

## SYNTHÈSE DE MACROCYCLES DIPHOSPHORÉS POLYOXYGÉNÉS <sup>1)</sup>

Henri CHRISTOL, Henri-Jean CRISTAU\*, Fayez FALLOUH et Pierre HULLOT

Laboratoire de Chimie Organique E.N.S.C.M. (Equipe de Recherche Associée au CNRS N° 610)  
8, rue de l'École Normale - F 34075 MONTEPELLIER Cedex (France)

*A method for controlled synthesis of polyoxygenated macrocyclic phosphorus compounds is described here and tested in the case of paracyclophanes 9 and 10.*

Grâce à leurs différentes caractéristiques structurales, les macrocycles phosphorés polyoxygénés ont un grand intérêt potentiel comme nouveaux coordinats polydentes des ions métalliques et des métaux : d'une part, en tant que macrocycles, homologues phosphorés des éthers couronnés<sup>2)</sup> ou des cryptates<sup>3)</sup>, ils devraient présenter les propriétés de chélation et de spécificité de ces structures<sup>4)</sup>; d'autre part, la diversité des degrés d'oxydation du phosphore et leur interconversion facile devraient permettre, pour une même structure de base, de coordonner préférentiellement soit les métaux mous dans leurs bas degrés d'oxydation par des atomes de phosphore tricoordiné<sup>5)</sup>, soit au contraire les métaux durs dans des degrés d'oxydation élevés par le phosphoryle de composés à phosphore tétracoordiné<sup>6)</sup>.

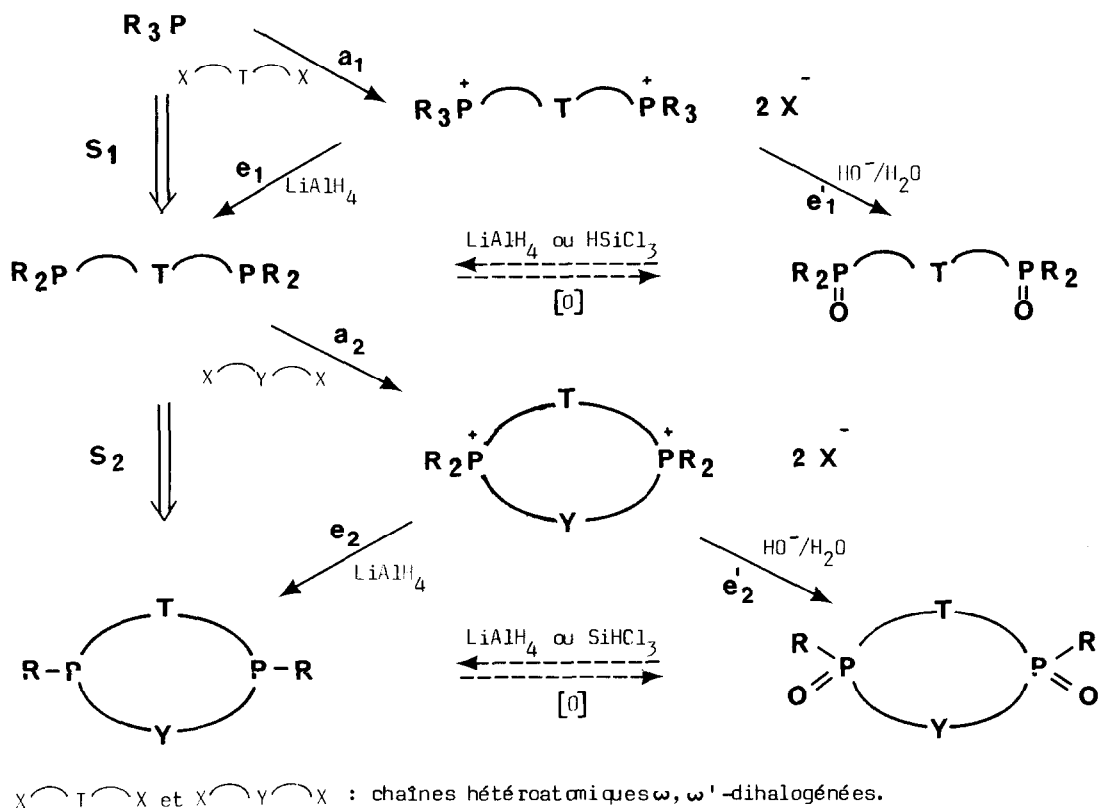
Pourtant, il n'existe dans la littérature que de rares exemples<sup>7-12)</sup> de tels macrocycles phosphorés à liaison phosphore-carbone<sup>13)</sup>, parmi lesquels seuls trois composés comportent dans le cycle d'autres hétéroatomes que le phosphore<sup>7)11)12)</sup>.

Pour notre part, nous avons mis au point une méthode de synthèse de ce type de structures, qui s'est avérée similaire dans son principe à celle publiée récemment par Homer et coll.<sup>9)</sup>, mais qui en diffère par sa mise en oeuvre et par certaines contraintes imposées par la présence d'oxygène.

Le principe de synthèse (Schéma I) que nous avons retenu consiste à introduire successivement les divers ponts entre les deux atomes de phosphore, de façon à contrôler la formation du macrocycle<sup>16)</sup>, aussi bien dans sa taille que dans la nature des hétéroatomes. Ce principe correspond à une méthode récurrente, faisant intervenir plusieurs substitutions (S) successives, qui se décomposent chacune en deux étapes d'addition (a) et d'élimination (e).

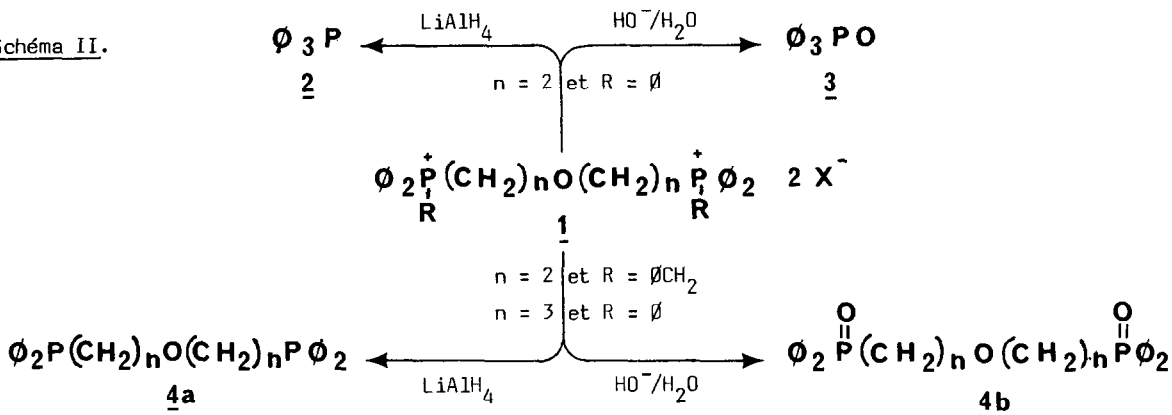
Pour les étapes d'addition, correspondant à la création des liaisons P-C, nous avons choisi la réaction des phosphines tertiaires avec les dérivés halogénés, car il est possible d'avoir un bon contrôle de la vitesse de réaction par simple variation des conditions de solvant et de température. Ce contrôle est un facteur important du succès de l'étape clé (a<sub>2</sub>), correspondant au processus de cyclisation, que nous avons effectuée dans des conditions de haute dilution par un procédé de dilutions successives en cascade, avec recyclage permanent des solvants.

Schéma I. Principe de synthèse des macrocycles diphosphorés polyhétéroatomiques.



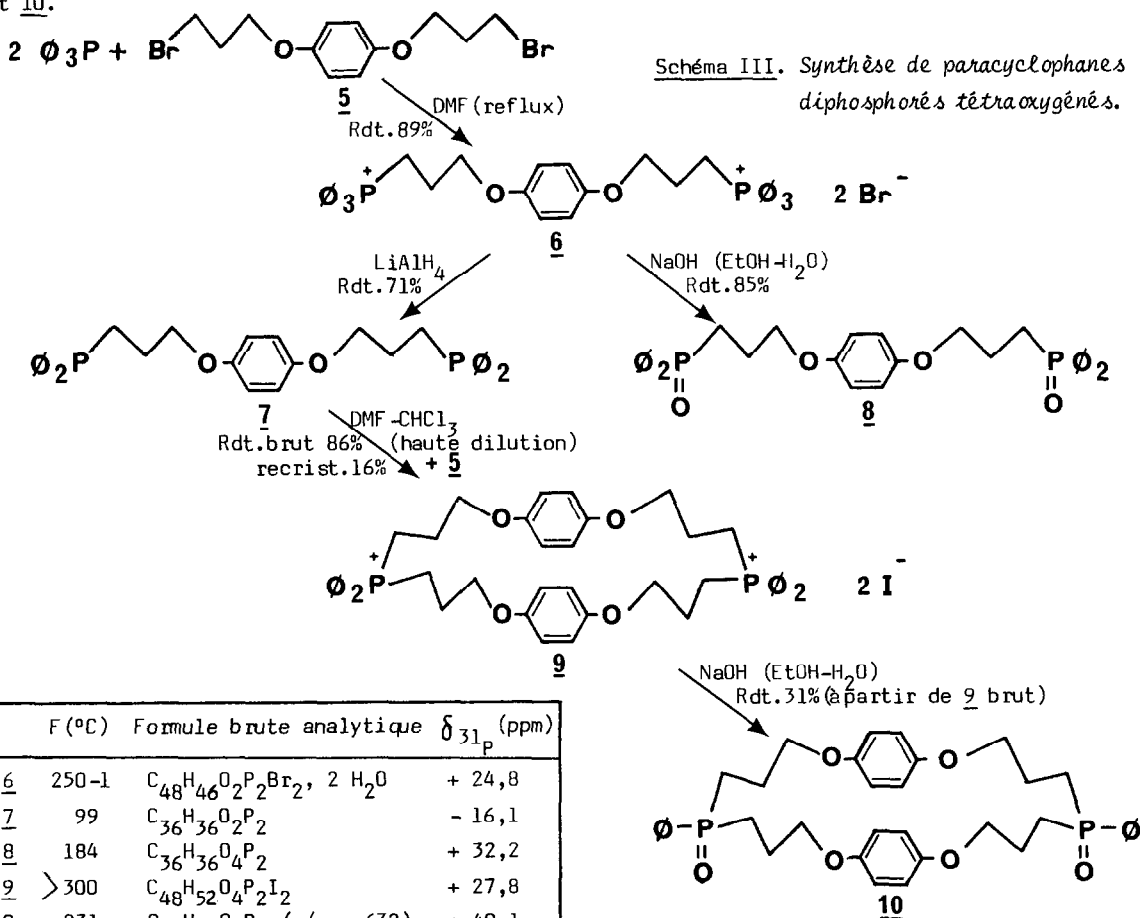
Pour les étapes d'élimination, correspondant à la rupture des liaisons P-C, la stratégie de synthèse choisie impose le départ spécifique des groupes R de la phosphine initiale. Nous avons donc réalisé ces étapes par deux réactions des sels de phosphonium qui provoquent la rupture sélective des liaisons P-C en fonction de la nature des groupes liés au phosphore : réduction directe en phosphine<sup>17)</sup> ou hydrolyse basique en oxyde de phosphine<sup>18)</sup>. Dans la mise en oeuvre des étapes d'élimination nous avons vérifié qu'en général la rupture des liaisons P-C s'effectue pour les sels de bisphosphonium polyhétéroatomiques conformément à l'ordre de départ classique : benzyle > phényle > alkyle. Mais, dans le cas des disels dérivés de l'éthylène-glycol ( $n = 2$ ), nous avons observé un clivage anormal (R = phényle), qui correspond probablement à une fragmentation du pont hétéroatomique P-C-C-O provoquée par une interaction entre l'atome d'oxygène et l'atome de phosphore chargé positivement<sup>19)</sup>. Ce clivage anormal peut être évité si les groupes liés au phosphore sont particulièrement labiles (R = benzyle) (Schéma II). Pour les enchaînements P-C-C-O, la méthode de synthèse récurrente du schéma I ne peut donc être appliquée qu'en utilisant la tribenzylphosphine comme produit de départ. Pour les autres types d'enchaînements, par contre, il est plus simple d'employer la triphénylphosphine.

Schéma II.



Nous avons pu ainsi préparer plusieurs structures macrocycliques diphasphorées polyoxygénées, symétriques ou non, que nous illustrerons ici par l'exemple des paracyclophanes 9 et 10.

Schéma III. Synthèse de paracyclophanes diphasphorés tétraoxygénés.



	F (°C)	Formule brute analytique	$\delta_{31\text{P}}$ (ppm)
<u>6</u>	250-1	$\text{C}_{48}\text{H}_{46}\text{O}_2\text{P}_2\text{Br}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	+ 24,8
<u>7</u>	99	$\text{C}_{36}\text{H}_{36}\text{O}_2\text{P}_2$	- 16,1
<u>8</u>	184	$\text{C}_{36}\text{H}_{36}\text{O}_4\text{P}_2$	+ 32,2
<u>9</u>	> 300	$\text{C}_{48}\text{H}_{52}\text{O}_4\text{P}_2\text{I}_2$	+ 27,8
<u>10</u>	231	$\text{C}_{36}\text{H}_{42}\text{O}_6\text{P}_2$ (m/e = 632)	+ 40,1

N.B.: Analyses centésimales exactes ( $\pm 0,3$ ) pour C, H, P; spectres IR et RMN ( $^1\text{H}$ ) en accord avec les structures indiquées.

A l'heure actuelle, nous poursuivons ce travail en mettant au point, en particulier, la séparation et l'identification des isomères "cis-trans" des divers dioxydes de bis-phosphines macrocycliques.

Ce travail a été effectué sur contrat N° 2239 de l'Action Thématique Programmée du CNRS "Composés de Coordination et Organominéraux", et présenté au Colloque d'ATP (Strasbourg, Janvier 1978).

#### BIBLIOGRAPHIE ET NOTES

- 1) Partie de la thèse de Doctorat d'Etat (Montpellier, Juillet 1978) du Dr. F. Fallouh.
- 2) C.J. PEDERSEN, J. Amer. Chem. Soc., 1967, 89, 2495 et 7017.
- 3) B. DIETRICH, J.M. LEHN et J.P. SAUVAGE, Tetrahedron Letters, 1969, 2885 et 2889.
- 4) N.K. DALLEY, "Synthetic Multidentate Macrocyclic Compounds", Edit. R.M. Izatt et J.J. Christensen, Academic Press (New-York), 1978, p. 207 à 243.
- 5) a) K.K. CHOW, W. LEVASON et C.A. McAULIFFE, "Transition Metal Complexes of Phosphorus, Arsenic and Antimony Ligands", Edit. C.A. McAuliffe (Mac Millan Press, London) 1973, p. 35 à 206.  
b) O. STELZER, "Topics in Phosphorus Chemistry", Edit. E.J. Griffith et M. Grayson (J. Wiley Interscience, New-York), 1977, Vol. 9, p. 1 à 230.
- 6) M.W.G. DEBOLSTER et W.L. GROENEVELD, "Topics in Phosphorus Chemistry", Edit. E.J. Griffith et M. Grayson (J. Wiley Interscience, New-York), 1976, Vol. 8, p. 273 à 450.
- 7) J. RIKER-NAPPIER et D.W. MEEK, J.C.S. Chem. Comm., 1974, 442.
- 8) T.H. CHAN et B.S. ONG, J. Org. Chem., 1974, 39, 1748.
- 9) a) L. HORNER, H. KUNZ et P. WALACH, Phosphorus, 1975, 6, 63.  
b) L. HORNER, P. WALACH et H. KUNZ, Phosphorus and Sulfur, 1978, 5, 171.
- 10) T.A. DELDONNO et W. ROSEN, J. Amer. Chem. Soc., 1977, 99, 8051.
- 11) E.P. KYBA, C.W. HUDSON, M.J. McPHAUL et A.M. JOHN, J. Amer. Chem. Soc., 1977, 99, 8053.
- 12) G.V. BODRIN, I.M. POLIKARPOV, T.I. MEDVED et M.I. KABACHNIK, Izvest. Akad. Nauk., 1978, 8, 1930.
- 13) Nous ne prenons pas en compte ici les macrocycles phosphorés polyhétéroatomiques dérivés des acides du phosphore (voir par exemple les références 14 et 15), dont les possibilités complexantes et les stabilités diffèrent de celles des composés à liaisons phosphore-carbone.
- 14) J.P. DUTASTA, A. GRAND, A.C. GUIMARAES et J.B. ROBERT, Tetrahedron, 1979, 35, 197.
- 15) J. GRANDJEAN, P. LASZLO, J.P. PICAUVET et H. SLIWA, Tetrahedron Letters, 1978, 1861.
- 16) Il faut noter que le principe de synthèse, décrit ici pour un monocycle, pourrait être appliqué éventuellement à la préparation d'un composé bicyclique, homologue phosphoré des cryptates, par un processus supplémentaire de substitution  $S_N$ .
- 17) a) W.J. BAILEY et S.A. BUKLER, J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, 3567.  
b) S.T.D. GOUGH et S. TRIPPETT, J. Chem. Soc., 1961, 4263.
- 18) a) L. HORNER, H. HOFFMANN, H.G. WIPPEL et G. HASSEL, Chem. Ber., 1958, 91, 52.  
b) M. ZANGER, C.A. VANDERWERF et W.E. McEWEN, J. Amer. Chem. Soc., 1959, 81, 3806.
- 19) H.J. CRISTAU, H. CHRISTOL et M. SOLEIMAN, Phosphorus and Sulfur, 1978, 4, 287.

(Received in France 2 April 1979)