

ACCES AUX [PYRIDYL-2']-2 PHOSPHORINES

Jean-Marie ALCARAZ, Anne BREQUE et François MATHEY

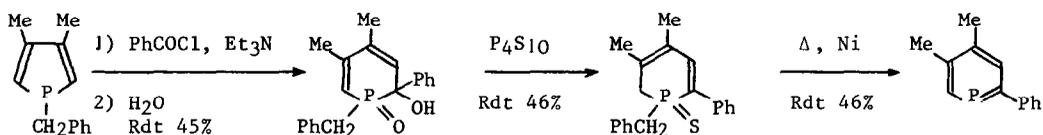
Laboratoire CNRS-SNPE 2-8 rue Henry Dunant 94 320 Thiais (France)

Summary : An optimized phosphole-phosphorin conversion procedure has been used for preparing the first known 2-(2'-pyridyl)phosphorin from 1-phenyl-3,4-dimethylphosphole and picolinic acid chloride.

Les bipyridyls-2,2' sont très largement employés comme coordinats dans la chimie des métaux de transition. Ils donnent des complexes aussi bien avec les métaux de classe "a" que de classe "b" et stabilisent indifféremment les hauts et les bas degrés d'oxydation. Leurs complexes ont des propriétés photochimiques, électrochimiques et catalytiques particulièrement intéressantes qui ont été décrites dans plusieurs revues [1,2]. Enfin il faut rappeler ici l'extraordinaire floraison de travaux sur l'utilisation de Ru(bipy)<sub>3</sub><sup>++</sup> dans la décomposition photocatalytique de l'eau [3]. On peut sommairement attribuer à l'effet de chélation et au pouvoir π-accepteur du système bicyclique aromatique l'aptitude exceptionnelle des bipyridyls-2,2' à la coordination avec les centres métalliques. D'un autre côté, il est bien établi que les phosphorines ont un pouvoir π-accepteur largement supérieur à celui des pyridines [4] et que, d'une manière générale, le phosphore est mieux adapté que l'azote à la coordination des métaux dans leurs bas degrés d'oxydation. L'intérêt des homologues phosphorés des bipyridyls-2,2' est donc manifeste. Nous décrivons ici la synthèse du premier composé connu appartenant à cette famille, la diméthyl-4,5-[pyridyl-2']-2-phosphorine.

A) Optimisation de la conversion phosphole-phosphorine par les chlorures d'acides

Parmi les différentes méthodes permettant de préparer les phosphorines, la seule qui soit bien adaptée au problème posé repose sur l'extension de cycle des phospholes par les chlorures d'acides aromatiques [5]. Dans sa version initiale, son rendement global est cependant très médiocre (~10%)

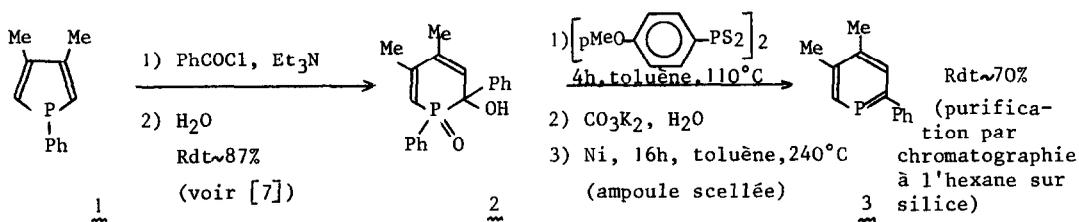


Nous avons donc cherché tout d'abord à optimiser cette synthèse. Pour ce faire nous lui avons apporté les trois modifications suivantes :

1) Remplacement du substituant benzyl-1 par un substituant phényle ce qui introduit deux améliorations majeures : les phényl-1-phospholes sont beaucoup plus accessibles que les benzyl-1-phospholes [6] ; l'extension de cycle initiale par le chlorure d'acide devient pratiquement quantitative [7]. Ce remplacement est possible parce que, dans la dernière étape, le nickel ne sert pas seulement d'agent de désulfuration mais catalyse également le clivage de la liaison P-phényle qui ne se produit pas normalement par voie thermique (voir les travaux de Märkl [8]). Le rôle du nickel dans la catalyse d'arylation des dérivés phosphorés est bien connu [9] ; qu'il joue également le rôle de catalyseur de désarylation n'est donc pas surprenant.

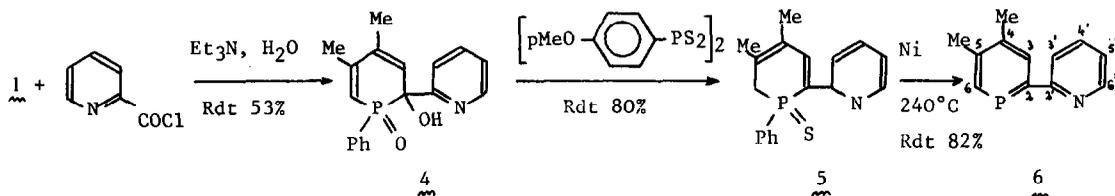
2) Remplacement du pentasulfure de phosphore par le réactif de Lawesson [10] plus doux et plus sélectif.

3) Combinaison des étapes (2) et (3). L'utilisation du sulfure de dihydrophosphorine brut après simple élimination de l'excès du réactif de Lawesson par lavage basique permet d'éviter une purification chromatographique délicate. De cette façon nous obtenons un rendement global en phényl-2-diméthyl-4,5-phosphorine de 60% à partir du phényl-1-diméthyl-3,4-phosphole.



#### B) Synthèse de la diméthyl-4,5-[pyridyl-2']-2-phosphorine

Le remplacement dans le schéma optimisé précédent du chlorure de benzoyle par le chlorure de l'acide picolinique nous a permis de préparer la diméthyl-4,5-[pyridyl-2']-2-phosphorine désirée. La transposition nous a toutefois posé quelques problèmes dûs à la fragilité des produits en milieu acide liée à la présence du noyau pyridinique. Ces problèmes sont surtout apparus au niveau de la première étape que nous réalisons de la façon suivante après une soigneuse mise au point. On prépare un mélange de chlorure d'acide (fraîchement synthétisé à partir d'acide picolinique et de  $\text{SOCl}_2$ ), de phosphole 1 et de triéthylamine [chlorure : 12g ; phosphole : 3,8g ;  $\text{Et}_3\text{N}$  : 12cm<sup>3</sup>] dans 150cm<sup>3</sup> d'éther sec. Après agitation sous argon pendant 0,5h à température ordinaire, on ajoute 0,1cm<sup>3</sup> d'eau. On observe une précipitation abondante. On laisse encore agiter 2,5h à 20°C puis on hydrolyse avec 50cm<sup>3</sup> d'eau. Le précipité se dissout et on obtient deux phases homogènes. Après décantation et lavage à l'éther, la phase aqueuse est agitée avec du chlorure de méthylène qui extrait le produit désiré. Après évaporation de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , l'huile brute obtenue est chromatographiée sur silice (éluant AcOEt - MeOH : 95-5)



$\underline{4}$  :  $F_{\sim}200^{\circ}\text{C}$  ;  $\delta^{31}\text{P}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) +20,4ppm ;  $\text{RMN}^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3, \text{TMS}$ ) :  $\delta$  2,06 (s, 3H, Me) ; 2,19 (s, 3H, Me) ; 5,93 (d,  $J(\text{H-P})=16,1\text{Hz}$ , 1H, CH cycle P) ; 6,14 (d,  $J(\text{H-P})=14,4\text{Hz}$ , 1H, CH cycle P) ; 7,1-7,9 (m, H aromatiques) ; 8,36 (m, 1H,  $\text{CH-N}$ ) ppm ; IR (KBr) :  $\nu$  3040 (OH) ; 1630 (C=C) ; 1148-1108 (P=O)  $\text{cm}^{-1}$  ; Masse (70 eV,  $200^{\circ}\text{C}$ ) : m/e 311 (M, 12%) ; 205 (M-PhCHO, 100%).

Le cycle  $\underline{4}$  est ensuite sulfuré au reflux du toluène pendant 4h par un demi équivalent du réactif de Lawesson fraîchement préparé [ $\underline{4}$  : 5g ; réactif : 3,3g ; toluène : 250 $\text{cm}^3$ ]. On hydrolyse par de l'eau carbonatée pendant une nuit. La phase organique est décantée, lavée à l'eau, séchée et évaporée. Le résidu est chromatographié sur silice (éluant  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ).  $\underline{5}$  :  $F_{\sim}124^{\circ}\text{C}$  ;  $\delta^{31}\text{P}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) +23,4ppm ;  $\text{RMN}^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3, \text{TMS}$ ) :  $\delta$  2,00-2,05 (2s, 6H, Me) ; 2,6-3,6 (système ABX, 2H,  $\text{CH}_2\text{P}$ ) ; 6,9-8,2 (m, H aromatiques) ; 8,50 (m, 1H,  $\text{CH-N}$ ) ppm ;  $\text{RMN}^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3, \text{TMS}$ ) :  $\delta$  19,38 (s, Me) ; 22,14 (d,  $J(\text{C-P})=8,5\text{Hz}$ , Me) ; 42,47 (d,  $^1J(\text{C-P})=61\text{Hz}$ ,  $\text{CH}_2\text{P}$ ) ; 122-150 (C aromatiques) ppm ; Masse (70 eV,  $120^{\circ}\text{C}$ ) : m/e 311 (M, 100%) ; 278 (M-SH, 95%).

Le sulfure  $\underline{5}$  est ensuite pyrolysé 16h à  $240^{\circ}\text{C}$  en ampoule scellée avec de la poudre de nickel [ $\underline{5}$  : 1g ; Ni : 2,2g ; toluène : 10 $\text{cm}^3$ ]. Après refroidissement, filtration, évaporation, le résidu est chromatographié sur silice (éluant : hexane-éther : 80-20). On obtient ainsi la phosphorine  $\underline{6}$  qui peut être distillée à la boule sans décomposition ( $250^{\circ}\text{C}/0,1\text{mmHg}$ )  $\delta^{31}\text{P}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) +184,9ppm ; Masse (70 eV,  $180^{\circ}\text{C}$ ) m/e 201 (M, 100%) ; 186 (M- $\text{CH}_3$ , 100%). Le spectre de  $\text{RMN}^{13}\text{C}$  a été complètement interprété par comparaison avec les spectres de  $\underline{3}$  [5] et du bipyridyl-2,2' [11]. Les données sont les suivantes ( $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta=22,47$  (d,  $4J(\text{C-P})=2\text{Hz}$ , Me- $\text{C}_4$ ) ; 23,06 (d,  $^3J(\text{C-P})=3,9\text{Hz}$ , Me- $\text{C}_5$ ) ; 120,94 (d,  $^3J(\text{C-P})=14,7\text{Hz}$ ,  $\text{C}_3'$ ) ; 122,22 (d,  $^5J(\text{C-P})=2\text{Hz}$ ,  $\text{C}_5$ ) ; 135,89 (d,  $^2J(\text{C-P})=13,7\text{Hz}$ ,  $\text{C}_3$ ) ; 136,76 (s,  $\text{C}_4'$ ) ; 139,67 (d,  $^3J(\text{C-P})=17,6\text{Hz}$ ,  $\text{C}_4$ ) ; 143,42 (d,  $^2J(\text{C-P})=14,7\text{Hz}$ ,  $\text{C}_5$ ) ; 149,65 (s,  $\text{C}_6'$ ) ; 154,55 (d,  $^1J(\text{C-P})=43,8\text{Hz}$ ,  $\text{C}_6$ ) ; 159,61 (d,  $^2J(\text{C-P})=24,4\text{Hz}$ ,  $\text{C}_2'$ ) ; 165,86 (d,  $^1J(\text{C-P})=45,9\text{Hz}$ ,  $\text{C}_2$ ) ppm. Ces données sont en accord avec un transfert électronique du cycle phosphorine vers le cycle pyridine plus électro-négatif.

BIBLIOGRAPHIE

- 1] W.R. Mc WHINNIE et J.D. MILLER, Adv. Inorg. Chem. Radiochem., 12, 135 (1969)  
W.A. Mc BRYDE, "A critical Review of Equilibrium Data for Proton and Metal Complexes of 1,10-Phenanthroline, 2,2'-Bipyridyl and Related Compounds", Pergamon Press, 1978
- 2] M.A. JAMIESON, N. SERPONE et M.Z. HOFFMAN, Coord. Chem. Rev., 39, 121 (1981)
- 3] Voir par exemple : J.M. LEHN et J.P. SAUVAGE, Nouveau J. Chim., 1, 449 (1977) ;  
G.M. BROWN, B.S. BRUNSCHWIG, C. CREUTZ, J.F. ENDICOTT et N. SUTIN, J. Am. Chem. Soc., 101, 1298 (1979) ; J.M. LEHN, J.P. SAUVAGE et R. ZIESSEL, Nouveau J. Chim., 3, 423 (1979); 4, 355 (1980) ; P. KELLER, A. MORADPOUR, E. AMOYAL et H.B. KAGAN, Nouveau J. Chim., 4, 377 (1980) ; P.A. BRUGGER et M. GRÄTZEL, J. Am. Chem. Soc., 102, 2461 (1980) etc...
- 4] A.J. ASHE III, Accounts Chem. Res., 11, 153 (1978)
- 5] F. MATHEY, Tetrahedron Letters, 1753 (1979)
- 6] A. BREQUE, F. MATHEY et Ph. SAVIGNAC, Synthesis, 983 (1981)
- 7] F. MATHEY, Tetrahedron, 29, 707 (1973)
- 8] G. MÄRKL, Phosphorus and Sulfur, 3, 77 (1977)
- 9] H.J. CRISTAU, A. CHENE et H. CHRISTOL, J. Organometal. Chem., 185, 283 (1980) et références citées
- 10] B.S. PEDERSEN, S. SCHELBYE, N.H. NILSSON et S.O. LAWESSON, Bull. Soc. Chim. Belges, 87, 223 (1978)
- 11] A. MARKER, A.J. CANTY et R.T.C. BROWNLEE, Aust. J. Chem., 31, 1255 (1978)

(Received in France 2 January 1982)