

SYNTHÈSE DU PREMIER 1,2,3-BENZAZADIPHOSPHOLE A DOUBLE LIAISON P=P STABLE

K. Rauzy^{ab}, M.R. Mazières^a, P. Page^a, M. Sanchez^{a*} et J. Bellan^{ab}

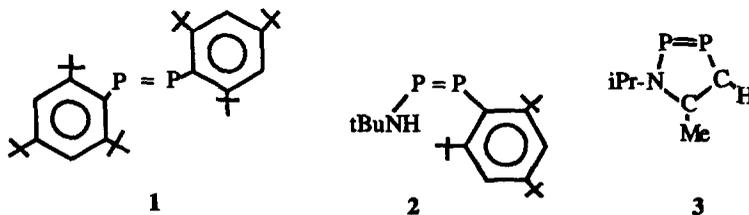
a. Laboratoire Synthèse, Structure et Réactivité de Molécules Phosphorées, associé au CNRS

b. Laboratoire de Chimie Pharmaceutique

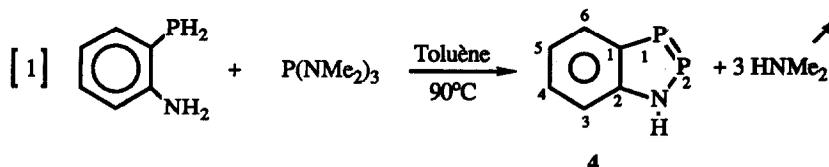
Université Paul Sabatier, 118, route de Narbonne, 31062 Toulouse - France

Abstract - The first benzazadiphosphole **4** with an intracyclic phosphorus phosphorus double bond was obtained starting from the anilino 2 phosphine. The stability of **4** is due to the aromaticity of the fused cycles. **4** has been isolated and characterized by its physico-chemical data ; it reacts according to a [4+2] cycloaddition with the dimethylbutadiene.

Depuis la synthèse du premier diphosphène stable **1** par Yoshifuji et al. en 1981¹, la chimie de cette famille de composés a connu un essor considérable²; les déterminations de structure par diffraction de rayons X ont montré la configuration trans de ces composés. Koenig et al.³ puis Yoshifuji et al.⁴ ont mis en évidence l'isomérisation trans-cis par photochimie à basse température du diphosphène **1**. Récemment, Niecke et al.⁵ ont isolé le premier diphosphène acyclique de configuration cis **2** puis le composé cyclique **3** stabilisé par délocalisation π^6 .



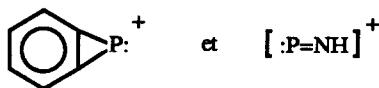
Nous présentons dans cette communication, la synthèse du premier 1,2,3 benzazadiphosphole stabilisé par aromaticité. La réaction [1] mise en jeu utilise les propriétés des réactifs bifonctionnels à hydrogène mobile face à la tris(diméthylamino)phosphine dans des réactions de cyclocondensation⁷.



Après avoir porté un mélange équimolaire de tris(diméthylamino)phosphine et d'anilino-2 phosphine⁸ dans le toluène à 90°C pendant 5 heures, nous obtenons 80 % du volume de diméthylamine attendu. Dès le retour à la température ambiante, le benzazadiphosphole 4 précipite sous forme d'un solide jaune, qui est séparé, lavé avec du toluène puis séché [72°C < P.F. < 75°C]. 4 insoluble dans la plupart des solvants, a été caractérisé par RMN ³¹P, ¹³C et spectrométrie de masse.

Le spectre de RMN ³¹P (couplé ¹H) réalisé dans le DMSO d6 est constitué de deux doublets : $\delta_1 = 246$; $\delta_2 = 354$, $^1J_{P_1-P_2} = 493$ Hz et $^2J_{P_2-H} = 24$ Hz. Ces déplacements chimiques sont en accord avec les valeurs données par Niecke et al⁶ pour le 1,2-diphospha-1,3-diène cyclique 3.

Le spectre de masse de 4 (E.I.) donne le pic moléculaire à $m/z = 153$ et les pics 107 et 46 correspondant aux ions fragments

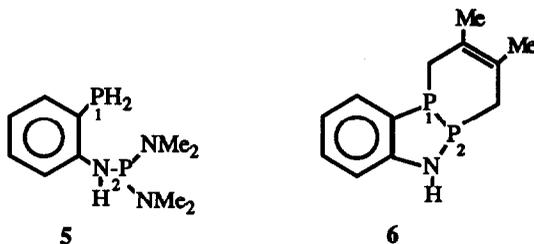


Le spectre de RMN ¹³C (par irradiation sélective des deux noyaux P₁ et P₂)⁹ confirme la structure du benzazadiphosphole : les déplacements chimiques sont en accord avec ceux proposés par Issleib et al.¹⁰ pour un

hétérocycle de la même famille.

RMN ^{13}C (DMSO d_6) : $\delta = 120,0$ (d, $^3\text{JC}_5\text{-P}_1 = 13,3$ Hz, C5) ; $\delta = 126,5$ (dd, $^3\text{JC}_3\text{-P}_2 = 2,6$ Hz, $^3\text{JC}_3\text{-P}_1 = 3,4$ Hz, C3) ; $\delta = 128,8$ (s, C4) ; $\delta = 130$ (dd, $^2\text{JC}_6\text{-P}_1 = 23,4$ Hz, $^3\text{JC}_6\text{-P}_2 = 4$ Hz, C6) ; $\delta = 144,8$ (d, $^1\text{JC}_1\text{-P}_1 = 62$ Hz, C1) ; $\delta = 154,1$ (dd, $^2\text{JC}_2\text{-P}_2 = 8,9$ Hz, $^2\text{JC}_2\text{-P}_1 = 8,5$ Hz, C2).

En suivant l'évolution de la réaction de synthèse [1], par RMN de ^{31}P à 80°C dans le toluène d_8 , nous avons mis en évidence l'intermédiaire de réaction 5 ($\delta_1 = -150,8$, $^1\text{JP}_1\text{-H} = 198,5$ Hz, $^3\text{JP}_1\text{-H} = 11$ Hz et $\delta_2 = 104,3$) qui résulte de l'élimination d'un équivalent de diméthylamine. A partir de 5, l'élimination spontanée des deux derniers équivalents de diméthylamine conduit directement au produit final, le benzazadiphosphole 4. Pour confirmer la structure de cet hétérocycle, nous avons étudié la réaction de 4 avec le diméthylbutadiène qui conduit au composé 6, résultant de la cycloaddition [2+4] [RMN ^{31}P de 6 (DMSO d_6) : $\delta_2 = 80$, $\delta_1 = -82$, $^1\text{JP}_1\text{-P}_2 = 190$ Hz].



La réactivité de l'hétérocycle 4, analogue diphosphoré de l'indole, est en cours d'étude.

Références

- 1 - M. Yoshifuji, I. Shima, N. Inamoto, K. Hirotsu et T. Higuchi, *J. Amer. Chem. Soc.*, **103**, 4587 (1981)
- 2 - C. Couret, J. Escudié et J. Satgé, *Tetrahedron Lett.*, **23**, 4941 (1982)
 - A.H. Cowley, *Polyhedron*, **3**, 389 (1984)
 - A.M. Arif, A.H. Cowley, M. Paluski et G.J. Thomas, *Polyhedron*, **5**, 1651 (1986)
 - L. Weber, M. Frebel et R. Boese, *Organometallics*, **8**, 1718 (1989)
 - G. Etemad-Moghadam, J. Bellan, C. Tachon, M. Koenig, *Tetrahedron*, **43**, 1793 (1987)
 - M. Gouygou, C. Tachon, M. Koenig et G. Etemad Moghadam, *New J. Chem.*, **13**, 315 (1989)
- 3 - A.M. Caminade, M. Verrier, C. Ades, N. Paillous et M. Koenig, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, 875 (1984)
- 4 - M. Yoshifuji, T. Sato et N. Inamoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn*, **62**, 2394 (1989)
- 5 - E. Niecke, B. Kramer et M. Nieger, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **28**, 215 (1989)
- 6 - W. G uth, T. Busch, W.W. Schoeller, E. Niecke, B. Krebs, M. Dartmann, P. Rademacher, *New J. Chem.*, **13**, 309 (1989)
- 7 - C. Malavaud, M.T. Boisdon, Y. Charbonnel et J. Barrans, *Tetrahedron Lett.*, 447 (1979)
 - A. Schmidpeter, *Phosphorus and Sulfur*, **28**, 71 (1986)
- 8 - K. Issleib, H.U. Brunner et H. Oehme, *Organometal. Chem. Syn.*, **1**, 161 (1970/1971)
- 9 - Nous remercions S. Richelme pour la réalisation des spectres de masse et G. Commenges pour les spectres de RMN ¹³C découplés sélectivement des atomes de phosphore
- 10 - K. Issleib, R. Vollmer, H. Oehme et H. Meyer, *Tetrahedron Lett.*, 441 (1978)

(Received in France 28 May 1990)