

ACCROISSEMENT DE LA REACTIVITE DES PHOSPHORINES
EN TANT QUE DIENES ET PHILODIENES PAR COMPLEXATION DU PHOSPHORE

Jean-Marie ALCARAZ et François MATHEY

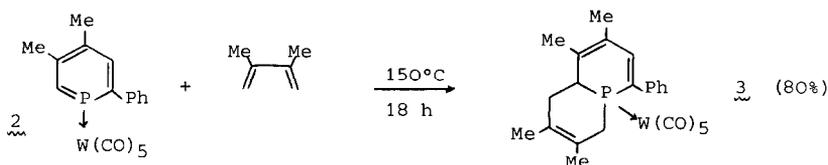
Laboratoire CNRS-SNPE, 2-8 rue Henry Dunant, 94320 Thiais (France)

Summary :

The 2-Phenyl-4,5-dimethylphosphorin P-W(CO)₅ complex reacts easily as a dienophile with 2,3-dimethylbutadiene through its 1,6-positions and as a diene with N-phenylmaleimide, dimethyl acetylenedicarboxylate and cyclopentadiene, through its 1,4-positions.

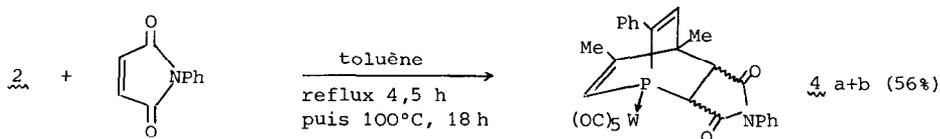
A cause de sa très puissante aromaticité, le noyau phosphorine est un mauvais partenaire dans les réactions de Diels-Alder. Ainsi, il n'a jamais été possible jusqu'à présent de lui faire jouer le rôle de philodiène ; pourtant, il est bien établi maintenant que la double liaison P=C isolée réagit très facilement avec les diènes [1]. D'un autre côté, seuls des philodiènes très puissants tels que l'hexafluorobutyne, le dicyanoacétylène et le benzyne réagissent sur les sommets 1 et 4 de la triphényl-2,4,6-phosphorine [2] et de la phosphorine non-substituée [3] pour donner des phosphabarrélènes.

Nous venons de découvrir qu'il est possible de changer complètement le comportement du noyau phosphorine vis à vis des diènes et des philodiènes en engageant la paire libre du phosphore dans une complexation avec un métal de transition et ce, alors même que cette paire ne participe pas théoriquement au processus de délocalisation électronique à l'intérieur du cycle. Pour ce faire, nous avons conduit une série d'expériences comparatives sur la phényl-2-diméthyl-4,5-phosphorine 1 [4] et sur son complexe avec le tungstène-pentacarbonyle 2. Le complexe 2 est préparé quantitativement par réaction de la phosphorine 1 sur W(CO)₅(THF) à température ordinaire. Les essais conduits avec la phosphorine 1 ont, en gros, confirmé les résultats annoncés dans la littérature [2,3]. Ainsi à 180°C pendant une nuit, on ne note aucune réaction de 1 avec le diméthyl-2,3-butadiène. D'un autre côté, l'acétylènedicarboxylate de méthyle réagit bien sur 1 en trois heures à 70°C, mais le produit brun-rouge obtenu ne contient pas le phosphabarrélène attendu ; en fait, l'attaque semble avoir lieu sur la paire libre du phosphore comme avec les phosphines classiques [5]. La situation est entièrement différente avec le complexe 2. A 150°C, il réagit sur le diméthyl-2,3-butadiène pour fournir l'adduit [4+2] attendu 3 avec un excellent rendement :

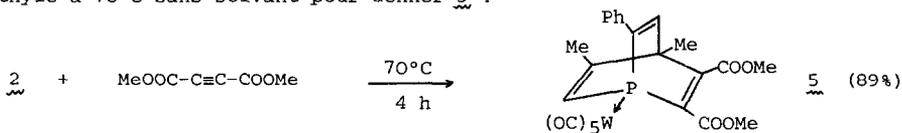


Le diène est utilisé en très gros excès molaire (20/1). Après évaporation de cet excès, des polymères organiques sont éliminés par précipitation dans l'acétone. La partie soluble dans l'acétone est ensuite chromatographiée sur gel de silice avec de l'hexane. Le produit obtenu résulte de l'addition du diène sur la liaison P=C la moins encombrée. En effet, le spectre de RMN-¹H de 3 ne comprend qu'un seul proton éthylénique couplé au phosphore. En outre, le spectre du phosphore indique la présence d'un seul isomère.

La réactivité renforcée de 2 vis-à-vis des diènes s'accompagne d'une réactivité renforcée vis-à-vis des philodiènes. Ainsi, 2 réagit sur la N-phénylmaléimide au reflux du toluène pour donner 4 sous la forme d'un mélange 50/50 de deux isomères (RMN-³¹P) :

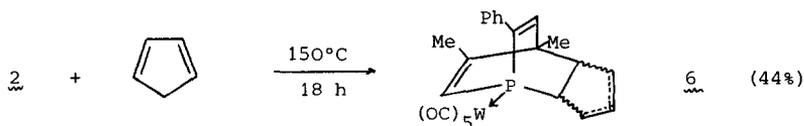


L'opération est conduite avec un quadruple excès molaire de N-phénylmaléimide. L'adduit 4 est purifié par chromatographie avec un mélange d'hexane et d'éther (70/30) suivie d'un lavage répété du produit solide obtenu à l'hexane jusqu'à point de fusion constant pour éliminer les traces de N-phénylmaléimide. De la même façon, 2 réagit facilement sur l'acétylènedicarboxylate de méthyle à 70°C sans solvant pour donner 5 :



L'opération est conduite avec dix fois la quantité théorique d'acétylènedicarboxylate. L'excès d'acétylénique est éliminé par distillation dans un tube à boules sous vide. Le résidu est chromatographié avec un mélange d'hexane et d'éther (80/20).

Le résultat le plus inattendu a été observé avec le cyclopentadiène. Lorsqu'on le fait réagir sur 2 dans des conditions similaires à celles employées pour le diméthylbutadiène, on obtient un adduit 6 dans lequel le cyclopentadiène joue le rôle de philodiène :



L'adduit est purifié par chromatographie avec un mélange d'hexane et d'éther (80/20) suivie d'une recristallisation dans l'hexane. Sa formule est établie sans ambiguïté par analyse des spectres de RMN-¹H et -¹³C. Le spectre du proton montre la présence de 4 protons éthyléniques dont 2 sont fortement couplés au phosphore. Le spectre du carbone 13 montre la présence des 3 carbones complètement substitués Me-C sp², Me-C sp³ et Ph-C sp². Le spectre du phosphore indique la formation de 4 isomères en proportions variables suivant les essais (jonctions endo ou exo

combinées avec les deux positions possibles de la double liaison dans le cycle cyclopenté-
nique). Ces isomères ne peuvent pas être distingués sur le spectre de ^1H mais sont visibles sur
le spectre de ^{13}C dont l'analyse nécessite le double découplage de ^1H et de ^{31}P .

Ces derniers résultats établissent que le noyau phosphorine de 2 montre une préférence
marquée pour le rôle de diène lorsqu'il est opposé à un partenaire pouvant jouer, au
choix, le rôle de diène ou de philodiène.

Appendice : Caractéristiques spectrales des produits préparés

Spectres de RMN: δ positifs à champs faibles, références TMS ou H_3PO_4 suivant les cas.

2 : $\delta^{31}\text{P}$ (CDCl_3): 151,7 ppm, $^1\text{J}(^{31}\text{P}-^{183}\text{W})$ 261,5 Hz ; RMN- ^1H (CDCl_3) : δ 2,37 (d, $\text{J}(\text{H-P})$ 6,6 Hz, 3H, Me) ; 2,45 (d, $\text{J}(\text{H-P})$ 1,7 Hz, 3H, Me) ; 7,23-7,40 (m, 5H, Ph) ; 7,74 (d, $^3\text{J}(\text{H-P})$ 18,3 Hz, 1H, $\text{CH}\beta$) ; 8,19 (d, $^2\text{J}(\text{H-P})$ 25,1 Hz, 1H, $\text{CH}\alpha$) ppm ; RMN- ^{13}C (C_6D_6) : δ 22,24 (d, $\text{J}(\text{C-P})$ 3,6 Hz, Me) ; 23,02 (d, $\text{J}(\text{C-P})$ 9,7 Hz, Me) ; 140,49 (d, $^2\text{J}(\text{C-P})$ 12,2 Hz, $=\text{CH}\beta$) ; 141,83 (d, $\text{J}(\text{C-P})$ 14,7 Hz, $\text{Me}-\text{C}=\text{C}$) ; 147,16 (d, $\text{J}(\text{C-P})$ 17,1 Hz, $\text{Me}-\text{C}=\text{C}$) ; 151,09 (d, $^1\text{J}(\text{C-P})$ 19,5 Hz, $=\text{CH-P}$) ; 165,09 (d, $^1\text{J}(\text{C-P})$ 18,3 Hz, $\text{Ph}-\text{C-P}$) ; 195,63 (d, $^2\text{J}(\text{C-P})$ 8,5 Hz, cis CO) ppm ; IR (décaline) : $\nu(\text{CO})$ 2070 m, 1990 m, 1950 FF, large cm^{-1} ; spectre de masse (impact électronique 70eV ; ^{184}W) : m/e 524 (M, 98%) ; 468 (M-2CO, 100%).

3 : $\delta^{31}\text{P}$ (CDCl_3) : -22,4 ppm, $^1\text{J}(^{31}\text{P}-^{183}\text{W})$ 234,2 Hz ; RMN- ^1H (CDCl_3) : δ 1,59 (s, 3H, Me diène) ; 1,66 (s, 3H, Me diène) ; 1,83 (m, 3H, Me phosphorine) ; 1,99 (s, 3H, Me phosphorine) ; 2,22 (m, 3H, $\text{CH-P} + \text{CH}_2\text{-P}$) ; 2,65 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{-C}$) ; 6,27 (d, $^3\text{J}(\text{H-P})$ 22,5 Hz, 1H, CH sp^2) ; 7,31 (m, 5H, Ph) ppm ; RMN- ^{13}C (C_6D_6) : δ 19,14 (Me) ; 20,36 (Me) ; 20,84 (Me) ; 21,08 (Me) ; 32,60 (d, $^1\text{J}(\text{C-P})$ 23,2 Hz, $\text{CH}_2\text{-P}$) ; 33,99 (d, $^2\text{J}(\text{C-P})$ 7,3 Hz, $\text{CH}_2\text{-C-P}$) ; 40,53 (d, $^1\text{J}(\text{C-P})$ 31,7 Hz, CH-P) ppm ; IR (décaline) : $\nu(\text{CO})$ 2065 m, 1975 m, 1930 FF, large cm^{-1} ; spectre de masse : m/e 606 (M, 70%) ; 522 (M-3CO, 100%).

4 : $\delta^{31}\text{P}$ (CDCl_3) : -38,5 et -30,1 ppm. Le produit étant un mélange de deux isomères avec des jonctions endo et exo, spectralement nettement différenciés mais difficilement séparables, la résolution complète des spectres de RMN- ^1H et ^{13}C est impossible. Nous proposons les quelques interprétations suivantes :

RMN- ^1H (CDCl_3) : δ 2,93 ($\text{A}_1\text{B}_1\text{X}_1$, $^3\text{J}(\text{A}_1\text{B}_1)$ 8,05 Hz, $\text{J}(\text{A}_1\text{X}_1)$ 4,1 Hz, jonction $\text{CH}-\text{CH-P}$) ; 3,13 ($\text{A}_2\text{B}_2\text{X}_2$, $^3\text{J}(\text{A}_2\text{B}_2)$ 8,05 Hz, $\text{J}(\text{A}_2\text{X}_2)$ 4,9 Hz) ; 3,38 ($\text{A}_2\text{B}_2\text{X}_2$, $\text{J}(\text{B}_2\text{X}_2)$ 3,7 Hz) ; 3,44 ($\text{A}_1\text{B}_1\text{X}_1$, $\text{J}(\text{B}_1\text{X}_1)$ 3,6 Hz) ppm ; RMN- ^{13}C (CDCl_3) : δ 143,10 et 144,52 (2d, $^1\text{J}(\text{C-P})$ 22 et 25,6 Hz, $\text{Ph}-\text{C-P}$) ; 147,58 et 151,21 (2d, $^2\text{J}(\text{C-P})$ 2,4 et ~ 2 Hz, $=\text{CH}\beta$) ; 164,06 et 164,57 (2d, $^2\text{J}(\text{C-P})$ 7,3 et 6,1 Hz, $\text{Me}-\text{C}=\text{C}$) ; 171,60 (d, $^2\text{J}(\text{C-P})$ 15,9 Hz, N-CO) ; 173,27 (s, NCO) ; 195,44 et 195,56 (2d, $^2\text{J}(\text{C-P})$ 7,3 Hz, cis W-CO) ppm ; IR (décaline) : $\nu(\text{CO})$ 2070 m, 1992 m, 1930 FF, large, 1700 cm^{-1} . Aussi bien en ionisation chimique (CH_4) qu'en impact électronique, le spectre de masse ne comprend comme pic de plus haute masse que le moléculaire du complexe 2 (m/e 524) ; analyse élémentaire : $\text{C}_{28}\text{H}_{20}\text{NO}_7\text{PW}$: théorie : C, 48,23 ; H, 2,89 ; N, 2,01 ; P, 4,44 ; W, 26,37 ; trouvé : C, 48,1 ; H, 2,9 ; N, 2,05 ; P, 4,4 ; W, 26,3 .

5 : $\delta^{31}\text{P}$ (CDCl_3) : -39,1 ppm, $^1\text{J}(^{31}\text{P}-^{183}\text{W})$ 263,7 Hz ; RMN- ^1H (CDCl_3) : δ 1,86 (s, 3H, Me) ; 2,14 (s, 3H, Me) ; 3,82 (s, 6H, OMe) ; 6,68 (d, $^2\text{J}(\text{H-P})$ 41,7 Hz, 1H, $=\text{CH-P}$) ; 6,87 (d,

$^3\text{J}(\text{H-P})$ 17,1 Hz, 1H, =CH β) ; 7,29 (m, 5H, Ph) ppm ; RMN- ^{13}C (CDCl_3) : δ 18,0 (s, Me) ; 19,60 (d, $\text{J}(\text{C-P})$ 8,5 Hz, Me) ; 52,65 (s, OMe) ; 57,04 (d, $^3\text{J}(\text{C-P})$ 15,9 Hz, Me-C sp 3) ppm ; IR (décaldine) : $\nu(\text{CO})$ 2065 m, 1980 m, 1940 FF, large, 1720m cm^{-1} ; spectre de masse : m/e 638 (M-CO, 79%) ; 610 (M-2CO, 51%) ; 582 (M-3CO, 93%) ; 498 (100%).

δ : $\delta^{31}\text{P}$ (CDCl_3) : -38,8 et -33,5 ppm (majoritaires) ; -39,4 et -33,2 ppm (minoritaires) ; RMN- ^1H (CDCl_3) : δ 1,59 et 1,61 (2s, Me) ; 1,97 et 1,98 (2s, Me) ; 2,25-3,16 (m, 4H, CH + CH $_2$ sp 3) ; 5,48-5,74 (m, 2H, CH sp 2 cyclopentadiène) ; 6,23 (d, $^2\text{J}(\text{H-P})$ 38,4 Hz, 1H, -CH-P) ; 6,52 (d, $^3\text{J}(\text{H-P})$ 16,1 Hz, 1H, =CH β phosphorine) ; 7,28 (m, 5H, Ph) ppm ; RMN- ^{13}C (C_6D_6) : δ 20,02 et 20,20 (2d, $\text{J}(\text{C-P})$ 8,5 Hz, Me) ; 21,51 et 21,87 (2s, Me) ; 31,87 et 32,23 (2s, CH $_2$) ; 49,44 (d, $^3\text{J}(\text{C-P})$ 22 Hz, Me-C sp 3) ; 143,83 et 144,28 (2d, $^1\text{J}(\text{C-P})$ 24,4 et 23,2 Hz, Ph-C-P) ; 151,04 et 151,46 (2d, $^2\text{J}(\text{C-P})$ 3,6 et 3,7 Hz, CH β phosphorine) ; 164,36 et 165,09 (2d, $^2\text{J}(\text{C-P})$ 7,3 Hz, Me-C sp 2) ; 197,44 (d, $^2\text{J}(\text{C-P})$ 7,3 Hz, W-CO cis) ppm ; ces données ^{13}C correspondent aux deux isomères majoritaires. IR (décaldine) : $\nu(\text{CO})$ 2065 m, 1978 m, 1930 FF, large cm^{-1} ; spectre de masse : m/e 590 (M, 48%) ; 296 (100%).

Nous remercions vivement Monsieur Claude Charrier pour l'enregistrement des spectres de RMN de ^1H et ^{13}C avec découplage du phosphore.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 F. Mathey, F. Mercier, C. Charrier, J. Fischer et A. Mitschler, *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 4595 (1981) ; G. de Lauzon, C. Charrier, H. Bonnard, F. Mathey, J. Fischer et A. Mitschler *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1272 (1982) ; A. Meriem, J.P. Majoral, M. Revel et J. Navech, *Tetrahedron Letters*, **24**, 1975 (1983) ; R. Appel et R. Zimmermann, *Tetrahedron Letters*, **24**, 3591 (1983)
- 2 G. Märkl et F. Lieb, *Angew. Chem. Internat. Ed.*, **7**, 733 (1968) ; G. Märkl, F. Lieb et C. Martin, *Tetrahedron Letters*, 1249 (1971)
- 3 A.J. Ashe III et M.D. Gordon, *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 7596 (1972)
- 4 J.M. Alcaraz, A. Brêque et F. Mathey, *Tetrahedron Letters*, **23**, 1565 (1982)
- 5 M.A. Shaw et R.S. Ward, *Topics Phosphorus Chem.*, **7**, 1 (1972)

(Received in France 19 October 1983)