

METALLATION DU SULFURE DE PHENYL-1 DIMETHYL-3,4 PHOSPHOLE
APPLICATION A LA SYNTHESE DE PHOSPHOLES FONCTIONNELS

François Mathey

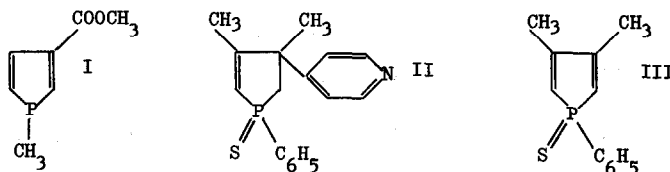
Institut National de Recherche Chimique Appliquée 91710. Vert-Le-Petit

(Received in France 22 June 1973; received in UK for publication 13 July 1973)

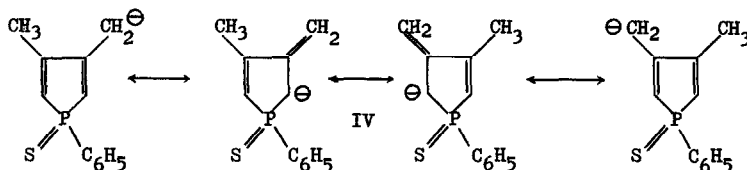
Quin (1) a récemment préparé le premier phosphole fonctionnel : l'ester méthylique de l'acide méthyl-1 phosphole-3 carboxylique I. Ce produit est extrêmement instable (conservation à - 60°) et sa préparation est délicate. En raison du grand intérêt de ce type de produit, il nous a donc paru souhaitable de mettre au point une méthode simple pour la synthèse de dérivés stables des phospholes fonctionnels.

Dans un travail précédent (2), nous avons constaté que le méthyle situé sur la double liaison du sulfure de phospholène II pouvait être métallé par le n-butyl-lithium exactement de la même façon qu'un groupement $\text{CH}_3 - \text{P} = \text{S}$, sans doute par suite de la transmission de l'effet électroattracteur du groupement P=S à travers la double liaison. Cette observation nous a incité à étudier la métallation des sulfures monomères dérivés des diméthyl-3,4 phospholes (3).

Nous avons, pour commencer, choisi d'utiliser le sulfure de phényl-1 diméthyl-3,4 phosphole III, dont l'obtention est aisée (4).

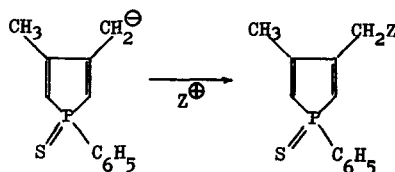


A -70° dans le THF, le n-BuLi réagit sur III en fournissant une solution brun-noir qui, après carbonation, ne fournit aucun acide carboxylique phosphoré. Il y a sans doute attaque du n-BuLi sur le groupement P=S, sans formation notable de carbanion. Pour éviter cette attaque nous avons alors utilisé le t-butyl lithium beaucoup plus encombré. A -70° dans le THF le t-BuLi réagit sur III pour fournir une solution rouge foncé contenant principalement l'anion mésomère IV :

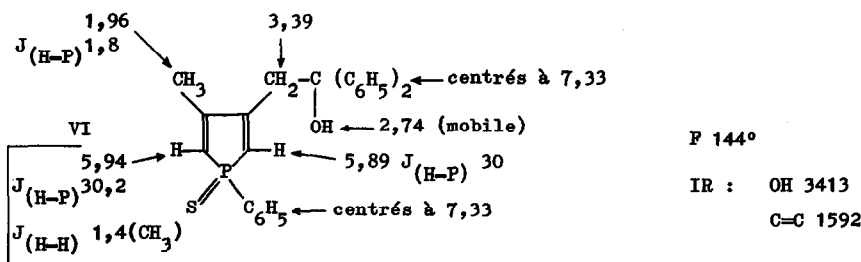
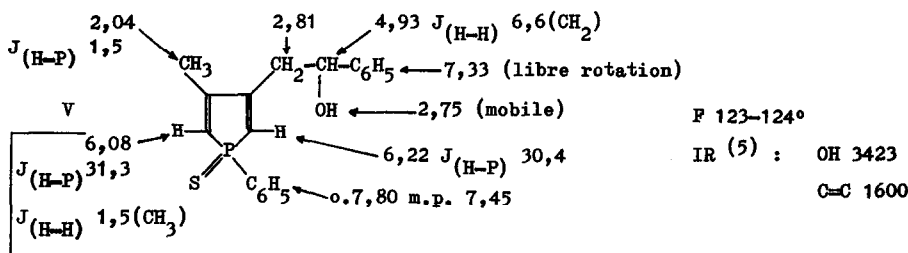


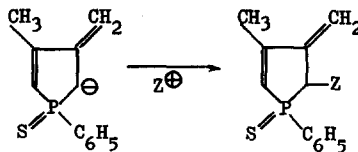
La réaction de cet anion avec les aldéhydes, les cétones etc... produit toute une gamme de composés nouveaux dont un bon nombre sont des phospholes fonctionnels. On peut distinguer trois cas que nous illustrons par les quelques exemples ci-contre (5).

A) Condensation sur le méthyle :

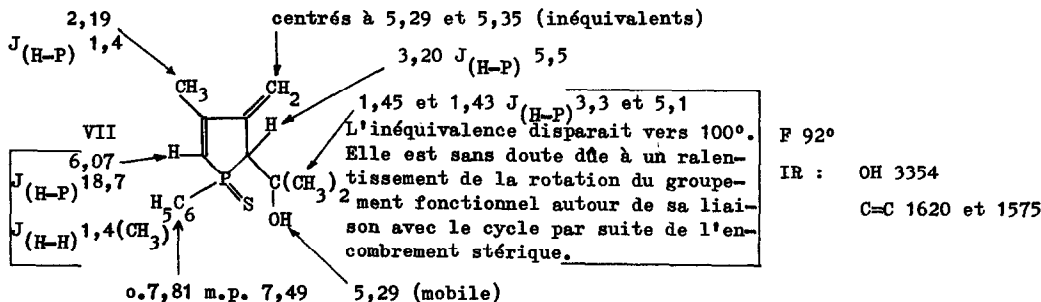


Nous avons observé ce type de condensation avec l'aldéhyde benzoïque et la benzophénone. Nous avons ainsi préparé les produits V et VI décrits ci-dessous. Les données de RMN du proton (5) sont indiquées numériquement sur les formules.

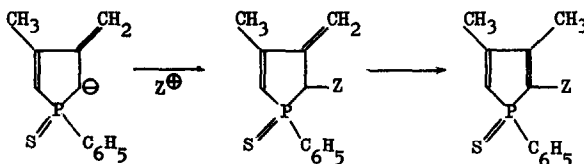


B) Condensation sur le cycle :

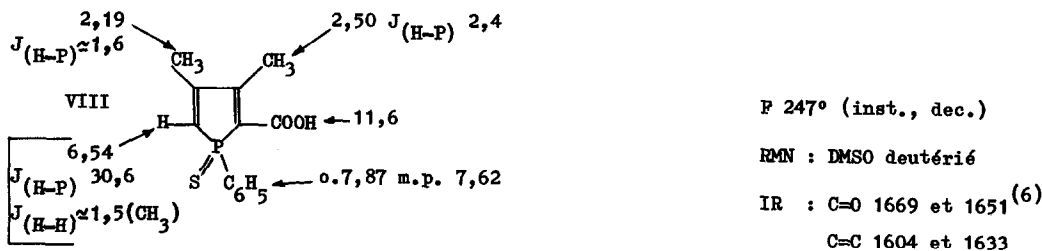
Nous avons observé ce type de condensation avec l'acétone. Nous avons ainsi préparé :



En IR la bande à 1620 correspond vraisemblablement à la double liaison exocyclique.

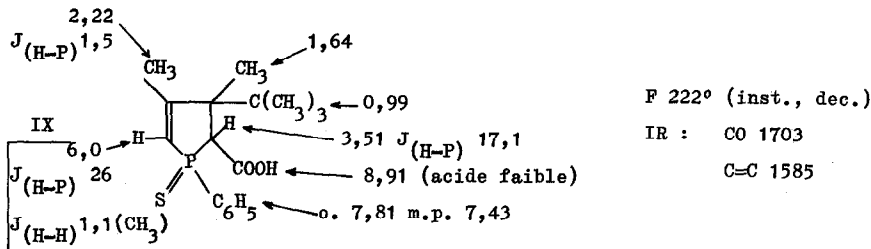
C) Condensation sur le cycle avec migration de la double liaison exocyclique :

Si le groupement Z introduit peut se conjuguer avec la double liaison, cette dernière a tendance à migrer. Nous avons constaté ce phénomène avec l'anhydride carbonique. Nous avons ainsi préparé l'acide VIII.

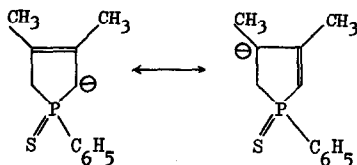


Dans les conditions où nous avons opéré (passage de CO₂ gazeux dans la solution de l'anion IV dans le THF à -70° en présence de l'excès (~20%) de t-Buli non consommé par la métallation), nous avons également obtenu l'acide tertibutylé IX résultant vraisemblablement

de l'addition du *t*-BuLi sur la double liaison porteuse du groupement carboxylique dans l'acide VIII. Comme IX possède deux carbones asymétriques, on observe la présence de deux diastéréoisomères. Nous décrivons le moins soluble des deux que, seul, nous avons obtenu à l'état pur.



Ces quelques exemples montrent que la condensation du carbocation Z^+ sur l'anion mésomère IV semble suivre les mêmes règles que celle de Z^+ sur l'anion mésomère



dérivé du sulfure de phényl-1 diméthyl-3,4 phospholène-3, en ce qui concerne tout au moins le site de fonctionnalisation (7).

Une prochaine publication précisera les conditions expérimentales utilisées pour la synthèse des produits décrits précédemment, fournira de nouveaux exemples et étudiera les propriétés chimiques des composés ainsi obtenus.

Remerciements : Ce travail a été réalisé avec la collaboration technique de Madame R. Maillet que l'auteur remercie vivement.

-*-*-*-*

- (1) L.D. Quin et S.G. Borleske, *Tetrahedron Letters*, 299 (1972)
- (2) L. Eberhard, J.P. Lampin et F. Mathey, *Tetrahedron*, sous presse
- (3) Pour la réaction des phospholes proprement dits avec *n*-BuLi et *t*-BuLi voir :
F. Mathey et R. Mankowski Favelier, *Org. Magn. Resonance*, 4, 171 (1972)
F. Mathey, *Tetrahedron*, 28, 4171 (1972)
- (4) F. Mathey et R. Mankowski Favelier, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 4333 (1971)
- (5) Tous les produits décrits ont fourni des résultats analytiques corrects
RMN : produits en solution dans $CDCl_3$ sauf cas expressément mentionnés δ en ppm, J en hertz - référence interne: TMS IR : produits en pastille dans KBr ν en cm^{-1}
- (6) Pour l'acide thiophène-2 carboxylique on a ν C=O 1679 cm^{-1} ($CHCl_3$)
- S. Gronowitz et A. Rosenberg, *Ark.Kemi*, 8, 23, (1955)
- (7) J.P. Lampin, L. Eberhard et F. Mathey, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 3494 (1972)