

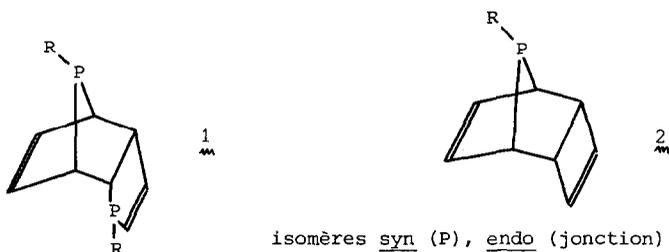
NOUVELLES VOIES D'ACCÈS AUX PHOSPHA-7-NORBORNÈNES TRIVALENTS

François MATHEY et François MERCIER

Laboratoire CNRS-SNPE, 2-8 rue Henry Dunant, 94320 THIAIS (France)

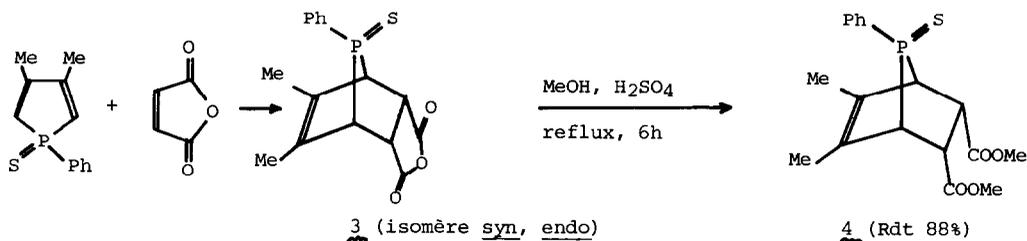
Summary : New λ^3 -7-phosphanorbornenes are prepared either through the nickelocene reduction-complexation of the corresponding P-sulfides (syn structure) or through the direct [4 + 2] cycloaddition of trivalent phospholes with N-phenylmaleimide (anti structure).

Quin vient de décrire la synthèse des premiers phospha-7-norbornènes trivalents 1 et 2 [1]. Ces produits sont préparés en réduisant les oxydes correspondants par le système HSiCl_3 -pyridine qui supprime le risque d'élimination du pont phosphoré lors de la réduction. Ils se caractérisent par un signal phosphore à champ extraordinairement faible pour les isomères syn (~ 100 ppm) et peuvent, d'autre part, être utilisés très commodément comme générateurs de phosphinidènes [R-P].



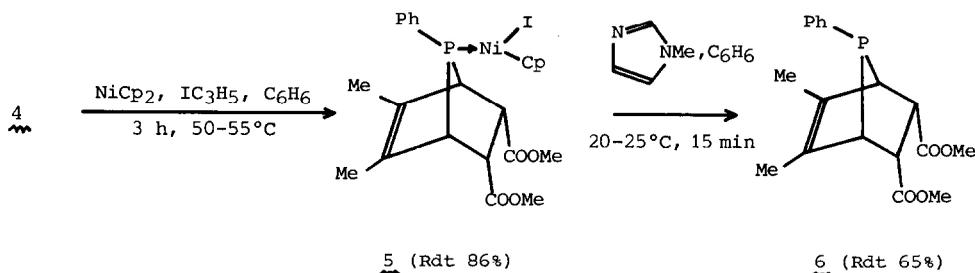
Dans le cadre d'un programme d'utilisation des phosphinidènes, nous avons développé indépendamment des synthèses originales de phospha-7-norbornènes trivalents que nous décrivons brièvement ici.

Une première synthèse repose sur la réduction-complexation des sulfures de phosphines par le nickelocène [2]. La réaction du sulfure de phényl-1-diméthyl-3,4-phosphole avec l'anhydride maléique fournit 3, déjà décrit par Kashman [3] ; la méthanolyse de 3 à chaud [3 (4 g) + MeOH (120 cm³) + H₂SO₄ (8 cm³)] conduit ensuite au diester 4 qui cristallise au refroidissement (F 163°C).



Les caractéristiques spectrales de 4 sont les suivantes : RMN ^1H (CDCl_3) : $\delta = 1,58$ (d, 6H, $^4\text{J}(\text{H}-\text{P})$ 2 Hz, $\text{CH}_3-\text{C}=\text{C}$) ; 3,16 (m, 2H) ; 3,58 (s, 6H, CH_3-O) ; 4,23 (m, 2H) ; 7,30-7,65 (m, 5H, Ph) ppm. RMN ^{31}P (CDCl_3 , $\delta + \text{à champ faible}$, réf. H_3PO_4) $\delta + 93$ ppm. IR (nujol) = $\nu(\text{CO})$ 1730 cm^{-1} .

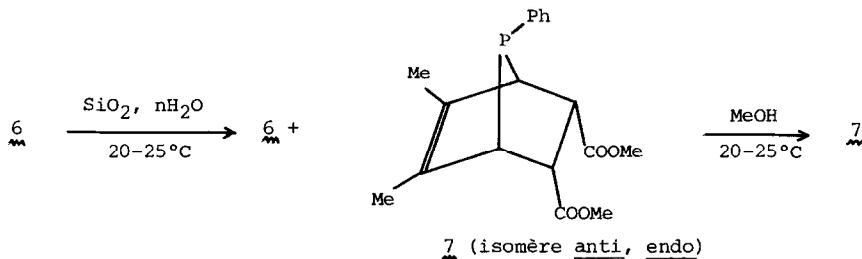
La réduction-complexation de 4 par le nickelocène [4 (3,65 g) + NiCp_2 (5,7 g) + IC_3H_5 (1 cm^3) + C_6H_6 (50 cm^3)] se déroule normalement et fournit le complexe attendu 5 avec un bon rendement :



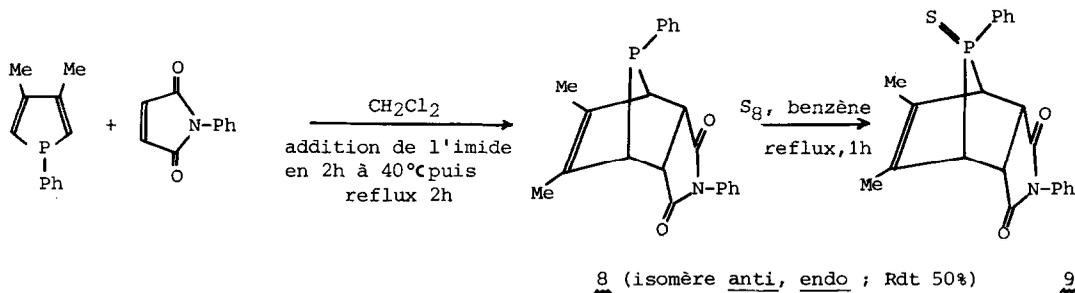
Cette réussite montre accessoirement que le mécanisme de la réduction-complexation ne comporte probablement aucun intermédiaire phosphoré pentacoordiné (un tel intermédiaire devrait conduire à une perte du pont phosphore par "rétro-Mc Cormack"). Le complexe rouge obtenu est purifié par chromatographie sur silice (éluant : toluène/acétate d'éthyle : 90/10 ; F 200°C, décomposition) et caractérisé par analyse élémentaire (C, H, Ni) et spectroscopie : RMN ^1H (CDCl_3) : $\delta = 1,48$ (s, 6H, $\text{CH}_3-\text{C}=\text{C}$) ; 3,07 (pseudo s., 2H) ; 3,45 (s, 6H, CH_3-O) ; 4,42 (m, 2H) ; 5,03 (s, 5H, Cp) ; 7,12 (m, 5H, Ph) ppm. RMN ^{31}P (C_6D_6) $\delta + 141,8$ ppm. IR (CHCl_3) : $\nu(\text{CO})$ 1740 cm^{-1} . Masse (70 eV) : m/e 584-582 (M, 1%) ; 360-358 ($\text{PhPNI}(\text{I})\text{Cp}$, 2%) ; 332 (R_3P , 8%) ; 252-250 (CpNiI , 80%) ; 224 ($\text{Me}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOMe})_2$, 100%).

Le traitement de 5 par le N-méthylimidazole [5 (1,2 g) + N-méthylimidazole (1,5 cm^3) + C_6H_6 (25 cm^3)] dans le benzène avec forte agitation fournit la phosphine désirée 6 dont la structure syn, endo est établie par deux observations : un signal phosphore à champ très faible ($\delta^{31}\text{P}$ (6) = 118,4 ppm dans CDCl_3) et une sulfuration douce (S_8 , 1 h à 60°C dans C_6H_6) redonnant 4. Le milieu réactionnel violet contenant 6 est chromatographié directement sur silice (éluant :

benzène/acétate d'éthyle : 90/10) ; on obtient ainsi un mélange de 6 et de son isomère anti 7 ($\delta^{31}\text{P}$ (7) = +64,4 ppm dans CDCl_3). L'isomérisation partielle constatée est en accord avec les observations de Quin [1] sur le passage syn \rightarrow anti en milieu alcoolique ; l'addition d'alcool au mélange 6 + 7 conduit d'ailleurs à 7 pur.



Cette préparation des phosphanorbornènes trivalents est cependant trop longue pour permettre une utilisation commode de produits tels que 6 ou 7 comme générateurs de phosphinidènes dans un but synthétique. Nous avons donc recherché une synthèse directe des phosphanorbornènes par cycloaddition d'un philodiène sur un phosphole trivalent. En effet, la faible aromaticité des phospholes trivalents [4], jointe à un schéma de substitution adapté (groupements donneurs en 3,4), devait permettre la réalisation d'une cycloaddition [4 + 2] dans des conditions suffisamment douces pour éviter la perte du pont phosphoré lors de la réaction. Les seuls essais en ce sens décrits dans la littérature [5,6] ont utilisé des phospholes inadaptés (pentaphényl- et triphényl-1,2,5-phospholes) et ont par conséquent tous donné des résultats décevants (faibles rendements et perte du pont phosphoré due à l'emploi de hautes températures). Nous avons donc tenté la réaction du phényl-1-diméthyl-3,4-phosphole avec l'anhydride maléique, le maléate de méthyle et la N-phénylmaléimide. L'anhydride semble réagir normalement à température ordinaire dans CH_2Cl_2 (24 h) mais la purification chromatographique du produit obtenu est très malaisée (hydrolyse, décomposition). De son côté, le maléate de méthyle ne réagit pas au reflux de CH_2Cl_2 (24 h). Par contre, la N-phényl-maléimide réagit convenablement [phosphole (1,33 g) + maléimide (2 g) + CH_2Cl_2 (25 cm^3)] et fournit l'adduit attendu 8 que l'on peut purifier sans difficulté par chromatographie sur silice (éluant : toluène).



La structure anti de 8 a été établie par RMN ^{31}P avant chromatographie [$\delta^{31}\text{P}$ (8) = +45,5 ppm]. La jonction endo entre le cycle azoté et le noyau norbornène a été démontrée sur le sulfure 9 par RMN ^1H (vide infra). Les caractéristiques spectrales de 8 sont les suivantes : RMN ^1H

(CDCl₃) : δ = 1,75 (s, 6H, CH₃) ; 3,10 - 3,23 - 3,40 (m, 4H) ; 7,10 (m, 10H, Ph) ppm.
 IR (CH₂Cl₂) : ν (CO) 1710 cm⁻¹. Masse (70 eV, 90°C) : m/e 361 (M, 1%) ; 253 (M-PPh, 14%) ; 106 (C₆H₄Me₂, 100%).

La sulfuration directe de 8 conduit à 9 qui est purifié par chromatographie [éluant : toluène/ acétate d'éthyle : 85/15 ; F 236°C (CH₂Cl₂/éther)]. Les données spectrales de 9 sont les suivantes : RMN ¹H (CDCl₃) : δ = 1,95 (s, 6H, CH₃) ; 3,44 (m, 2H, J(H-P) ~ 0 Hz) ; 3,72 (m, 2H, J(H-P) 3,4 Hz) ; 7,02 (m) - 7,25 (s) - 7,43 (m) - 7,53 (m) - 7,60 (m) (10H, Ph) ppm. RMN ³¹P (CDCl₃) : δ + 97 ppm. Masse (70 eV, 90°C) : m/e 393 (M, 41%) ; 361 (M-S, 3%) ; 253 (M-PhPS, 52%) ; 106 (C₆H₄Me₂, 100%).

Il a été démontré par ailleurs [7] que les phospho-7-norbornènes à jonction exo se distinguaient de leurs homologues à jonction endo par un couplage J(H-P) très élevé (30-40 Hz) des protons sur cette jonction. La faiblesse des couplages J(H-P) dans 9 établit donc sans ambiguïté la structure endo de 8 et 9.

Les utilisations synthétiques de 8 seront décrites ultérieurement.

Le spectre de RMN ¹H de 9 a été enregistré à 400 MHz par M. Claude Merienne que les auteurs remercient vivement.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] L.D. QUIN et K.A. MESCH, J.C.S. Chem. Commun., 959 (1980); L.D. Quin, 3ème Colloque Polono-Soviétique sur la Chimie du Phosphore, *Zdz*, 24-26 Septembre 1980 (Pologne).
 Nous remercions le Professeur L.D. QUIN pour la communication de ses résultats avant publication.
- [2] F. MATHEY et F. MERCIER, J. Organometal. Chem., 177, 255 (1979)
- [3] Y. KASHMAN, I. WAGENSTEIN et A. RUDI, Tetrahedron, 32, 2427 (1976)
- [4] F. MATHEY, Top. Phosphorus Chem., 10, 1-128 (1980)
- [5] E.H. BRAYE, W. HÜBEL et I. CAPLIER, J. Amer. Chem. Soc., 83, 4406 (1961)
- [6] I.G.M. CAMPBELL, R.C. COOKSON, M.B. HOCKING et A.N. HUGHES, J. Chem. Soc., 2184 (1965)
- [7] C. SANTINI, J. FISCHER, F. MATHEY et A. MITSCHLER, J. Amer. Chem. Soc., 102, 5809 (1980)

(Received in France 13 November 1980)