

SYNTHESE ET PROPRIETES DES (HYDROXY-2) DIHYDRO-1,2 PHOSPHORINES

F MATHEY

Institut National de Recherche Chimique Appliquee, 91 Vert-le-Petit

(Received in France 20 July 1972; Received in the UK for publication 19 September 1972)

Abstract—Benzoyl chloride with various phospholes yields acyl phospholium salts which lead to (2-hydroxy, 2-phenyl)-1,2-dihydrophosphorine oxides upon hydrolysis. These are converted into (7-phenyl)-1-oxa-2-phosphacyclohepta-4,6 dienes with catalytic amounts of sodium hydride. This general scheme fails when the phosphorus atom is substituted by a tertibutyl group.

Mechanisms and NMR data are discussed.

Dans une précédente publication¹ nous avons décrit les réactions du chlorure de benzoyl avec les phényl-1 et tertibutyl-1 diméthyl-3,4 phospholes. Dans le premier cas nous avons observé une extension du cycle phosphole conduisant à un oxyde de (phényl-2, hydroxy-2) dihydro-1,2 phosphorine. Dans le deuxième cas, par contre, nous avons conservé le cycle pentagonal et obtenu un oxyde de benzoyl-2 phospholène-3.

Pour vérifier les généralités de ces deux réactions nous avons poursuivi nos tentatives. Nous décrivons ci-contre les résultats obtenus.

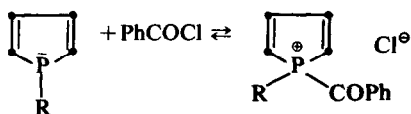
Reaction d'extension de cycle

Nous avons rapidement constaté que cette nouvelle réaction était générale, seuls parmi les composés étudiés les tertibutyl-1 phospholes y échappant.

Le Tableau 1 résume les résultats obtenus.

Le mécanisme proposé¹ comprend deux étapes:

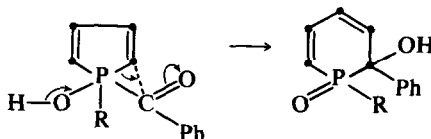
(a) équilibrage avec formation d'un chlorure d'acylphospholium en milieu anhydre:



L'existence des sels d'acyl phosphonium a été démontrée par Issleib.²

(b) hydrolyse du sel de phospholium en milieu basique aqueux avec rupture préférentielle de la liaison P-C intracyclique (voir à ce sujet les travaux de Bergesen³ sur l'hydrolyse des sels de phospholium).

La tension régnant dans le cycle qui, en outre, se



trouve vraisemblablement en position apicale-équatoriale dans l'hydroxyphosphorane intermédiaire (angle CPC interne voisin de 90°⁴) explique la coupure préférentielle de la liaison P-C intracyclique (voir les travaux de Trippett^{5,6} sur l'hydrolyse des sels de phosphetanium). Le mécanisme proposé s'apparente à celui du réarrangement hydrolytique des sels d'iodométhyl phosphonium^{7,8} et de vinyl phosphonium.⁹ S'il représente bien la réalité, on doit vérifier que cette réaction est spécifique des phospholes (ou tout au moins des cycles sous tension avec angle interne voisin de 90°). Or les essais tentés dans les mêmes conditions avec les triphényl ou tri n-butyl phosphines et le phényl-1 diméthyl-3,4 phospholène-3 ont tous été négatifs. Il y a rupture préférentielle de la liaison P-acyle avec formation de la phosphine de départ ou de son oxyde. D'autre part, on constate une baisse de rendement* en comparant les résultats obtenus avec les phényl-1 diméthyl-3,4, phényl-1 méthyl-3 et phényl-1 phospholes, ce qui semble signifier que la basicité des phospholes décroît dans cet ordre.

Pour finir nous avons tenté de rééditer cette réaction avec le chlorure d'acétyle en présence de pyridine. Les résultats sont négatifs; on obtient de l'oxyde de phosphole.

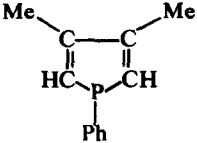
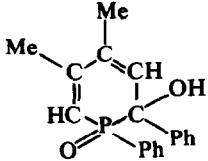
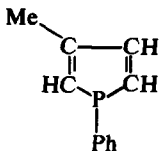
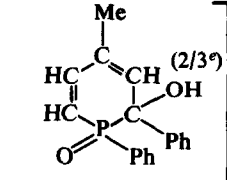
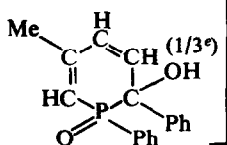
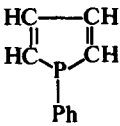
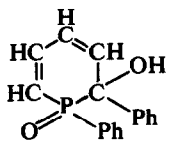
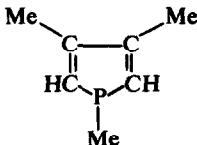
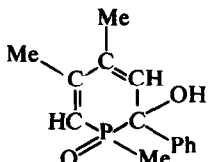
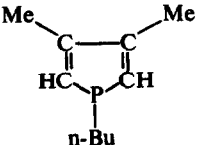
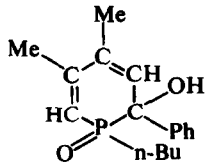
En dépit de cette réserve, on peut noter que cette réaction d'extension de cycle des phospholes simples est la première du genre.^{11,12} Seuls les dibenzo phospholes ont pu être convertis en dihydro phosphorine auparavant.¹³

Retour sur les réactions de protonation et de benzylation des phospholes

Depuis la parution de notre dernier travail¹ nous

*Les essais ont été faits avec des temps de réaction, des températures et des concentrations molaires strictement identiques. Outre les hydroxy dihydrophosphorines, on ne récupère que les phospholes initiaux partiellement oxydés sauf dans le cas de 4 (voir plus loin).

Tableau 1

Phosphole	Produit obtenu	pF °C	Rdt %	Bandes IR ^a en cm ⁻¹ OH	significatives	
					C=C ^b	P=O ^c
	1 	216 (toluène)	87	3164	1636 ^d 1600 1588	1149 1109
	2  + 	185-6 (toluène)	39	3157	1630 1597 1583	1153 1103
	3 	204 (toluène)	20	3151	1628 1601 1587	1165 1149 1110
	4 	180/ (lavé à l'acétone)	9 ^e	3132	1636 1595 1576	1191 1181 1171 1143
	5 	166 (toluène)	26	3140	1643 1593 1584	1199 1187 1158 1149

^aProduits utilisés à l'état solide (pastille de KBr).

^bCertaines des bandes mentionnées peuvent correspondre aux phényles.

^cL'attribution n'est pas toujours certaine.

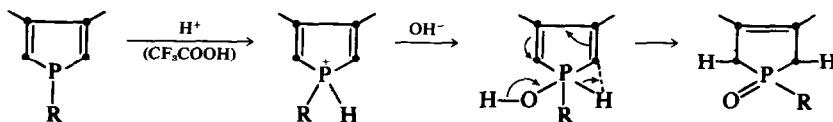
^dEn fait bande légèrement dédoublée.

^eD'après la RMN du proton.

^fPoint de fusion instantané avec décomposition.

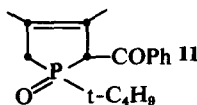
^gOn obtient également du cycle à 7 (voir plus loin).

avons pris connaissance de deux nouvelles données concernant les phospholes. Il s'agit du travail de Schweig *et al.*²² sur les spectres photoélectroniques des phospholes. On y prouve de manière pratiquement irréfutable que les phospholes sont très peu aromatiques au moins dans leur état fondamental. D'autre part, un travail de Hughes *et al.*¹⁰ montre que dans le complexe stable TPPH TaCl₆⁻ (TPP = triphényl 1,2,5 phosphole), le proton est lié à l'atome de phosphore. Nous sommes donc amené à reconsidérer le schéma proposé précédemment¹ pour la réaction de protonation des phospholes par l'acide trifluoroacétique et à proposer l'écriture suivante:



D'un autre côté, il devient très vraisemblable que le phosphore reste le site d'attaque de l'ion acyle PhCO⁺ sur le tertibutyle-1 diméthyl-3,4 phosphole.

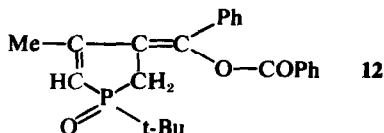
Rappelons que nous avons obtenu dans le cas l'oxyde de tertibutyl-1 benzoyl-2 diméthyl-3,4 phospholène-3:



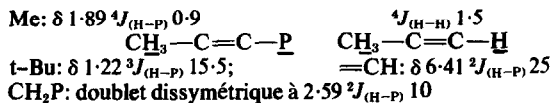
(Rendement ~ 17%).

Nous avons voulu vérifier si la présence d'un radical tertibutyle sur le phosphore provoquait toujours cette réaction "anormale" de benzoylation.

Nous avons donc tenté de faire réagir dans les mêmes conditions PhCOCl sur le tertibutyl-1 méthyl-3 phosphole. Nous avons obtenu comme seul produit de la réaction l'oxyde de tertibutyl-1, (benzoyloxy, phényl) méthylène-3, méthyl-4 phospholène-4 avec un rendement de 3% environ



Preuves de structure. En dehors des données de l'analyse élémentaire on peut noter en IR (à l'état solide) la présence d'une bande C=O forte à 1740 cm⁻¹ qui ne peut correspondre à une phényl cétone (pour 11 $\nu_{C=O}$ = 1671 cm⁻¹) mais convient bien pour un benzoate. En outre on peut relever une bande de double liaison conjuguée à 1610 cm⁻¹ n'ayant pas d'équivalent dans le spectre IR de 11. Le spectre de RMN du proton est également significatif; (CDCl₃, TMS)



Il y a deux types de phényles:

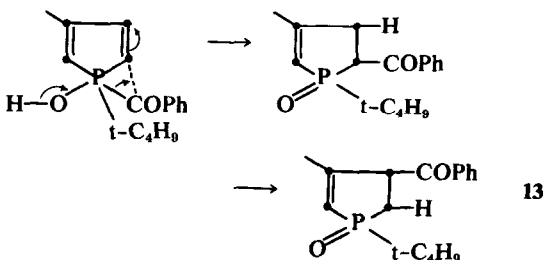
Ph-CO: protons *ortho* centrés à 8.18, *méto-para* à 7.41

Ph-C=: centré à 7.41 (protons *ortho* peu différenciés).

Nous n'avons pas cherché à élucider les positions respectives des deux phényles par rapport au cycle (isomérisie *cis-trans* sur la double liaison).

De son côté le spectre de masse comprend notamment le pic de l'ion moléculaire de *m/e* 380 (M théorique 380-428) et un pic de *m/e* 201 correspondant à la perte du radical tertibutyle et d'une molécule d'acide benzoïque.

Mécanisme. Compte-tenu de ce que nous avons rappelé au début de ce paragraphe, nous suggérons le schéma suivant en analogie étroite avec les transpositions constatées dans l'hydrolyse de l'iodure d'iodométhyl-1 triphényl-1,2,5 phosphonium:¹²



La phénylcétone 13 ainsi obtenue s'énolise, la forme énol étant stabilisée par conjugaison et par interaction intermoléculaire avec le P=O.^{14,15} L'énol est alors benzoylé par l'excès de PhCOCl en présence de Et₃N. On obtient ainsi 12.

L'origine de l'anomalie réactionnelle constatée avec les tertibutyl-1 phospholes est sans doute d'origine stérique mais il nous est, pour le moment, impossible de l'expliquer.

Propriétés des (hydroxy-2) dihydro-1,2 phosphorines

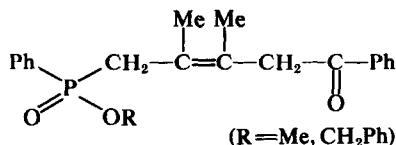
Dans la réaction du triméthyl-1,3,4 phosphole avec PhCOCl nous avons pu isoler par chromatographie de la phase étherée un produit autre que l'hydroxy dihydro phosphorine 4. Nous avons été conduit à lui attribuer la structure de l'oxyde de (phényl-7, triméthyl-2,4,5) oxa-1 phospho-2 cyclo-

heptadiène-4,6 **9** (Tableau 2) sur la base des données suivantes:

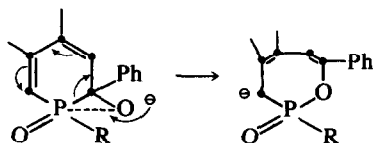
Son spectre de masse comprend le pic de l'ion moléculaire de m/e 248 (M théorique 248-265). On observe un autre pic important de m/e 160 que l'on peut attribuer au fragment diénique obtenu par rupture préférentielle de la liaison P—CH₂ et perte d'un groupement CH₃PO₂H, en accord avec les observations de Budzikiewicz¹⁶ sur les spectres de masse des phosphinates (P—C se rompt préférentiellement à P—O—C).

D'autre part en IR, par comparaison avec le spectre de **4**, on constate la disparition du groupement OH et des modifications dans le système des doubles liaisons conjuguées (Tableau 2). La RMN du proton confirme la disparition du OH. On observe également la disparition d'un des deux protons oléfiniques et l'apparition d'un groupement CH₂P. D'une manière générale les spectres IR et RMN de **9** présentent d'étroites analogies avec ceux des aza-1 phospha-2 cycloheptadiènes-4,6 préparés auparavant.^{17,18}

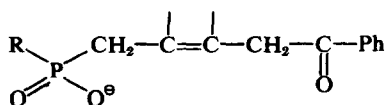
Nous n'avons pu découvrir l'origine de ce produit qu'en étudiant les propriétés chimiques des (hydroxy-2) dihydro-1,2 phosphorines. En cherchant à préparer les éthers dérivés de **1** par réaction de I—Me ou Br—CH₂—Ph avec son dérivé sodé dans la DMF, nous avons constaté l'obtention d'un produit d'ouverture auquel nous avons attribué la formule:



sur la base de ses spectres IR et RMN. De la même façon, l'hydrolyse directe du dérivé sodé fournissait l'acide (R=H) déjà préparé par destruction des aza-1 phospha-2 cycloheptadiènes-4,6.¹⁸ Nous avons donc été conduits à supposer l'existence du réarrangement suivant:



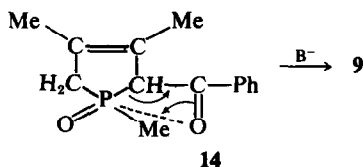
le cycle heptagonal étant ensuite détruit par le milieu basique pour fournir:



Pour éviter cette destruction nous avons donc traité **1** par une quantité *catalytique* de NaH à tem-

pérature ordinaire dans la DMF. La réaction se poursuit jusqu'à son terme car le carbanion heptagonal obtenu est capable de métaller à son tour l'hydroxy dihydrophosphorine non transformée. On obtient ainsi **6** que l'on sépare de son produit d'hydrolyse par chromatographie sur silice. Le Tableau 2 résume l'ensemble des résultats ainsi obtenus.

Le même réarrangement se produit également lorsqu'on cherche à transformer **1** en benzoate par chauffage à 100° avec du PhCOCl et de la Et₃N dans le tétrachloréthylène. Rétrospectivement, il est donc vraisemblable que **9** provient de **4** par ce mécanisme. Cependant la possibilité d'un mécanisme de formation de **9** ayant pour point de départ la phényl cétone hypothétique **14** n'était pas totalement exclue par analogie avec la préparation des aza-1 phospha-2 cycloheptadiènes 4-6.¹⁷

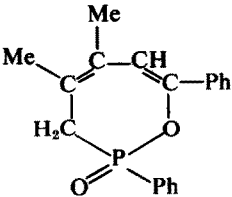
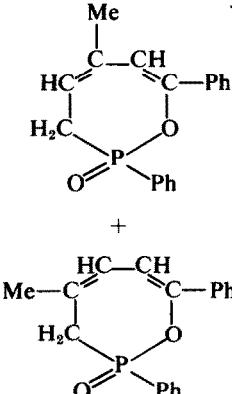
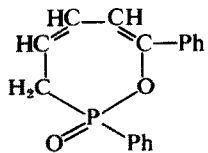
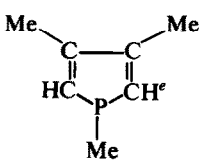
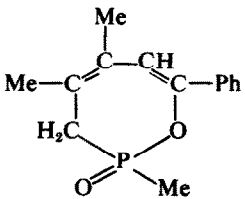
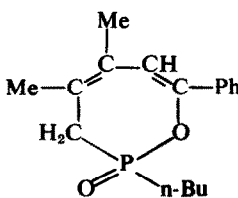


Nous avons donc traité la phényl cétone homologue **11** par NaH dans la DMF dans les mêmes conditions que celles choisies pour **1**. Nous n'avons observé aucun réarrangement et nous pouvons donc bien affirmer que le triméthyl-1,3,4 phosphole ne fournit que de l'hydroxy dihydro phosphorine **4** dans un premier stade.

Pour terminer nous avons tenté de faire réagir le système diénique de **1**.

Un essai de réaction de Diels Alder avec l'anhidride maléique à 120° dans le tétrachloréthane ou le tétrachlorethylène n'a donné aucun résultat. On retrouve le produit de départ. D'un autre côté, quand on traite **1** par une mole de brome dans le CHCl₃ à température ordinaire, on obtient un produit qui cristallise dans EtOAc. Son spectre RMN (CDCl₃) est en général très complexe. Une fois, cependant, nous avons obtenu un produit se décomposant vers 143° et dont le spectre était très simple. On notait 2Me à 2·11, 1OH à 3,45 très mobile et couplé avec le phosphore ($J_{\text{(H-P)}}$ 20), 1 proton vraisemblablement P—CH Br à 4·40 ($J_{\text{(H-P)}}$ 12), 1 autre proton très déblindé (soit oléfinique, soit géminé avec des groupements très électro attracteurs) et non couplé à 5·84, ainsi que 2 phényles (protons *ortho* centrés à 8·18 et *méta-para* à 7·30). Compte tenu de l'absence de bande C=C conjuguée dans le spectre IR on peut proposer une addition 1,4 de brome sur le système diénique. L'analyse élémentaire correspondrait à un produit partiellement hydraté. De toute façon ce produit perd facilement de l'acide bromhydrique et sa préparation n'est pas reproductible. Nous n'avons donc pas persévéré dans cette voie. Nous pouvons

Tableau 2.

Produit de départ	Produit obtenu	pF °C	Rdt ^a %	bandes IR ^b signifi- catives	
				C=C ^c	P=O ^d
1		125	65	1639 1606 1590	1237
2		80	33	1638 1614 1588	1241 1220
3		104	40	1626 1599 1589	1246 1221
		135-6	16	1645 1622 1597	1253 1227 1215
5		— ^f	20	1641 1618 1596	1245

^aRendements non optimisés sauf pour 6.^bProduits utilisés à l'état solide (KBr).^cCertaines des bandes mentionnées peuvent correspondre aux phényles.^dL'attribution n'est pas toujours certaine.^eLa réaction avec PhCOCl conduit directement au mélange de 4 et de 9.^fLe produit chromatographiquement pur ne cristallise pas.

Tableau 3.

		Me—C ₅ δ J _(H-P) J _(H-H) (avec CH ⁹)	Me—C ₄ δ	HC ₃ δ J _(H-P)	HC ₆ δ J _(H-P)	OH δ ^a J _(H-P)	C ₆ H ₅ δ ^b	Remarques					
A=Ph	1	2.02	2.7	1.2	2.17	6.24 ^c	14 ^c	6.13 ^c	15.5 ^c	2.41	10.6	7.31	PhP <i>ortho</i> 7.74 <i>meta</i> <i>para</i> 7.48
A=n-Bu	5	1.88	1.6	1.6	1.98	5.85 ^d	14.2 ^d	5.85 ^d	14.2 ^d	4.33	11.8 ^e	7.33	n-BuP: Me δ 0.87
A=Me	4	1.88	1.7	1.7	1.98	5.87	15.3	5.87	15.3	4.38	7	7.39	MeP: δ 1.39 J _(H-P) 13.9

^aEssentiellement variable suivant les échantillons — donné à titre indicatif.

^bPosition moyenne.

^cNous avons rectifié les attributions initialement faites¹ sur la base d'essais de découplage hétéronucléaire H-³¹P (appareil Jeol C60 HL).

^dAttributions contrôlées par découplage hétéronucléaire.

^eLe dédoublement n'est apparu que sur certains échantillons.

^fSingulet.

quand même conclure que le système diénique est sensiblement désactivé.

Données de RMN

Les produits sont utilisés en solution saturée dans CDCl_3 sauf cas expressément mentionnés. Référence interne TMS-Appareil Perkin Elmer R12. Fréquence 60 MHz. δ en ppm. J en hertz.

Pour les produits les mieux étudiés, les données sont rassemblées dans les Tableaux 3 et 4. On peut noter également les résultats suivants:

2 (mélange des isomères $\text{Me}-\text{C}_4$ et $\text{Me}-\text{C}_5$): $\text{Me}-\text{C}_4$: δ 2.15; $\text{Me}-\text{C}_5$: δ 2.04.

Par intégration des pics de Me on trouve qu'il y a environ $\frac{2}{3}$ d'isomère $\text{Me}-\text{C}_4$ pour $\frac{1}{3}$ d'isomère $\text{Me}-\text{C}_5$ dans le produit brut. L'ouverture du phosphore se fait donc préférentiellement du côté de la double liaison porteur du méthyle.

Les protons oléfiniques forment un système complexe centré vers 6.20

OH: δ 2.44 $J_{(\text{H}-\text{P})}$ 10.6 Ph libre à 7.34 - Ph bloqué (sur P) centré à 7.77 (protons *ortho*) et 7.53 (*méta-para*).

3 (en solution dans le DMSO): Ph mobile à 7.38; Ph bloqué (sur P) à 7.56 (protons *ortho* peu différenciés) - OH δ 3.31 (singulet). Les protons oléfiniques forment un massif complexe entre 6.04 et 6.95.

7 (mélange des isomères $\text{Me}-\text{C}_4$ et $\text{Me}-\text{C}_5$) $\text{Me}-\text{C}_4$: δ 1.61 $J_{(\text{H}-\text{P})}$ = 2.2; $\text{Me}-\text{C}_5$: δ 1.90 $J_{(\text{H}-\text{P})}$ = 4.8 CH_2-P inéquivalent: δ 2.69-3.31. Les protons oléfiniques forment deux massifs centrés à 5.90 et 6.27 - Ph (sur P) δ ~ 7.38 Ph-CO δ 8.04 (*ortho*) et 7.33 (*méta-para*).

8 CH_2-P : δ 2.70-3.20; $=\text{CH}$: δ 5.44-6.52; Ph (sur P) δ ~ 7.49 Ph-CO δ 8.07 (*ortho*) et 7.84 (*méta-para*).

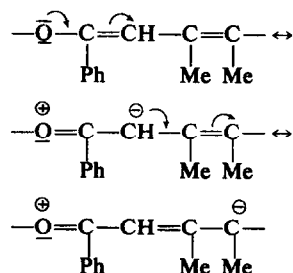
Ces résultats appellent quelques commentaires. Notons tout d'abord que lorsque le substituant porté par le phosphore est un phényle il y a blocage total des échanges entre OH dans les solutions chloroformiques des (hydroxy-2) dihydro-1,2 phosphorines.

Le dédoublement du pic OH par couplage avec le phosphore apparaît alors d'une manière reproductible (pour des exemples de couplages P... OH voir^{19,20}).

Si le phényle est remplacé par un n-Bu, le blocage subsiste partiellement et le couplage apparaît encore, mais de façon non reproductible. Si le Ph est remplacé par un Me, le blocage disparaît et le OH apparaît sous la forme d'un singulet relativement fin.

Sur le Tableau 3 on note encore la remarquable similitude de déplacement et de couplage pour les protons H-C₃ et H-C₆.

D'un autre côté les données RMN de 6, 9 et 10 mettent en évidence une polarisation de la double liaison C₄=C₅ dirigée du C₅ vers le C₄. Cette polarisation est due à une interaction entre les doublets de l'oxygène en 1 et le système diénique:



Par comparaison avec les données RMN des

Tableau 4.

		MeC_4 $\delta^a J_{(\text{H}-\text{P})}$	MeC_5 $\delta^a J_{(\text{H}-\text{P})}$	CH_2P δ^b	HC_6 δ	Ph δ^c	Divers		
A=Ph	6	1.57	2.4	1.88	5.3	2.73-3.37	6.30	<i>ortho</i> 8.02 <i>meta</i> 7.82 <i>para</i> <i>ortho</i> 7.73 <i>meta</i> 7.35	PhP δ ~ 7.44
A=n-Bu	10	1.80	2.8	1.92	3.5	2.57-3.13	6.15	<i>ortho</i> 7.69 <i>meta</i> 7.35 <i>para</i>	Me(n-Bu) δ 0.94
A=Me	9	1.81	—	1.93	3.1	2.57-3.15	6.15	<i>ortho</i> 7.69 <i>meta</i> 7.35 <i>para</i>	MeP δ 1.63 $J_{(\text{H}-\text{P})}$ 13.7

^aCes Me se présentent sous la forme de multiplets - Par analogie avec les aza-1 phospho-2 cycloheptadiènes 4,6¹⁸ nous attribuons cette multiplicité à des couplages à longue distance avec le P (vérifié par découplage hétéronucléaire ¹H-³¹P).

^bTrès inéquivalents contrairement à ce qui est observé sur les homologues azotés¹⁸.

^cPosition moyenne.

produits azotés homologues^{17,18} (position des Me et du proton oléfinique H—C_β), on remarque que cette polarisation est plus faible dans les composés oxygénés étudiés ici. Cela est en accord avec le pouvoir électrodonneur plus faible de l'oxygène. Ce fait devrait avoir des répercussions sur les propriétés chimiques de ces hétérocycles. Nous poursuivons l'étude de ces problèmes.

PARTIE EXPERIMENTALE

Pour la préparation des phospholes voir.^{1,21,23} Pour éviter la synthèse fastidieuse de n-C₄H₉PBr₂ nous avons toutefois préparé le n-butyl-1 diméthyl-3,4 phosphole par réaction du n-BuLi sur le phényl-1 diméthyl-3,4 phosphole en procédant comme en²³ mais en inversant le sens de coulée pour éviter l'addition parasite du BuLi sur le butyl phosphole formé (Rdt ~ 60%).

Oxydes de (diphényl 1,2 hydroxy-2) dihydro-1,2 phosphorines (1, 2 et 3). 4/100^e de mole de phényl phosphole dans 300 ml d'éther avec 20 ml de Et₃N sont traités par 10 g de PhCOCl sous argon. On agite environ 3 hr à température ordinaire ou avec un léger reflux puis on ajoute 100 à 200 ml d'eau distillée. On agite encore environ 2 hr sous argon et on laisse au repos une nuit. Le produit qui précipite est, après neutralisation, filtré, lavé et séché. On le recrystallise dans le toluène.

Oxyde de (n-butyl-1 phényl-2 hydroxy-2 diméthyl-4,5) dihydro-1,2 phosphorine (5). On opère comme ci-dessus (à partir de 2/100^e de mole de phosphole) mais le produit ne précipite pas. On décante la phase éthérée, on la sèche et on l'évapore. Le résidu est tiré sous vide (0.1 mm de Hg) à 60° pendant quelques heures. On le remet ensuite en solution dans l'éther et on laisse précipiter vers -10°. La phase aqueuse extraite avec CH₂Cl₂ fournit une seconde portion de produit qui cristallise spontanément. On lave ces cristaux avec un peu d'éther. L'ensemble du produit est recrystallisé dans le toluène.

Oxydes de (phényl-2 hydroxy-2 triméthyl-1,4,5) dihydro-1,2 phosphorine 4 et de (phényl-7, triméthyl-2,4,5) oxa-1 phospho-2 cycloheptadiène-4,6 (9). On opère comme ci-dessus (à partir de 1/100 mole de phosphole). La phase CH₂Cl₂ contient 4 qui cristallise spontanément et qu'il suffit de laver avec un peu d'acétone anhydre. La phase éthérée contient 9 qui est purifié par chromatographie sur gel de silice Merck 70-325 Mesch—Eluant acétone R.P. à 0.5% d'eau (en C.C.M. sur silice R_f ~ 0.5).

Préparation générale des oxa-1 phospho-2 cycloheptadiènes-4,6 (6, 7, 8, 10). 1/100^e de mole d'oxyde de (phényl-2 hydroxy-2) dihydro-1,2 phosphorine 1, 2, 3 ou 5 est mis en suspension (ou solution) dans 50 ml de DMF anhydre sous argon. On ajoute une pincée de NaH (à 80% dans l'huile). Une légère coloration jaune doit apparaître. On agite 4 hr à température ambiante. On hydrolyse par 5 ml d'eau. On neutralise. On évapore les solvants sous vide mécanique et on reprend par un mélange d'eau et de CHCl₃. Le résidu chloroformique est chromatographié comme ci-dessus; éluant EtOAc R.P. pour 6 7 8: en C.C.M. R_f ~ 0.5—le produit cristallise et est lavé avec un

peu d'éther. Pour 10: en C.C.M. R_f ~ 0.3—le produit ne cristallise pas.

Oxyde de tertibutyl-1 (benzoyloxy, phényl) méthylène-3 méthyl-4 phospholène-4 (12). On opère comme pour 5 à partir de 1/100 mole de tertibutyl-1 méthyl-3 phosphole. Les extraits éther et CH₂Cl₂ sont réunis et évaporés. Le résidu est tiré sous vide mécanique vers 60° puis chromatographié sur silice. Eluant acétone R.P. à 0.5% d'eau. En C.C.M., R_f ~ 0.4. Les cristaux obtenus sont lavés avec un peu d'éther. Fusion pateuse entre 145 et 150°.

Remerciements—Ce travail a été mené à bien avec la collaboration technique de Madame R. Maillet. Les spectres RMN et de masse ont été réalisés par Mesdames Mankowski-Favelier et Bonnet (S.N.P.E.). L'auteur les remercie vivement toutes trois.

REFERENCES

- 1 F. Mathey, *Tetrahedron* **28**, 4171 (1972).
- 2 K. Issleib et E. Priebe, *Chem. Ber.* **92**, 3183 (1959).
- 3 K. Bergesen, *Acta Chem. Scand.* **20**, 899 (1966).
- 4 Ph. Coggon, J. F. Engel, A. T. McPhail et L. D. Quin, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 5779 (1970).
- 5 S. E. Fishwick, J. Flint, W. Hawes et S. Trippett, *Chem. Comm.* 1113 (1967).
- 6 W. Hawes et S. Trippett, *Ibid.* 295 (1968).
- 7 M. Hellmann et J. Bader, *Tetrahedron Letters* **724** (1961).
- 8 M. Schlosser, *Angew. Chem.* **74**, 291 (1962).
- 9 J. R. Shutt et S. Trippett, *J. Chem. Soc. (C)* 2038 (1969).
- 10 D. Budd, R. Chuchman, D. G. Holah, A. N. Hughes et B. C. Hui, *Can. J. Chem.* **50**, 1008 (1972).
- 11 I. G. M. Cambell, R. C. Cookson, M. B. Hocking et A. N. Hughes, *J. Chem. Soc. (C)* 2184 (1965).
- 12 A. N. Hughes et Chit Srivanavit, *Can. J. Chem.* **49**, 879 (1971).
- 13 D. W. Allen et I. T. Millar, *J. Chem. Soc. (C)* 252 (1969).
- 14 L. D. Quin et J. A. Caputo, *Chem. Comm.* 1463 (1968).
- 15 F. Mathey et G. Muller, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 4021 (1972).
- 16 H. Budzikiewicz et Z. Pelah, *Monatsh* **96**, 1739 (1966).
- 17 F. Mathey et J. P. Lampin, *Tetrahedron Letters* 1949 (1972).
- 18 J. P. Lampin et F. Mathey, *Tetrahedron* **28**, 5367 (1972).
- 19 C. F. Griffin et S. K. Kundu, *J. Org. Chem.* **34**, 1532 (1969).
- 20 T. Bottin-Strzalko et J. Seyden-Penne, *Tetrahedron Letters* 1945 (1972).
- 21 F. Mathey et R. Mankowski-Favelier, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 4433 (1970).
- 22 W. Schäfer, A. Schweig, G. Märkl, H. Hauptmann et F. Mathey, *Angewandte Chemie* (sous presse).
- 23 F. Mathey et R. Mankowski-Favelier, *Org. Magn. Resonance* **4**, 171 (1972).