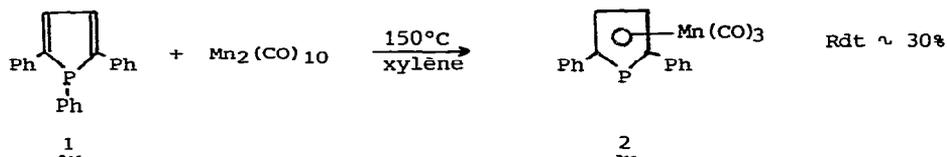
(Reçu le 6 septembre 1978)

Summary : We have systematically studied the acylation reaction of 3,4-dimethylphosphacymantrene 3 which yields the corresponding 2-acyl derivatives. The CO \rightarrow CH₂ reduction of these acyl derivatives is performed by AlCl₃ + LiAlH₄. The CO \rightarrow CH(OH) conversion is performed by NaBH₄. Various attempts to obtain the 2-carboxy acid derivative of 3 by degradative oxidation of the corresponding 2-acetyl derivative in basic medium have failed. However, the 2-carbethoxy-3,4-dimethylphosphacymantrene 12 has been obtained in low yield by reaction of the corresponding 1-phenylphosphole sulfide with Mn₂(CO)₁₀. The P \rightarrow Fe(CO)₄ complex of 3 has been prepared by reaction of 3 with Fe(CO)₄ THF. Upon complexation the C-P couplings within the ring disappear and a strong deshielding of the phosphorus atom is observed.

Résumé : Nous avons étudié systématiquement l'acylation du diméthyl-3,4-phosphacymantrène 3 pour préparer les dérivés acylés en 2 correspondants. La réduction du CO en CH₂ dans ces dérivés acylés est obtenue à l'aide de AlCl₃ + LiAlH₄. La conversion du CO en CH(OH) est observée avec NaBH₄. Divers essais pour préparer l'acide 2-carboxylique dérivé de 3 par dégradation oxydante du cycle acétylé correspondant en milieu basique ont échoué. Cependant, le carbethoxy-2-diméthyl-3,4-phosphacymantrène 12 a été obtenu avec un faible rendement par réaction de Mn₂(CO)₁₀ sur le sulfure de phényl-1-phosphole correspondant. Le complexe P \rightarrow Fe(CO)₄ dérivé de 3 a été préparé par réaction de 3 avec Fe(CO)₄ THF. La complexation provoque la disparition des couplages C-P dans le cycle et un fort déblindage du phosphore.

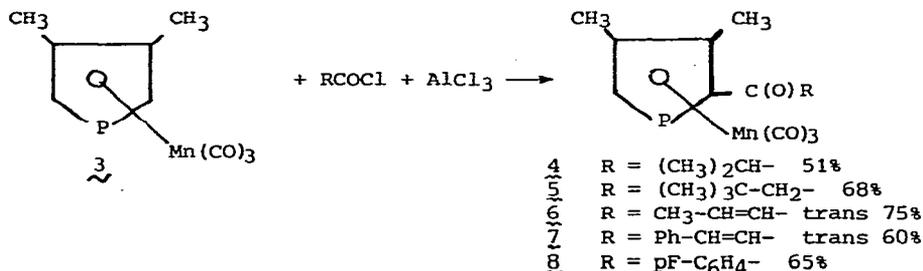
Lors de travaux précédents⁽¹⁾, nous avons décrit la synthèse et les propriétés des phosphacymantrènes en mettant l'accent sur le comportement du noyau phospholyle. Ce noyau possède en effet des propriétés chimiques caractéristiques des cycles aromatiques, ce qui lui confère une place à part parmi les hétérocycles phosphorés. Le but du présent travail était donc de définir plus précisément les possibilités et les limites de cette aromaticité "chimique".

Nous avons voulu tout d'abord vérifier si la synthèse des phosphacymantrènes qui n'avait été testée que sur des C-alkylphospholes était transposable aux C-arylphospholes a priori moins aptes à fournir des complexes π -aromatiques stables. Nous avons choisi comme substrat le triphényl-1,2,5-phosphole 1⁽²⁾ qui conduit bien au diphényl-2,5-phosphacymantrène 2 avec un rendement acceptable en utilisant les conditions standards :



Le phosphacymantrène 2 a été caractérisé sans ambiguïté par RMN ¹H (CDCl₃, TMS interne) : δ 5.83 (d., ³J(H-P) 3 Hz, CH) ; 7.21 (m., Ph) ppm, par RMN ¹³C (CDCl₃, TMS interne avec découplage des protons) : δ 94.8 (d., ²J(C-P) 5.8 Hz, C β) ; 123.8 (d., ¹J(C-P) 62.7 Hz, C α) ; 138.8 (d., ²J(C-P) 17.5 Hz, Ph : C sec) ppm (nous n'avons pas pu pointer les CO de façon indiscutable), par RMN ³¹P (CDCl₃, H₃PO₄ 85% externe, δ positif à champ faible) : δ ³¹P (2) -30.06 ppm, et par IR (décaline) : ν (CO) 2030, 1961, 1950 cm⁻¹. La comparaison des données IR de 2 et du phosphacymantrène lui-même⁽¹⁾ semble indiquer que la substitution phényle en 2,5 affecte peu le pouvoir π -donneur du noyau phospholyle.

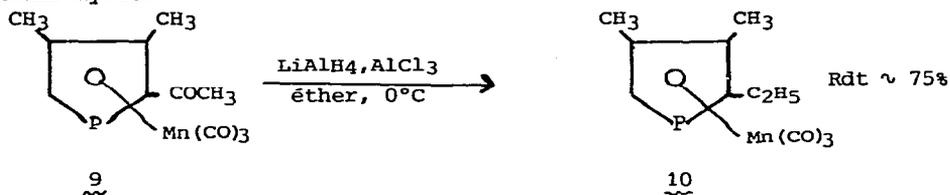
Nous avons ensuite exploré la généralité de la réaction d'acylation du diméthyl-3,4-phosphacymantrène 3 par les chlorures d'acides en présence de AlCl₃. Auparavant, nous n'avions utilisé que les chlorures d'acétyle et de benzoyl⁽¹⁾. En fait, la réaction s'avère bien plus générale :



Les caractéristiques des produits 4 à 8 sont fournies dans le tableau I.

Cependant nous avons rencontré des échecs pour R = (CH₃)₃C- (sans doute à cause d'un trop fort cône d'encombrement), pour R = BrCH₂-, R = PhCH₂- et R = CH₂=C(Me)-. De la même façon une formylation de Vilsmeier par POCl₃ + HC(O)N_{Me}_{Ph} dans CH₂Cl₂ au reflux pendant 2 jours a également échoué.

Le fait que l'acylation des phosphacymantrènes dans les conditions de Friedel-Crafts soit raisonnablement générale et s'effectue avec de bons rendements, nous a encouragé à utiliser les cétones ainsi obtenues comme points de départ pour la synthèse d'autres types de dérivés fonctionnels des phosphacymantrènes. Tous les essais ont été réalisés avec le dérivé acétylé 9. Nous avons tout d'abord étudié la conversion du CO en CH₂ à l'aide du système AlCl₃ + LiAlH₄ en nous inspirant d'un travail de Graf et Lillya⁽³⁾ sur les acétyl-butadiényl-fer-tricarbonyles.



Le dérivé éthylié 10 a été caractérisé par analyse élémentaire et spectroscopie : RMN ¹H (CDCl₃, TMS interne) : δ 1.03 (t., ³J(H-H) 7 Hz, CH₃-CH₂) ; 1.93 (s., CH₃ cycle) ; 2.03 (s., CH₃ cycle) ; 4.11 (d., ²J(H-P) 34 Hz, CH₂P) ppm. Le CH₂ du groupement éthyle est masqué par les pics à 1.93 et 2.03 ppm. δ³¹P (10) -44.7 ppm. IR (CHCl₃) : ν(CO) 2016, 1935 cm⁻¹. Spectre de masse (70 eV, 60°C) : m/e 278 (M, I = 83%) ; 222 (M-2CO, I = 93%) ; 194 (M-3CO, I = 100%) ; 139 (M-3CO-Mn, I = 79%).

Comme l'alkylation directe du noyau phospholyle par un halogénure d'alkyle en présence d'acide de Lewis est impossible, voir⁽¹⁾, cette réaction de réduction présente un intérêt tout particulier.

Nous avons également réduit 9 en alcool secondaire 11 par le borohydrure de sodium :

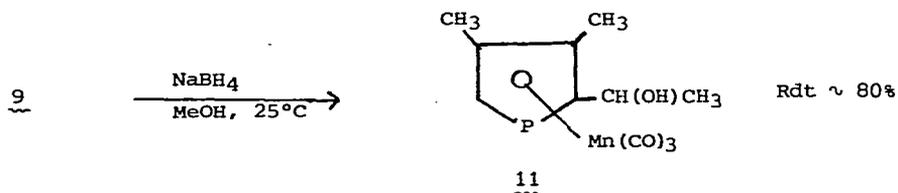
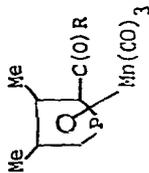


Tableau I - Caractéristiques des acyl-2-phosphacymantrènes



R	RMN ¹ H a		δ ³¹ P b	IR ν(CO) c	
	Me C ₃	Me C ₄ CH-P (² J(H-P))			
(CH ₃) ₂ CH-	2.43	2.06	4.62 (36)	CH 2.85 CH ₃ 1.1 { ³ J(H-H) 6 { ⁵ J(H-P) 2	2032, 1960, 1955, 1671
(CH ₃) ₃ C-CH ₂ -	2.43	2.18	4.58 (36)	CH ₂ masqué CH ₃ 1.03	2032, 1960, 1955, 1680
CH ₃ -CH=CH- trans	2.38	2.15	4.48 (36)	COCH 6.3 ³ J(H-H) 15 CH ₃ CH 6.8 CH ₃ 1.87 ³ J(H-H) 6	2025, 1954, 1944, 1663 C=C 1615
Ph-CH=CH- trans	2.43	2.16	4.48 (36)	CH=CH système A,B masqué en partie par Ph J(A-B) 16 Hz Ph 7.33	2027, 1955, 1948, 1647 C=C 1592
pF-C ₆ H ₄ -	2.18	2.18	4.55 (36)	Ph m. 7.0 o. 7.73	2031, 1966, 1952, 1640 C=C 1592

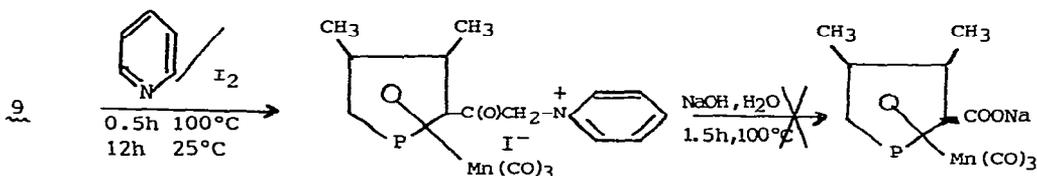
a) δ en ppm, J en Hz, CDCl₃, TMS interne b) H₃PO₄ 85% externe, δ positif à champ faible c) Mn(CO)₃ : bandes pointées en solution dans la décaline. C(O)R et C=C; bandes pointées sur pastilles KBr.

Les caractéristiques spectrales de 11 sont les suivantes :

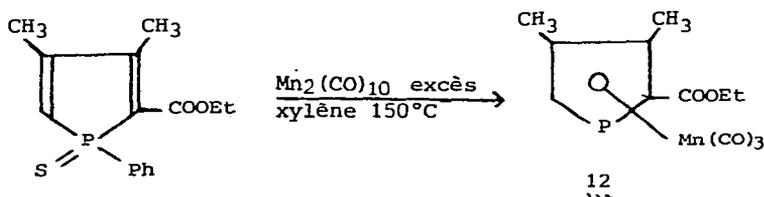
RMN ^1H : δ 1.28 (d., $^3\text{J}(\text{H-H})$ 6 Hz, Me-C(OH)) ; 1.86 (s., Me cycle) ; 2.01 (s., Me cycle) ; 4.14 (d., $^2\text{J}(\text{H-P})$ 35 Hz, CHP) ; 4.23 (d.q., $^3\text{J}(\text{H-P})$ 7 Hz, CH(OH)) ppm. Le groupement OH n'est pas visible. $\delta^{31}\text{P}$ (11)-6.6 ppm. IR (CHCl₃) $\nu(\text{CO})$ 2019, 1946 cm^{-1} . IR (KBr) $\nu(\text{OH})$ 3350 cm^{-1} . Spectre de masse (70 eV, 60°C) : m/e 294 (M, I = 20%) ; 238 (M-2CO, I = 3%) ; 210 (M-3CO, I = 60%) ; 192 (M-3CO-H₂O, I = 100%) ; 137 (192-Mn, I = 40%).

En revanche, nous avons échoué dans une tentative d'amination réductrice (COCH₃ → CH(NH₂)CH₃) par NaBH₃CN + NH₄OAc (méthanol, 25°C, 48h.) et dans un essai de préparation de l'alcool tertiaire par CH₃MgBr dans l'éther à 25°C. Il est très probable que ces échecs soient dus à l'extrême sensibilité des phosphacymantrènes aux attaques nucléophiles (voir 1). La métallation en α du P par le butyllithium étant impossible⁽¹⁾ nous avons ensuite essayé de préparer l'acide ou un de ses esters par dégradation oxydante du groupement acétyle de 9 en nous inspirant de travaux conduits sur le cymantène⁽⁴⁾ et sur le ferrocène⁽⁵⁾.

Nous avons donc fait réagir 9 sur de l'iode en présence de pyridine puis dégradé le produit résultant par de la soude aqueuse :



Nous n'avons pu ainsi obtenir l'acide et d'autres essais reposant sur le même principe (halogénéation puis dégradation basique) ont tous échoué. C'est probablement la deuxième étape qui est responsable de ces échecs. Nous avons donc décidé d'utiliser une toute autre approche. Nous avons fait réagir le sulfure de phényl-1-carboéthoxy-2-diméthyl-3,4-phosphole⁽⁶⁾ avec un excès de Mn₂(CO)₁₀ à 120°C dans le toluène :

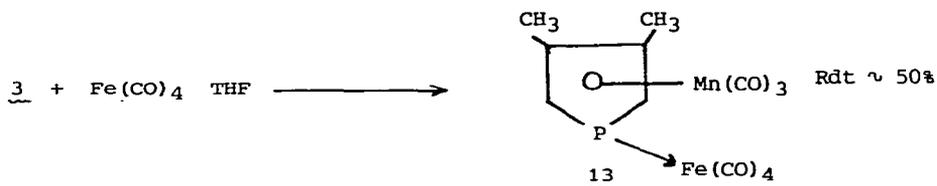


Nous avons bien obtenu ainsi l'ester 12, mais malheureusement les rendements sont faibles et la réaction peu reproductible. Ce produit, compte tenu des faibles quantités disponibles, n'a pu être que partiellement caractérisé par RMN du proton (CDCl₃, TMS interne) :

δ 1.11 (t., $\text{CH}_3(\text{Et})$) ; 2.16 (s., $\text{CH}_3\text{-C}_4$) ; 2.45 (s., $\text{CH}_3\text{-C}_3$) ; 4.18 (q., $\text{CH}_2(\text{Et})$) ; 4.67 (d., $^2\text{J}(\text{H-P})$ 35 Hz, CH-P).

Il semble que 12 ne soit pas parfaitement stable surtout en solution. Notons à propos de cette réaction que nous avons déjà rencontré auparavant des désulfurations de groupements P=S par $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ (7).

Nous avons enfin achevé notre étude en tentant d'engager le doublet résiduel du phosphore du diméthyl-3,4-phosphacymantrène 3 dans un complexe 13 avec $\text{Fe}(\text{CO})_4$ comme cela avait été réussi auparavant avec le diméthyl-3,4-phosphaférocène (8). Pour cela nous avons fait réagir 3 sur $\text{Fe}(\text{CO})_4$ THF (9).



Ce complexe 13 a été complètement caractérisé par analyse élémentaire C,H,Fe et par spectroscopie. Les points les plus intéressants concernent la RMN de ^{31}P et de ^{13}C . En passant de 3 à 13, on constate un déblindage très important du phosphore : $\delta^{31}\text{P}$ (13) +52.2 ppm. (H_3PO_4 , CDCl_3) tout à fait analogue à celui observé lors de la complexation du phosphaférocène (8). Les données ^{13}C (CDCl_3 , TMS) sont également modifiées de façon significative : δ 15.0 (d., $^3\text{J}(\text{C-P})$ 5.3 Hz, CH_3) ; 85.3 (s., CH-P) ; 107.9 (s., C-CH_3) ; 213.2 (d., $^2\text{J}(\text{C-P})$ 14.9 Hz, $\text{Fe}(\text{CO})_4$) ; 222.6 (s., $\text{Mn}(\text{CO})_3$) ppm.

On notera en particulier la disparition complète des couplages des carbones du cycle avec le phosphore. Dans le cas du phosphaférocène (8) on observait seulement une forte diminution de ces couplages. A l'inverse on notera la réapparition d'un couplage $\text{CH}_3\text{...P}$ qui est du même ordre de grandeur que dans les phospholes libres (10). Il semble donc que la structure électronique du cycle soit fortement perturbée par la complexation. En revanche, les données concernant les carbonyles sont proches des valeurs attendues compte tenu des données de la littérature : $\text{Ph}_3\text{P} + \text{Fe}(\text{CO})_4$ $\delta(\text{CO})$ 213.4 ppm, $^2\text{J}(\text{C-P})$ 22 Hz (11) ; 3 $\delta(\text{CO})$ 223.8 ppm (1).

Très logiquement, on constate simplement un léger blindage des carbones du groupement $\text{Mn}(\text{CO})_3$ correspondant au caractère plus électroaccepteur du cycle complexé par $\text{Fe}(\text{CO})_4$.

A l'inverse des spectres RMN ^{13}C et ^{31}P le spectre proton (CDCl_3 , TMS) ne montre pas de modifications spectaculaires : δ 2.18 (s., CH_3) ; 4.20 (d., $^2\text{J}(\text{H-P})$ 32 Hz, CH-P) ppm. Le spectre IR (KBr) est complexe et apporte peu

d'informations : $\nu(\text{CO})$ 2075, 2010, 1990, 1950, 1925 cm^{-1} . Ces bandes sont larges sauf celle à plus haute fréquence. En revanche, le spectre de masse (40 eV, 60°C) est parfaitement clair : m/e 418 (M, 21%) ; 390 (M-CO, 15%) ; 362 (M-2CO, 21%) ; 334 (M-3CO, 52%) ; 306 (M-4CO, 8%) ; 278 (M-5CO, 90%) ; 250 (M-6CO + M-Fe-4CO, 100%).

PARTIE EXPERIMENTALE

Toutes les réactions sont effectuées sous courant d'argon. Les spectres IR ont été enregistrés à l'aide d'un spectrophotomètre Perkin-Elmer 457 ; les spectres de masse sur un appareil MS 30 (AEI). Les analyses élémentaires ont été effectuées au service de Microanalyse de l'IRCHA (Vert-le-Petit). Les spectres de RMN (dans le deutériochloroforme) ont été enregistrés pour le proton sur appareil Perkin-Elmer R24 à 60 MHz pour le phosphore et le carbone sur Jeol PS 100 F.T. à respectivement 36.447 MHz et 22.63 MHz. Les déplacements chimiques sont comptés positivement à champ faible des références [TMS pour ^1H , ^{13}C , H_3PO_4 (85%, en capillaire) pour ^{31}P].

Les chromatographies sont effectuées sur colonne de gel de silice (70-230 mesh) Merck.

Diphényl-2,5-phospha-1-cymantrène 2

Une solution de 1 g [3.2×10^{-3} mole] de triphényl-1,2,5-phosphole 1 et de 1.25 g [3.2×10^{-3} mole] de manganèse décacarbonyle dans 50 cm^3 de xylène est chauffée 4 hr à 150°. Après refroidissement, la solution est filtrée, concentrée puis chromatographiée [éluant benzène 20% - hexane 80%]. 0.35 g [30%] du complexe 2 sont ainsi obtenus F : 114°. Analyse : Trouvé : C, 61.27 ; H, 3.47 $\text{C}_{19}\text{H}_{12}\text{O}_3\text{PMn}$. Calc. : C, 60.98 ; H, 3.23.

[2-Diméthyl-3,4-phospha-1-cymantrényl] isopropylcétone 4

4 g [3×10^{-2} mole] de AlCl_3 , 3.2 g [3×10^{-2} mole] de $\text{Me}_2\text{CHC}(\text{O})\text{Cl}$ (fraîchement distillé) et 2 g [8×10^{-3} mole] de diméthyl-3,4-phosphacymantrène 3 sont chauffés 5 heures au reflux de CH_2Cl_2 . Après hydrolyse acide puis neutralisation par CO_3Na_2 , la phase aqueuse est extraite au CH_2Cl_2 . L'ensemble des phases organiques est lavé à l'eau jusqu'à pH neutre puis séché sur Na_2SO_4 . Après évaporation, le résidu est chromatographié (éluant benzène). 1.84 g d'une huile jaune orangé sont ainsi obtenus. Analyse : Trouvé C : 48.92 ; H : 4.50 $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{PMn}$, Calc. C : 48.76 ; H : 4.40.

Le même procédé expérimental est suivi pour les divers chlorures d'acides utilisés : 5 à 8.

	<u>3</u>	RCOCl	AlCl ₃	F	C Tr. (calc)	H Tr. (calc)
R=(CH ₃) ₃ CH ₂ - <u>5</u>	1 g	2.01 g	2 g	huile	51.52(51.73)	4.94(5.21)
CH ₃ CH=CH- <u>6</u>	1 g	1.6 g	2 g	54°	49.23(49.07)	3.71(3.80)
ØCH=CH- <u>7</u>	1 g	2.5 g	2 g	112°	56.77(56.86)	3.60(3.71)
F-  <u>8</u>	1 g	2.4 g	2 g	76°	(51.63)	(2.98)

Diméthyl-3,4-éthyl-2-phospha-1-cymantrène 10

A une suspension de chlorure d'aluminium [7.15 g, 5.8 x 10⁻² mole] dans 50 cm³ d'éther éthylique refroidie à 0°C, est ajoutée lentement une suspension d'hydruure de lithium aluminium [0.5 g, 1.3 x 10⁻² mole] dans 35 cm³ d'éther éthylique. La température du milieu réactionnel est maintenue à 0°C durant l'addition. En fin d'addition, le mélange est agité 30 minutes à cette température. Puis 1 g [3 x 10⁻³ mole] d'acétyl-2-diméthyl-3,4-phospha-1-cymantrène 9 dissous dans 25 cm³ d'éther éthylique sont lentement ajoutés à ce mélange toujours maintenu à 0°C. Après une heure d'agitation, sont successivement ajoutés au milieu réactionnel 4 cm³ de formiate d'éthyle et 20 cm³ d'eau. Après décanation, la phase organique est lavée avec 4 x 50 cm³ d'eau, séchée sur Na₂SO₄ concentrée puis chromatographiée [silice 35 g, éluant hexane]. 0.62 g [r : 74.6%] d'une huile jaune 10 sont ainsi obtenus.

Analyse : Trouvé % C : 47.49 ; H : 4.28 C₁₁H₁₂O₃MnP Calc.% : C : 47.50 ; H : 4.34.

(Hydroxy-1-éthyl)-2-diméthyl-3,4-phospha-1-cymantrène 11

0.06 g de borohydruure de sodium sont ajoutés à la température ambiante, à une solution d'acétyl-2-diméthyl-3,4-phospha-1-cymantrène 9 [0.5 g, 1.71 x 10⁻³ mole] dans 50 cm³ de méthanol. La couleur du milieu réactionnel passe assez rapidement de l'orange au jaune clair ; l'agitation est cependant maintenue 30 minutes. Après évaporation du méthanol, le résidu est hydrolysé puis repris avec 100 cm³ de CH₂Cl₂. La phase organique est lavée jusqu'à pH neutre, séchée, concentrée puis chromatographiée [silice 45 g, éluant acétate d'éthyle 10-benzène 90] permettant d'isoler 0.4 g (80%) du produit attendu. F : 49°C, sublimation 100°/0.3 mm. Analyse : Trouvé % C : 45.24 ; H : 4.11 ; C₁₁H₁₂O₄PMn Calc.% C : 44.92 ; H : 4.11.

Carbéthoxy-2-diméthyl-3,4-phosphacymantrène 12

Une solution toluénique de 0.2 g [0.68×10^{-3} mole] de sulfure de phényl-1-carbéthoxy-2-diméthyl-3,4-phosphole (6) et de 0.5 g [1.28×10^{-3} mole] de manganèse-décacarbonyle est chauffée 3h à 120°C. Après refroidissement, filtration et évaporation du toluène, le résidu est chromatographié (éluant : benzène 50 - hexane - 50). On obtient ainsi 0.1 g d'une huile jaune peu stable (~ 45%). Les résultats sont peu reproductibles.

[Diméthyl-3,4-phospha-1-cymantrène] fer tétracarbonyle 13

Sous atmosphère d'oxyde de carbone, 0.7 g de fer nonacarbonyle [1.92×10^{-3} mole] et 0.5 g de diméthyl-3,4-phospha-1-cymantrène [2×10^{-3} mole] dans 50 cm³ de tétrahydrofurane sont agités 3 heures à la température ambiante. La solution rouge-orange est concentrée puis chromatographiée [45 g de silice, éluant hexane 80 - benzène 20]. 0.4 g [$\rho = 50\%$] du complexe 13 sont isolés F = 44-46°C. Analyse : Trouvé % C : 36.30 ; H : 1.96 ; Fe : 12.69 ; C₁₃HgO₇PFEMn ; Calc. % C : 37.37 ; H : 1.93 Fe : 13.36.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) F. Mathey, *Tetrahedron Lett.*, (1976) 4155.
F. Mathey, A. Mitschler et R. Weiss, *J. Amer. Chem. Soc.*, 100 (1978).
- (2) I.G.M. Campbell, R.C. Cookson, M.B. Hocking et A.N. Hughes, *J. Chem. Soc.*, (1965) 2184.
- (3) R.E. Graf et C.P. Lillya, *J. Organometal. Chem.*, 122 (1976) 377.
- (4) J. Kozikowski et M. Cais, brevet U.S. n° 3,288,827, *Chem. Abstr.*, 66 (1967) 115809a.
- (5) K.L. Rinehart Jr, K.L. Motz et S. Moon, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 2749 (1957).
- (6) F. Mathey, *Tetrahedron*, 32 (1976) 2395.
- (7) F. Mathey et J.P. Lampin, *J. Organometal. Chem.*, 128 (1977) 297.
- (8) F. Mathey, *J. Organometal. Chem.*, 154 (1978) C13.
- (9) F.A. Cotton et J.M. Troup, *J. Amer. Chem. Soc.*, 96 (1974) 3438.
- (10) L.D. Quin, S.G. Borleske et R.C. Stocks, *Phosphorus*, 5 (1973) 161.
- (11) L.J. Todd et J.R. Wilkinson, *J. Organometal. Chem.*, 77 (1974) 1.