

This article was downloaded by:

On: 30 January 2011

Access details: Access Details: Free Access

Publisher Taylor & Francis

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713618290>

Rearrangement des phospholes-1H non substitués sur le phosphore en phospholes-2H. Synthèse des dimères et des complexes de phospholes-2H

C. Charrier^a; H. Bonnard^a; G. De Lauzon^a; S. Holand^a; F. Mathey^a

^a Laboratoire CNRS-SNPE, Dunant, Thiais

To cite this Article Charrier, C. , Bonnard, H. , De Lauzon, G. , Holand, S. and Mathey, F. (1983) 'Rearrangement des phospholes-1H non substitués sur le phosphore en phospholes-2H. Synthèse des dimères et des complexes de phospholes-2H', *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 18: 1, 51 — 54

To link to this Article: DOI: 10.1080/03086648308075965

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/03086648308075965>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

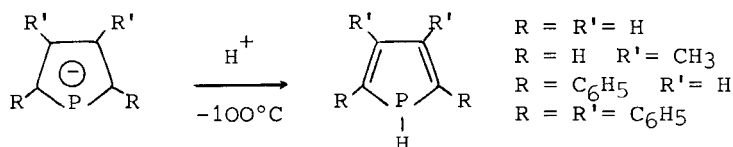
The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

REARRANGEMENT DES PHOSPHOLES-1H NON SUBSTITUES SUR LE PHOSPHORE EN PHOSPHOLES-2H. SYNTHESE DES DIMERES ET DES COMPLEXES DE PHOSPHOLES-2H

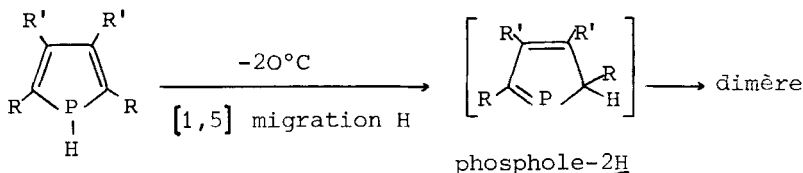
C. CHARRIER, H. BONNARD, G. DE LAUZON, S. HOLAND et F. MATHEY
Laboratoire CNRS-SNPE, 2-8 rue Henry Dunant, 94320 Thiais

Abstract The protonation of phospholyl anions yields P-unsubstituted 1H-phospholes. Between -50° and -20°C, the 1H-phospholes rearrange to give 2H-phospholes which instantly dimerize. The hydrolysis of 3,4-dimethylphospholyl lithium $W(CO)_5$ - or $Cr(CO)_5$ - complexed leads to stable 3,4-dimethyl-2H-phosphole complexes.

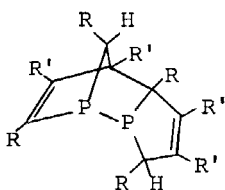
Des études théoriques¹ ont établi que les anions phospholyles étaient totalement aromatiques. Il était de ce fait difficile de prévoir quel serait le centre qui serait attaqué initialement lors de la protonation de ces anions. Une étude en RMN ^{31}P de cette protonation effectuée à basse température a montré que le produit initialement formé est le phosphole-1H non substitué sur le phosphore.



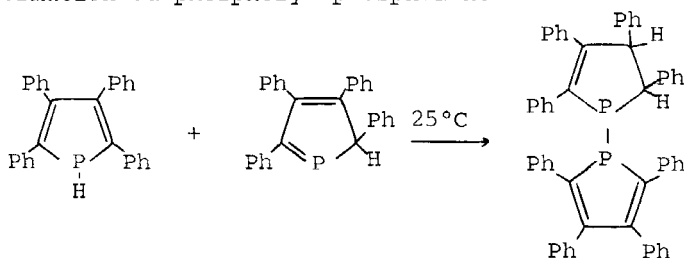
Les phospholes P-H, instables au dessus de -20°C, sont convertis en phospholes-2H par migration [1,5] de l'hydrogène porté par le phosphore ; ces phospholes-2H sont eux-mêmes très réactifs et se dimérisent².



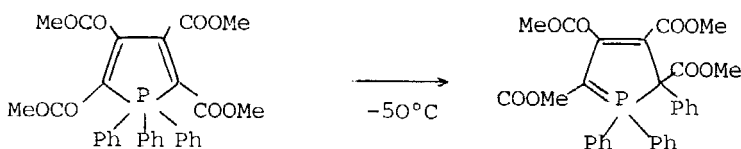
Dans la majorité des cas, ce dimère résulte d'une cycloaddition [4+2] entre 2 molécules de phosphole-2H avec formation d'une liaison P-P et de l'unique isomère endo.



Dans le cas du tétraphényl phosphole PH , cette dimérisation suit un tout autre processus : l'addition nucléophile du phosphole PH de départ sur la double liaison $\text{P}=\text{C}$ du phosphole- 2H conduit alors à la formation du phospholyl-phospholène-2

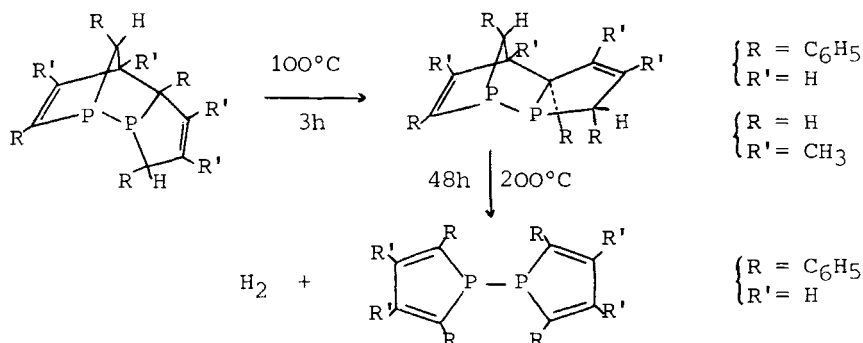


Le phénomène de migration [1,5] du substituant lié au phosphore est, en série des phospholes, connu depuis plusieurs années. En 1971 Tebby³ avait observé dès la température de -50°C , l'isomérisation des phospholes pentacoordonnés en phospholes- 2H tétra-coordonnés.

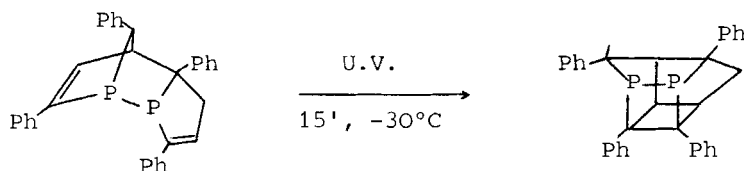


Il y a deux ans⁴, nous décrivions le passage des phospholes- 1H tricoordonnés aux phospholes- 2H dicoordonnés par migration d'un phényle à $+170^\circ\text{C}$. Cette transposition effectuée à partir du sulfure de phosphole- 1H tétracoordonné se faisait encore plus difficilement. De l'ensemble de ces résultats deux conclusions apparaissent : la première est que l'état de coordination du phosphore a une influence prépondérante sur l'aptitude migratrice de ses substituants, celle-ci décroissant dans l'ordre : P pentacoordonné $\gg$ P tricoordonné $>$ P tétracoordonné, mais la nature du substituant a également son importance : des phospholes pentacoordonnés substitués par des groupes alkoxy⁵ sont stables à température ambiante, ce qui permet de classer l'aptitude migratrice des divers substituants en $\text{H} \gg \text{Ph} \gg \text{OR}$. Il est vraisemblable que l'interaction hyperconjugante⁶ $\sigma(\text{P}-\text{R})/\pi(\text{diène})$ est la force motrice de ces réarrangements.

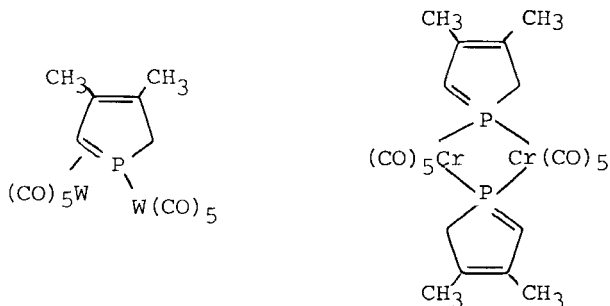
Les dimères de phosphole-2H endo évoluent avec la température de façon irréversible pour conduire vers 100°C à l'isomère exo et vers 200°C à la formation de biphospholyle et d'hydrogène.



Sous irradiation U.V. les isomères endo conduisent à des composés cage alors que, dans les mêmes conditions, les isomères exo restent inchangés.



La complexation par un métal carbonyle permet de stabiliser les phospholes-2H. On procède suivant le même principe que précédemment : le diméthyl-3,4-phospholyllithium est complexé par réaction avec $\text{W}(\text{CO})_5\text{THF}$ ou $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{THF}$. La protonation des complexes obtenus conduit après migration de l'hydrogène dans la sphère de coordination du métal à des complexes de phospholes-2H stables⁷:



REFERENCES

1. G. Kaufmann et F. Mathey, Phosphorus (1974) 4 231
2. G. de Lauzon, C. Charrier, H. Bonnard et F. Mathey, Tetrahedron Letters (1982) 23 511 ; G. de Lauzon, C. Charrier, H. Bonnard, F. Mathey, J. Fischer et A. Mitschler, J. Chem. Soc. Chem. Comm. (1982) 1272 et C. Charrier, H. Bonnard, G. de Lauzon et F. Mathey, J. Am. Chem. Soc. (1983) sous presse
3. N.E. Waite, D.W. Allen et J.C. Tebby, Phosphorus (1971) 1 139
4. F. Mathey, F. Mercier, C. Charrier, J. Fischer et A. Mitschler, J. Am. Chem. Soc. (1981) 103 4595
5. J.C. Tebby, S.E. Willetts et D.R. Griffiths, J. Chem. Soc. Chem. Comm. (1981) 420 ; R. Burgada, Y. Leroux et Y.D. El Khoshnieh, Tetrahedron Letters (1981) 22 3533
6. W. Schäfer, A. Schweig et F. Mathey, J. Am. Chem. Soc. (1976) 98 407
7. S. Holand, C. Charrier, F. Mathey, J. Fischer et A. Mitschler, J. Am. Chem. Soc. (1983)