

ETUDE DE LA PROTONATION DES ANIONS PHOSPHOLYLES.
 OBTENTION DE DIMERES DE PHOSPHOLES -2H.

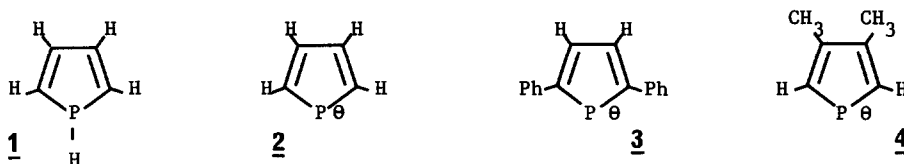
Guillaume de LAUZON, Claude CHARRIER, Hubert BONNARD et François MATHEY

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

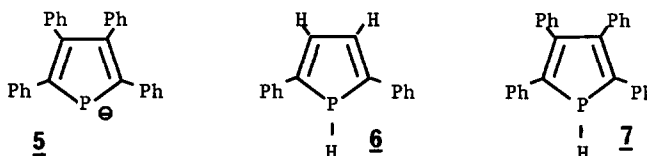
Summary :

The protonation of phospholyl anions yields unstable 1-H-phospholes which spontaneously rearrange through 1,5-proton shifts to give 2-H-phospholes ; in turn these species undergo spontaneous Diels-Alder dimerization leading to P-P bonded [4+2] dimers.

A l'origine du travail que nous décrivons ci-contre, se trouvait le désir de préparer le phosphole parent 1, encore inconnu à ce jour. La seule approche disponible consistait à protoner l'anion phospholyle 2 que nous avions déjà utilisé auparavant pour préparer le diphospha-1,1'-ferrocene [1]. Avant d'aborder le cœur du sujet, nous avons décidé

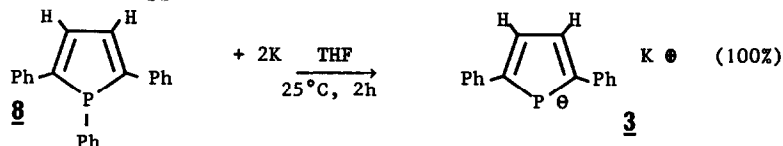


d'étudier la protonation d'anions phospholyles plus aisément accessibles tels que 3 et 4. En fait, la protonation de 3 et 4 avait déjà été décrite par Braye [2] et elle était censée fournir les phospholes correspondants 6 et 7 très sommairement caractérisés.

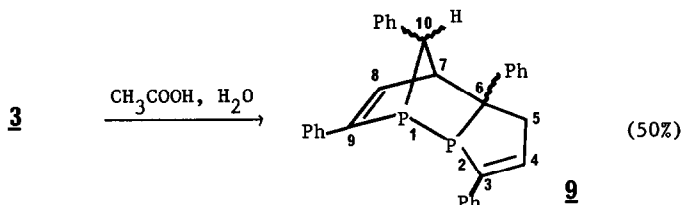


Cependant, depuis cette étude assez ancienne, aucun autre phosphole non substitué sur le phosphore n'avait été préparé de cette façon. Cette curieuse lacune recouvrait en réalité un problème complexe sur lequel nous avons buté dès nos premiers essais.

La réaction du potassium sur le triphényl-1,2,5-phosphole 8 dans le THF à température ambiante (8 : 3,12g ; K : 0,8g ; THF : 50cm³) fournit le sel de potassium de l'anion 3 de façon quantitative (voir [2] :

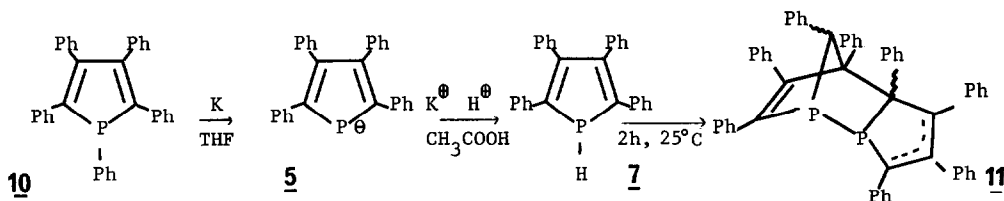


En RMN³¹P, on note la disparition complète du pic de 8 à 0,45ppm (référence H₃PO₄ externe ; δ positif à champ faible) et l'apparition du seul pic de 3 à 78,7ppm. La nature du contre-ion n'a pratiquement aucune influence sur ce déplacement chimique (K⁺ → Li⁺ : $\Delta \delta < 1$ ppm). On notera le déblindage exceptionnel du phosphore de 3 qui avait déjà été signalé par Quin [3] pour des anions analogues. L'eau soigneusement désoxygénée ne réagit pas sur 3 ce qui implique que le pKa de l'acide conjugué 6 est inférieur à 14. En revanche, l'acide acétique (CH₃COOH : 5cm³ + H₂O : 5cm³) protone 3 pour donner un dimère de formule 9 au lieu du phosphole attendu 6 :



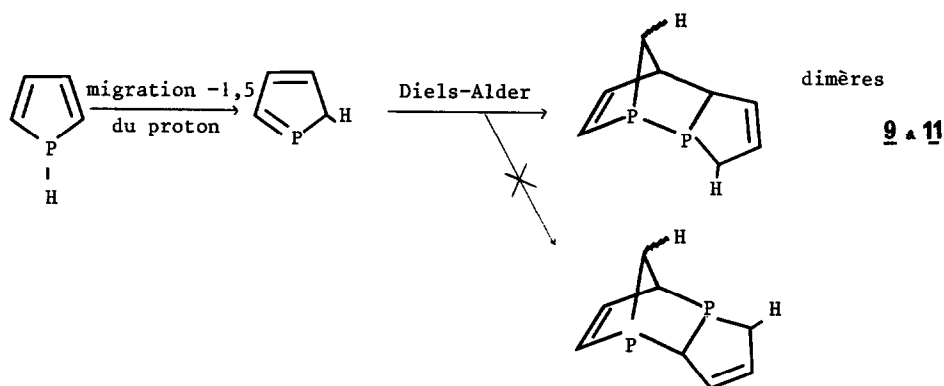
Après neutralisation de l'excès d'acide au bicarbonate de sodium et séchage sur Na₂SO₄, la solution organique est évaporée et le résidu jaune lavé à l'acétone ou à l'éther puis recristallisé dans le cyclohexane. Le dimère 9 se présente sous la forme d'un solide incolore : F 177°C. Sa formule a été établie de la façon suivante. L'analyse élémentaire et le spectre de masse (70eV, 220°C) indiquent que 9 est un dimère de même formule brute que 6 : m/e 472(M, 2%) ; 236(M/2, 100%). Le spectre de RMN³¹P se présente sous la forme d'un système AB : $\delta_A = 25,86$ ppm ; $\delta_B = 17,11$ ppm ; JAB 200 Hz (CDCl₃). Ces résultats, combinés avec l'analyse du spectre ³¹P non découplé des protons, montrent l'existence d'une liaison P-P et l'absence de liaison P-H. Le spectre de RMN¹H a été complètement interprété par simulation [4]. Nous ne livrons ici que les données les plus significatives : δ (CDCl₃, TMS interne) : 2,87(ddt, 1H, H₅) ; 3,37(ddt, ²J(H₅-H_{5'}) 18,8Hz, 1H, H_{5'}) ; 3,39(ddd, ²J(H-P) 11,5Hz, ³J(H-P) 3,5Hz, 1H, H₁₀) ; 4,28(ddt, ³J(H-PA) ~ ³J(H-PB) ~ 7Hz, 1H, H₇) ; 6,24(ddt, ³J(H-P) 8,5Hz, ⁴J(H-P) 2,0Hz, 1H, H₄) ; 6,93 (H₈, masqué par les phényles)ppm. Le spectre de RMN¹³C confirme définitivement la formule de 9 : δ (CDCl₃, TMS) : 48,03(CH₂) ; 56,87(²J(C-P) 10 et 13Hz, C₇H) ; 61,30 (¹J(C-P) 29,3Hz, C₆) ; 68,8(¹J(C-P) 5Hz, C₁₀H) ; 132,0-149,0 (carbones sp²)ppm. Le déblindage exceptionnel du carbone en pont C₁₀ est une caractéristique des norbornènes [5].

L'obtention tout à fait inattendue du dimère 9 nous a incité à réexaminer la protonation de l'anion 5 par l'acide acétique. Le pentaphénylphosphole 10 ($\delta^{31}\text{P}$ (CDCl₃)+13,95ppm) est traité par le potassium dans le THF de la même façon que 8. On obtient ainsi quantitativement le sel de potassium de l'anion 5 ($\delta^{31}\text{P}$ (THF)+96,1ppm). La protonation de 5 par l'acide acétique fournit tout d'abord le phosphole attendu 7 ($\delta^{31}\text{P}$ (THF)-40,9ppm ; ¹J(H-P) 218Hz) qui évolue ensuite spontanément pour donner le dimère 11 ($\delta^{31}\text{P}$ (CDCl₃)-1,71 et +29,5ppm ; ¹J(P-P) 371 Hz)

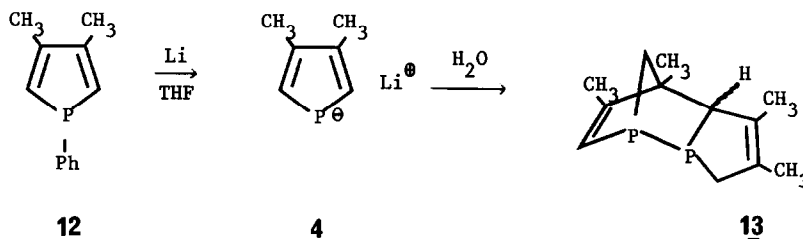


En fonction de ces résultats nous proposons le mécanisme suivant pour la formation des dimères 9 et 11. Dans une première étape, l'acide protone le phosphore de l'anion phospholyle pour donner le phosphole-1-H normalement attendu. Ce phosphole-1-H est instable à température ordinaire : une migration-1,5 spontanée du proton P-H conduit au phosphole-2-H correspondant. Nous avons déjà observé un réarrangement analogue à plus haute température avec les phényl-1-phospholes (migration-1,5 du phényle) [6]. Les phospholes-2-H ainsi obtenus

se dimérisent immédiatement par réaction de Diels-Alder, la double liaison P=C d'une des molécules servant de philodiène. La cycloaddition conduit de façon surprenante aux dimères à jonctions (P-P, C-C) alors qu'intuitivement, nous aurions attendu des dimères à jonctions (P-C, C-P). Cette anomalie apparente recoupe des résultats récents de la littérature : dans certains cas, les méthylène-phosphines $R_2C=PR'$ se dimérisent pour donner des diphosphétanes-1,2 [7].



Pour parachever cette étude préliminaire, nous avons voulu vérifier si ce processus complexe n'était pas altéré par la suppression des substituants phényles sur les cycles phospholyles. La réaction du lithium dans le THF sur le phényl-1-diméthyl-3,4-phosphole 12 à température ordinaire conduit quantitativement au sel de lithium de l'anion phospholyle 4 ($\delta^{31}P+55,8\text{ppm}$; à comparer avec les résonances de 3 et 5 à champs beaucoup plus faibles). Contrairement à 3, 4 réagit avec l'eau, ce qui souligne la grande influence de la substitution sur le comportement des anions phospholyles. On obtient ainsi directement le dimère 13 ($\delta^{31}P$ (CDCl_3)-24,13 et -63,05ppm ; $^1J(P-P)$ 185 Hz).



Tous ces composés seront décrits plus complètement dans le mémoire définitif.

BIBLIOGRAPHIE

- 1) G. DE LAUZON, B. DESCHAMPS, J. FISCHER, F. MATHEY et A. MITSCHLER, J. Amer. Chem. Soc., 102 994 (1980).
- 2) E.H. BRAYE, I. CAPLIER et R. SAUSSEZ, Tetrahedron, 27, 5523 (1971).
- 3) L.D. QUIN et W.L. ORTON, J. Chem. Soc., Chem. Commun, 401 (1979).
- 4) Programme PANIC livré avec le BRUKER WP 80.
- 5) E. LIPPMAN, T. PEMK, J. PAASIVIRTA, N. BELIKOVA et A. PLATE, Org. Magn. Reson., 2, 581 (1970).
- 6) F. MATHEY, F. MERCIER, C. CHARRIER, J. FISCHER et A. MITSCHLER, J. Amer. Chem. Soc., 103, 4595 (1981).
- 7) G. BECKER cité dans : R. APPEL, F. KNOLL et I. RUPPERT, Angewandte Chem, Internat. Ed. Engl., 20, 731 (1981), référence [4].

(Received in France 20 November 1981)