

LES PHOSPHACYMANTRENES, PREMIERS HETEROCYCLES PHOSPHORES

DOTES D'UNE VERITABLE CHIMIE "AROMATIQUE"

François Mathey

INSTITUT NATIONAL DE RECHERCHE CHIMIQUE APPLIQUEE 91710.VERT-LE-PETIT (France)

(Received in France 14 September 1976; received in UK for publication 21 September 1976)

D'un point de vue pratique, le principal intérêt des hétérocycles classiques tels que pyrrole, furane, thiophène, pyridine, réside dans leur chimie "aromatique" c'est-à-dire, essentiellement, dans leur possibilité de fonctionnalisation par attaque électrophile sur le squelette carboné et par métallation en α dans les trois premiers cas. Les hétérocycles phosphorés potentiellement aromatiques tels que phosphole et phosphorine sont, par contre, dépourvu d'une telle chimie "aromatique". Ainsi, dans tous les cas connus, les réactifs électrophiles attaquent le phosphore et non le squelette carboné (voir à ce propos [1] et [2]). Quelqu'en soit la véritable raison, ceci limite considérablement leur intérêt pratique puisque l'obtention de leurs dérivés C-fonctionnels devient très délicate. Il est, en effet, en général nécessaire d'introduire le substituant fonctionnel avant la synthèse même du noyau. (voir par exemple [3] et [4]).

L'idée à la base des présentes recherches était donc de bloquer le phosphore par complexation tout en conservant une structure potentiellement aromatique. Ceci nous a conduit à nous intéresser plus particulièrement aux complexes η -aromatiques des phospho-lyles



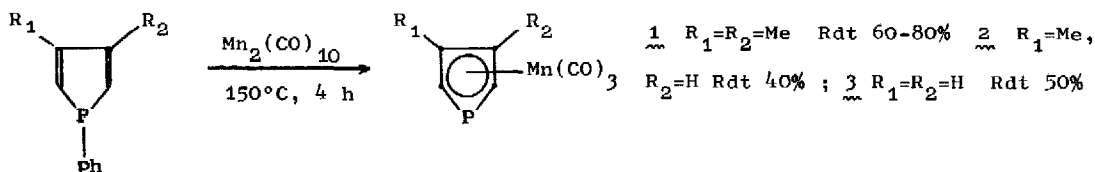
Les données de la littérature à ce sujet sont contradictoires. Un essai de préparation du tétraphényl-2,3,4,5-phospha-1-ferrocène a échoué [5]. Par contre, le tétraphényl-2,3,4,5-arsa-1-cymantrène (tétraphényl-arsolyl-manganèse-tricarbonyle) a été décrit et sa structure est bien celle d'un complexe η -aromatique [6].

Dans une publication précédente [7] nous avons montré que $Mn_2(CO)_{10}$ était capable de couper la liaison P-Ph d'un P-phényl phosphole et nous avons caractérisé transitoire-

ment le premier phosphacymantrène connu, à savoir le diméthyl-3,4-phospholyl-manganèse-tricarbonyle.

Nous avons donc repris nos recherches dans cette direction avec comme premier objectif la mise au point d'une méthode de préparation simple des phosphacymantrènes à partir des P-phényl phospholes aisément accessibles [8].

Nous avons constaté qu'il était possible de convertir directement ces P-phénylphospholes en phosphacymantrènes par simple chauffage à 150°C dans le xylène avec une quantité équimoléculaire de $Mn_2(CO)_{10}$. Les rendements sont très corrects. Les produits sont purifiés par chromatographie sur gel de silice 60 MERCK 70-230 mesh (éluant pentane)



Les produits ont été caractérisés par analyse élémentaire, spectrométrie de masse, RMN et IR.

Pour $\underline{1}$ les résultats sont les suivants :

$C_9H_8MnO_3P$ théorie (trouvé) en % = C 43,20 (43,19) H 3,23 (3,22) Mn 21,98 (21,88) P 12,39 (12,49).

Le spectre de masse se présente comme suit :

m/e (I en %)	250 (15)	222 (1)	194 (19)	166 (100)	111 (25)	55 (72)	28 (18)
interprétation	M	M-CO	M-2CO	M-3CO	166-Mn	Mn	CO

Même en augmentant fortement la sensibilité de l'appareil, on ne détecte pas de pics de $m/e > 250$ comme dans les complexes polymétalliques du diméthyl-3,4-phospholyle [7].

Les données IR et RMN des trois phosphacymantrènes ainsi préparés sont résumées dans le tableau ci-après.

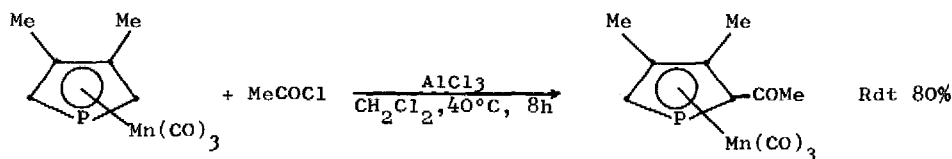
Pro- duit	Propriétés physiques	R M N (a)		IR (μ CO en cm^{-1})(b)
1	Solide jaune F 26°C	CH ₃ 2,13	CH 4,38 J(H-P) 35,5	2025,1953,1941
2	liquide jau- ne peu stable	CH ₃ 2,16	HC ₍₂₎ 4,35 J(H-P) 36 HC ₍₄₎ 5,37 J(H-P) 5,3 HC ₍₅₎ 4,62 J(H-P) 35 J(H ₍₄₎ - H ₍₅₎) 4,6	2030,1956,1948
3	Solide jaune F 56-60°C	H _{α} 4,70	J(H-P) 35,8 H _{β} 5,57 J(H-P) 5,3 J(H _{α} H _{β}) 4,67 J(H _{α} H _{α'}) 1,77 J(H _{β} H _{β'}) 3,04 J(H _{α} H _{β'}) 1,10	2032,1958,1954
4	liquide orange	CH ₃ C ₍₃₎ 2,40	CH ₃ C ₍₄₎ 2,16 COCH ₃ 2,27 J(H-P) 2,3 CH 4,65 J(H-P) 36	2030,1958,1954,1685

(a) produits en solution dans CDCl_3 , TMS interne ; δ en ppm, J en Hz

(b) produits en solution dans la décaline.

Disposant d'un accès simple à des complexes potentiellement "aromatiques" au sens chimique du terme, nous avons voulu vérifier nos hypothèses de départ en tentant une C-acylation sur 1.

1, en présence d'une quantité équimoléculaire de AlCl_3 , réagit sur le chlorure d'acétylène dans CH_2Cl_2 pour fournir le dérivé α -acétylé 4 avec un bon rendement.



4 est purifié par chromatographie sur silice (éluant benzène). Il est caractérisé sans ambiguïté par RMN, IR (voir tableau), analyse élémentaire et spectrométrie de masse

Spectre de masse : m/e (I) 292 (19) 236 (22) 208 (100) 180 (17) 125 (9) 55 (41) 28 (30)
 interprétation M M-2CO M-3CO M-4CO 180-Mn Mn CO

Dans une prochaine publication nous étudierons plus en détail, les caractéristiques physiques et les réactions de cette nouvelle classe de produits.

Ce travail a été réalisé avec la collaboration technique de Mme R. MAILLET et de Melle A. BREQUE.

BIBLIOGRAPHIE

- 1)- F. Mathey, "Phosphore Chemistry" in Topics in Phosphorus Chemistry, vol 10, Wiley, New York, à paraître
- 2)- K. Dimroth, "Phosphorus-Carbon Double Bonds" Topics in Current Chemistry, vol 38, Springer-Verlag, Berlin (1973)
- 3)- L.D. Quin et S.G. Borleske, Tetrahedron Letters, 299 (1972)
- 4)- L'obtention des phosphorines fonctionnelles s'avérant difficile, la plupart des essais ont porté sur la préparation de leurs homologues arséniés ; voir :
 - G. Märkl et F. Kneidl, Angew. Chem., 86, 746 (1974)
 - G. Märkl, H. Kellerer et F. Kneidl, Tetrahedron Letters, 2411 (1975)
 - G. Märkl, H. Baier et S. Heinrich, Angew. Chem., 87, 743 (1975)
- 5)- E.H. Braye et K.K. Joshi, Bull. Soc. Chim. Belg., 80, 651 (1971)
- 6)- E.W. Abel, I.W. Nowell, A.G.J. Modinos et C. Towers, Chem. Commun, 258 (1973)
- 7)- F. Mathey, J. Organometal Chem., 93, 377 (1975)
- 8)- F. Mathey et R. Mankowski-Favelier, Bull. Soc. Chim. Fr., 4433 (1970) ; Org. Magn. Res., 4, 171 (1972).