

PHENYL-6 PHOSPHA-5 PHENANTHRENE

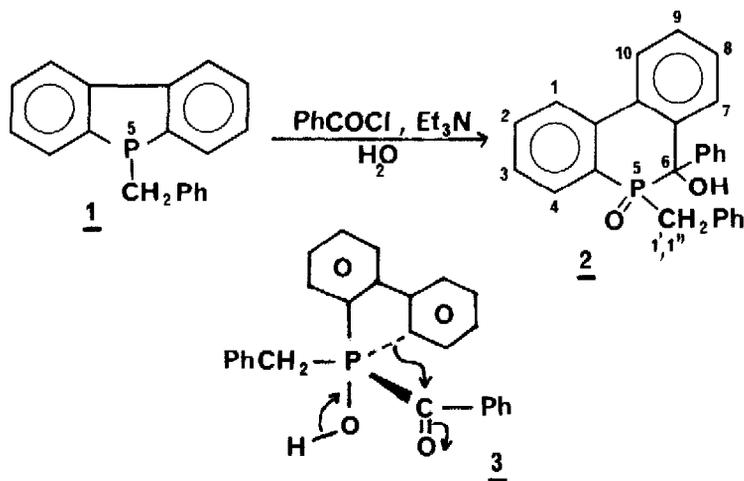
François NIEF, Claude CHARRIER, François MATHEY et Michel SIMALTY

Equipe CNRS-IRCHA, 2 à 8 rue Henry Dunant, 94320 THIAIS, France

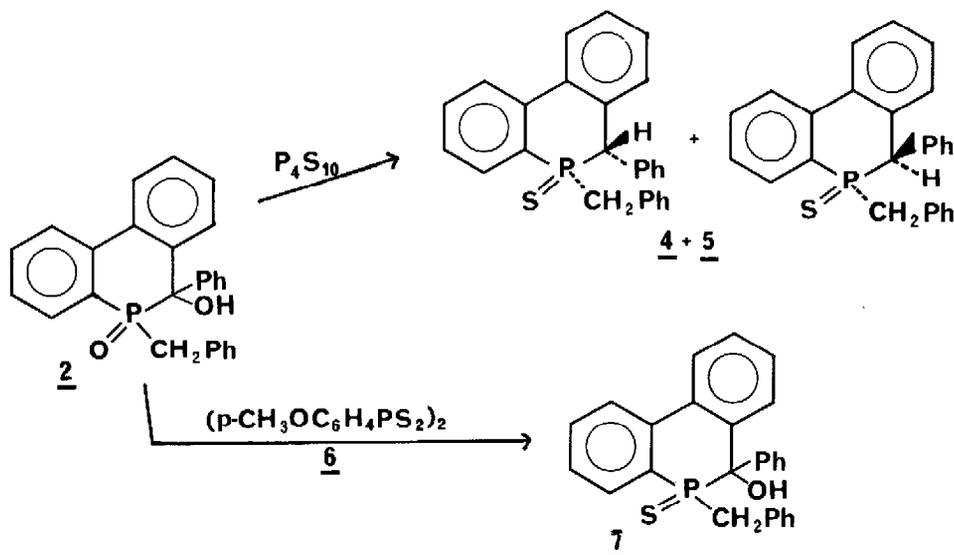
Summary : The title compound has been prepared by a three-step method including a ring enlargement of benzyl-5 dibenzophosphole by reaction with benzoyl chloride.

Les synthèses de phosphorines décrites dans la littérature (1,2) ne sont pas en général transposables aux benzo ou dibenzophosphorines, pour lesquelles des schémas d'accès assez longs ont été proposés (3-6). Or récemment, l'un d'entre nous (7) a décrit une nouvelle synthèse de phosphorine à partir de phosphole, basée sur une extension de cycle. Nous avons donc transposé cette méthode pour obtenir, à partir d'un dibenzophosphole facilement accessible, le phényl-6 phospha-5 phénanthrène. Les phosphaphénanthrènes sont en effet peu connus et la synthèse du composé du titre n'a jamais été décrite en détail dans la littérature (8).

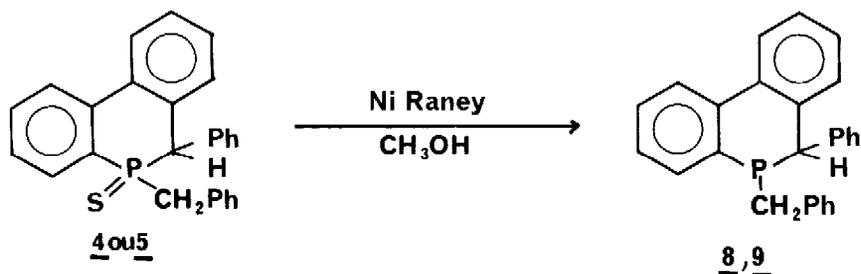
Dans les conditions usuelles (9) le benzyl-5 dibenzophosphole 1 (10) donne facilement une extension de cycle par action du chlorure de benzoyle et de la triéthylamine, puis hydrolyse, pour conduire à 2 avec 90% de rendement. Il est remarquable qu'un seul diastéréoisomère soit obtenu, ce qui implique une attaque stéréospécifique du carbonyle au cours de l'ouverture de l'hydroxyphosphorane intermédiaire 3.



Par action de 4 mM de P_4S_{10} sur 4 mM de 2 à reflux dans 100 ml de toluène pendant 3 h, suivie d'une hydrolyse avec une solution saturée de Na_2CO_3 , on obtient 1,43 g (90%) d'un mélange de deux sulfures 4 et 5 diastéréoisomères dans un rapport approximatif 1/2. Ces deux sulfures peuvent être séparés par chromatographie sur colonne de silicagel avec un mélange hexane/éther (80/20). On constate que non seulement le $P=O$ a été transformé en $P=S$, mais que la fonction alcool a été réduite, comme cela a déjà été observé. Par contre, si au lieu de P_4S_{10} on utilise le dérivé 6 (11), on obtient dans les mêmes conditions, uniquement le composé 7 (un seul diastéréoisomère) où la fonction alcool n'est pas réduite (74% Rendement).



Les sulfures 4 et 5 (1,5 mM) peuvent être réduits à reflux du méthanol pendant 2 h en présence d'un très gros excès de nickel de Raney (25 g) respectivement en phosphines diastéréoisomères 8 et 9 avec un rendement de 80% ; cette réduction assez douce est stéréosélective.



La pyrolyse à 275°C de chacune des phosphines 8 et 9 ou de leur mélange en ampoule scellée sous argon pendant 24 h fournit, après sublimation du résidu à 120°/0,01 mm et cristallisation du sublimat dans le méthanol, le phényl-6 phospho-5 phénanthrène 10 avec un rendement de 40%. On peut aussi obtenir 10 en pyrolysant les sulfures 4 et 5 ou leur mélange en présence d'un poids égal de nickel en poudre dans les mêmes conditions et avec le même rendement.

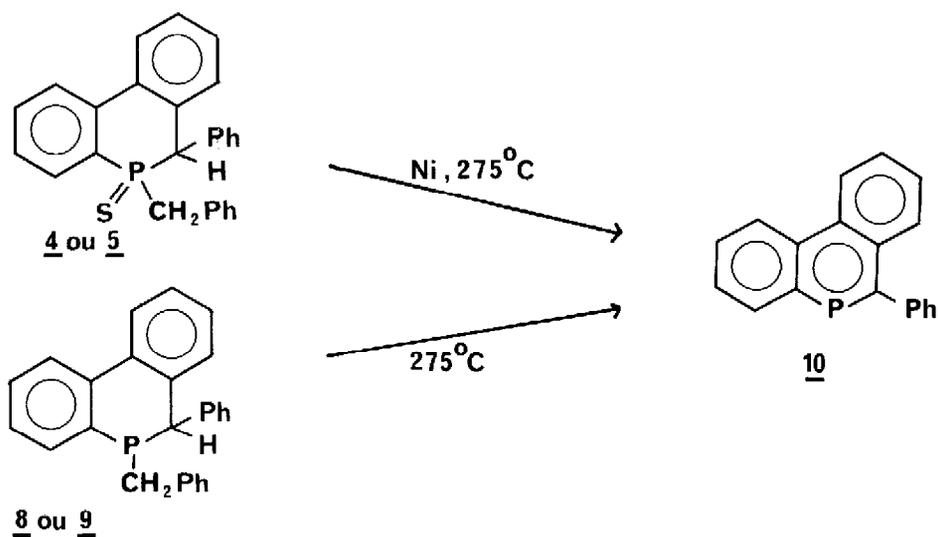
Tableau 1 : Données physiques des composés synthétisés.

Composé n°	F	Analyse C,H (Calculé) trouvé	R M N		IR ν P=O ^c ν P=S	masse ^d (M ⁺ , %)	
			¹ H ^a	³¹ P ^b			
			H ₁ ⁱ , H _j ⁱⁱ	H ₆	Aromatique		
<u>2</u>	263 (CHCl ₃) cristaux blancs	(78,78 5,30) 78,51 5,09	3,30 (ABX) JAB = 14 JAX = 20 JBY = 9	7,2	34	1185	396 (15)
<u>4</u>	144 (MeOH) cristaux blancs	(78,78 5,30) 78,36 5,29	3,16 (A ₂ X) JAX = 13	4,13 (AX) JAX = 17	38	620	396 (31)
<u>5</u>	182 (MeOH) cristaux blancs		3,16 (ABX) JAB = 14 JAX = 14,5 JBY = 10	7,10	38	615	396 (36)
<u>7</u>	196 (CHCl ₃) cristaux blancs		3,4 (ABX) JAB = 14 JAX = 14 JBY = 11,5	7,10	47	620	412 (7)
<u>8</u>	120 (MeOH) cristaux blancs	(85,69 5,81) 85,33 5,70	2,65 (s)	4,13 (s)	7,10	-	364 (64)
<u>9</u>	huile incolore		2,68 (s)	4,26 (AX) JAX = 5	7,10	-	
<u>10</u>	85 (MeOH) cristaux blancs stables à l'air	(83,81 4,81) 83,51 4,82	-	7,35	186 ^e	-	272 (80)

a) à 60 MHz en solution dans CDCl₃ avec TMS interne sauf 2 (DMSO-d₆, référence DMSO = 2,5 ppm) δ en ppm, J en Hz.

b) à 36,443 MHz, référence externe H₃P04 85%, δ positif à champ faible, découplage proton en large bande.

c) pastille KBR d) 70 eV e) caractéristique du P(II), voir p.ex. (1).



D'autres applications du passage phosphole-phosphorine sont en cours d'étude.

Les principales données physiques des produits préparés sont données en appendice dans le Tableau 1.

BIBLIOGRAPHIE

1. G. Märkl, Phosphorus and Sulphur, 3 77 (1977).
2. A.J. Ashe, III, Accounts of chem. Res., 11 153 (1978).
3. G. Märkl et K.H. Heier, Angew. Chem. Int. Ed. 11 1017 (1972).
4. P. Dekoe et F. Bickelhaupt, Angew. Chem. Int. Ed. 7 889 (1968).
5. P. Dekoe et F. Bickelhaupt, Angew. Chem. Int. Ed. 6 567 (1967).
6. P. Dekoe, R. Van veen et F. Bickelhaupt, Angew. Chem. Int. Ed. 7 465 (1968)
7. F. Mathey, Tetrahedron Lett. 1753 (1979).
8. W. Schäfer, A. Schweig, F. Bickelhaupt et H. Vermeer, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, 93 17 (1974).
9. D.W. Allen et A.C. Oades, J. Chem. Soc. Perkin I 2050 (1976).
10. B.R. Ezzel et L.D. Freedman, J. Chem. Soc.(C) 34 1777 (1969).
11. B.S. Pedersen, S. Schelbye, N.H. Nilsson et S.O. Lawesson, Bull. Soc. Chim. Belges, 87 223 (1978).

(Received in France 29 January 1980)