

UNE NOUVELLE VOIE D'ACCES AU CYCLE PHOSPHIRENE

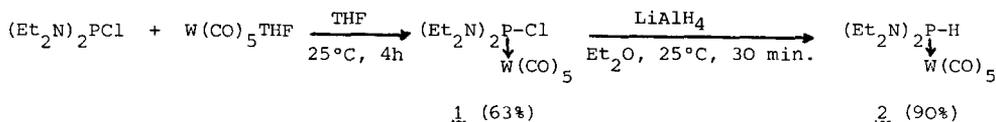
François Mercier et François Mathey

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

Summary :

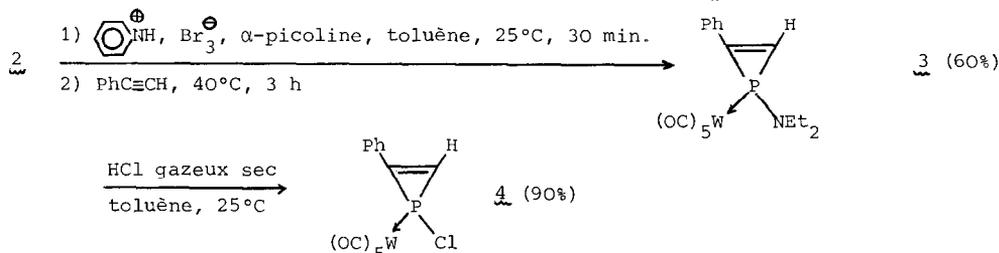
1-Dialkylaminophosphirene P-W(CO)₅ complexes such as 3 and 5 are prepared by reaction of bis(dialkylamino)phosphine P-W(CO)₅ complexes with, first, pyridinium tribromide, and then, alkynes in the presence of α-picoline ; the postulated mechanism involves a transient terminal dialkylaminophosphinidene P-W(CO)₅ complex.

Il existe actuellement deux méthodes de synthèse du cycle phosphirène décrites dans la littérature. La première repose sur la réaction d'un complexe terminal de phosphinidène [R-P=M] (engendré par thermolyse d'un complexe de phospho-7 norbornadiène) avec un acétylénique et conduit à des complexes de phosphirènes très stables [1]. La seconde met en jeu la réaction d'une halogénophosphine avec un acétylénique en présence de AlCl₃ et fournit des sels de phosphirenium hydrolytiquement et thermiquement instables [2]. Cette instabilité est telle que cette dernière méthode n'a pas conduit pour le moment à un développement synthétique en dépit de sa simplicité. Au contraire, malgré sa sophistication, la première approche a permis une exploration systématique de la chimie du cycle phosphirène [3-5]. A la réflexion, le principal atout de cette technique réside dans la stabilisation exceptionnelle dont bénéficie le cycle phosphirène lors de sa complexation sur le phosphore. A priori, il paraissait donc possible de combiner simplicité et stabilité en mettant au point une construction de ce cycle reposant sur des réactifs et des méthodologies conventionnels à condition de travailler dans la sphère de coordination d'un métal. Au cours de recherches conduites dans cet esprit, nous avons effectivement découvert une nouvelle voie d'accès surprenante mais simple à ce type de structure. Notre point de départ a été un complexe de bis(dialkylamino)phosphine 2 préparé par réduction de la chlorophosphine correspondante dans la sphère de coordination du tungstène :

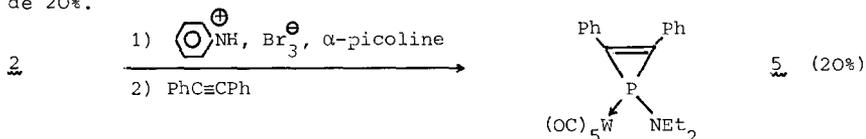


Le complexe 1 est purifié par chromatographie sur gel de silice avec de l'éther. Sa réduction est conduite avec un excès de LiAlH₄ (rapport molaire 1/LiAlH₄ = 1,3). Cet excès est

détruit après réaction en ajoutant de l'acrylonitrile au milieu réactionnel. Les produits insolubles dans l'éther sont éliminés, la solution évaporée et le résidu chromatographié sur gel de silice avec de l'éther. Le complexe 2, traité tout d'abord par un équivalent de tribromure de pyridinium en présence d' α -picoline, réagit ensuite sur un excès de phénylacétylène ($\sim 300\%$) pour donner le complexe de phosphirène 3 :

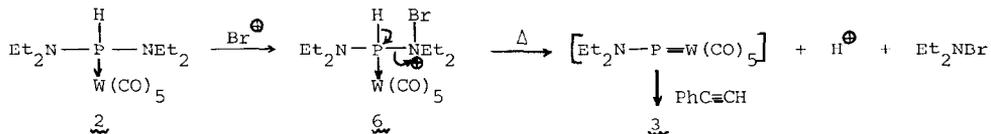


Après plusieurs extractions au toluène, la solution est filtrée et évaporée. Le résidu contenant 3 est chromatographié sur gel de silice avec un mélange hexane-toluène (80/20). Le complexe 3 est converti en 4 par simple réaction avec HCl gazeux sec. Le complexe 4 est purifié lui aussi par chromatographie sur gel de silice avec du toluène. Les complexes 3 et 4 sont originaux, la méthode de désalkylation des β -chloroéthyl-1 en chloro-1 phosphirènes n'ayant pas donné de bons résultats sur les cycles monophénylés en 2 [6]. Il est également possible de faire réagir 2 sur le diphenylacétylène en présence de tribromure de pyridinium et d' α -picoline pour obtenir le [diéthylamino-1 diphenyl-2,3 phosphirène]pentacarbonyltungstène avec un rendement de 20%.



Dans ce cas, l'approche utilisant la désalkylation des β -chloroéthylphosphirènes suivie d'une aminolyse de la liaison P-Cl du chloro-1 phosphirène obtenu est cependant plus performante. Notons enfin qu'il n'est pas possible d'utiliser cette technique pour préparer des complexes de phényl-1 ou tertio-butyl-1 phosphirènes en remplaçant un des groupements diéthylamino de 2 par un phényle ou un tertio-butyle.

A ce stade de nos recherches se pose avec acuité le problème du mécanisme de cette séquence réactionnelle. Nous proposons pour le moment le schéma suivant :



Dans une première étape, l'agent bromurant attaquerait la paire libre d'un des deux atomes d'azote pour conduire à un dérivé quaternaire tel que 6. Nous avons effectivement observé par RMN ^{31}P la présence, après bromuration, d'un nouveau complexe dont le déplacement chimique est proche de celui de 2 et qui comporte toujours des liaisons P-H et P-W [$\delta^{31}\text{P}$ 67,8 ppm (C_6H_6), $^1\text{J}(\text{P}-\text{H})$ 405 Hz, $^1\text{J}(\text{P}-^{183}\text{W}) \sim 330$ Hz]. Ce complexe intermédiaire 6 serait ensuite déprotoné par l' α -picoline et perdrait de la bromodiéthylamine pour donner transitoirement le [diéthylaminophosphinidène]pentacarbonyltungstène qui serait alors piégé par le phényl-

acétylène comme tous les complexes terminaux de phosphinidènes étudiés jusqu'à présent [1]. On conçoit bien que le choix du complexe de départ 2 soit très "pointu". L'agent bromurant peut en effet attaquer trois sites au choix, la liaison P-H, les liaisons W-CO et les paires libres des deux azotes. Il est donc nécessaire que les atomes d'azote soient aussi nucléophiles que possible d'où les échecs rencontrés lorsque nous avons tenté de remplacer un des deux groupements diéthylamino de 2 par un groupement phényle ou tertiobutyle.

Appendice : Caractéristiques spectrales des produits préparés

Spectres de RMN : δ positifs à champs faibles, références Me_4Si ou H_3PO_4 suivant les cas

1 : $\delta^{31}\text{P}$ (CDCl_3) : +145,4 ppm, $^1\text{J}(^{31}\text{P}-^{183}\text{W})$ 351,6 Hz ; RMN ^1H (CDCl_3) : δ 1,20 (t, $^3\text{J}(\text{H}-\text{H})$ 7,1 Hz, CH_3), 3,13 (q, $^2\text{J}(\text{H}-\text{P})$ 12,7 Hz, CH_2) ppm.

2 : $\delta^{31}\text{P}$ (CDCl_3) : +77,4 ppm, $^1\text{J}(^{31}\text{P}-^{183}\text{W})$ 278,3 Hz, $^1\text{J}(\text{P}-\text{H})$ 390,6 Hz ; RMN ^1H (CDCl_3) : δ 1,10 (t, $^3\text{J}(\text{H}-\text{H})$ 7,1 Hz, 12H, CH_3), 3,13 (dq, $^3\text{J}(\text{H}-\text{P})$ 11 Hz, 8H, CH_2), 7,32 (d, $^1\text{J}(\text{H}-\text{P})$ 390,6 Hz, 1H, PH) ppm ; RMN ^{13}C (CDCl_3) : δ 14,11 (d, $^3\text{J}(\text{C}-\text{P})$ 2,4 Hz, CH_3), 43,98 (d, $^2\text{J}(\text{C}-\text{P})$ 4,9 Hz, CH_2), 196,90 (d, $^2\text{J}(\text{C}-\text{P})$ 7,3 Hz, cis CO), 199,68 (d, $^2\text{J}(\text{C}-\text{P})$ 24,4 Hz, trans CO) ppm ; IR (décaline) : $\nu(\text{CO})$ 2065 m, 1935 TF cm^{-1} ; spectre de masse (I.E., 70eV, ^{184}W) : m/e 500 (M, 14%), 358 (M-5CO-2H, 45%), 175 (M-W(CO)₅-H, 70%), 104 (Et₂N-PH, 100%).

3 : $\delta^{31}\text{P}$ (CDCl_3) : -101 ppm, $^1\text{J}(^{31}\text{P}-^{183}\text{W})$ 307,6 Hz ; RMN ^1H (CDCl_3) : δ 0,98 (t, $^3\text{J}(\text{H}-\text{H})$ 7,1 Hz, 6H, CH_3), 2,92 (dq, $^3\text{J}(\text{H}-\text{P})$ 13,7 Hz, 4H, CH_2), 7,43-7,69 (m, 5H, Ph), 8,70 (d, $^2\text{J}(\text{H}-\text{P})$ 17,3 Hz, 1H, CH) ppm ; RMN ^{13}C (CDCl_3) : δ 14,66 (d, $^3\text{J}(\text{C}-\text{P})$ 3,7 Hz, CH_3), 40,16 (d, $^2\text{J}(\text{C}-\text{P})$ 7,3 Hz, CH_2), 133,00 (d, $^1\text{J}(\text{C}-\text{P})$ 8,5 Hz, CH), 155,40 (d, $^1\text{J}(\text{C}-\text{P})$ 17,1 Hz, C-Ph), 196,35 (d, $^2\text{J}(\text{C}-\text{P})$ 9,8 Hz, cis CO) ppm ; IR (décaline) : $\nu(\text{CO})$ 2070 m, 1945 TF cm^{-1} ; spectre de masse (I.E., 70eV, ^{184}W) : m/e 529 (M, 22%), 427 (M-PhC=CH, 30%), 399 (427-CO, 100%).

4 : $\delta^{31}\text{P}$ (CDCl_3) : -109,8 ppm, $^1\text{J}(^{31}\text{P}-^{183}\text{W})$ 332 Hz ; RMN ^1H (CDCl_3) : δ 7,54-7,89 (m, 5H, Ph), 8,81 (d, $^2\text{J}(\text{H}-\text{P})$ 18,1 Hz, 1H, CH) ppm ; RMN ^{13}C (CDCl_3) 154,03 (d, $^1\text{J}(\text{C}-\text{P})$ 23,2 Hz, C-Ph), 194,74 (d, $^2\text{J}(\text{C}-\text{P})$ 8,5 Hz, cis CO) ppm ; IR (décaline) : $\nu(\text{CO})$ 2080 m, 1960 TF cm^{-1} ; spectre de masse (I.E., 70eV, ^{184}W , ^{35}Cl) : m/e 494 (M+2H, 96%), 492 (M, 82%), 354 (M-5CO+2H, 100%), 352 (M-5CO, 100%).

BIBLIOGRAPHIE

- [1] A. Marinetti, F. Mathey, J. Fischer et A. Mitschler, J. Am. Chem. Soc., 104, 4484 (1982)
A. Marinetti, C. Charrier, F. Mathey et J. Fischer, Organometallics, 4, 2134 (1985)
- [2] K.S. Fongers, H. Hogeveen et R.F. Kingma, Tetrahedron Letters, 24, 643 (1983)
- [3] A. Marinetti, F. Mathey, J. Fischer et A. Mitschler, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 45 (1984)
- [4] A. Marinetti et F. Mathey, J. Am. Chem. Soc., 107, 4700 (1985)
- [5] A. Marinetti, J. Fischer et F. Mathey, J. Am. Chem. Soc., 107, 5001 (1985)
- [6] B. Deschamps et F. Mathey, Tetrahedron Letters, 26, 4595 (1985)

(Received in France 5 February 1986)