

SYNTHESE et STRUCTURE d'un TRIALCOXY-1,1,1 PHOSPHOLE<sub>V</sub>  
 PREMIER MODELE PENTACOORDINE CONTENANT 1e CYCLE PHOSPHOLE

Ramon Burgada, Yves Leroux et Y.O. El Khoshnieh

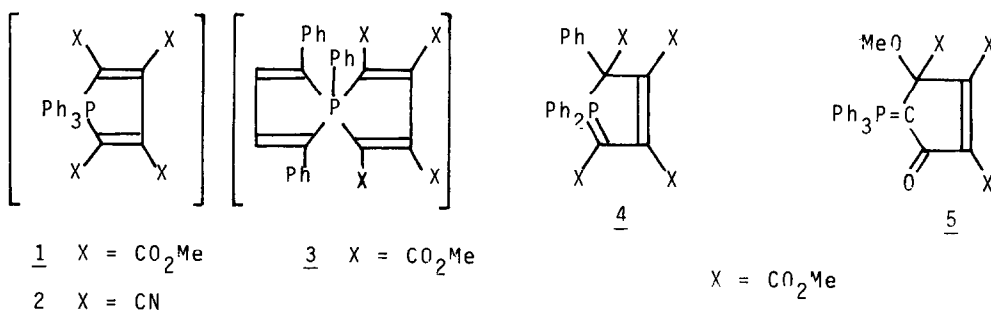
Laboratoire des Organo-Eléments, ERA 825

Université P. et M. Curie, 4, place Jussieu 75230 PARIS Cédex 05

Summary :

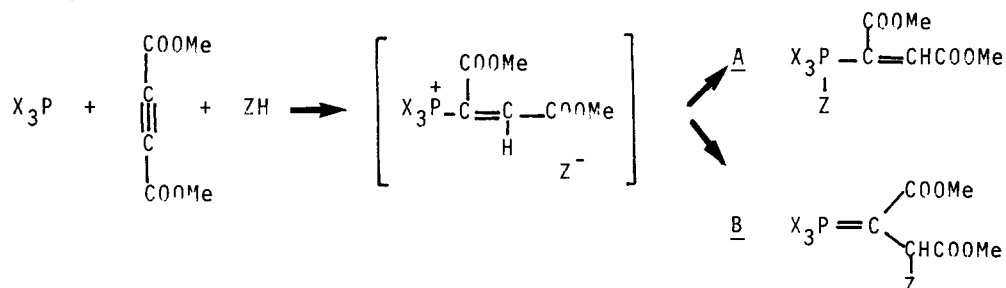
Addition of a trivalent phosphorus compound to dimethyl acetylenedicarboxylate gives a carbanionic species which can be trapped by dimethyl acetylenedicarboxylate ; a trialkoxy-1,1,1 phosphole<sub>V</sub> is obtained.

La réaction de Ph<sub>3</sub>P avec deux équivalents d'acétylènedicarboxylate de méthyle donne un composé pour lequel la structure 1 a été proposée <sup>(2)</sup>; avec deux équivalents de dicyanoacétylène la structure 2 a été suggérée <sup>(1)</sup>. Enfin, le produit de la réaction du triphényle phosphole avec deux équivalents d'acétylènedicarboxylate de méthyle a été décrit comme un spirodiphosphole 3 <sup>(3)</sup>.



Des travaux plus récents <sup>(4)</sup> ont montré que, en fait, les produits obtenus dans les réactions citées ci-dessus étaient tétracoordinés comme 4 et 5. Les structures 1, 2 et 3 peuvent tout au plus être postulées comme des intermédiaires fugaces.

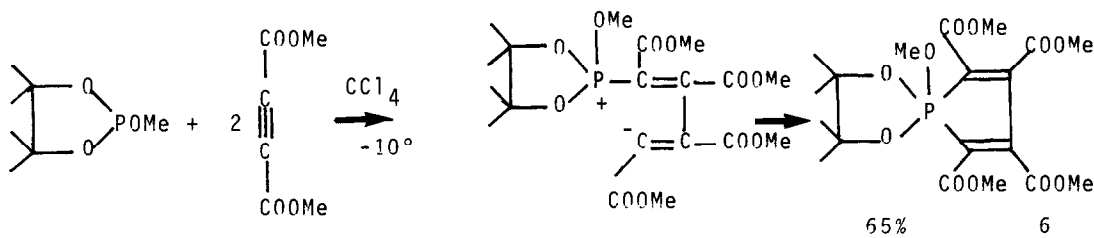
Dans un récent travail sur les réactions des composés du phosphore tricoordiné avec l'acétylènedicarboxylate de méthyle nous avons montré qu'il était possible de piéger l'intermédiaire formé par un réactif protique ou carbonyle<sup>(5)</sup>.



Le système évolue quantitativement soit vers un phosphorane A, soit vers un ylure B, en fonction de la nature de X dans  $X_3P$ . En faisant varier la nature du réactif de piégeage Z-H nous avons pu observer<sup>(6)</sup> les trois aspects d'un même phénomène :



Sur la base de ces résultats et en utilisant une seconde molécule d'acétylénique comme réactif de piégeage, nous avons pu obtenir un spirophosphole 6



6 RMN  $^{31}\text{P}$   $\delta$   $^{31}\text{P}$  - 35,6ppm,  $J_{\text{POCH}}$  (q) 14,2Hz ( $\text{CDCl}_3$ ).

RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\text{CH}_3\text{-C}$  (s) 1,03ppm,  $\text{CH}_3\text{OC}$  (2 s) 3,42 et 3,53ppm

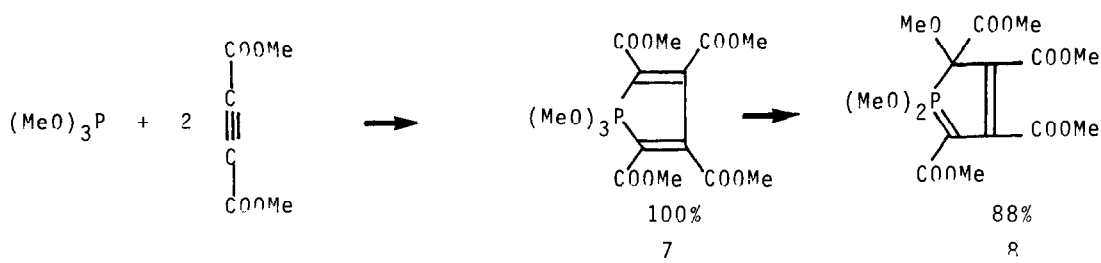
6 est purifié sur colonne de silice avec comme éluant le mélange acétone-benzène 1-1. F = 98° (éther). L'analyse pondérale est correcte pour  $\text{C}_{19}\text{H}_{27}\text{O}_{11}\text{P}$ .

L'analyse cristallographique par diffraction de rayons X prouve définitivement la structure spirophosphole avec une géométrie bipyramidale trigonale<sup>(7)</sup>.

Deux produits secondaires sont obtenus dans cette réaction,

- le premier  $\delta^{31}\text{P}$  56,43ppm (15%) est probablement un ylure comme 4 ou 5
- le second  $\delta^{31}\text{P}$  12,5 ppm (20%) est un phosphonate contenant le motif  $\text{>P(O)OMe}$

Les phosphites acycliques réagissent comme le phosphite cyclique de la réaction précédente ; la seule différence réside dans l'instabilité du phosphole pentacoordiné qui est formé.



7  $\delta^{31}\text{P}$  - 37,75ppm,  $J_{\text{POCH}}$  14,3Hz (sur les 10 raies théoriquement attendues 8 sont effectivement observables sur le spectre)

8 RMN  $^{31}\text{P}$   $\delta^{31}\text{P}$  84,6ppm,  $J_{\text{POCH}}$  11,9Hz (heptuplet)

RMN  $^{13}\text{C}$   $\text{CDCl}_3$  : 167 (s) 166 (s) 165,7 (s) 163 (s) 100 (s) 98,9 (s)  
 85,6 (s) 80,6 (s) 58,7 (q) 58,5 (q) 57,9 (q)  
 57,6 (q) 54,4 (q) 54,2 (q) 53 (q) 52,6 (q) 51,4 (q)  
 51 (q)

Le spectre de  $^{31}\text{P}$  du produit brut de la réaction, enregistré immédiatement après la fin de l'addition des réactifs à  $-30^\circ$ , montre un seul pic à -37,7ppm dont la structure fine est un décuplet correspondant au couplage des 9 protons des groupes méthoxy avec le phosphore. Après 7 minutes à température ordinaire un second pic apparaît à 86,82ppm, après 14 minutes le pic à -37,7ppm a entièrement disparu au profit du signal à 86,82ppm.

Après retour à température ordinaire et évaporation d'une partie du solvant, le produit correspondant à ce dernier signal est isolé et recristallisé dans  $\text{CCl}_4$   $F = 128^\circ$ .

Nous avons attribué à ce composé la structure ylure 8, analogue de 4 obtenu antérieurement<sup>(4)</sup> à partir de  $\text{Ph}_3\text{P}$  ; l'analogie avec l'ylure 5 n'a pas été retenue : en effet la structure fine de 8 montre un heptuplet correspondant

à deux groupements MeO liés au phosphore et non un décuplet qui serait visible si trois groupes OMe étaient liés au phosphore.

En conclusion, le spiroposphole 6 est le premier modèle pentacoordiné de ce type isolé dont la structure est démontrée sans ambiguïté ; par ailleurs, la réaction conduisant à 7 puis 8 renforce l'hypothèse formulée antérieurement<sup>(4)</sup> d'une structure phosphole intermédiaire dans le cas de 1 et 2 et montre la contribution d'un système cyclique à cinq atomes dans la stabilisation des modèles pentacoordinés.

- (1) G.S. Reddy et C.D. Weis,  
J. Org. Chem., 28, 1822 (1963)
- (2) J.B. Hendrickson, R. Peeis et J.F. Tampleton,  
J. Amer. Chem. Soc., 86, 107 (1964)
- J.B. Hendrickson, R.E. Spengler et J.J. Simms,  
Tetrahedron, 19, 707 (1963)
- (3) A.N. Hughes et S. Uaboonkul,  
Tetrahedron, 24, 3437 (1968)
- (4) M.A. Shaw et J.C. Tebby,  
J. Chem. Soc., C, 1609 (1968)
- N.E. Waite, J.C. Tebby, R.S. Ward et D.H. Williams,  
J. Chem. Soc., C, 1100 (1969)
- N.E. Waite et J.C. Tebby  
J. Chem. Soc., C, 386 (1970)
- N.E. Waite, D.W. Allen et J.C. Tebby,  
Phosphorus, 139 (1971)
- (5) R. Burgada, Y. Leroux et Y.O. El Khoshnieh,  
Tetrahedron Letters, 925 (1980)
- (6) R. Burgada, Y. Leroux et Y.O. El Khoshnieh,  
Phosphorus and Sulfur, sous presse
- (7) I. Bkouche-Jaksman, P. L'Haridon, Y. Leroux et R. Burgada,  
à paraître

(Received in France 3 March 1981)