

# REACTIONS DES PHOSPHOLES AVEC LE TERTIOBUTYL LITHIUM L'ACIDE TRIFLUOROACETIQUE ET LE CHLORURE DE BENZOYLE

F. MATHEY

Institut National de Recherche Chimique Appliquée 91. Vert-le-Petit

(Received in France 8 March 1972; Received in the UK for publication 17 April 1972)

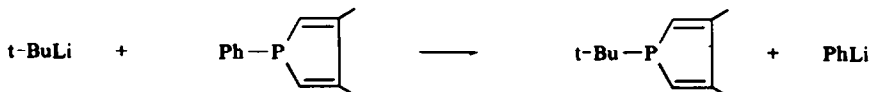
**Abstract**—1-Phenyl phospholes react with t-BuLi to yield 1-tertiobutyl phospholes. Two new phospholes are thus prepared. Trifluoroacetic acid converts phospholes into the corresponding 3-phospholene oxides and its reaction with monomeric phosphole sulfides is also investigated. Similarly benzoyl chloride yields the 2-benzoyl-3-phospholene derivatives, but an unusual rearrangement sometimes take place and 2-phenyl-2-hydroxy-1,2-dihydrophosphorine oxides are obtained. Mechanisms and NMR data are discussed.

DANS DES PUBLICATIONS PRÉCÉDENTES, nous avons décrit une préparation<sup>1</sup> et quelques propriétés physico-chimiques (RMN,<sup>2</sup> moments dipolaires<sup>3</sup>) des phospholes et de leurs dérivés. Dans ce mémoire nous présentons une première série de résultats concernant les propriétés chimiques de ces mêmes hétérocycles.

## Reaction des phenyl-1 phospholes avec le tertio-butyl lithium

Nous avons déjà constaté<sup>1,2</sup> que le n-BuLi effectuait une attaque nucléophile sur le phosphore des phenyl-1 phospholes conduisant à un remplacement du groupement Ph par un groupement n-Bu.

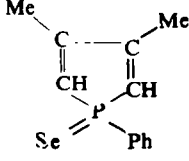
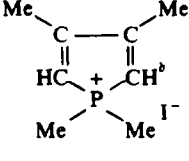
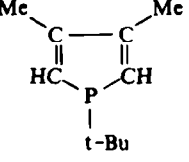
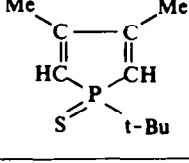
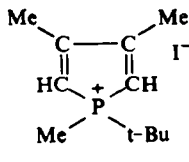
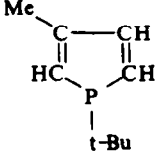
Le t-BuLi étant encore plus nucléophile que le n-BuLi, il était tentant de transposer cette réaction pour obtenir une nouvelle classe de phospholes :



En solution dans l'hexane à température ordinaire en présence de NN' tétraméthyl éthylène diamine (TMEDA), l'échange de substituant se produit bien et les rendements en tertio butyl phospholes sont élevés (jusqu'à 70%). En effet, on ne constate, dans ce cas, aucune addition 1,4 parasite du lithien sur le système diénique.<sup>2</sup> La raison en est vraisemblablement, l'encombrement stérique des groupements tertio-butyles.

Dans le Tableau I, nous avons regroupé les données RMN du proton et du phosphore des phospholes et de leurs dérivés monomères ainsi préparés. Elles sont complétées par celles relatives à l'oxyde de tertio-butyl-1 diméthyl-3,4 phosphole et au sulfure de tertio-butyl-1 méthyl-3 phosphole, tous deux dimères. Nous ne ferons qu'un seul commentaire au sujet du  $\delta^{31}\text{P}$  des deux phospholes. Sur la base du formalisme de Letcher et van Wazer,<sup>4</sup> nous avons montré dans notre précédente publication<sup>2</sup>

TABLEAU I<sup>a</sup>

Produit	CH <sub>3</sub> -C=		Me-C=CH-P		$\delta^{31}\text{P}$	Remarques
	$\delta$	${}^4J(\text{H}-\text{P})$ CH <sub>3</sub> -C=C-P	${}^4J(\text{H}-\text{H})$ CH <sub>3</sub> -C=CH	$\delta$		
	2.16	2	1	6.21	32.2	-84 ${}^4J(\text{H}-\text{P})$ et ${}^2J(\text{H}-\text{P})$ de signes contraires
	2.26	2.4	1	6.96	32	${}^4J(\text{H}-\text{P})$ et ${}^2J(\text{H}-\text{P})$ de signes contraires MeP <sup>+</sup> { $\delta = 2.45$ ${}^2J(\text{H}-\text{P}) = 15.2$
	2.04	2.6	0.8	6.18	35.8	-85 ${}^4J(\text{H}-\text{P})$ et ${}^2J(\text{H}-\text{P})$ de même signe t-Bu { $\delta = 1.09$ ${}^2J(\text{H}-\text{P}) = 13$
	2.10	2	1	5.97	30	-42 ${}^4J(\text{H}-\text{P})$ et ${}^2J(\text{H}-\text{P})$ de signes contraires t-Bu { $\delta = 1.24$ ${}^2J(\text{H}-\text{P}) = 17.1$
	2.31	2.3	1	6.82	32	-59.7 ${}^4J(\text{H}-\text{P})$ et ${}^2J(\text{H}-\text{P})$ de signes contraires MeP <sup>+</sup> { $\delta = 2.27$ ${}^2J(\text{H}-\text{P}) = 13.7$ t-BuP <sup>+</sup> { $\delta = 1.38$ ${}^2J(\text{H}-\text{P}) = 17.6$
	2.09	3	1.3	6.15 <sup>c</sup>	37.7	-72 ${}^4J(\text{H}-\text{P})$ et ${}^2J(\text{H}-\text{P})$ de même signe t-Bu { $\delta = 1.11$ ${}^2J(\text{H}-\text{P}) = 13.1$

<sup>a</sup> Produits éventuellement en solution dans CDCl<sub>3</sub>—références : TMS interne pour  ${}^1\text{H}$  ( $\delta$  en ppm)  
P<sub>4</sub>O<sub>6</sub> externe pour  ${}^{31}\text{P}$  ( $J$  en hertz)

<sup>b</sup> Pour la préparation voir ref. 2

<sup>c</sup> Les 2 autres protons aromatiques forment un système ABX compris entre 6.20 et 7.09.

que l'augmentation de l'encombrement stérique du substituant sur le phosphore provoquait un déblindage et que les paramètres électroniques du radical hydrocarboné étaient d'importance secondaire.

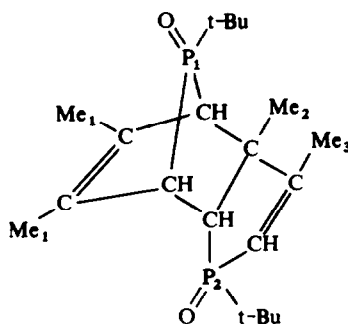
La comparaison entre tertiobutyl et n-butylphospholes est très éloquent à cet égard.

Rappelons que l'effet déblindant des substituants tertiobutyles avait déjà été constaté par exemple sur la tertiobutyl diphenyl phosphine:  $\delta^{31}\text{P} = -95.4$  ppm contre  $-129.6$  ppm pour la n-butyl diphenyl phosphine.<sup>5</sup>

Notons, pour finir, que le tertiobutyl-1 diméthyl-3,4 phosphole est solide à la température ordinaire ( $pF \sim 45^\circ$ ), ce qui permettrait une détermination de structure aux rayons X complétant les données actuelles.<sup>6, 7</sup>

Oxyde de tertiobutyl-1 diméthyl-3,4 phosphole

Structure proposée :



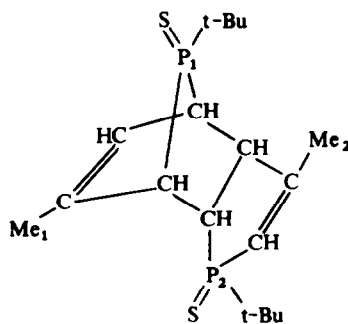
t-Bu:  $\delta$  1.25 et 1.20  $J_{\text{H-P}} \approx 14$

$\delta_1\text{Me}$  1.95  $\delta_2\text{Me}$  1.70  $\delta_3\text{Me}$  2.04

$\delta = \text{CH} - \text{P}$  5.83  $J_{\text{H-P}} \approx 22.7$   $\delta_1\text{P}$  - 38.1  $\delta_2\text{P}$  - 19.4

Sulfure de tertiobutyl-1 méthyl-3 phosphole

Structure proposée :



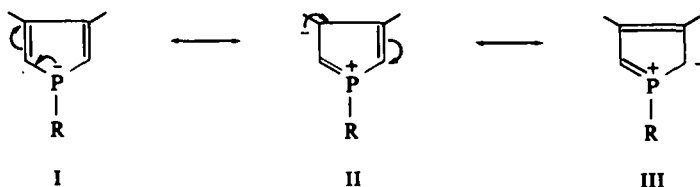
t-Bu:  $\delta$  1.38 et 1.20  $J_{\text{H-P}}$  15.7 et 16.3

$\delta_1\text{Me}$  1.79  $\delta_2\text{Me}$  1.95  $\delta_1\text{P}$  - 26  $\delta_2\text{P}$  + 22

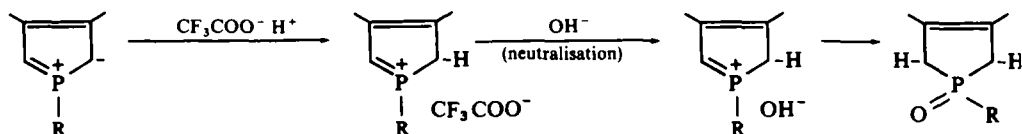
#### Reaction des phospholes avec l'acide trifluoroacétique

Toutes les réactions des phospholes décrites jusqu'à présent dans la littérature s'effectuent soit sur le phosphore (oxydation, quaternarisation, formation de complexes, coupure des P—Ph par les métaux alcalins) soit sur le système diénique

(réactions de Diels–Alder) comme s'il s'agissait d'entités indépendantes.<sup>8</sup> Il est certain que les phospholes sont en apparence peu aromatiques, sans doute par suite d'une compensation de la conjugaison  $p-\pi$  classique par une conjugaison  $p_x-d_x$  jouant en sens inverse. Toutefois, il est indiscutable que ces hétérocycles conservent une certaine aromaticité comme l'atteste le sens du moment mésomère  $m$  (P-phosphyle) qui est dirigé du phosphore vers le cycle.<sup>3</sup> On peut également consulter à ce propos les travaux de Egan *et al.*<sup>19</sup> Cela signifie que les phospholes doivent se présenter sous les formes limites suivantes :



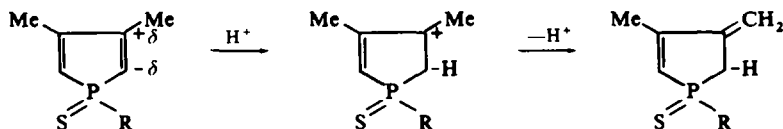
Or l'acide trifluoroacétique, en solution dans l'acide acétique, convertit les phospholes en oxydes de phospholène-3. Cette "hydratation" qui se fait avec un rendement moyen ( $\sim 20\%$ ) est, sur le plan formel, l'inverse de la réaction de débromhydratation des composés d'addition diène-dihalogénophosphine qui conduit aux phospholes.<sup>1</sup> Elle s'explique parfaitement grâce à la formule limite III :



Nous avons réalisé cette réaction sur deux exemples : le phényl-1 et le tertio-butyl-1 diméthyl-3,4 phosphole.

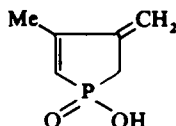
Remarquons simplement pour terminer qu'il est maintenant prouvé que la protonation des pyrroles s'effectue sur le carbone en  $\alpha$  de l'azote<sup>9</sup> et que le mécanisme proposé ici apparente étroitement les phospholes à leurs homologues azotés.

Nous avons ensuite fait réagir l'acide trifluoroacétique sur les sulfures monomères de ces deux mêmes phospholes. Nous avons observé une migration d'une des deux doubles liaisons vers l'extérieur du cycle :

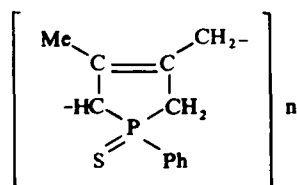


Ce réarrangement s'effectue quantitativement pour  $R = Ph$ , mais avec seulement un rendement de 35–40% pour  $R = t-Bu$  (RMN du proton).

Le dérivé phénylé a tendance à se polymériser en présence de traces d'acide fort à haute température ( $\sim 150^\circ$ ) ce qui fait penser au comportement de l'acide oxo-1 hydroxy-1 méthylène-3 méthyl-4 phospholène-4 que nous avons préparé par ailleurs.<sup>10</sup> Il s'agit d'une polymérisation 1:4 du système diénique comme l'indique le spectre RMN du proton pour le polymère en solution dans  $CDCl_3$  :



Pour 1-phényle (protons *ortho* à 7.77, *méta-para* à 7.44) on trouve 1-méthyle à 1.86 (sur double liaison) et 5 protons sur carbones saturés centrés vers 2.82. Il n'y a pas de protons oléfiniques. La formule est donc :



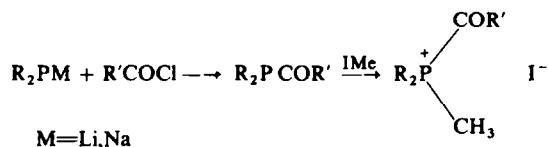
Le degré de polymérisation reste toutefois assez limité.

Pour finir, nous avons voulu savoir si ce réarrangement pouvait être effectué sur le séléniure de phényl-1 diméthyl-3,4 phosphole. Nous n'avons observé qu'une hydrolyse avec dépôt de sélénium et formation d'oxyde de phosphole dimère.

(Les données RMN du séléniure sont réunies dans le Tableau I).

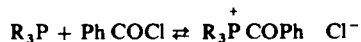
#### Reaction des phospholes avec le chlorure de benzoyle

Issleib<sup>11</sup> a préparé quelques sels d'acyl phosphonium par la voie suivante :



Ces sels s'hydrolysent en milieu basique pour fournir la phosphine  $R_2PMe$  et un sel de l'acide  $R'COOH$ .

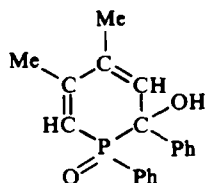
Quand on chauffe une phosphine avec le chlorure de benzoyle, on peut donc admettre qu'il s'instaure un équilibre :



A l'hydrolyse évidemment on récupère presque intégralement la phosphine de départ et tout se passe comme s'il n'y avait pas eu de réaction.

Par contre, en présence de  $Et_3N$ , le chlorure de benzoyle réagit avec les phospholes pour donner les produits décrits ci-après. Le rôle de  $Et_3N$ , qui est indispensable si l'on veut obtenir un rendement même faible, doit consister à piéger l'acide HCl qui accompagne toujours le chlorure de benzoyle. HCl doit en effet déplacer l'équilibre de formation du sel d'acylphosphonium vers la gauche en transformant la phosphine en chlorhydrate.

**Réaction avec le phényl-1 diméthyl-3,4 phosphole.** On obtient l'oxyde de (hydroxy-2 diphényl-1,2 diméthyl-4,5) dihydro-1,2 phosphorine avec un rendement très élevé (87%) :



(a) *Preuves de structure*: Le spectre de masse (énergie de bombardement 70 eV, température d'introduction 250°, pression  $5 \times 10^{-6}$  mm Hg) présente un pic relativement faible correspondant à l'ion moléculaire  $M^+$  de  $m/e$  310 (abondance relative 15, masse moléculaire théorique 310-336). En outre la perte d'un groupement PhCO peut expliquer la présence du pic principal de  $m/e$  205 (abondance relative 100). Il s'agirait en somme d'une décomposition par un processus à peu près inverse de la réaction de préparation.

Le spectre IR comprend une bande OH forte à  $3164 \text{ cm}^{-1}$ , un système de doubles liaisons conjuguées (bandes faibles ou moyennes à 1638, 1634, 1600, 1588, 1573 et  $1569 \text{ cm}^{-1}$  dont certaines correspondent à la présence des phényles) et une bande P=O dédoublée et déplacée ( $1149$  et  $1109 \text{ cm}^{-1}$ ). Il n'y a pas de groupement carbonyle. La présence d'une fonction ester P—O—C n'est pas exclue sur la seule base du spectre IR.

Aussi avons nous chauffé un échantillon de produit pendant 10 hr à reflux dans HCl 10 N. Nous avons ensuite extrait le produit organique avec  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  et examiné son spectre IR. Nous avons constaté la disparition de la bande OH et vérifié que ce produit n'est pas un acide (non extractible par NaOH aqueux). La présence d'une fonction ester est donc exclue; elle serait hydrolysée en acide dans des conditions aussi sévères.

Les données de RMN du proton sont les suivantes: (produit en solution saturée dans  $\text{CDCl}_3$ )

$\text{Me} - \text{C}_5: \delta = 2.02$	$J_{\text{H-P}} = 2.7$	$J_{\text{H-H}} = 1.2$
		$\text{Me} - \text{C}=\text{C}-\text{H}$
		5    6
$\text{Me} - \text{C}_4: \delta = 2.17$		
$\text{H} - \text{C}_6: \delta = 6.10$	$J_{\text{H-P}} = 20.6$	
$\text{H} - \text{C}_3: \delta = 6.10$	$J_{\text{H-P}} = 8.7$	

On note également un phényle libre à 7.31 et un phényle bloqué (P—Ph) avec

$\begin{array}{c} \parallel \\ \text{O} \end{array}$

protons *ortho* centrés à 7.67 et *méta-para* à 7.48

OH:  $\delta \sim 2.41$  très mobile par addition d'acide  $J_{\text{H-P}} \approx 10.6$

La position à champ fort s'explique par un blindage dû aux phényles voisins.

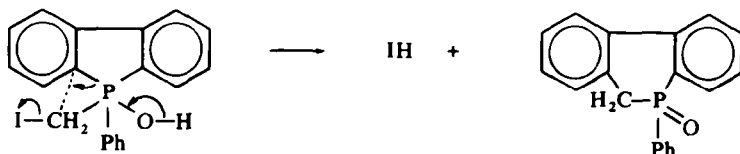
L'encombrement stérique au voisinage immédiat de l'hydroxyle provoque un ralentissement des échanges entre OH et l'apparition d'un couplage avec le phosphore.

Un phénomène du même genre a déjà été décrit dans la littérature.<sup>12</sup>

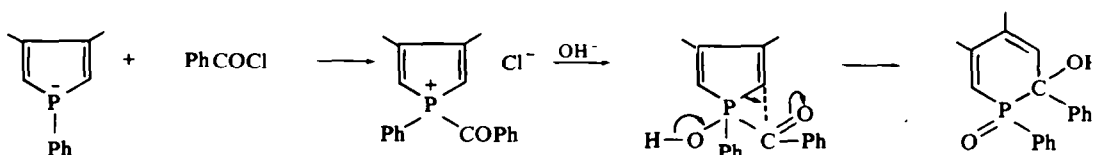
(b) *Mécanisme de formation*. Schlosser<sup>13</sup> a montré que l'hydrolyse alcaline du bromure de bromométhyl triphényl phosphonium fournissait de l'oxyde de benzyl diphenyl phosphine par suite d'un réarrangement:



Ce réarrangement a été appliqué avec succès à l'iodure de P iodométhyl P phényl dibenzophosphole.<sup>14</sup> Il y a rupture préférentielle d'une des liaisons P—C du cycle et formation d'une dihydro 1,2 phosphorine :



Nous proposons une transposition de ce mécanisme dans le cas étudié ici : on suppose la formation d'un sel d'acyl phosphonium qui se réarrange au moment de l'hydrolyse basique :

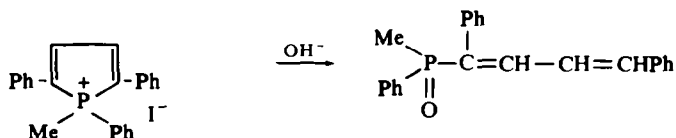


Il faut toutefois noter, que, dans des conditions réactionnelles identiques, la triphénylphosphine ne réagit pas avec PhCOCl pour conduire à l'oxyde de diphenyl, phényl hydroxyméthyl phosphine :  $(\text{Ph})_2\text{P}-\text{CH}-\text{Ph}$  alors que le réarrangement de

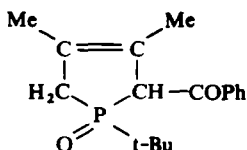


Schlosser se produit aussi bien avec les phosphines classiques qu'avec les phospholes.

En réponse à cela, on peut remarquer que l'ouverture du cycle phosphole par hydrolyse basique est plus facile que la coupure de la liaison P—Ph comme l'atteste l'étude par Bergesen<sup>15</sup> de l'hydrolyse des iodures de méthyl-1 triphényl-1,2,5 et pentaphényl-1,2,3,4,5 phospholium. On a par exemple :



Réaction avec le tertiobutyl-1 diméthyl-3,4 phosphole. On obtient l'oxyde de tertiobutyl-1 benzoyl-2 diméthyl-3,4 phospholène-3 avec un rendement assez médiocre toutefois (~17%)

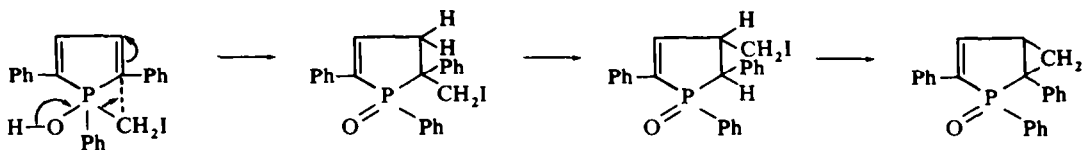


(a) *Preuves de structure.* En dehors des données de l'analyse élémentaire, on peut noter en IR la présence d'une bande C=O forte à  $1671\text{ cm}^{-1}$  et l'absence de bande OH. D'autre part le spectre RMN impose la formule proposée. Les 2 Me sur double liaison sont situés à 1.67 et 1.83 ppm: Le tertiobutyl est à 1.23 ppm ( $J_{\text{H-P}} = 14.7$ ). Le groupement  $\text{CH}_2\text{P}$  forme un système complexe (inéquivalence) centré à 2.62. On a en outre:

$$\text{H} - \text{C}_2: \delta = 4.61 \quad J_{\text{H-P}} = 11$$

Ph bloqué: protons *ortho* centrés à 7.91 *méta-para* à 7.50

(b) *Mécanisme.* En essayant d'appliquer le réarrangement de Schlosser à l'iodure d'iodométhylméthyl-1 triphényl-1,2,5 phospholium, Hughes et Srivanavit<sup>16</sup> ont constaté qu'il se produisait une coupure préférentielle de la liaison P—CH<sub>2</sub> I conduisant à un bicycle: ils proposent le schéma suivant:



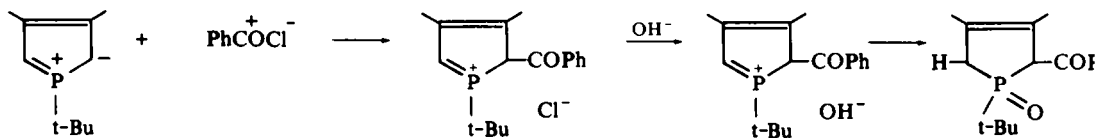
Compte tenu de ce fait nous pouvons proposer un mécanisme de formation comprenant une rupture de la liaison P—COPh.



Toutefois ce mécanisme ne nous paraît pas satisfaisant. En effet, on sait que, dans l'hydrolyse basique d'un sel de phosphonium, il se forme intermédiairement un hydroxyphosphorane qui se réarrange en perdant le radical hydrocarboné en position apicale sous forme d'anion. D'autre part, on sait que l'angle C $\hat{\text{P}}$ C à l'intérieur du cycle phosphore est voisin de 90 degrés.<sup>6</sup> Le cycle phosphore doit donc (à moins que la quaternarisation ne modifie considérablement les angles à l'intérieur du cycle) être en position apicale—équatoriale et à l'hydrolyse on doit, soit observer une ouverture du cycle,<sup>14, 15</sup> soit une extension de ce cycle par ouverture et refermeture.<sup>14</sup> On peut à ce sujet consulter les travaux de Trippett *et al.*<sup>17, 18</sup> sur l'hydrolyse des sels de phosphetanium. Remarquons que ces conclusions sont en parfait accord avec le mécanisme proposé pour la réaction de Ph COCl avec le phényl-1 diméthyl-3,4 phosphole. Il ne peut y avoir rupture d'une liaison P—C équatoriale que dans la mesure où le groupement correspondant présente une forte tendance à l'élimination (cas du groupement benzyle par exemple). Si le mécanisme proposé ci-dessus représentait la réalité, cela signifierait qu'il a suffi de remplacer un groupement phényle par un groupement tertiobutyle pour augmenter à tel point la résistance à la rupture de la liaison P—C apicale qu'elle ne se romprait plus de préférence à la liaison P—COPh équatoriale.



Cette inversion totale de comportement nous paraît étonnante. Nous préférons donc l'explication suivante. Du fait de l'encombrement stérique au niveau du phosphore, la formation du sel d'acyl phosphonium est considérablement défavorisée; dans ces conditions l'ion acyl  $C_6H_5CO^+$  attaque de préférence un des carbones en  $\alpha$  présentant une densité électronique élevée (forme mésomère III):



A l'heure actuelle nous poursuivons l'étude de ce type de réaction.

## PARTIE EXPERIMENTALE

### Tertiobutyl-1 phospholes

Tertiobutyl-1 diméthyl-3,4 phosphole: 7.6 g de phényl-1 diméthyl-3,4 phosphole dans 200 ml d'hexane avec 4.6 g de T M E D A sont traités à température ordinaire sous argon par 24 ml de  $t-BuLi$  2 M dans le pentane. On laisse réagir une nuit. La solution noire au début vire ensuite au brun. On hydrolyse. On neutralise (HCl 2 N). On décante. On extrait la phase aqueuse à l'hexane. L'ensemble des extraits organiques est séché et distillé: pEb 35-36°/0.2 mm: pF 45°. Rdt 4.8 g soit 70%

—oxyde dimère: par  $H_2O_2$  dans l'acétone à  $-30^\circ$ : recristallisé dans l'éther puis sublimé à  $100^\circ$  sous 0.05 m pF  $103^\circ$ .

—sulfure monomère: par S dans le benzène à l'ébullition pF  $160^\circ$  (hexane).

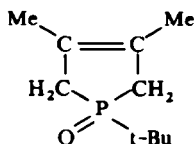
—sel de phosphonium avec MeI monomère: par MeI dans l'éther pF  $252^\circ$ .

Tertiobutyl-1 méthyl-3 phosphole: à partir de 3.6 g de phényl-1 méthyl-3 phosphole, on obtient comme précédemment 1.1 g de produit (36%): pEb 65-66°/14 mm.

—Sulfure dimère: pF  $197^\circ$  (hexane).

### Reactions avec l'acide trifluoroacétique

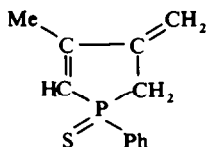
Tertiobutyl-1 diméthyl-3,4 phosphole: 2.4 g de phosphole dans 10 ml de AcOH sont traités à température ordinaire par 10 ml de  $CF_3COOH$  sous argon. Réaction énergique. On chauffe ensuite vers  $100^\circ$  pendant 1 h. On neutralise. On extrait la phase aqueuse avec  $CH_2Cl_2$ . La phase organique est séchée et évaporée. Le résidu subit une distillation moléculaire vers  $130^\circ/0.1$  mm. On obtient un solide blanc hygroscopique: c'est de l'oxyde de tertiobutyl-1 diméthyl-3,4 phospholène-3: pF  $106-108^\circ$  Rdt 0.5 g soit 19%: RMN:  $t-Bu$ :  $\delta Me = 1.20 J_{H-P} = 14.7$ :  $CH_2 - P$ : doublet dissymétrique à 2.51  $J_{H-P} = 10.6$ :  $Me - C =$ :  $\delta = 1.74$ .



Phényl-1 diméthyl-3,4 phosphole: de la même façon à partir de 4.5 g de phosphole on obtient 1 g (soit 21%) d'oxyde de phényl-1 diméthyl-3,4 phospholène-3 identifié par RMN, C P V et IR pEb 140-141°/0.3 mm.

Sulfure de phényl-1 diméthyl-3,4 phosphole: On mélange 4 g de sulfure avec 10 ml de AcOH et TFA. On chauffe 2 h à reflux avec agitation. On neutralise avec NaOH concentrée. On extrait la phase aqueuse avec  $CH_2Cl_2$ .

A l'évaporation de  $CH_2Cl_2$ , le produit cristallise spontanément. On le rince à l'hexane et on le sèche. La RMN du proton indique que c'est du sulfure de phényl-1 méthylène-3 méthyl-4 phospholène-4:



pratiquement pur (Rdt quantitatif). On peut le purifier plus complètement par distillation moléculaire vers 100° sous 0.05 mm. pF 69-71° RMN: Me:  $\delta = 2.14$   $J_{H-P} = 1.8$   $J_{H-H} = 1.3$  ( $\text{CH}_3\text{-C}=\text{C-H}$ )  $=\text{CH}_2$ : système complexe 5.44-5.28;  $=\text{CH-P}$ :  $\delta = 6.11$   $J_{H-P} = 26$ ;  $\text{CH}_2\text{-P}$ :  $\delta = 3.22$   $J_{H-P} = 10$ ; Ph: protons *ortho* centrés à 7.84, *méta-para* à 7.50  $\delta^{31}\text{P} = -65$ ;  $J_{H-P}(=\text{CH-P})$  et  $J_{H-P}(\text{Me-C}=\text{C-P})$  sont de signes contraires.

Sulfure de tertibutyl-1 diméthyl-3,4 phosphole: de la même façon on obtient un produit brut cristallin contenant 40% de sulfure de tertibutyl-1 méthylène-3 méthyl-4 phospholène-4. RMN:  $=\text{CH}_2$ : Système complexe 5.32-5.24.

Synthèse du séléniure de phényl-1 diméthyl-3,4 phosphole. On chauffe un mélange de 7.2 g de phényl-1 diméthyl-3,4 phosphole et 3.2 g de sélénium gris en poudre dans 75 ml de benzène à l'ébullition pendant environ 10-12 h sous argon avec agitation. Après addition de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  on filtre le sélénium non transformé. On évapore: le produit cristallise -- pF 103° (hexane) Rdt 5 g (soit ~ 50%).

#### Reactions avec le chlorure de benzoyle

Phényl-1 diméthyl-3,4 phosphole: Dans un ballon sous argon on met 3.8 g de phosphole et 10 ml de  $\text{Et}_3\text{N}$  dans 150 ml d'éther. On coule 5.6 g de  $\text{PhCOCl}$ . Une fois la coulée terminée on chauffe 4 h à reflux. On verse ensuite le tout dans de l'eau distillée. L'insoluble qui se forme progressivement est filtré, lavé, séché: c'est de l'oxyde de (hydroxy-2 diphenyl-1,2 diméthyl-4,5) dihydro-1,2-phosphorine pratiquement pur. Rdt 5.4 g soit 87% pF 216° (toluène, tétrachloréthane).

Tertibutyl-1 diméthyl-3,4 phosphole: On opère de la même façon que ci-dessus à partir de 3.6 g de phosphole dans l'éther. On chauffe environ 3 h à reflux. Après hydrolyse (2 h) on décante et on sèche la couche organique. A l'évaporation le résidu cristallise partiellement. On lave les cristaux à l'hexane et on sèche. Une autre quantité de produit est obtenue par extraction de la phase aqueuse par  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . On évapore et on rince à l'éther. On obtient en tout 1.1 g (17%) d'oxyde de tertibutyl-1 benzoyl-2 diméthyl-3,4 phospholène-3 pratiquement pur pF 176-177° (toluène).

Remerciements.—Ce travail a été réalisé avec la collaboration technique de Madame R. Maillet. En outre Madame R. Mankowski-Favelier a apporté son aide pour la réalisation et l'interprétation des spectres de RMN et Madame Bonnet (SNPE) pour celles du spectre de masse.

L'auteur les remercie vivement toutes trois.

#### REFERENCES

- 1 F. Mathey et R. Mankowski-Favelier, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 4433 (1970)
- 2 F. Mathey et R. Mankowski-Favelier, *Org. Magn. Res.* 4 171 (1972)
- 3 H. Lumbroso, D. M. Bertin et F. Mathey, *Compt. Rend. Série C*, **274**, 100 (1972)
- 4 J. H. Letcher et J. R. Van Wazer, *P<sup>31</sup> Nuclear Magnetic Resonance Topics in Phosphorus Chemistry*, Vol. 5, Interscience, New York (1967)
- 5 S. O. Grim, W. McFarlane et E. F. Davidoff, *J. Org. Chem.* **32**, 781 (1967)
- 6 Ph. Coggon, J. F. Engel, A. T. McPhail et L. D. Quin, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 5779 (1970)
- 7 W. P. Ozbirn, R. A. Jacobson et J. C. Clardy, *J. Chem. Soc. D*, 1062 (1971)
- 8 A. N. Hughes et Chit Srivanavit, *J. Hetero. Chem.* **7**, 1 (1970)
- 9 Y. Chiang et E. B. Whipple, *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 2763 (1963)
- 10 J. P. Lampin et F. Mathey, *Compt. Rend. Série C* **271**, 169 (1970)
- 11 K. Issleib et E. Priebe, *Chem. Ber.* **92**, 3183 (1959)
- 12 C. F. Griffin et S. K. Kundu, *J. Org. Chem.* **34**, 1532 (1969)
- 13 M. Schlosser, *Angew. Chem.* **74**, 291 (1962)

- <sup>14</sup> D. W. Allen et I. T. Millar, *J. Chem. Soc. C* 252 (1969)
- <sup>15</sup> K. Bergesen, *Acta. Chem. Scand.* **20**, 899 (1966)
- <sup>16</sup> A. N. Hughes et Chit Srivanavit, *Can. J. Chem.* **49**, 879 (1971)
- <sup>17</sup> S. E. Fish Wick, J. Flint, W. Hawes et S. Trippett, *Chem. Comm.* 1113 (1967)
- <sup>18</sup> W. Hawes et S. Trippett, *Ibid.* 295 (1968)
- <sup>19</sup> W. Egan, R. Tang, G. Zon et K. Mislow, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 1442 (1970) et **93**, 6205 (1971)