

PREPARATION ET PROPRIETES DE QUELQUES SULFURES DE PHOSPHOLES FONCTIONNELS

F. MATHEY

Institut National de Recherche Chimique Appliquee, 91710 Vert-le-Petit, France

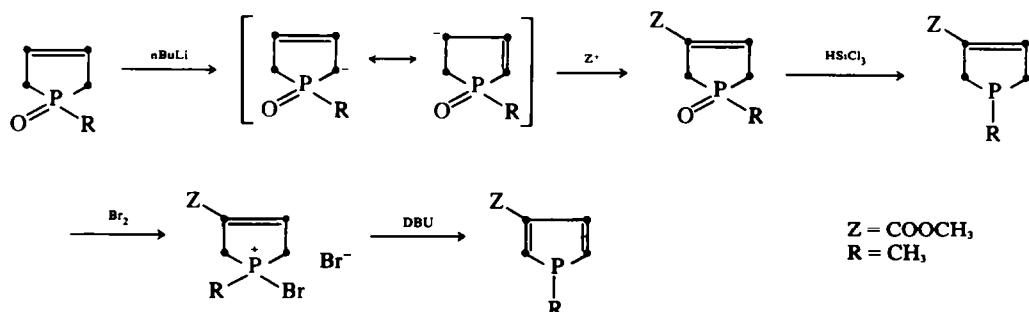
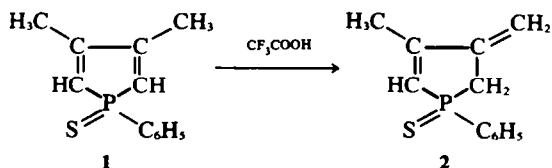
(Received in France 12 November 1973; Received in the UK for publication 22 March 1974)

Abstract— $n\text{BuLi}$ with 1-phenyl 3,4-dimethyl phosphole sulfide **1** in THF, gives a mesomeric anion **4**. With aldehydes and ketones, this anion leads to methyl-substituted phospholes (**6** and **9**), 2-substituted phospholes (**8**) or 2-substituted 3-methylene phosphol 4-enes (**5** and **7**). With CO_2 and CH_3COOEt a 2-phosphole carboxylic acid **11** and a 2-acetyl phosphole **10** are obtained, respectively. The spectra of the 2-substituted phospholes are studied in some detail. Some of their chemical properties (dimerization, dissociation and tert-butylation) are also described.

Une partie importante de la chimie des hétérocycles pentagonaux classiques repose sur l'accès facile aux dérivés fonctionnels en α de l'hétéro-atome. Les deux méthodes principales utilisées, attaque électrophile de type Friedel-Crafts et métallation ne sont malheureusement pas transposables dans le cas des phospholes. Par exemple les essais d'acylation des phospholes par les chlorures d'acides conduisent soit à une simple oxydation du P^{III} soit à un agrandissement du cycle^{1,2} et les essais de réaction avec le $n\text{BuLi}$ et le $t\text{BuLi}$ ³ conduisent à un échange de substituant sur le phosphore. La raison profonde de cette divergence de comportement réside dans la non aromaticité de l'état fondamental non plan du noyau phosphole⁴⁻⁶ ou plus précisément peut être dans une compétition entre conjugaisons $3p_x - 2p_x$ et $3d_x - 2p_x$.⁷ Pour aboutir aux phospholes fonctionnels il est donc nécessaire d'avoir recours à des subterfuges. Le premier d'entre eux a été mis au point par Quin^{8,9} et est résumé dans le Schéma ci-dessous:

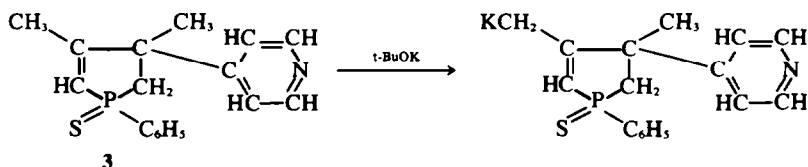
façon sur le noyau phosphole puisque de très nombreux phospholènes fonctionnels ont été synthétisés.^{10,11} Cependant la méthode reste complexe et les composés ainsi obtenus jusqu'à présent sont très instables.

Pour pouvoir étudier en détail le comportement des phospholes fonctionnels il était donc souhaitable de disposer d'une méthode de synthèse simple de dérivés stables de ces produits. Nous avons été amené, dans cette optique, à étudier la métallation du sulfure de phényl-1 diméthyl-3,4 phosphole **1** sur la base des observations suivantes: (a) en milieu acide fort ce sulfure subit une prototropie.¹ Il est vraisemblable que cette transposition se produit



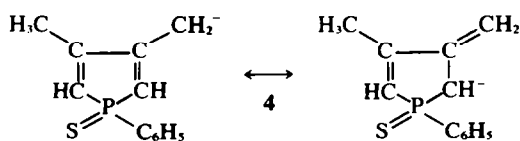
Deux phospholes fonctionnels en **3** ont été ainsi préparés. En principe, sous réserve qu'ils soient compatibles avec HSiCl_3 , Br_2 et le DBU, une vaste gamme de groupements Z peut être greffée de cette

également en milieu basique fort. (b) le groupement méthyle situé sur la double liaison du sulfure de phospholène **3** peut être métallé par $n\text{BuLi}$ ou $t\text{BuOK}$.¹²



On remarquera que cette métallation s'effectue préférentiellement sur le méthyle en dépit de l'existence d'un groupement CH_2P . La présence du pyridyle très encombrant est sans doute à l'origine de cette anomalie.

L'ensemble de ces données nous a conduit à penser qu'il était possible d'obtenir l'anion mésomère 4 directement à partir de 1 par simple métallation.



L'utilisation du $^n\text{BuLi}$ s'est, en fait, traduite par un échec par suite sans doute d'une attaque parasite sur le $\text{P}=\text{S}$ mais le $^n\text{BuLi}$ plus encombré nous a fourni la solution du problème. A -70°C dans le THF il réagit instantanément sur 1 pour fournir une solution rouge foncé contenant l'anion 4. Ultérieurement nous avons en outre constaté que l'addition de NN' -tetraméthylethylène diamine (TMEDA)¹³ au mélange réactionnel accroissait le rendement de la métallation tout en favorisant la réaction de l'anion ainsi obtenu avec les composés organiques qui lui sont opposés. La plupart des produits préparés de cette façon sont des phospholes fonctionnels. Une publication préliminaire a décrit quelques uns des résultats de cette étude.¹⁴

Réaction avec les aldéhydes et les cétones

Les résultats sont consignés dans le Tableau 1. On notera la disparité des sites de fonctionnalisation. A priori on aurait pu penser que la condensation sur le méthyle serait favorisée par l'encombrement du dérivé carbonyle. Mais cette explication est insuffisante (comparaison de $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_3$ et $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$). D'un autre côté, si l'on classe les dérivés carbonyles par polarité décroissante (en considérant les effets inducteurs donneurs décroissants des substituants):

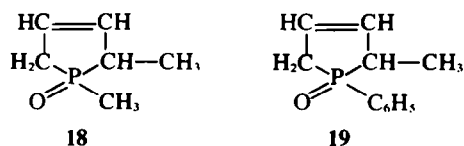
	CH_3COCH_3	CH_3CHO	$\text{CH}_3\text{COC}_6\text{H}_5$	HCOC_6H_5	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COC}_6\text{H}_5$
$\Sigma \sigma \text{I}^{15}$ dioxanne	-0.14	-0.07	+0.01	+0.08	+0.16

On constate que la condensation s'effectue en α sur le cycle au-dessus et en γ sur le méthyle en dessous d'une certain seuil de polarité. On pourrait rationaliser cette observation en admettant que la position α est moins basique (moins riche

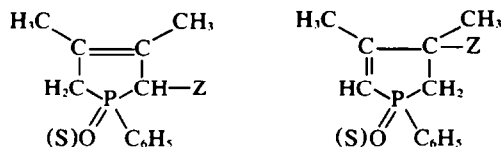
électroniquement) que la position γ et qu'il faut par conséquent que le carbone du carbonyle soit suffisamment positif pour pouvoir l'attaquer. Mais il serait alors impossible d'expliquer pourquoi CH_3COOEt attaque lui aussi la position α ($\Sigma \sigma \text{I}^{15} \text{CH}_3\text{COOCH}_3 = +0.19$).

Nous suggérons donc que le contrôle par les orbitales frontières joue un rôle important dans ce type de réaction. Pour l'étude d'un problème du même genre voir.²³

Un deuxième point concerne les possibilités d'isoméris résultant de la présence dans les phospholes ou phospholènes fonctionnels d'un phosphore et d'un ou plusieurs carbones asymétriques. Quin²⁵ a étudié en détail le cas des deux phospholènes suivants qui présentent chacun un phosphore et un carbone asymétrique:

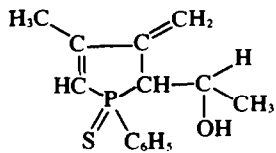
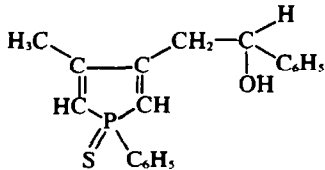
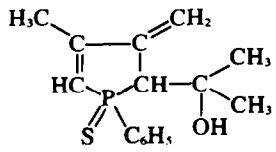
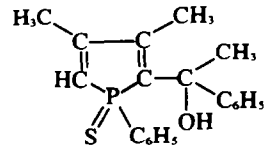
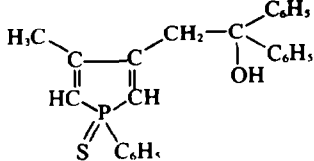


Les deux isomères de 18 sont séparés par distillation à la colonne à bande tournante ou par chromatographie préparative en phase vapeur. Leurs spectres de RMN du proton ne présentent pas de différences sensibles. Les deux isomères de 19 sont séparés par chromatographies répétées sur gel de silice (éluant CHCl_3) ou par distillation à la colonne à bande tournante. En RMN du proton l'isomère "cis" de 19 se distingue du "trans" par le blindage (0.45 ppm) du méthyle. Lors de nos travaux sur la métallation des phospholènes^{10,11} nous avons préparé une gamme importante de composés des types:



où Z désigne un radical fonctionnel. A l'aide des méthodes d'analyse utilisables dans ce cas (chromatographie phase liquide, RMN) nous n'avons jamais mis en évidence d'isomères lorsqu'il n'y avait pas au moins deux carbones asymétriques

Tableau 1. Réaction de l'anion 4 avec les aldéhydes et les cétone

Composé carbonylé	Produit obtenu	Rdt ^a	pF(°C)	bandes IR ^b C=C	(cm ⁻¹) OH
CH ₃ CHO		15%	huile	1617, 1598 1568·5	3424·5
C ₆ H ₅ CHO		8%	123-124	1599·6	3423·5
CH ₃ COCH ₃		25%	92	1619·6, 1575	3354·5
CH ₃ COC ₆ H ₅		10%	huile	1598	3430
C ₆ H ₅ COC ₆ H ₅		55% ^c	144	1592·5	3413·5

^a Rendements non optimisés sauf pour 9 (TMEDA).

^b Produits utilisés à l'état pur (huiles) ou en pastilles dans KBr (solides).

^c sans TMEDA: 31%.

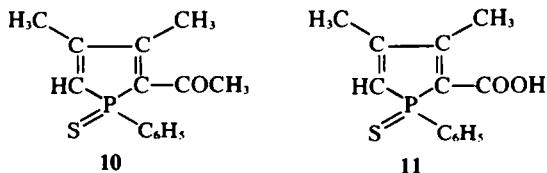
dans la molécule. Nous avons fait ici la même constatation. Dans ces conditions deux explications sont possibles: (a) la présence d'un phosphore et d'un carbone asymétrique dans un oxyde (ou sulfure) de phospholène (ou de phosphole) fonctionnel n'entraîne qu'une différence trop faible de propriétés physiques et spectrales pour permettre une distinction avec les moyens employés. (b) Par suite de la répulsion entre l'oxygène du P=O (ou le soufre du P=S) et la charge négative de l'agent métallant, ce dernier attaque sélectivement en "trans" par rapport au P=O (ou au P=S) d'où l'absence d'isoméries dues au phosphore.

Nous ne disposons pas, pour l'instant, d'éléments suffisamment convaincants pour trancher ce problème. Dans la suite de l'exposé nous négligerons donc temporairement l'asymétrie du phosphore lorsque nous mentionnerons l'existence d'isomères.

Réactions avec l'acétate d'éthyle et le gaz carbonique

Ces deux composés réagissent sur la position α et il y a ensuite migration de la double liaison exocyclique. On obtient ainsi l'acétyl-2 phosphole 10, produit jaune soufre F 97-8°C, Rdt ~ 25%, IR: ν

C=O 1660 ν C=C 1591 (état solide) et l'acide phosphole-2 carboxylique **11**, produit jaune citron F 247°C (inst. dec.) Rdt ~ 12% IR: ν C=O 1669 et 1651 ν C=C 1604 (état solide) qui sont les homologues phosphorés de produits fondamentaux de la chimie des pyrroles, furannes et thiophenes.



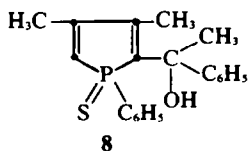
Les données IR semblent indiquer une forte conjugaison du carbonyle avec le cycle.

La comparaison avec l'acétyl-2 thiophène: ν C=O 1670 (liquide pur)¹⁶ et l'acide thiophène-2-carboxylique ν C=O 1679 (CHCl₃)¹⁷ est éloquent à cet égard. La couleur jaune très prononcée de ces produits est également une indication (les phospholes **6**, **8** et **9** sont incolores). Notons pour finir que le formiate d'éthyle réagit bien avec **4** mais fournit un dimère de l'aldéhyde attendu (voir plus loin) et que, par contre, le benzoate d'éthyle est presque inerte dans les mêmes conditions.

Données spectrales sur les phospholes α fonctionnels

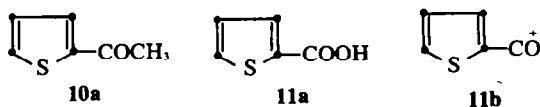
Les données concernant les phospholes γ fonctionnels **6** et **9** ont été publiées.¹⁴

(a) *Spectres de masse.* Le Tableau 2 résume les résultats observés. Nous n'y avons pas joint les données relatives à **8** qui se présente sous la forme d'une huile sans doute souillée par des traces de solvants (pics parasites possibles). La lecture de ce tableau montre clairement que le mode de décomposition principal des phospholes 2-fonctionnels consiste en la perte du groupement fonctionnel. Ce fait est confirmé par l'étude du spectre de **8**, qui présente un très faible pic



moléculaire de m/e 340 ainsi que des pics assez intenses de m/e 322 (M-H₂O) et 290 (322-S) mais dont le pic de base se situe à 220 (sulfure **1**); on y retrouve également les principaux pics de décomposition de **1**.

Ainsi la méthyl cétone **10** et l'acide **11** se distinguent profondément de leurs homologues thiophéniques **10a** et **11a** dont le mode de décomposition principal comporte la perte du groupement méthyle ou hydroxyle et conduit à l'ion **11b** très stable.^{18,19}



L'affaiblissement de la liaison phosphole-CO par comparaison à la liaison thiophène-CO correspond certainement au caractère non aromatique du noyau sulfure de phosphole conduisant à une diminution de la conjugaison entre le CO et ce même noyau. Le déplacement des bandes I.R. du carbonyle vers les grandes longueurs d'ondes a donc sans doute une origine complexe ne faisant pas seulement intervenir une conjugaison classique avec le système diénique.

A l'appui de cette hypothèse nous avons constaté que la bande C=O de **10** apparaissait à 1668 cm⁻¹ en solution 10⁻² M dans le chloroforme. Le déplacement très faible de cette bande lors du passage en solution diluée de **10** indique qu'il existe vraisemblablement une forte interaction intramoléculaire entre le P=S et le C=O s'opposant à la coordination du C=O avec le solvant. (Les cétones classiques montrent un déplacement beaucoup plus important de la bande C=O dans les mêmes conditions.²⁴) Cette interaction intramoléculaire est sans doute en partie à l'origine du déplacement vers les grandes longueurs d'ondes de cette bande, l'autre raison restant évidemment la conjugaison avec le système diénique.

(b) *Spectres de RMN du proton.* Les résultats sont consignés dans le Tableau 3 (référence TMS interne) δ en ppm, J en hertz.


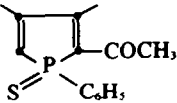
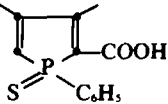
Par comparaison avec le sulfure **1** on constate que si Z est attracteur (COOH, COCH₃) le CH₃ sur C₃ et le CH éthylénique sont fortement déblindés

alors que si Z est donneur $\left(\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{---C---} \\ | \\ \text{OH} \end{array} \right)$ ces

mêmes CH₃ et CH sont fortement blindés ce qui était prévisible a priori. Le seul point réellement surprenant concerne **8**. Dans **8** la présence du OH est parfaitement visible en IR et sur le spectre de masse. Cependant lorsqu'on ajoute une goutte d'eau neutre, acide ou basique à la solution chloroformique de **8** on n'observe aucune modification du spectre RMN. L'attribution du OH n'a donc été faite que par élimination des autres possibilités. Son couplage énorme avec le phosphore (les couplages P-C-C-OH sont normalement de l'ordre de 4-5 Hz²⁰) et son insensibilité à l'addition d'eau nous conduisent à supposer une grande proximité spatiale de l'hydrogène et du phosphore. (En accord avec l'hypothèse d'une forte interaction entre le P=S et le C=O de **10**).

(c) *Spectres UV.* L'étude comparée des spectres UV du sulfure de n-butyl-1 diméthyl-3,4 phosphole **12** et de **1** dans le cyclohexane et le méthanol nous a conduit à attribuer 2 bandes caractéristiques au

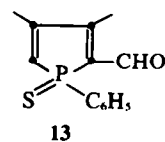
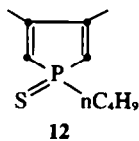
Tableau 2. Spectres de masse de quelques sulfures de phosphores α fonctionnels

	<i>m/e</i>	220	205	188	157	143	115	111	108	77	63	51	39	<i>m/e</i> \geq 39								
	1	1%	100	37	11	16	43	12	23	34	21	28	23	18	I > 10%							
	interprétation*	M	M-CH ₃	M-S		M-C ₆ H ₅	188-C ₆ H ₅	C ₆ H ₅														
	<i>m/e</i>	262	247	229	219	187	153	141	115	107	77	63	51	43	39	<i>m/e</i> \geq 39						
	10	1%	100	7	11	59	11	12	13	12	12	18	18	15	75	11	I > 10%					
	interprétation	M	M-CH ₃	-SH	M-COCH ₃	219-S					C ₆ H ₅			COCH ₃	sauf <i>m/e</i> 247							
	<i>m/e</i>	264	232	220	205	188	173	155	141	128	115	111	108	91	77	63	51	44	39	<i>m/e</i> \geq 39		
	11	1%	7	3	73	27	100	28	28	31	20	21	18	26	24	18	13	17	21	20	I > 10%	
	interprétation	M	M-S	M-CO ₂	220-CH ₃	220-S	M-C ₆ H ₅								C ₆ H ₅			CO ₂			sauf <i>m/e</i> 264 et 232	

*La plupart des interprétations sont contrôlées par la présence des métastables correspondant aux modes de décomposition proposés.

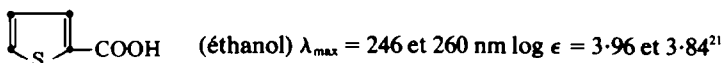
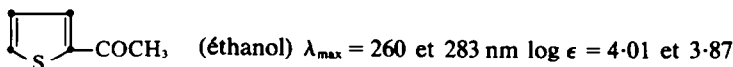
Tableau 3. Sulfures de phosphores α fonctionnels: données de RMN du proton

	$\text{CH}_3\text{-C}_3$		$\text{CH}_3\text{-C}_4$			HC_5		C_6H_5		Z	Solvant
	δ	$J_{\text{H-P}}$	δ	$J_{\text{H-H}}$ (H-C_3)	$J_{\text{H-P}}$	δ	$J_{\text{H-P}}$	<i>o.</i>	<i>m.p.</i>		
Z = H 1	2.14	2	2.14	—	2	6.10	30.5	7.84	7.45		CDCl_3
Z = COOH 11	2.50	2.4	2.19	1.5	1.6	6.54	30.6	7.87	7.62	H: δ 11.6	DMSO
Z = COCH ₃ 10	2.53	2.4	2.20	—	—	6.32	31.3	7.90	7.58	CH ₃ : δ 2.25	CDCl_3
Z = 8	1.64	non visible	1.98	2	2.3	5.92	31.3	7.72	7.31	CH ₃ : δ 2.82 C ₆ H ₅ : δ 7.31 OH: δ 5.74 $J_{\text{H-P}}$ 31.1	CDCl_3



noyau sulfure de phosphole: une bande à 274 nm ($\epsilon = 1455$; 12, cyclohexane) peu sensible à la nature du solvant et une bande à 330 nm ($\epsilon = 1135$; 12, cyclohexane) très fortement déplacée vers le bleu dans le méthanol. Ces deux bandes ne sont pratiquement pas modifiées lorsqu'on remplace "Bu par Ph (12 \rightarrow 1) ce qui confirme la non interaction entre le noyau phosphole et le phényle déjà constatée sur les phospholes trivalents;⁴ il y a simplement superposition d'un système complexe de bandes dues au phényle. Lorsqu'on introduit un substituant carbonyle en α la bande à 274 nm se déplace fortement vers le rouge et devient plus intense: 10 (méthanol): $\lambda_{\max} = 310$ nm, $\epsilon = 2250$; 11 (méthanol): $\lambda_{\max} = 303$ nm, $\epsilon = 2100$.

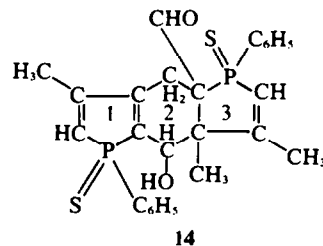
Cette bande reste insensible à la nature du solvant. La bande initialement à 330 nm n'a pu par contre être localisée avec certitude mais est sans doute responsable de la coloration jaune intense de 10 et 11. De même la bande $n \rightarrow \pi^*$ du C=O conjugué est vraisemblablement masquée par les bandes à 310 nm et 303 nm à cause de sa trop faible intensité. A noter que la méthylcétone 10 semble plus conjuguée que l'acide 11 (position et intensité des bandes) ce que l'on constate également pour le thiophène:



Etude de quelques propriétés chimiques des phospholes α et γ fonctionnels

Dimérisation. Les sulfures de phospholes α carbonyles présentent une tendance marquée à la dimérisation. C'est ainsi que si l'on cherche à préparer l'aldéhyde 13 par réaction du formiate d'éthyle sur l'anion 4, on constate dans le produit brut la présence en IR. d'une bande C=O à 1670 cm^{-1} correspondant vraisemblablement au produit cherché mais on ne peut isoler qu'un dimère de ce dernier 14. Le spectre de masse de ce composé est particulièrement explicite:

On constate que le dimère 14 se dissocie pour une grande partie en monomère 13. D'un autre côté les schémas de fragmentation de 13 et de 14 sont étroitement apparentés. La différence la plus notable est constituée par la présence d'un pic de déshydratation du dimère (m/e 478) absent dans la décomposition du monomère. Effectivement on constate dans le spectre IR de 14 (en pastille dans KBr) la présence d'un OH à 3415 cm^{-1} ainsi que d'un CO aldéhydique non conjugué à 1714.5 cm^{-1} et de doubles liaisons conjuguées à 1596 cm^{-1} . Compte tenu du spectre de RMN du proton, nous attribuons donc à 14 la formule suivante:



Les données RMN (CDCl_3 , TMS) sont en effet les suivantes. Cycle 1: CH_3 δ 2.13, $\text{CH} = \delta$ 6.22,

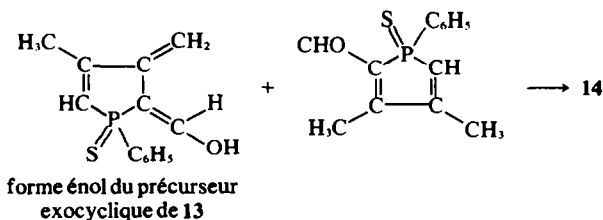
$J_{\text{H-P}}$ 32, C_6H_5 : o, 7.98 m.p. 7.49; Cycle 2: CH_2 δ 2.62, $J_{\text{H-P}}$ 17.3, CH δ 3.31, $J_{\text{H-P}}$ 4.5, OH δ 3.74 $J_{\text{H-P}}$ 11

(mobile). Cycle 3: $\text{CH}_3 - \text{C} = \delta$ 2.22, $\text{CH} = \delta$ 6.03,

$J_{\text{H-P}}$ 27, CHO δ 9.27, $\text{CH}_3 - \text{C} - \delta$ 1.13, C_6H_5 : o, 8.22 m.p. 7.49. Sur un plan formel hypothétique, on peut représenter cette réaction comme une addition diène + philodienne.

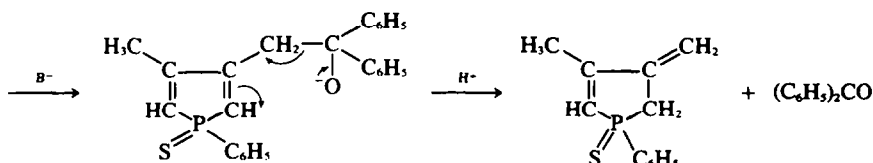
Cette tendance à la dimérisation, très marquée dans 13, existe également dans 10. En effet, on

14: m/e	496	478	463	435	341	307
I%	100	25	64	91	26	25
Interprétation	M	M-H ₂ O	M-SH	M-SH-CO		
	248	220	217	215	187	$m/e \geq 180$
	100	25	26	66	84	$I \geq 25\%$
	M/2	1		M/2-SH	M/2-SH-CO	



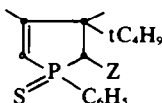
obtient le dimère de **10** par simple chauffage au-dessus de 100°C. Sa formule exacte n'est pas encore fixée.

Dissociation. En milieu hydroalcoolique basique (NaOH), les sulfures de phosphores γ -fonctionnels se dissocient rapidement à 100°C. On a ainsi observé la réaction suivante:



La benzophénone est récupérée presque quantitativement au bout de 3 heures.

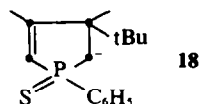
Tert-butylation. Si l'on utilise un excès de ^tBuLi dans la métallation de **1**, lors de la condensation ultérieure du dérivé carbonyle on obtient dans certains cas, à côté du dérivé "normal" décrit précédemment, un produit tert-butylé de formule générale:



Les résultats obtenus sont décrits dans le Tableau 4 et les données RMN regroupées dans le Tableau 5.

Nous ferons les remarques suivantes: (1) Si l'on supprime l'excès de ^tBuLi, on supprime la réaction de tert-butylation. D'un autre côté un gros excès de ^tBuLi (par exemple 100%) est néfaste pour le rendement en produit tert-butylé sans doute par suite d'une attaque du ^tBuLi sur le groupement fonctionnel (vérifié pour Z=CHO). (2) L'obtention

de ces dérivés tert-butylés ne signifie pas la présence dans le milieu réactionnel de l'ion **18**. En



effet, à titre d'exemple, il n'a jamais été possible d'observer cette réaction de tertibutylation avec (C₆H₅)₂CO même avec un gros excès de ^tBuLi. En fait, jusqu'à présent, cette réaction n'a été observée que dans les cas où le produit "normal" de la réaction était un phosphore α fonctionnel. Cette observation nous conduit à admettre que ces produits résultent d'une addition du ^tBuLi sur le phos-

Tableau 4. Reactions de l'anion **4** avec divers composés en présence d'un excès de lithien

Z	Réactif utilisé	Rdt ^a	pF ^c C ^b (inst.déc.)	Bandes IR caractéristiques en cm ^{-1b} (produit en pastille dans KBr)	
Z = COOH 15	CO ₂	6-2% ^c	222	ν C=O 1703	ν C=C 1585
Z = CHO 16	HCOOEt	11% ^d	204	ν C=O 1701	ν C=C 1590
Z =	CH ₃ COC ₆ H ₅	2-9% ^d	215	ν OH 3283	ν C=C 1601

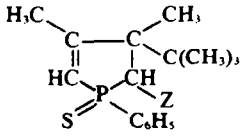
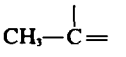
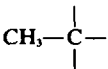




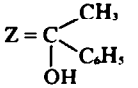
^a Réaction conduite avec 30% d'excès de ^tBuLi. Rdt calculé par rapport à **1** mis en jeu.

^b Caractéristiques de l'isomère isolé à l'état pur.

^c Rendement total en mélange des deux diastéréoisomères.

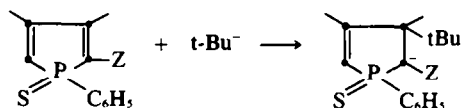
^d Rendement en diastéréoisomère isolé à l'état pur.

Tableau 5. Phospholènes tertio-butylés: données de RMN du proton

												Z	Solvant
	δ	J _{H-P}	J _{H-H} (H-C=)	δ	δ	δ	J _{H-P}	δ	J _{H-P}	o.	m.p.		
Z = COOH (isomère peu soluble*) 15	2.22	1.5	1.1	1.64	0.99	6.0	26	3.51	17.1	7.81	7.43	H δ 8.91	CDCl ₃
Z = COOH (isomère très soluble*)	2.22	1.5	1.1	1.64	0.99	5.82	26.5	3.60	18	7.81	7.43		CDCl ₃
Z = CHO 16	2.24	1.3	1.5	1.78	0.99	5.99	28	3.26	14	7.93	7.61	CHO δ 10.05 J _{H-H} 4.4	CDCl ₃
Z =  17	2.22	1.5	1.3	1.64	1.15	5.87	25.3	3.31	15.3	7.0	à 7.6	OH non visible CH ₃ δ 1.64 C ₆ H ₅ δ 7.0 à 7.6	CDCl ₃

* Dans l'éther isopropylique.

phole α fonctionnel dont la double liaison porteuse du groupement Z est particulièrement électrophile:



A signaler cependant que nous n'avons pu jusqu'à présent obtenir le dérivé tert-butylé pour $Z=\text{COCH}_3$. Nous poursuivons l'étude chimique des cinq phospholes décrits.

PARTIE EXPERIMENTALE

Pour la préparation de 1 voir Réf 22.

Protocole général de préparation des dérivés fonctionnels de 1

4-4 g de 1, dissous dans 50 cm³ de THF, sont traités à -70°C, sous argon, avec agitation, par 12 cm³ de 'BuLi 2.2M dans le pentane. Au bout d'une demi-heure on ajoute un excès du réactif choisi. On laisse réagir 3 h à -70°C. On hydrolyse vers -20°C (H₂O + THF), neutralise (HCl), chasse le THF et extrait le produit recherché de la phase aqueuse résiduelle avec du CH₂Cl₂. Le produit brut ainsi obtenu est généralement purifié par chromatographie sur colonne de gel de silice 60 Merck (granulométrie 70-230 mesh). Les contrôles de pureté sont réalisés par chromatographie sur couches minces (feuilles plastiques de gel de silice F 254 Merck).

Sulfure de phényl-1 α hydroxyéthyl-2 méthylène-3 méthyl-4 phospholène-4 5

On suit le protocole général: réactif: 1.5 g de CH₃CHO. Le produit brut est chromatographié. Le benzène permet d'éliminer 1. Le produit recherché est ensuite élué à l'acétate d'éthyle. Pour le purifier complètement une deuxième chromatographie est nécessaire: éluant C₆H₆ 95, CH₃COOEt 5. Passe d'abord un composé phosphoré contenant du tBu (RMN) et ensuite le composé recherché (en CCM R_f ~ 0.4 C₆H₆ 90, CH₃COOEt 10). On obtient ainsi 0.8 g de 5. RMN: CH₃-C=: δ 2.15 PCH=: δ 6.03, J_{H-P} 25.6 CH₂=: δ 5.37 et 5.58 P-CH<: δ 3.02 J_{H-P} 5.5 J_{H-H} 6.1—Groupement fonctionnel: CH₃: δ 1.40 H: δ 4.41 multiplet complexe OH: δ 3.75 mobile (CDCl₃).

Sulfure de phényl-1, (β hydroxy, β phényl-éthyl)-3 méthyl-4 phosphole 6

On suit le protocole général: réactif: 2.2 g de C₆H₅CHO. Le produit brut est chromatographié. Le benzène élué 1 et l'acétate d'éthyle 6. Pour purifier complètement 6, une deuxième chromatographie est nécessaire: éluant CHCl₃ (contenant 0.5% de EtOH); en CCM R_f ~ 0.3. L'éluat est recouvert d'un peu d'éther. On le laisse cristalliser à -10°C. On filtre, on rince au pentane: Rdt 0.54 g. RMN: voir.¹⁴ Analyse: C₁₆H₁₆PSO théorie: C 69.92, H 5.87, P 9.49, S 9.82, trouvé: C 69.77, H 5.82, P 9.50, S 9.57%.

Sulfure de phényl-1 α hydroxy isopropyl-2 méthylène-3 méthyl-4 phospholène-4 7

On suit le protocole général: réactif: 4 cm³ de (CH₃)₂CO. Le produit brut est chromatographié. Le benzène élué 1 et l'acétate d'éthyle 7. 7 cristallise spontanément. On le recristallise dans un mélange eau-alcool. Rdt 1.4 g. RMN: voir.¹⁴ Analyse: C₁₅H₁₅PSO

théorie: C 64.72, H 6.88, P 11.13, S 11.52, trouvé: C 64.60, H 7.09, P 10.99, S 11.30%.

Sulfure de phényl-1, (α hydroxy, α phényl éthyl)-2 diméthyl-3,4 phosphole 8 et sulfure de phényl-1, (α hydroxy α phényl éthyl)-2 tertibutyl-3 diméthyl 3,4 phospholène-4 17

On suit le protocole général: réactif: 2.5 g de CH₃COC₆H₅. Le produit brut est chromatographié. Le benzène élué 1 et l'acétate d'éthyle le mélange de 8 et de 17. On laisse reposer ce mélange plusieurs jours en présence de traces d'éther isopropylique. On observe une cristallisation partielle de 17. Les cristaux sont prélevés et rincés à l'éther isopropylique. 17: Rdt 0.15 g. Sur la partie non cristallisée on effectue une deuxième chromatographie-éluant: C₆H₆ 90-CH₃COOEt 10. On recueille on tête une deuxième portion de 17 (en CCM R_f ~ 0.75) qui cristallise et que l'on rince à l'éther isopropylique. Rdt supplémentaire: 0.08 g. Puis 8 (en CCM R_f ~ 0.35) liquide visqueux incolore Rdt 0.8 g. Analyse de 17: C₂₄H₂₃PSO théorie: C 72.33, H 7.84, trouvé: C 72.46, H 7.70%.

Sulfure de phényl-1, (β hydroxy, β diphenyl-ethyl)-3, méthyl-4 phosphole 9

4.4 g de 1, dissous dans un mélange de 50 cm³ de THF et 5 cm³ de TMEDA, sont métallés à -70°C par 12 cm³ de 'BuLi 2.2M. Au bout d'une demi-heure on ajoute 3.7 g de (C₆H₅)₂CO dissous dans 10 cm³ de THF. On laisse réagir 3 h à -70°C. Après le traitement usuel, on obtient un produit brut qui est chromatographié. Le benzène élué 1 et l'acétate d'éthyle 9. 9 cristallise spontanément. On lave les cristaux à l'éther isopropylique. Rdt 4.44 g. RMN: voir.¹⁴ Analyse: C₂₅H₂₃PSO Théorie: C 74.60, H 5.76, P 7.70, S 7.97, trouvé: C 74.85, H 5.89, P 7.74, S 7.96%.

Sulfure de phényl-1 acétyl-2 diméthyl-3,4 phosphole 10

4.4 g de 1, dissous dans un mélange de 50 cm³ de THF et 5 cm³ de TMEDA, sont métallés à -70°C par 12 cm³ de 'BuLi 2.2M. Au bout d'une demi-heure, on ajoute 1.8 g de CH₃COOEt. On laisse réagir 3 h à -70°C. Après le traitement usuel, on obtient un produit brut qui est chromatographié. Le benzène élué d'abord 1 (en CCM R_f ~ 0.4) puis 10, fortement coloré en jaune, (en CCM R_f ~ 0.2) qui cristallise sous un peu de pentane. Les cristaux de 10 sont extraits à l'hexane chaud en évitant toute surchauffe locale. La solution obtenue est concentrée pour atteindre un volume final d'environ 100 cm³; on laisse recristalliser 10 à 0°C: Rdt 1.3 g. Analyse: C₁₄H₁₃PSO Théorie: C 64.10, H 5.76, P 11.81, S 12.22, trouvé: C 64.00, H 5.78, P 11.69, S 12.21%. Le résidu insoluble dans l'hexane chaud est recristallisé dans l'alcool: cristaux incolores: F 228°C (inst. déc.) Rdt 0.1 g. Analyse: trouvé C 64.46 H, 5.76—masse moléculaire 524 (spectre de masse). C'est le dimère de 10.

Sulfure de phényl-1 carboxy-2 diméthyl-3,4 phosphole 11

4.4 g de 1, dissous dans un mélange de 50 cm³ de THF et 5 cm³ de TMEDA, sont métallés à -70°C par 9 cm³ de 'BuLi 2.2M. Au bout d'une demi-heure, on fait barboter dans la solution un courant de CO₂ gazeux en laissant progressivement le milieu revenir à +20°C (durée: 2-3 h). On hydrolyse, chasse le THF et lave la phase aqueuse basique avec du CH₂Cl₂ (élimination des impuretés organiques). La phase aqueuse est ensuite fortement acidifiée (H₂SO₄) ce qui permet de récupérer 11 par extraction avec CH₂Cl₂. Ce deuxième extrait est évaporé. Le produit brut

crystallise progressivement (0°C, 48 h). On lave les cristaux à l'acétonitrile. Rdt 0-65 g. Analyse C₁₃H₁₃PSO₂ théorie: C 59-08, H 4-96, P 11-72, S 12-13, trouvé: C 59-44, H 4-95, P 11-82, S 11-27%.

Dimère du sulfure de phényl-1 formyl-2 diméthyl-3,4 phosphole 14

4-4 g de 1, dissous dans 50 cm³ de THF, sont métallés à -70°C par 9 cm³ de 'BuLi 2-2 M. Au bout d'une demi-heure, on ajoute 1-6 g de HCOOEt. On laisse réagir 3 h à -70°C. Après le traitement usuel, le produit brut est chromatographié. Le benzène permet d'éliminer 1. Le monomère 13 et le dimère 14 sont ensuite élués ensemble par le mélange C₆H₆, 90, CH₃COOEt 10. On suit leur progression grâce à la couleur jaune de 13. L'éluant est recouvert d'éther et laissé à 0°C pendant 24 h. 14 cristallise. Rdt 0-35 g (7%). F°C (inst. déc.): 255 (alcool). Analyse C₂₆H₂₆P₂S₂O₂ théorie: C 62-89, H 5-28, P 12-48, S 12-91, trouvé: C, 62-90, H 5-60, P 12-26, S 12-64%. La solution étherée résiduelle colorée en jaune semble contenir 13 (IR).

Sulfure de phényl-1 carboxy-2 tert-butyl-3 diméthyl-3,4 phospholène-4 15

4-4 g de 1, dissous dans 50 cm³ de THF, sont métallés à -70°C par 12 cm³ de 'BuLi 2-2 M. Au bout d'une demi-heure, on fait barboter dans la solution un courant de CO₂ gazeux en laissant progressivement le milieu revenir à +20°C (2-3 h). On hydrolyse, chasse le THF et lave la phase aqueuse avec du CH₂Cl₂. Après acidification, on extrait 11 et 15 de l'eau avec CH₂Cl₂. L'extrait brut est broyé dans CS₂ puis chromatographié. Le chloroforme (contenant 0-5% de EtOH) élue 15, incolore, sous la forme d'un mélange de deux diastéréoisomères. Rdt 0-4 g (1/3 d'isomère peu soluble + 2/3 d'isomère très soluble). Ce mélange, repris à l'éther isopropylique, laisse cristalliser 0-12 g d'isomère peu soluble. Analyse C₁₇H₂₃PO₂S théorie: C 63-33, H 7-19, trouvé: C 63-17, H 7-05%. 11 coloré en jaune peut ensuite être élué à l'acétate d'éthyle (en CCM dans CH₃COOEt: 15 R_f ~ 0-7 11 R_f ~ 0-4; traîne fortement).

Sulfure de phényl-1 formyl-2 tert-butyl-3 diméthyl-3,4 phospholène-4 16

On suit le protocole général: réactif: 1-6 g de HCOOEt. Le produit brut, repris dans l'alcool, cristallise spontanément. On purifie ces cristaux par chromatographie. Avec C₆H₆, 16 élue seul, les impuretés étant retenues sur la colonne. Rdt 0-68 g. On n'obtient ainsi qu'un seul diastéréoisomère (le moins soluble dans l'alcool). Analyse C₁₇H₂₃PSO théorie: C 66-64, H 7-57 trouvé: C 66-82, H 7-63%.

Dissociation de 9

2 g de 9 sont chauffés à reflux sous argon dans 20 cm³ d'alcool et 5 cm³ de soude aqueuse 10 N. Au bout de 3 heures, on neutralise, chasse l'alcool et extrait la phase aqueuse avec CHCl₃. Le résidu chloroformique ne contient plus de 9 (CCM, éluant C₆H₆). Une chromatogra-

phie sur silice (éluant C₆H₆) permet de séparer la benzophénone que l'on purifie plus complètement par sublimation. Rdt 0-7 g 78% (contrôlée par son F et IR) puis le sulfure à double liaison exocyclique 2 que l'on recristallise dans l'hexane. Rdt 0-4 g 37% (contrôlé par F et RMN¹). Le déficit en composé organophosphoré se trouve sans doute sous forme d'oxyde de phényl-1 diméthyl-3,4 phosphole dimère (CCM, éluant CH₃COOEt).

Remerciements—Ce travail a été réalisé avec la collaboration technique de Mme R. Mailet. Les spectres de masse ont été réalisés par M. Laurent (S.E.B.C.), les spectres UV et RMN par Mmes Prevost et Mankowski-Favelier.

REFERENCES

- ¹F. Mathey, *Tetrahedron* **28**, 4171 (1972)
- ²F. Mathey, *Ibid.* **29**, 707 (1973)
- ³F. Mathey et R. Mankowski-Favelier, *Org. Magn. Resonance* **4**, 171 (1972)
- ⁴W. Schäfer, A. Schweig, G. Märkl, H. Hauptmann et F. Mathey, *Angew. Chem. Internat. Ed.* **12**, 145 (1973)
- ⁵H. L. Hase, A. Schweig, H. Hahn et J. Radloff, *Tetrahedron* **29**, 469 (1973)
- ⁶M. F. Bruniquel, J. F. Labarre et F. Mathey, *Phosphorus*, sous presse
- ⁷G. Kaufmann et F. Mathey, *Ibid.*, sous presse
- ⁸L. D. Quin et S. G. Borleske, *Tetrahedron Letters* **299** (1972)
- ⁹L. D. Quin, S. G. Borleske et J. F. Engel *J. Org. Chem.* **38**, 1858 (1973)
- ¹⁰J. P. Lampin, F. Mathey et B. Bartet, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **317** (1971)
- ¹¹J. P. Lampin, L. Eberhard et F. Mathey, *Ibid.* **3494** (1972)
- ¹²L. Eberhard, J. P. Lampin et F. Mathey, *Tetrahedron* **29**, 2909 (1973)
- ¹³G. G. Eberhardt et W. A. Butte, *J. Org. Chem.* **29**, 2928 (1964)
- ¹⁴F. Mathey, *Tetrahedron Letters* **3255** (1973)
- ¹⁵R. W. Taft, E. Price, I. R. Fox, I. C. Lewis, K. K. Andersen et G. T. Davis, *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 709 (1963)
- ¹⁶C. Caullet, *Compt. Rend.* **260**, 1599 (1965)
- ¹⁷S. Gronowitz et A. Rosenberg, *Ark. Kemi* **8**, 23 (1955)
- ¹⁸J. H. Bowie, R. G. Cooks, S. O. Lawesson et C. Nodde, *J. Chem. Soc. B* **616** (1967)
- ¹⁹T. Nishiwaki, *Tetrahedron* **23**, 2979 (1967)
- ²⁰T. Bottin-Strzalko et J. Seyden-Penne, *Tetrahedron Letters* **1945** (1972)
- ²¹S. Gronowitz, *Ark. Kemi* **13**, 239 (1958)
- ²²F. Mathey et R. Mankowski-Favelier, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **4433** (1970)
- ²³B. Deschamps, Nguyen Trong Anh et J. Seyden-Penne, *Tetrahedron Letters* **527** (1973)
- ²⁴L. J. Bellamy, *Advances in I.R. Group Frequencies*, Methuen, London, (1968) p. 149 et suivantes
- ²⁵L. D. Quin et T. P. Barket, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 4303 (1970)