

SYNTHESE DE LA PHENYL-2-DIMETHYL-4,5-PHOSPHORINE  
 A PARTIR DU BENZYL-1-DIMETHYL-3,4-PHOSPHOLE

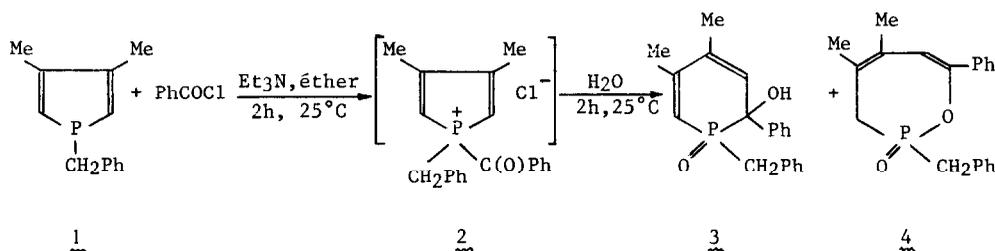
François MATHEY

Equipe IRCHA-CNRS 2-8 rue Henry Dunant 94320 Thiais (France)

Summary : 1-Benzyl-3,4-dimethylphosphole 1 is converted into 2-phenyl-4,5-dimethyl- $\lambda_3$ -phosphorine 6 through 1,2-dihydro- $\lambda_5$ -phosphorines 3 and 5.

Si la conversion des pyrroles en pyridines<sup>(1)</sup> et des arsoles en arsénines<sup>(2)</sup> est connue depuis longtemps déjà, celle des phospholes en phosphorines n'a pas été décrite dans la littérature jusqu'à présent. L'objet de cette note est de décrire le premier exemple d'une telle conversion dont l'intérêt, par rapport à la synthèse des phosphorines par la méthode générale de Ashe<sup>(3)</sup>, réside dans l'accessibilité des matières premières.

Dans un premier stade, nous avons étudié la réaction d'extension de cycle du benzyl-1-diméthyl-3,4-phosphole<sup>(4)</sup> par le chlorure de benzoyle ; dans les conditions usuelles<sup>(5)</sup> la réaction conduit à un mélange de cycles à 6 et 7 chaînons 3 et 4 :

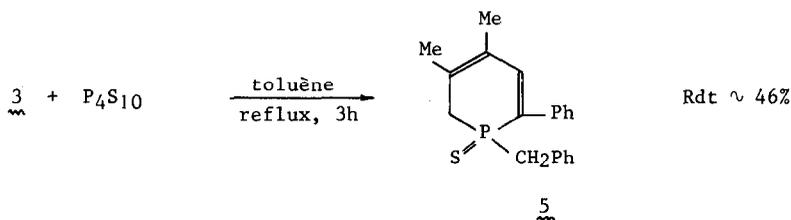


L'hydroxydihydrophosphorine 3 étant insoluble dans le mélange eau-éther est simplement filtrée, lavée, séchée puis recristallisée dans le toluène : F 218°C (Rdt ~ 45% après recristallisation). Le cycle à 7 chaînons 4 reste en solution dans la phase étherée et est purifié par chromatographie sur colonne de gel de silice 70-230 mesh MERCK (éluant : acétate d'éthyle ;

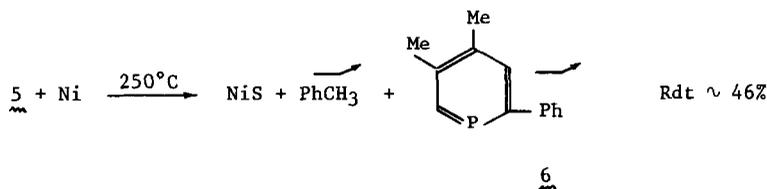
Rf  $\sim$  0.55) : F 140°C (méthylcyclohexane) ; Rdt  $\sim$  35%. Ces deux produits ont été caractérisés sans ambiguïté par analyse élémentaire et spectroscopie (voir in fine).

Il est particulièrement intéressant de noter que l'excellent rendement total de cette extension de cycle ( $>$  80%) n'était absolument pas prévisible. En effet, il suppose une ouverture très préférentielle du cycle lors de l'hydrolyse du sel de benzylphospholium transitoire 2, alors que généralement ce type de sel perd préférentiellement le groupement benzyle<sup>(6)</sup>. Il n'y a aucune explication évidente de ce déroulement heureux et inattendu.

L'hydroxydihydrophosphorine est ensuite déshydroxylée par réaction avec P<sub>4</sub>S<sub>10</sub> comme cela avait été décrit sur un exemple dans une note précédente<sup>(7)</sup> :



Le sulfure 5 est purifié par chromatographie sur silice (éluant : hexane-éther 80/20 ; Rf  $\sim$  0.55). Il cristallise sous un peu d'alcool vers 0°C et est simplement lavé à l'hexane : F : 100°C. A noter que l'on ne constate pas la présence dans cette réaction du produit de déshydratation observé précédemment<sup>(7)</sup>. La dihydrophosphorine 5 a été complètement caractérisée par analyse élémentaire et spectroscopie (voir in fine). Son spectre de masse est particulièrement intéressant. On y remarque en effet la présence du pic de la phosphorine recherchée (m/e = 200) qui est absent des spectres de l'homologue P-phénylé de 5<sup>(7)</sup>. Encouragé par cette observation et par les travaux de Märkl sur la pyrolyse des benzyl-1-dihydrophosphorines<sup>(8)</sup>, nous avons donc entrepris l'étude de la pyrolyse de 5 sur poudre de nickel, le métal devant servir d'agent de désulfuration. La réaction fournit de façon reproductible et avec un rendement correct la phosphorine attendue :



L'appareil utilisé pour la pyrolyse est un four tubulaire BÜCHI GKR 50. Il comprend un tube à 3 boules muni d'une entrée d'argon. Dans la boule n° 1 (boule du fond) on place 600 mg de sulfure 5 et 600 mg de poudre de Ni soigneusement mélangés. Le tube est mis en rotation et chauffé sous argon à 250°C pendant 6-8 h. La phosphorine distille lentement dans la 2ème boule. Elle est redistillée dans la 3ème boule à 100-120°C sous 0.2 mmHg. (Rdt 170 mg). Elle se présente sous la forme d'un liquide incolore assez stable à l'air. Elle a été caractérisée de façon indiscutable par analyse élémentaire et spectroscopie (voir ci-après). Toutes les données spectrales sont parfaitement compatibles avec celles de la littérature<sup>(9)</sup>. Nous étudions présentement les généralisations possibles de ce schéma de synthèse.

Ce travail a été réalisé avec la collaboration technique de Mme R. Maillat. L'auteur remercie également Mme R. Mankowski-Favelier pour les spectres RMN  $^1\text{H}$   $\{^{31}\text{P}\}$ .

Appendice : Caractéristiques spectrales des produits préparés (RMN  $^1\text{H}$  avec et sans découplage de  $^{31}\text{P}$  :  $\text{CDCl}_3$ , TMS interne, 100 MHz. RMN  $^{31}\text{P}$  avec découplage de  $^1\text{H}$  :  $\text{CDCl}_3$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  externe,  $\delta$  positif à champ faible. RMN  $^{13}\text{C}$  avec et sans découplage de  $^1\text{H}$  :  $\text{CDCl}_3$  avec et sans  $\text{Cr}(\text{Acac})_3$ , TMS interne. IR en pastilles dans  $\text{KBr}$ ).

3 et 4 : RMN  $^1\text{H}$  : 3 :  $\delta$  = 1.85 (d,  $^4\text{J}_{(\text{H-H})}$  1.4 Hz, 3H, Me) ; 1.93 (d,  $^4\text{J}_{(\text{H-H})}$  1.4 Hz, 3H, Me) ; 3.1 (A, système ABX,  $\text{J}_{(\text{A-B})}$  14.4 Hz,  $\text{J}_{(\text{A-X})}$  11.1 Hz, 1H,  $\text{CH}_2\text{Ph}$ ) ; 3.43 (B, système ABX,  $\text{J}_{(\text{B-X})}$  19.4 Hz, 1H,  $\text{CH}_2\text{Ph}$ ) ; 3.44 (d,  $^3\text{J}_{(\text{H-P})}$  10.4 Hz, 1H, OH) ; 5.64 (dd,  $\text{J}_{(\text{H-P})}$  13.3 Hz, 1H, =CH) ; 5.92 (dd,  $\text{J}_{(\text{H-P})}$  15.3 Hz, 1H, =CH) ; 7.22-7.5 (m, 10H, Ph) ppm.

4 :  $\delta$  = 1.82 (d., 3H, Me) ; 1.85 (s., 3H, Me) ; 2.62 (A, système ABX,  $\text{J}_{(\text{A-B})}$   $\sim$  15 Hz,  $\text{J}_{(\text{A-X})}$   $\sim$  17.7 Hz, 1H,  $\text{CH}_2$  cyclique) ; 2.70 (B, système ABX,  $\text{J}_{(\text{B-X})}$   $\sim$  12.8 Hz, 1H,  $\text{CH}_2$  cyclique) ; 3.26 (A, système ABX,  $\text{J}_{(\text{A-B})}$  15 Hz,  $\text{J}_{(\text{A-X})}$  20 Hz, 1H,  $\text{CH}_2\text{Ph}$ ) ; 3.36 (B, système ABX,  $\text{J}_{(\text{B-X})}$  14.4 Hz, 1H,  $\text{CH}_2\text{Ph}$ ) ; 6.12 (s., 1H, =CH) ; 7.26-7.64 (m, 10H, Ph) ppm.

$\delta^{31}\text{P}$  (3) = 29 ppm ;  $\delta^{31}\text{P}$  (4) = 71 ppm.

IR : 3 :  $\nu$  = 3090 (OH) ; 1632, 1600, 1570 (C=C) ; 1195 (P=O)  $\text{cm}^{-1}$

4 :  $\nu$  = 1642, 1620, 1600 (C=C) ; 1247, 1230 (P=O) ; 1072, 1048 (P-O-C)  $\text{cm}^{-1}$

Spectres de masse (70 eV, 210°C pour 3, 100°C pour 4) : dans les 2 cas, le pic de plus haute masse est le moléculaire de m/e 324.

5 : RMN  $^1\text{H}$  :  $\delta$  = 1.87 (s, 6H, Me) ; 2.50 (A, système ABX,  $J_{(A-B)}$  18 Hz, 1H,  $\text{CH}_2$  cyclique) ; 2.84 (B, système ABX, 1H,  $\text{CH}_2$  cyclique) ; 3.38 (A, système ABX,  $J_{(A-B)}$  14 Hz,  $J_{(A-X)}$  15.3 Hz, 1H,  $\text{CH}_2\text{Ph}$ ) ; 3.47 (B, système ABX,  $J_{(B-X)}$  14.2 Hz, 1H,  $\text{CH}_2\text{Ph}$ ) ; 6.54 (d,  $^3J_{(H-P)}$  31.7 Hz, =CH) ; 7.26 (m, 10H, Ph) ppm. RMN  $^{13}\text{C}$  :  $\delta$  = 19.3 (s,  $\text{CH}_3$ ) ; 22.1 (d,  $J_{(C-P)}$  9.8 Hz,  $\text{CH}_3$ ) ; 36.6 (d,  $J_{(C-P)}$  56.6 Hz,  $\text{CH}_2\text{P}$ ) ; 42.1 (d,  $J_{(C-P)}$  47.9 Hz,  $\text{CH}_2\text{P}$ ) ; 126-141 (m., C oléfiniques et aromatiques) ppm. Spectre de masse (70 eV, 100°C) : m/e = 324 (M, I = 66%) ; 292 (M-S, I = 35%) ; 291 (M-SH, I = 31%) ; 233 (M-Ph $\text{CH}_2$ , I = 80%) ; 201 (M-S-Ph $\text{CH}_2$ , I = 100%) ; 200 (M-S-Ph $\text{CH}_3$ , I = 49%).

6 : RMN  $^1\text{H}$  :  $\delta$  = 2.32 (d,  $J_{(H-P)}$   $\sim$  3.7 Hz, 3H,  $\text{CH}_3$ ) ; 2.35 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ) ; 7.33-7.60 (m, 5H, Ph) ; 7.80 (d,  $^3J_{(H-P)}$  5.5 Hz, 1H, H $\beta$ ) ; 8.41 (d,  $^2J_{(H-P)}$  38.9 Hz, 1H, H $\alpha$ ) ppm. RMN  $^{13}\text{C}$  :  $\delta$  = 22.5, 22.6, 22.9, 23.0 ( $\text{CH}_3$ ) ; 127.0-128.7 (Ph) ; 136.1 (d,  $^2J_{(C-P)}$  12.7,  $\text{C}_3$ ) ; 139.4 (d,  $^3J_{(C-P)}$  16.5,  $\text{C}_4$ ) ; 141.9 (d,  $^2J_{(C-P)}$  15.7,  $\text{C}_5$ ) ; 154.8 (d,  $^1J_{(C-P)}$  50.0,  $\text{C}_6$ ) ; 168.5 (d,  $^1J_{(C-P)}$  47.7,  $\text{C}_2$ ) ppm.  $\delta^{31}\text{P}$  (6) = 181 ppm. Spectre de masse (70 eV, 30°C) : m/e 200 (M, I = 100%) ; 185 (M- $\text{CH}_3$ , I = 40%) ; autres pics : I < 20%.

### BIBLIOGRAPHIE

- (1) G.L. CLOSS et G.M. SCHWARTZ, *J. Org. Chem.*, 26, 2609 (1961)
- (2) G. MÄRKL, J. ADVENA et H. HAUPTMANN, *Tetrahedron Letters*, 203 (1974) et 303 (1974) ;  
G. MÄRKL, H. HAUPTMANN et J. ADVENA, *Angew. Chem. Internat. Ed.*, 11, 441 (1972).
- (3) A.J. ASHE III, *J. Amer. Chem. Soc.*, 93, 3293 (1971).
- (4) L.D. QUIN, S.G. BORLESKE et J.F. ENGEL, *J. Org. Chem.*, 38, 1858 (1973).
- (5) F. MATHEY, *Tetrahedron*, 29, 707 (1973).
- (6) F. MATHEY et G. MULLER, *Can. J. Chem.*, 56, 2486 (1978).
- (7) F. MATHEY, *Tetrahedron Letters*, 133 (1978).
- (8) G. MÄRKL, *Phosphorus and Sulfur*, 3, 77 (1977).
- (9) A.J. ASHE III, R.R. SHARP et J.W. TOLAN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 98, 5451 (1976).

(Received in France 9 February 1979)