

UTILISATION DE LA PHENYL-2 DIMETHYL-4,5 PHOSPHORINE
 COMME EQUIVALENT SYNTHETIQUE DE H-C≡P. APPLICATION
 A LA SYNTHESE DE LA DIMETHYL-3,4 PHOSPHORINE

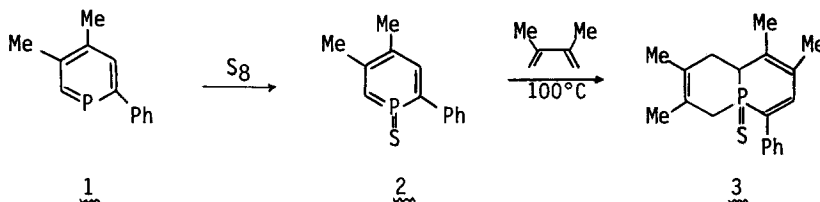
Jean-Marie ALCARAZ et François MATHEY

Laboratoire CNRS-SNPE, 2-8 rue Henry Dunant, 94320 Thiais (France)

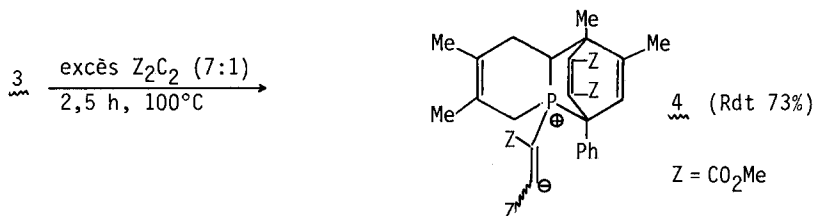
Summary : 3,4-Dimethylphosphorin is prepared in five steps from 2,3-dimethylbutadiene and 2-phenyl-4,5-dimethylphosphorin ; this synthetic scheme is formally equivalent to a [4+2] cycloaddition between 2,3-dimethylbutadiene and HC≡P.

Malgré une découverte déjà ancienne [1], le phosphacétylène HC≡P n'a jamais fait l'objet d'utilisation en synthèse par suite, à la fois, de sa grande instabilité et de la grande difficulté technique de son obtention [2]. La mise au point d'équivalents synthétiques de cette molécule fondamentale représente donc un objectif d'un évident intérêt. Nous allons montrer ci-après qu'une phosphorine non substituée en α telle que la phényl-2 diméthyl-4,5 phosphorine 1 peut servir d'équivalent synthétique de HC≡P dans des cycloadditions de Diels-Alder.

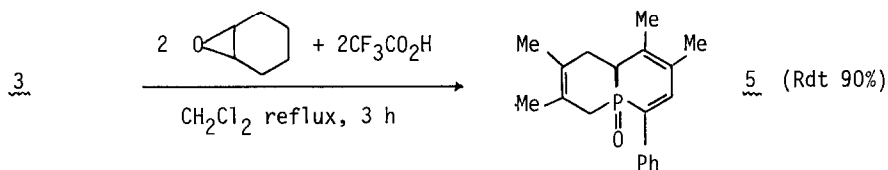
Dans une note précédente [3], nous avons montré que la phényl-2 diméthyl-4,5 phosphorine donnait avec le soufre un sulfure très réactif 2 dont la double liaison P=C(H) pouvait jouer le rôle de dienophile contrairement à la liaison correspondante de la phosphorine initiale. Ainsi la réaction de 2 avec le diméthyl-2,3 butadiène fournit l'adduit 3 avec un excellent rendement (> 85%) :



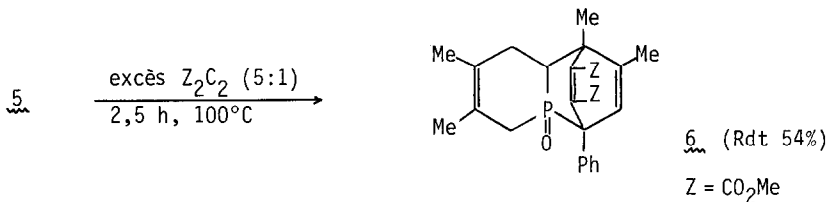
De façon tout à fait inattendue, la réaction de 3 avec l'acétylènedicarboxylate de méthyle conduit, après perte de soufre, à un seul isomère du zwitterion 4 très fortement coloré en jaune :



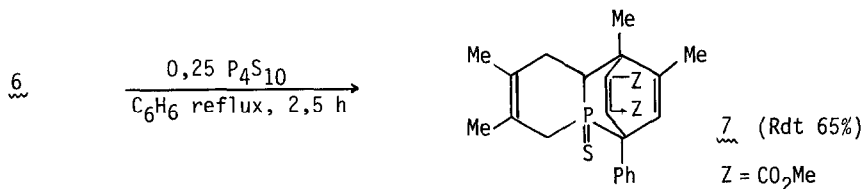
Le produit brut est purifié par chromatographie sur colonne de gel de silice avec un mélange toluène-acétate d'éthyle 1/1. La formule de $\underline{4}$ est établie sans ambiguïté par analyse élémentaire C, H, P, O (absence de soufre) et par spectrométrie de masse (ionisation chimique, CH_4^+) : m/e 566 (M, 58%), 507 (M-Z, 76%), 425 (M+1-Z₂C₂, 46%), 281 (M-1-Z₄C₄, 100%). Le déplacement chimique du phosphore : $\delta^{31}P = -10,4$ ppm dans CDCl₃ (ref. H₃PO₄ externe, δ compté positivement à champ faible) est compatible avec une structure zwitterionique. Pour éviter cette réaction malencontreuse au niveau du phosphore, nous avons alors transformé le sulfure $\underline{3}$ en l'oxyde correspondant $\underline{5}$. Pour effectuer cette conversion délicate, nous avons fait réagir $\underline{3}$ sur l'oxyde de cyclohexène en milieu acide [4]:



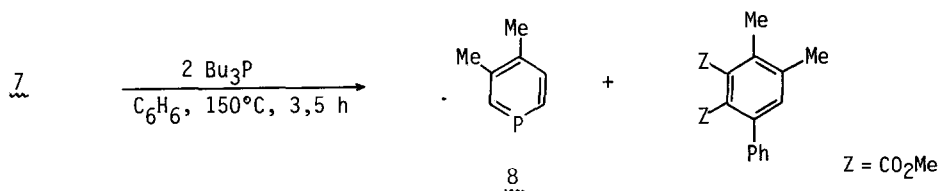
Après neutralisation de l'acide trifluoroacétique, le produit organique brut est chromatographié sur silice avec un mélange acétate d'éthyle - méthanol 95/5. Contrairement à $\underline{4}$, $\underline{5}$ réagit normalement sur l'acétylénedicarboxylate :



Le produit brut est chromatographié avec de l'acétate d'éthyle. La monoaddition de l'acétylénique sur $\underline{5}$ est établie sans ambiguïté par l'analyse du spectre de masse de $\underline{6}$ (ionisation chimique, CH_4^+) : m/e 441 (M+1, 43%), 267 (100%). D'après la RMN du phosphore ($\delta^{31}P = +62,9$ ppm dans CDCl₃), $\underline{6}$ est un isomère pur. La conversion de l'oxyde $\underline{6}$ en sulfure $\underline{7}$ est réalisée aisément par réaction avec du P₄S₁₀ fraîchement purifié (extraction en continu par CS₂) :



Après filtration et évaporation, le résidu organique brut est chromatographié avec un mélange toluène-acétate d'éthyle 80/20. Le spectre de masse de $\underline{7}$ (ionisation chimique, CH_4^+) : m/e 457 (M+1, 22%), 267 (100%), 158 (16%), 125 (20%), comprend, par rapport au spectre de $\underline{6}$, deux nouveaux pics intenses dont l'un correspond à la diméthyl-3,4 phosphorine (M = 124). Encouragés par cet indice, nous avons étudié la thermolyse de $\underline{7}$ en présence de divers agents réducteurs. Nous avons finalement obtenu le résultat désiré par chauffage vers 150°C en ampoule scellée d'une solution benzénique de $\underline{7}$ et de Bu_3P :



L'excès de Bu_3P est transformé en Bu_3PS par réaction avec du soufre à température ambiante (pas de réaction avec $\underline{8}$). Après évaporation de C_6H_6 en dessous de 30°C, le résidu organique est chromatographié sous argon sur une colonne de gel de silice (0,063-0,2 mm) avec de l'hexane. La phosphorine $\underline{8}$ passe en tête. Le rendement obtenu varie aux environs de 25%. Sa modicité est due à la fragilité et à la volatilité de la phosphorine entraînant un faible taux de récupération plutôt qu'à un faible rendement chimique de la réaction de rétro Diels-Alder. La phosphorine a été caractérisée par son signal à champ faible en RMN du phosphore : $\delta^{31}\text{P} = 187,9$ ppm dans CDCl_3 et par son spectre du proton qui a été intégralement simulé [5] : $\delta^1\text{H} = 2,35$ (Me), 2,41 [$^4\text{J}(\text{H}-\text{H}) = 0,5$ Hz ; Me], 7,72 [$^3\text{J}(\text{H}-\text{P}) = 9,0$ Hz ; $^3\text{J}(\text{H}_5-\text{H}_6) = 10,2$ Hz ; H_5], 8,47 [$^2\text{J}(\text{H}-\text{P}) = 36,9$ Hz ; $^4\text{J}(\text{H}_2-\text{H}_6) = -2,9$ Hz ; $^5\text{J}(\text{H}_2-\text{H}_5) = 0,7$ Hz ; H_2], 8,48 [$^2\text{J}(\text{H}-\text{P}) = 36,9$ Hz ; H_6] ppm dans CDCl_3 . Les données recueillies sont étroitement similaires à celles fournies par Ashe pour la phosphorine non substituée [6]. Finalement, la séquence synthétique décrite ici équivaut à une cycloaddition [4+2] du diméthyl-2,3 butadiène sur le phosphaacétylène. En dépit d'une certaine complexité, une telle séquence se prête à bien d'autres utilisations que nous étudions maintenant.

Appendice : Données physico-chimiques complémentaires

Spectres de RMN : δ positifs à champs faibles, références TMS ou H_3PO_4 suivant les cas.

$\underline{4}$: F 208-210°C (dec.) ; RMN ^1H (C_6D_6) : δ 1,30 (6H, 2Me) ; 1,49 (3H, Me) ; 1,52 (3H, Me) ; 2,95 (s, 3H, OMe) ; 3,13 (s, 3H, OMe) ; 3,56 (s, 3H, OMe) ; 3,96 (s, 3H, OMe) ; 4,21 (d, $^2\text{J}(\text{H}-\text{P}) = 22,6$ Hz, 1H, CH-P) ; 5,97 (d, $^2\text{J}(\text{H}-\text{P}) = 33,7$ Hz, 1H, =CH-P) ; 7,13 (m, 3H, Ph) ; 7,41 (m, 2H, Ph ortho) ppm .

5 : δ ^{31}P (CDCl_3) : +26,07 ppm ; RMN ^1H (CDCl_3) : δ 1,58 (s, 3H, Me) ; 1,71 (s, 3H, Me) ; 1,90 (s, 3H, Me) ; 1,97 (s, 3H, Me) ; 2,42 (m, 5H, $2\text{CH}_2+\text{CH}$) ; 6,63 (d, $^3\text{J}(\text{H-P}) = 30,8$ Hz, =CH) ; 7,30 (m, 3H, Ph) ; 7,54 (m, 2H, Ph ortho) ppm ; RMN ^{13}C (CDCl_3) : δ 19,20 (s, Me) ; 19,26 (d, $\text{J}(\text{C-P}) \sim 2,4$ Hz, Me) ; 19,87 (s, Me) ; 20,17 (s, Me) ; 32,14 (d, $^1\text{J}(\text{C-P}) = 84,2$ Hz, $\text{CH}_2\text{-P}$) ; 33,71 (d, $^2\text{J}(\text{C-P}) = 15,9$ Hz, CH_2) ; 40,53 (d, $^1\text{J}(\text{C-P}) = 75,7$ Hz, CH-P) ; 140,73 (d, $^2\text{J}(\text{C-P}) = 4,9$ Hz, =CH) ppm ; spectre de masse (I.C. CH_4^+) : m/e 298 (M, 34%) ; 216 (M-C $_6\text{H}_{10}$, 100%).

6 : RMN ^1H (CDCl_3) : δ 1,53 (d, $\text{J}(\text{H-P}) = 1,2$ Hz, 3H, Me) ; 1,76 (s, 6H, 2Me) ; 1,90 (dd, $^5\text{J}(\text{H-P}) = 6,3$ Hz, $^4\text{J}(\text{H-H}) = 1,5$ Hz, 3H, Me) ; 3,32 (s, 3H, OMe) ; 3,75 (s, 3H, OMe) ; 3,75 (s, 3H, OMe) ; 6,20 (dd, $^3\text{J}(\text{H-P}) = 4,6$ Hz, $^4\text{J}(\text{H-H}) = 1,5$ Hz, 1H, =CH) ; 7,70 (m, 3H, Ph) ; 7,90 (m, 2H, Ph ortho) ppm ; RMN ^{13}C (CDCl_3) : δ 16,45 (d, $^3\text{J}(\text{C-P}) = 8,5$ Hz, Me-C sp^3) ; 19,35 (d, $\text{J}(\text{C-P}) = 3,7$ Hz, Me) ; 20,30 (d, $\text{J}(\text{C-P}) \sim 2$ Hz, Me) ; 21,09 (d, $\text{J}(\text{C-P}) = 4,9$ Hz, Me) ; 31,77 (d, $^1\text{J}(\text{C-P}) = 54,93$ Hz, $\text{CH}_2\text{-P}$) ; 33,20 (d, $^2\text{J}(\text{C-P}) = 7,3$ Hz, CH_2) ; 40,80 (d, $^1\text{J}(\text{C-P}) = 103,8$ Hz, CH-P) ; 46,30 (d, $^2\text{J}(\text{C-P}) = 6,1$ Hz, Me-C sp^3) ; 51,68 (s, OMe) ; 52,04 (s, OMe) ; 54,67 (d, $^1\text{J}(\text{C-P}) = 47,6$ Hz, Ph-C -P) ; 164,79 (s, CO) ; 166,09 (d, $\text{J}(\text{C-P}) = 3,7$ Hz, CO) ppm.

7 : F 143°C ; δ ^{31}P (CDCl_3) = +66,7 ppm ; RMN ^1H (CDCl_3) : δ 1,51 (s, 3H, Me) ; 1,77 (s, 6H, 2Me) ; 1,90 (dd, $^5\text{J}(\text{H-P}) = 6,1$ Hz, $^4\text{J}(\text{H-H}) = 1,5$ Hz, 3H, Me) ; 3,37 (s, 3H, OMe) ; 3,79 (s, 3H, OMe) ; 6,22 (dd, $^3\text{J}(\text{H-P}) \sim 3$ Hz, $^4\text{J}(\text{H-H}) = 1,5$ Hz, 1H, =CH) ; 7,33 (m, 3H, Ph) ; 7,88 (m, 2H, Ph ortho) ppm ; RMN ^{13}C (CDCl_3) : δ 16,26 (d, $^3\text{J}(\text{C-P}) = 8,5$ Hz, Me-C sp^3) ; 19,23 (d, $\text{J}(\text{C-P}) = 3,7$ Hz, Me) ; 20,29 (d, $\text{J}(\text{C-P}) = 2,4$ Hz, Me) ; 21,51 (d, $\text{J}(\text{C-P}) = 4,9$ Hz, Me) ; 32,74 (d, $^2\text{J}(\text{C-P}) = 3,7$ Hz, CH_2) ; 35,89 (d, $^1\text{J}(\text{C-P}) = 42,7$ Hz, $\text{CH}_2\text{-P}$) ; 46,77 (d, $^2\text{J}(\text{C-P}) = 7,3$ Hz, Me-C sp^3) ; 50,31 (d, $^1\text{J}(\text{C-P}) = 86,7$ Hz, CH-P) ; 51,62 (s, OMe) ; 52,04 (s, OMe) ; 55,04 (d, $^1\text{J}(\text{C-P}) = 33$ Hz, Ph-C -P) ; 164,12 (d, $\text{J}(\text{C-P}) = 2,4$ Hz, CO) ; 166,33 (d, $\text{J}(\text{C-P}) = 3,7$ Hz, CO) ppm.

BIBLIOGRAPHIE ET NOTES

- 1] T.E. Gier, J. Am. Chem. Soc., 83, 1769 (1961)
- 2] Le phosphacétylène se trimérise dès -130°C. Il est obtenu soit par réaction de PH_3 sur le carbone dans l'arc électrique [1] soit par pyrolyse de CH_3PCL_2 vers 1000°C :
M.J. Hopkinson, H.W. Kroto, J.F. Nixon et N.P.C. Simmons, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 513 (1976)
- 3] J.M. Alcaraz et F. Mathey, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 508 (1984)
- 4] La réaction des sulfures de phosphines sur les époxydes en milieu acide est normalement utilisée pour la synthèse des épisulfures : T.H. Chan et J.R. Finkenbine, J. Am. Chem. Soc., 94, 2880 (1972)
- 5] La simulation du système ABCX des protons aromatiques de la phosphorine 8 a été réalisée à l'aide du programme PANIC inclus dans le software du Bruker WP 80. Cette simulation a été effectuée par notre collègue Claude Charrier que nous remercions vivement.
- 6] A.J. Ashe III, R.R. Sharp et J.W. Tolan, J. Am. Chem. Soc., 98, 5451 (1976)

(Received in France 27 July 1984)