

CONVERSION DIRECTE DES PHOSPHOLES EN DIHYDRO-6,7 PHOSPHÉPINES
 DANS LA SPHERE DE COORDINATION DU TUNGSTENE

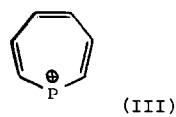
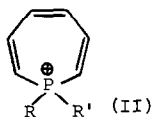
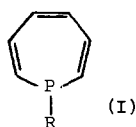
Bernard DESCHAMPS et François MATHEY

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

Summary :

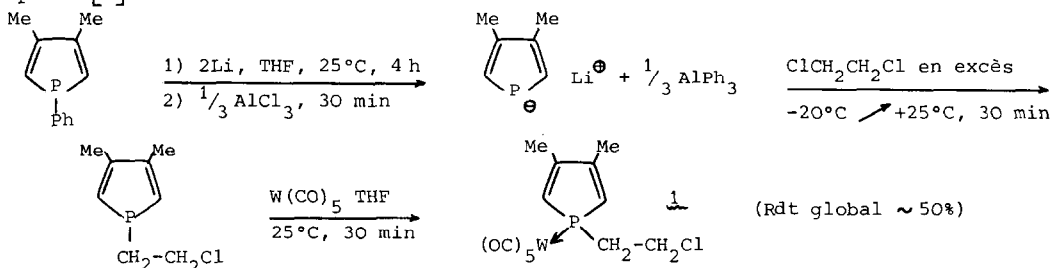
In the presence of AlCl_3 , [1- β -chloroethyl-3,4-dimethylphosphole]pentacarbonyltungsten (1) rearranges into [1-chloro-3,4-dimethyl-6,7-dihydrophosphépin]pentacarbonyltungsten (3).

Parmi les hétérocycles carbone-phosphore, les phosphépines (I) présentent un intérêt particulier en tant que sources possibles de deux nouvelles séries de produits potentiellement aromatiques, les sels de phosphépiniums (II) et les cations phosphépinyles (III).

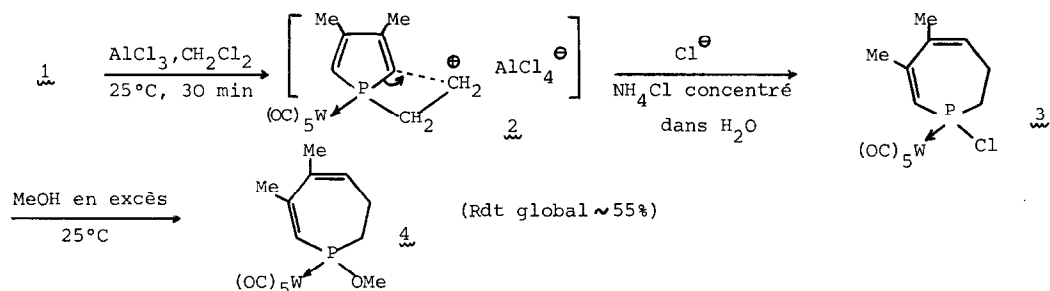


Toutes les données de la littérature concernant ces hétérocycles sont dues à Märkl [1-4] qui vient notamment de décrire la première phosphépine trivalente stabilisée par deux substituants tertio-butyles sur les carbones α du cycle [4]. Les synthèses multistades proposées par Märkl sont caractérisées par une certaine complexité. C'est ce qui fait le prix de la conversion directe des phospholes en dihydrophosphépines que nous décrivons ci-après : la transformation de ces produits en phosphépines est en effet possible sans difficulté particulière [1,2].

Nous avons découvert cette nouvelle réaction d'extension de cycle des phospholes lors d'une étude chimique du β -chloréthyl-1 diméthyl-3,4 phosphole. Ce dernier est peu stable. Il est protégé de l'autoquaternarisation par complexation à l'aide du tungstène-pentacarbonyle. La préparation s'effectue de la façon suivante à partir du phényl-1 diméthyl-3,4 phosphole [5] :



Le complexe 1 est purifié par chromatographie sur gel de silice avec un mélange hexane-benzène 80/20. Le traitement du complexe 1 par AlCl_3 dans le dichlorométhane suivi d'une hydrolyse en présence d'un gros excès d'ions chlorures conduit au complexe de la chloro-1 dihydro-6,7 phosphépine 3 qui est caractérisé par son signal à +91,7 ppm en RMN du ^{31}P (CH_2Cl_2) ; 3 est alcoolysé in situ par le méthanol pour donner le complexe correspondant de la méthoxydihydrophosphépine 4 que l'on peut purifier par chromatographie sur gel de silice avec un mélange hexane-benzène 80/20. On peut aussi procéder à la méthanolysé directe de 2.



Il existe une certaine analogie entre l'attaque électrophile intramoléculaire ayant lieu au sein du cation transitoire 2 et l'acylation électrophile en α des phospholes complexés [6]. Malheureusement, nous n'avons pas pu généraliser cette technique d'extension pour obtenir des cycles à six et huit chaînons : soumis au même traitement que 1, les complexes tungstiques des chlorométhyl-1- et γ -chloropropyl-1-diméthyl-3,4 phospholes ne donnent lieu à aucune réaction.

Appendice : Caractéristiques spectrales des produits préparés

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

1 : F 83°C ; $\delta^{31}\text{P}$ (CDCl_3) : -1,25 ppm, $^1\text{J}(^{31}\text{P}-^{183}\text{W})$ 212,4 Hz ; RMN ^1H (CDCl_3) : δ 2,17 [dd, $^4\text{J}(\text{H}-\text{H}) = 0,7$ Hz, Me], 2,48 [m, CH_2P], 3,42 [m, CH_2Cl], 6,30 [dd, $^2\text{J}(\text{H}-\text{P}) = 37,4$ Hz, =CH-P] ppm ; IR (décaldine) : $\nu(\text{CO})$ 2070 m, 1980 f, 1942 FF cm^{-1} .

4 : $\delta^{31}\text{P}$ (CH_2Cl_2) : +118,2 ppm, $^1\text{J}(^{31}\text{P}-^{183}\text{W})$ 268,6 Hz ; RMN ^1H (C_6D_6) : δ 1,61 [s, Me], 1,67 [d, $^4\text{J}(\text{H}-\text{H}) = 1,3$ Hz, Me], 1,7-2,8 [m, CH_2-CH_2], 2,96 [d, $^3\text{J}(\text{H}-\text{P}) = 12$ Hz, OMe], 5,57 [dt, $^3\text{J}(\text{H}-\text{H}) = 8$ Hz, =CH], 5,90 [d, $^2\text{J}(\text{H}-\text{P}) = 14,6$ Hz, =CH-P] ppm ; RMN ^{13}C (CDCl_3) : δ 21,20 [s, Me], 24,05 [d, $^3\text{J}(\text{C}-\text{P}) = 12,2$ Hz, Me], 24,17 [d, $^2\text{J}(\text{C}-\text{P}) = 6$ Hz, $\text{C}_6(\text{H}_2)$], 47,34 [d, $^1\text{J}(\text{C}-\text{P}) = 20,8$ Hz, $\text{C}_7(\text{H}_2)$], 53,92 [d, $^2\text{J}(\text{C}-\text{P}) = 7,3$ Hz, OMe], 128,38 [d, $^1\text{J}(\text{C}-\text{P}) = 39$ Hz, =CH-P], 130,50 [g, = $\text{C}_5(\text{H})$], 137,61 [d, $\text{J}(\text{C}-\text{P}) = 3,7$ Hz, C_3 ou C_4], 148,28 [d, $\text{J}(\text{C}-\text{P}) = 3,7$ Hz, C_4 ou C_3] ppm ; IR (décaldine) : $\nu(\text{CO})$ 2070 m, 1981 f, 1938 FF cm^{-1} ; spectre de masse (I.E. 70eV, ^{184}W) : m/e 494 (M, 100%), 438 (M-2CO, 79%), 408 (83%), 350 (81%).

BIBLIOGRAPHIE

- (1) G. Märkl et H. Schubert, *Tetrahedron Lett.*, 1273 (1970)
- (2) G. Märkl et G. Dannhardt, *Tetrahedron Lett.*, 1455 (1973)
- (3) G. Märkl et W. Burger, *Tetrahedron Lett.*, 24, 2545 (1983)
- (4) G. Märkl et W. Burger, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 23, 894 (1984)
- (5) A. Brèque, F. Mathey et Ph. Savignac, *Synthesis*, 983 (1981)
- (6) C.C. Santini et F. Mathey, *J. Org. Chem.*, 50, 467 (1985)

(Received in France 4 April 1985)