

DERIVES α -CARBONYLES ET "AROMATICITE" DES PHOSPHOLES TRIVALENTS

F. MATHEY

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

(Received in France 16 February 1976; Received in the UK for publication 22 April 1976)

Abstract—A two-step synthesis of 2-acetyl and 2-carboxy-phospholes involves the metalation of monomeric 3,4-dimethyl phosphole sulfides by *t*-butyl-lithium followed by reaction with ethyl acetate and ethyl carbonate. The phosphole sulfides thus obtained are reduced by PBU₃ or P(CH₂CH₂CN)₃ to the phospholes 20–24. In the 2-acetyl-phosphole series, variable electron transfer from the dienic system and from the phosphorus atom to the carbonyl group is monitored by ¹H and ³¹P NMR. The main decomposition path of 2-carboxy phosphole 25 in the mass spectrometer involves a P–C intracyclic bond cleavage with loss of CO, in sharp contrast with pyrrole and thiophene derivatives 26 and 27. These facts militate against strong 2*p*_z–3*p*_z electronic delocalisation in the phosphole nucleus.

On peut affirmer, pour le moins, que le problème de "l'aromaticité" des phospholes ne semble pas près d'être résolu. Les dernières publications à ce sujet en font foi.¹⁻³ Pour fournir de nouveaux éléments de réflexion sur ce point tout en ouvrant un nouveau secteur de recherches dans la chimie des phospholes, nous avons entrepris la préparation de phospholes trivalents α -carbonylés. L'étude de l'interaction du carbonyle avec le cycle peut, en effet, fournir des indications intéressantes sur la structure électronique du noyau phosphole et, d'un autre côté, la présence en α d'une fonction réactive électroattractrice ouvre de nouvelles possibilités synthétiques. Seuls sont connus, à ce jour, deux phospholes β -esters.^{4,5} Leur grande instabilité et la complexité de leur préparation (4 étapes à partir des oxydes de phospholène. Rendement global <2%) supprime une grande partie de leur intérêt potentiel. Pour atteindre nos objectifs nous avons donc cherché à obtenir des dérivés stables par une méthode simple et avec des rendements corrects.

Données complémentaires sur la fonctionnalisation des sulfures de diméthyl-3,4 phospholes

Dans un travail précédent⁶ nous avons montré que 1 était rapidement métallé par le *t*-butyl-lithium dans le THF à -70°C pour donner l'anion mésomère 1a sur lequel divers composés carbonylés pouvaient être condensés en fournissant des sulfures de phospholes ou phospholènes fonctionnels. Dans le cadre de ce nouveau travail, nous avons cherché à vérifier la généralité de ce processus en mettant particulièrement l'accent sur l'obtention des sulfures de phospholes α -carbonylés. Les résultats

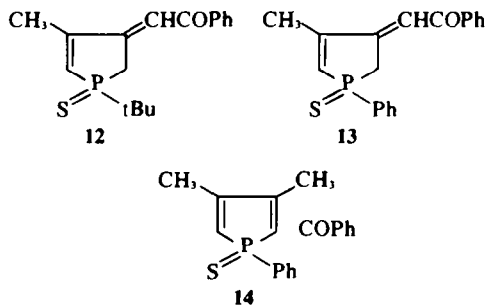
[†]Une thèse entière (15) a été consacrée à leur obtention ce qui montre bien à la fois la complexité et l'intérêt du problème.

nouveaux ainsi obtenus sont résumés dans le Tableau 1 et les données RMN dans le Tableau 2.

On constate que la nature de R influe peu sur cette séquence de métallation-condensation: même si R = *n*-Bu, la métallation s'effectue toujours sur le cycle; même si R et Z sont très encombrants (R = *t*-Bu, Z = Me₂C-), la

fonctionnalisation en α n'est pas perturbée (pas de changement de site ni de baisse de rendement).

La seule exception à cette constatation a été découverte en étudiant la condensation de PhCOOEt avec 1a et 3a; alors que 3a fournit 12 exclusivement, 1a conduit à un mélange équimoléculaire de 13 et de 14 avec un rendement global de l'ordre de 24%. 13 et 14 sont malheureusement difficiles à séparer.



L'étude IR des sulfures de phospholes α -carbonylés a été reprise en solution 10⁻² M dans CCl₄. On a vérifié sur l'exemple de 15 qu'une plus grande dilution n'affectait plus la position de la bande CO et que, par conséquent, toutes les interactions intermoléculaires étaient détruites à cette concentration. Les résultats sont les suivants: ν CO

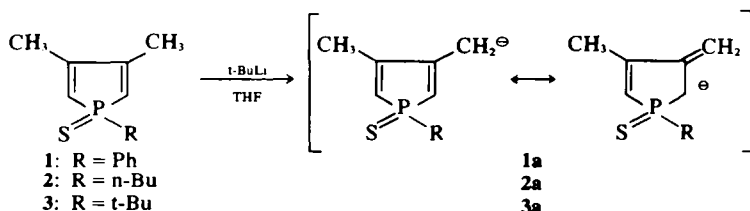


Schéma 1.

Tableau 1. Nouveaux sulfures de phosphores fonctionnels

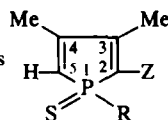
Sulfure de départ	Réactif	Produit obtenu	R	Z	n°	Rdt %	pF(°C)	IR(ν en cm^{-1}) ^a
2	Ph ₂ CO		n Bu	Ph ₂ C— OH	4	48	126(MeOH—H ₂ O)	C=C 1604 OH 3370 P=S 633 ^b
3	Ph ₂ CO		t Bu	Ph ₂ C— OH	5 ^c	65	146(MeOH—H ₂ O)	C=C 1600 OH {3320 ^f P=S 668 {3370
2	Me ₂ CO		n Bu	Me ₂ C— OH	6	42	huile	C=C 1621 OH 3390 P=S 640
3	Me ₂ CO		t Bu	Me ₂ C— OH	7	56	130	C=C 1621 OH 3360 P=S 663
2	Me COOEt		n Bu	Me C— O	8	36	54(hexane)	C=O 1670 C=C 1600 P=S 648?
3	Me COOEt		t Bu	Me C— O	9	25	100(hexane)	C=O 1672 C=C 1603 P=S 683
1	CO(OEt) ₂		Ph	—COOEt	10	21	104	C=O 1708 C=C 1615 P=S 671? d
3	CO(OEt) ₂		t Bu	—COOEt	11	29	62(hexane)	C=O 1703 C=C 1610 P=S 678
3	Ph COOEt		t Bu	Ph C— O	12	28	146(hexane)	C=O 1655 C=C 1599

^a produits purs en pastilles dans KBr; précision sur ν : $\sim 2 \text{ cm}^{-1}$.

^b ν P=S 632 cm^{-1} dans 2.

^c 5 recristallisé contient de façon reproductible 2/3 de MeOH qu'il perd vers 100°C pour fondre ensuite à 146°C.

^d ν P=S 663 cm^{-1} dans 1.

Tableau 2. Données RMN^a des sulfures de phosphores α -fonctionnels

n°	R	Z	Me—C ₃		Me—C ₄		H—C ₅		R	Z	$\delta^{31}\text{P}^b$	
			δ	J(H—P)	δ	J(H—H) (H—C ₅)	J(H—P)	δ	J(H—P)			
1	Ph	H	2.14	2	2.14	—	2	6.10	30.5	Ph: o.7.84 m.p. 7.45	66.4	
2	n Bu	H	2.08	2	2.08	1	2	6.02	31.5		60.3	
3	t Bu	H	2.10	2	2.10	1	2	5.97	30	t Bu: 1.24 J(H—P) 17.1	42	
15	Ph	MeCO	2.53	2.4	2.20	—	—	6.32	31.3	Ph: o.7.90 m.p. 7.58	Me: 2.25	64.5
8	n Bu	MeCO	2.38	2.2	2.14	1.4	—	6.23	30.3		Me: 2.53	57.2
9	t Bu	MeCO	2.21	—	2.12	1.5	1.8	6.16	31.3	t Bu: 1.22 J(H—P) 17.9	Me: 2.62	38.7
10	Ph	COOEt	2.50	2.5	2.20	1.7	2.5	6.28	30.0	Ph: o.7.85 m.p. 7.50	Et: Me 1.08 CH ₂ 4.10	63.7
11	t Bu	COOEt	2.43	2.3	2.16	1.5	2.3	6.13	30.0	t Bu: 1.18 J(H—P) 17	Et: Me 1.36 CH ₂ 4.30	38.8
16	Ph	COOH	2.50	2.4	2.19	1.5	1.6	6.54	30.6	Ph: o.7.87 m.p. 7.62	H ⁺ : 11.6	59.3

^a δ en ppm, J en Hz; référence interne TMS; produits en solution dans CDCl₃.

^b référence externe P₂O₅; δ positif vers les champs forts.

en cm^{-1} : 15 1675, 8 1677, 9 1677, 10 1714 et 11 1709.5. La comparaison avec les résultats obtenus à l'état solide dans KBr† montre que ces produits sont le siège d'interactions intermoléculaires assez fortes. D'un autre côté, la présence d'une seule bande CO aussi bien à l'état solide

qu'en solution prouve que ces produits existent vraisemblablement sous une seule conformation à température ambiante comme la plupart des thiophènes α -carbonylés.^{7,8}

Nous avons voulu déterminer si cette conformation était s-trans comme pour les dérivés du thiophène (C=O vers le soufre) en utilisant les effets de solvants. Au cours de nos essais, nous avons découvert que C₆D₆ donnait

†15 à l'état solide dans KBr présente une bande CO à 1660 cm^{-1} .⁶

Tableau 3. Effets de solvants sur les sulfures de phospholes

	1 (CCl ₄)	1 (CDCl ₃)	1 (C ₆ D ₆)	15 (CCl ₄)	15 (CDCl ₃)	15 (C ₆ D ₆)
Me (cycle)	2.13	2.14	1.47	2.18-2.47	2.20-2.53	1.52-2.17
CH-P	6.02	6.10	5.74	6.16	6.32	5.84
Ph ortho	7.75	7.84	7.93	7.76	7.90	7.95
méta-para	7.38	7.45	7.14	7.46	7.58	7.25
Me CO	—	—	—	2.13	2.25	2.28 ^a

^a Dans les acétyl-2 thiophènes qui donnent préférentiellement un complexe sur le carbonyle, le COCH₃ est blindé en moyenne de 0,3-0,4 ppm quand on passe de CCl₄ à C₆D₆.⁷ Si on admet, par contre, une complexation du C₆D₆ sur le noyau phosphole, on rationalise parfaitement le déblindage observé.

préférentiellement un complexe par transfert de charge avec le noyau sulfure de phosphole (Tableau 3) ce qui nous a interdit l'utilisation de cette méthode pour fixer la conformation du groupement carbonylé. Cette dernière est cependant sans doute *s-trans* par suite de l'interaction probable entre l'oxygène négatif du carbonyle et le phosphore positif.

Etude de la réduction des sulfures de phospholes α -carbonylés

A priori, la réactivité du phosphore dans les phospholes α -carbonylés doit être fortement réduite par rapport à ce qu'elle est dans les phospholes non fonctionnels. C'est en tout cas ce qui se passe pour les phospholes β -carbonylés.^{4,5} Comme les sulfures de phospholes simples sont déjà plus facilement réductibles que les sulfures de phosphines usuels,⁹ nous avons pensé que la réductibilité des sulfures de phospholes α -carbonylés devait être exceptionnelle et qu'une désulfuration complète devait se produire par simple équilibre avec des dérivés réactifs du phosphore trivalent. Nous avons vérifié cette hypothèse en conduisant un certain nombre d'essais en tubes de RMN. Les résultats sont résumés dans le Tableau 4 et les données spectrales dans le Tableau 5. Les meilleurs agents réducteurs essayés sont dans l'ordre PBU₃ > P(CH₂CH₂CN)₃ \geq PPh₃ > P(OPh)₃, P(NMe₂)₃ et PCl₃ provoquent la destruction du noyau phosphole.

Notre hypothèse de départ est particulièrement corroborée par deux résultats, la possibilité de réduire 15 par P(OPh)₃[†] et, à l'inverse, l'impossibilité de réduire 12

[†] Les phosphites sont incapables de réduire valablement les sulfures de phosphines "classiques" puisque D (P=S) dans (RO)₃P=S < D (P=S) dans R₃P=S (voir Ref. 20).

(qui est un phospholène) par PBU₃, dans les conditions utilisées.

Pour étudier les caractéristiques spectrales des phospholes fonctionnels, la méthode consistant à réduire les sulfures correspondants par PBU₃, dans un tube de RMN est particulièrement commode. Si l'on veut, par contre, obtenir les phospholes fonctionnels à l'état pur, on se heurte à l'impossibilité de séparer le SPBU₃ formé du phosphole recherché. Par exemple 15 et SPBU₃ éluent à peu près de la même façon sur colonne de gel de silice (éluant hexane-éther 80-20) et ont des points d'ébullition assez proches. Pour permettre une purification des phospholes fonctionnels par simple distillation, il faut que le réducteur utilisé ait un point d'ébullition particulièrement élevé. La tris (β cyanoéthyl) phosphine répond très bien à cet impératif. En outre, elle réagit bien à l'état liquide (F 98°C) tout en étant fort peu soluble à température ambiante (de même que son sulfure) dans les hydrocarbures servant de milieu réactionnel. Son élimination, ainsi que celle de son sulfure, s'avère donc très facile. En utilisant cette technique nous avons très simplement préparé 20 et 23 à l'état pur. La forte réductibilité des sulfures de phosphole α -carbonylés a pour corollaire une très faible réactivité des phospholes trivalents correspondants. Nous avons ainsi noté que 20 et 23 résistaient assez bien à l'oxydation par l'air à la température ambiante et ne donnaient ni sels de phosphonium stables avec ICH₃, ni complexes σ stables avec Fe₂(CO)₉, contrairement aux phospholes non fonctionnels. En une occasion, le chauffage de Fe₂(CO)₉ avec le sulfure 15 nous a fourni directement le phosphole libre correspondant 20 au lieu du complexe attendu.¹⁰

Les propriétés chimiques de ces composés seront décrits plus en détail ultérieurement. Notons simplement

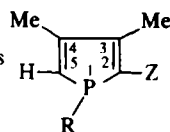
Tableau 4. Essais de réduction des sulfures de phospholes

Sulfure	Agent réducteur	Conditions expérimentales ^a	Rdt de réduction approximatif ^b %
15 ^c	PBU ₃ , fort excès	C ₆ D ₆ , 1 h à 90°C	100
15	PPh ₃ , fort excès	C ₆ D ₆ , 40 mn à 120°C	80
15	P(CH ₂ CH ₂ CN) ₃ , excès	CDCl ₃ , 1 h à 115°C	100
15	P(OPh) ₃ , fort excès	sans solvant 2 h à 110°C	60
8	PBU ₃ , 2/1	CDCl ₃ , 1 h à 100°C	100
9	PBU ₃ , 2/1	CDCl ₃ , 1 h à 100°C	100
10	PBU ₃ , 2/1	CDCl ₃ , 1 h à 100°C	100
10	P(CH ₂ CH ₂ CN) ₃ , excès	CDCl ₃ , 1 h à 105°C	70
11	PBU ₃ , 2/1	CDCl ₃ , 1 h à 100°C	100
12	PBU ₃ , 2/1	CDCl ₃ , 1,5 h à 115°C	0

^a Expériences conduites en tubes de RMN du proton.

^b Estimé d'après les spectres.

^c Echecs avec P(NMe₂)₃ et PCl₃ (destruction du phosphole).

Tableau 5. Données RMN des phospholes α -fonctionnels

n°	R	Z	Me-C ₃		Me-C ₄		HC ₅		R	Z	$\delta^{31}\text{P}$ (P ₂ O ₅)	Solvant	
			δ	J(H-P)	δ	J(H-H) (H-C ₅)	J(H-P)	δ					J(H-P)
17	Ph	H	1.91	3.5	1.91	0.5	3.5	6.36	38	Ph: 7.0-7.6	—	115	CDCl ₃
18	n Bu	H	1.81	2.6	1.81	0.5	2.6	6.12	38.5	—	—	119	CDCl ₃
19	t Bu	H	2.04	2.6	2.04	0.8	2.6	6.18	35.8	t Bu: 1.09 J(H-P) 13	—	85	CDCl ₃
20	Ph	MeCO	2.44	4.8	2.15	1.3	3.3	6.71	37.4	Ph: 7.29	Me: 2.26 J(H-P) 2.45	107.5	CDCl ₃
—	—	—	2.35	4.8	1.88	1.3	3.4	6.47	38	Ph: o.7.30 m.p. 7.10	Me: 2.17 J(H-P) 2.6	—	C ₆ D ₆
21 ^a	n Bu	MeCO	2.33	4.6	2.08	1.3	3.3	6.66	37.1	—	Me: 2.40 J(H-P) 2.0	105.7	CDCl ₃
22 ^a	t Bu	MeCO	2.20	3.1	2.06	1.3	3.2	6.49	37.4	t Bu: 1.10 J(H-P) 13.4	Me: 2.44 J(H-P) 1.66	77.4	CDCl ₃
23	Ph	COOEt	2.48	5.0	2.17	1.4	3.7	6.75	36	Ph: 7.31	Et: Me 1.14 CH ₂ 4.14	107.5	CDCl ₃
24 ^a	t Bu	COOEt	2.33	4.0	2.06	1.3	3.2	6.51	36.1	t Bu: 1.14 J(H-P) 13.4	Et: Me — CH ₂ 4.23	78.15	CDCl ₃

^a En mélange avec P Bu, et SPBu₃.

pour terminer la bonne stabilité de ces produits qui se conservent aisément plusieurs semaines à température ordinaire et plusieurs heures à 100°C sans décomposition visible contrairement aux deux phospholes β -esters de Quin et Borleske^{4,5} qui doivent être conservés à -60°C. Par contre, à la distillation (bain à 145°C), on enregistre une perte par décomposition partielle du produit brut.

Etude physico-chimique des phospholes α -carbonylés

Une des meilleures façons d'étudier un système électronique complexe consiste à le perturber et à regarder comment se répartissent les effets de cette perturbation. Dans le cas des phospholes, c'est, plus précisément, l'existence et la nature de l'interaction entre deux sous-systèmes (phosphore et diène) qui sont en cause et, par conséquent, le groupement perturbateur doit être greffé à la jonction de ces deux motifs, c'est-à-dire en position 2. Pour la première fois, nous sommes donc à même d'appliquer cette méthode aux phospholes en utilisant la perturbation provoquée par les fonctions carbonylées en 2. Les effets de ce greffage sont suivis par RMN du proton et du phosphore (Tableau 6).

L'interaction du COCH₃ avec le système diénique se traduit par l'apparition d'une charge positive sur C₃. Le déblindage du méthyle porté par ce carbone $\Delta(\delta\text{MeC}_3)$ est donc directement relié à l'intensité du transfert

électronique correspondant à cette interaction. D'un autre côté, le greffage du COCH₃ sur les phospholes s'accompagne très certainement aussi d'un transfert électronique du phosphore vers le CO. Ce transfert est d'ailleurs attesté, dans le cas des phospholes trivalents, par la forte diminution de la réactivité du phosphore. Sans faire intervenir aucune hypothèse sur le mécanisme et la nature exacte de ce transfert, nous constatons qu'il s'accompagne d'un déblindage du phosphore. Inversement, ce déblindage nous permet donc d'avoir une idée de l'ampleur relative de ce transfert dans une série homogène (sulfures ou phospholes trivalents) surtout si l'on admet que, dans un cycle aussi tendu, le greffage du COCH₃ ne provoque pas de variation notable de l'angle CPC intracyclique pouvant à son tour influencer $\delta^{31}\text{P}$.

Le déblindage de HC₅, $\Delta(\delta\text{CHP})$, traduit l'apparition d'une charge positive sur C₅. Le transfert électronique de C₃ vers COCH₃ s'effectue, *a priori*, à la fois à travers le diène et à travers le phosphore. Logiquement, le transfert par le diène doit varier comme celui de C₃ vers CO et le transfert par le phosphore, comme celui du phosphore vers CO. On doit donc pouvoir écrire: $\Delta(\delta\text{CHP}) \approx k_1 \Delta(\delta\text{MeC}_3) + k_2 \Delta(\delta^{31}\text{P})$ où k_1 et k_2 sont des constantes positives. Le poids relatif du transfert par le phosphore (% P dans le tableau 6) est donc égal à $[k_2 \Delta(\delta^{31}\text{P}) / \Delta(\delta\text{CHP})]$. On trouve effectivement des corrélations approximatives de ce type pour les sulfures et pour les phospholes trivalents avec respectivement $k_1 = 0.34$, $k_2 = 0.042$ et $k_1 = 0.19$, $k_2 = 0.034$.

L'existence de ces corrélations, même approximatives, montre d'ailleurs que $\Delta(\delta^{31}\text{P})$ a bien une origine essentiellement électronique et non angulaire.

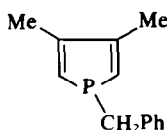
Ces différents points étant établis, nous pouvons tirer les conclusions suivantes de l'examen du Tableau 6. (1) La conjugaison du CO avec le diène est plus intense dans les phospholes trivalents que dans leurs sulfures. Ce point est d'ailleurs corroboré par l'étude comparative IR et UV de 15 et 20. IR: 15 solide νCO 1660 cm⁻¹; en solution dans CCl₄ νCO 1675 cm⁻¹; 20 liquide pur νCO 1655 cm⁻¹; en solution dans CCl₄ νCO 1661 cm⁻¹. UV: 15 λ_{max} 310 nm, ϵ 2250, log ϵ 3.35 (MeOH); 20 λ_{max} 211.5 nm, ϵ 13.116, log

Tableau 6. Comparaisons entre phospholes non fonctionnels et acetyl-2 phospholes

Couple	$\Delta(\delta\text{MeC}_3)$	$\Delta(\delta\text{MeC}_4)$	$\Delta(\delta\text{CHP})$	% P ^a	$\Delta(\delta^{31}\text{P})$
1/15 (P=S)	0.39	0.06	0.22	38	1.9
2/8 (P=S)	0.30	0.06	0.21	56	3.1
3/9 (P=S)	0.11	0.02	0.19	79	3.3
17/20 (P ^{III})	0.53	0.24	0.35	72	7.5
18/21 (P ^{III})	0.52	0.27	0.54	82	13.3
19/22 (P ^{III})	0.16	0.02	0.31	89	7.6

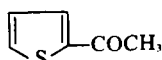
^a Il s'agit d'une évaluation approximative de la part de $\Delta(\delta\text{CHP})$ qui est due au transfert électronique de CHP vers COCH₃ à travers le phosphore (voir texte).

ϵ 4.12 (MeOH). Ces données UV sont à comparer avec les suivantes:



λ_{\max} 280 nm, $\log \epsilon$ 3.26 (EtOH)¹¹; sulfure 2: λ_{\max} 274.5 nm, ϵ 1565, $\log \epsilon$ 3.19 (MeOH).

On constate donc un déplacement des bandes vers le rouge comparable pour les sulfures et les phospholes fonctionnels; en revanche, ϵ croit beaucoup plus pour les phospholes que pour leurs sulfures et atteint alors des valeurs du même ordre de grandeur que celui observé dans la série des pyrroles, furannes et thiophènes. On a par exemple:



λ_{\max} 260 et 283 nm, $\log \epsilon$ 4.01 et 3.87 (EtOH).¹²

(2) En utilisant toujours comme critère les variations de $\Delta(\delta\text{MeC}_3)$, on s'aperçoit que la conjugaison entre le CO et le motif diénique est beaucoup plus faible dans les dérivés t-butylés **9** et **22** que dans leurs homologues phénylés ou butylés. Nous attribuons cette différence à l'encombrement du groupement t-butyle qui pousse probablement le CO hors du plan du système diénique et, par conséquent, diminue la conjugaison entre ces deux motifs.

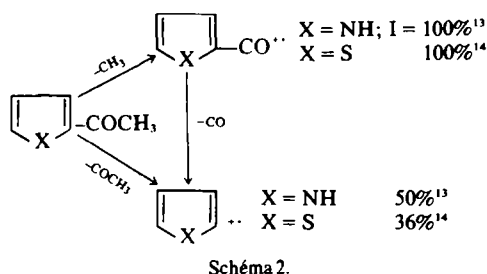
Rappelons, à ce propos, que la benzylation de **1** (P(S)Ph) s'effectue à 50% en α et à 50% en γ , alors que la benzylation de **3** (P(S)t-Bu) s'effectue à 100% en γ , ce qui indique probablement que le groupement t-Bu déstabilise les cétones en **2**. Notons enfin que **9** est presque incolore alors que **8** et **15** sont fortement colorés en jaune; or cette coloration est spécifique des sulfures de phospholes α -carbonylés et est donc bien liée à la conjugaison du carbonyle avec le cycle.

(3) La transmission des effets électroniques [%P] est beaucoup plus facile à travers P^{III} qu'à travers P^{IV} = S, sans doute par suite de la présence du doublet libre sur P^{III}.

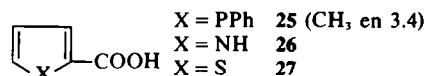
(4) On constate que le transfert électronique du phosphore vers le CO [$\Delta(\delta^{31}\text{P})$] varie indépendamment de celui du système diénique vers ce même CO [$\Delta(\delta\text{MeC}_3)$],

aussi bien dans les phospholes trivalents que dans leurs sulfures. Or, si le noyau phosphole était le siège d'une forte délocalisation électronique, les variations de la perte électronique totale se répartiraient également sur les deux sous-systèmes. Nous apportons donc un bon argument en faveur des thèses défendues dans les références^(2,3). Précisons tout de même que l'absence, ou la faiblesse, de la délocalisation électronique $2\text{P}_\pi - 3\text{P}_\pi$ dans le noyau phosphole n'exclut pas l'existence d'une stabilisation énergétique de ce système par un mécanisme autre que la délocalisation (voir Ref. 3).

L'étude des spectres de masse des phospholes fonctionnels (Tableau 7) apporte d'autres arguments dans le même sens. Ainsi, le mode de décomposition principal des acétyl-2 pyrrole et thiophène comporte la rupture de la liaison CO-CH₃ avec formation d'un ion acylium (Schéma 2), alors que **20** se décompose principalement par rupture de la liaison entre le carbonyle et le cycle comme son sulfure **15** où toute délocalisation électronique est impossible.



D'un autre côté, **23** se décomposant essentiellement par perte d'éthylène en fournissant l'acide correspondant **25** (m/e 232), il est possible de comparer le mode de décomposition de **25** avec ceux de ses homologues **26** et **27**.



On remarque, alors, que **25** se décompose pour une part importante par perte de CO. Un tel mode de décomposition a, d'ailleurs, déjà été observé par Borleske sur les phospholes- β -esters.¹⁵ Or ce type de décomposition est absent dans le cas de **26**¹³ mais

Tableau 7. Spectres de masse de quelques phospholes α -carbonyles

Structure	Y	%	m/e	262	247	229	219	$m/e \geq 219^a$		
			1%	100	7	11	59			
	15	Y = S	interprétation ^c	M	M-CH ₃	M-SH	M-COCH ₃			
			m/e	230	215	188		$m/e \geq 188^b$		
	20	Y = rien	1%	84	2	62				
			interprétation ^c	M	M-CH ₃	M-COCH ₂				
	10	Y = S	m/e	292	263	248	220	215	187	$m/e \geq 187$
			1%	100	24	99	24	88	50	
	23	Y = rien	interprétation ^c	M	M-C ₂ H ₅	M-OC ₂ H ₅	248-CO	248-SH	215-CO	
			m/e	260	232	215	204	203	189	188 $m/e \geq 188$
	25	Y = rien	1%	100	81	19	65	69	38	65
			interprétation ^c	M	M-C ₂ H ₄	M-OC ₂ H ₅	232-CO	232-COH	204-CH ₃	M-C ₂ H ₄ -CO ₂

^a Le seul autre pic intense ($I > 18\%$) est celui de m/e 43 (COCH₃, $I = 75\%$).

^b Pic de base m/e 43 (COCH₃).

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

apparaît de façon minime dans **27** ($I = 5\%$).¹⁴ L'interprétation est alors la suivante: Dans l'ion moléculaire de **27**, se produit une rupture de la liaison C-S, suivie du transfert du groupement OH sur le soufre, puis de la perte du groupement CO.¹⁴ Si cette interprétation est la bonne, on en déduit que les énergies de liaison décroissent dans l'ordre: D (N-C) dans **26** > D (S-C) dans **27** > D (P-C) dans **25**. Ce classement est à mettre en parallèle avec les énergies des liaisons simples suivantes: D (N-C) Simple = 69 kcal/mole; D (S-C) Simple = 60 kcal/mole; D (P-C) Simple = 68 kcal/mole (Energies de dissociation des liaisons Me₂N-Me,¹⁶ PhS-Me¹⁶ et Me₂P-Me¹⁷).

Compte tenu de ces données, il apparaît clairement que la multiplicité de la liaison P-C dans **25** doit être nettement inférieure à celle des liaisons N-C dans **26** et S-C dans **27**, ce qui constitue un autre argument en faveur d'une faible délocalisation 2P_z - 3P_z dans le noyau phosphore. Remarquons, toutefois, que cet argument s'applique à l'ion moléculaire de **25** dont la structure géométrique et électronique est probablement différente de celle **25** lui-même dans son état fondamental.

D'une façon générale, nous considérons que les diverses observations contenues dans ce travail ne sont pas des arguments définitifs mais plutôt des présomptions convergentes en faveur d'une faible délocalisation dans le noyau phosphore. Nous avons surtout voulu montrer tout le parti qu'on pouvait tirer d'une étude physico-chimique des phosphores α -carbonylés.

PARTIE EXPERIMENTALE

Pour la préparation de **1**, **2** et **3**, voir Refs. (18) et (19). Toutes les réactions sont conduites sous argon. Les chromatographies sont réalisées sur colonnes de gel de silice 60 Merck 70-230 mesh. Les produits obtenus ont fourni des résultats analytiques corrects. Les spectres de RMN du proton et du phosphore ont été enregistrés sur des appareils Perkin-Elmer R12 et R24 et JEOL PS 100 FT (produits en solution dans CDCl₃, TMS interne, δ en ppm, J en Hz).

Préparation des sulfures fonctionnels

Protocole A. Le sulfure non fonctionnel (0.01 mole), dissous dans 50 cm³ de THF et 5 cm³ de TMEDA, est traité à -70°C par 0.013 mole de t-BuLi pendant 0.5 h. On ajoute alors 0.013 mole du réactif choisi et laisse réagir pendant 3 h à -70°C. L'hydrolyse est ensuite réalisée à -70°C par un mélange alcool-eau 60-40 et la neutralisation vers 0°C par HCl 2N. On chasse le THF, extrait le produit de la phase aqueuse par CHCl₃, sèche la solution chloroformique sur SO₄Na₂ puis évapore le chloroforme et chromatographie le résidu. Ont été ainsi préparés: **4** éluant: benzène pour éliminer **2**, puis benzène-acétate d'éthyle (80-20) pour récupérer **4** RMN: CH₃-C = δ 1.94, J(H-P) 1.7, *J(H-H) 1.7; HC₃ = δ 5.87, J(H-P) 31.3; HC₂ = δ 5.68, J(H-P) 30.9; CH₂ δ 3.33; OH δ 2.55 (élargi); Ph δ 7.33. **5** éluant: benzène pour éliminer **3**, puis benzène-acétate d'éthyle (80-20) pour récupérer **5**. RMN: CH₃-C = δ 1.98, J(H-P) 1.7; HC₃ = δ 5.85, J(H-P) 29.7; HC₂ = δ 5.73, J(H-P) 29.3; CH₂ δ 3.37; OH δ 2.22; Ph δ 7.38; t-Bu δ 1.04, J(H-P) 17.3. **6** éluant: benzène-acétate d'éthyle (95-5) R₁ (2) = 0.6, R₁(6) = 0.4. RMN: CH₃-C = δ 2.04, J(H-P) 1.4; HC₃ = δ 5.97, J(H-P) 25.8; HC₂ δ 3.05, J(H-P) 4.3; CH₂ = système complexe centré à 5.32 et 5.46; OH δ 5.21; CH₃C(OH) δ 1.36. **7** éluant: benzène-acétate d'éthyle (95-5) - R₁ (3) = 0.65, R₁(7) = 0.45 RMN: CH₃-C = δ 2.07, J(H-P) 1.8, *J(H-H) 1.4; HC₃ = δ 5.91, J(H-P) 25.3; HC₂ δ 3.15, J(H-P) 3.3; CH₂ = système complexe centré à 5.26 et 5.39; OH δ 5.40; CH₃ C(OH) δ 1.40 et 1.41; t-Bu δ 1.20, J(H-P) 16.9. **8**, fortement coloré en jaune; éluant: benzène-acétate d'éthyle (90-10) ou hexane-ether (50-50). Le produit ainsi obtenu est extrait à l'hexane froid pour éliminer le dimère insoluble et incolore. Après évaporation de l'hexane, **8** cristallise lentement. **9**, jaune pâle; éluant: benzène-acétate d'éthyle (90-10) ou hexane-ether (40-50).

Protocole B. Le sulfure non fonctionnel (0.01 mole) est métallé à -70°C comme précédemment. Dans un autre réacteur, sont placés, à la température ambiante, 5 cm³ du réactif choisi et 10 cm³ de THF. Le lithien dans le réacteur à -70°C est poussé progressivement par de l'argon dans le réacteur à température ambiante à travers un tube de Téflon souple aussi court que possible. Après 3 h à température ordinaire, le mélange réactionnel est traité classiquement. Ce procédé est utilisé avec les réactifs qui se condensent mal sur le lithien à -70°C. Ont été ainsi préparés **10** jaune; éluant: hexane-ether (50-50). **11**, jaune; éluant: hexane-ether (50-50); cristallise lentement à température ordinaire. **12**, jaune pâle; éluant: hexane-ether (50-50); RMN: CH₃-C = δ 2.22; =CH-P δ 6.50, J(H-P) 23.6; =CH-CO δ 7.15; -CH₂P système complexe compris entre 2.93 et 4.17; Ph ortho 8.0 méta-para 7.60; t-Bu δ 1.22, J(H-P) 17. **13 + 14**, huile jaune; éluant: hexane-ether (50-50); IR: ν CO 1655, ν C=C 1599. RMN: CH₃ à 1.93, 2.17 et 2.23; CH₂P (**13**) entre 3.16 et 3.80; =CH-P (**13**) δ 6.45, J(H-P) 24; =CH-CO (**13**) δ 7.15; =CH-P (**14**) δ 6.17, J(H-P) 31.

Préparation des phosphores trivalents fonctionnels

A: en tube de RMN du proton: Le mode opératoire suivant est représentatif des essais effectués. Une solution de 10⁻⁴ mole de sulfure fonctionnel dans 0.6 cm³ de C₆D₆ est placée dans un tube de RMN du proton (appareils R¹² ou R²⁴). On injecte alors 5 \times 10⁻² cm³ de PBU₃ (~2 \times 10⁻⁴ mole) dans le tube RMN à l'aide d'une micro seringue graduée. On scelle rapidement le tube qui est ensuite chauffé (voir Tableau 4).

B: à l'état pur: 0.005 mole de sulfure fonctionnel et 2 g de P(CH₂CH₂CN)₃ sont agités à 120-130°C dans 50 cm³ de toluène pendant 2 h. Au refroidissement, l'excès de P(CH₂CH₂CN)₃ et le sulfure SP(CH₂CH₂CN)₃ précipitent progressivement (1 h à 0°C). Après filtration, la solution toluénique est concentrée et le résidu distillé dans un appareil pour micro distillation moléculaire (vers 140°C sous 0.1 mm de mercure pour **20** et **23**).

Remerciements—Ce travail a été effectué avec la collaboration technique de Mme R. Maillet. Les spectres de masse ont été enregistrés par M. H. Laurent (S.E.B.C) et les spectres RMN, par Mme R. Mankowski-Favelier. L'auteur les remercie vivement.

BIBLIOGRAPHIE

- J. D. Andose, A. Rauk et K. Mislow, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 6904 (1974).
- M. H. Palmer et R. H. Findlay, *J. Chem. Soc. Perkin II* 974 (1975).
- W. Schafer, A. Schweig et F. Mathey, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 407 (1976).
- L. D. Quin et S. G. Borleske, *Tetrahedron Letters* 299 (1972).
- L. D. Quin, S. G. Borleske et J. F. Engel, *J. Org. Chem.* **38**, 1858 (1973).
- F. Mathey, *Tetrahedron* **30**, 3127 (1974).
- L. Kaper et Th. J. de Boer, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **89**, 825 (1970).
- D. J. Chadwick, J. Chambers, G. D. Meakins et R. L. Snowden, *Chem. Commun.* 625 (1971).
- F. Mathey, *Comptes Rendus Ser. C* **279**, 53 (1974).
- E. H. Bray, W. Hubel et I. Caplier, *J. Am. Chem. Soc.* **83**, 4406 (1961).
- J. F. Engel, Thèse, Duke University (1971).
- S. Gronowitz, *Ark. Kemi* **13**, 239 (1958).
- H. Budzikiewicz, C. Djerassi, A. H. Jackson, G. W. Kenner, D. J. Newman et J. M. Wilson, *J. Chem. Soc.* 1949 (1964).
- J. H. Bowie, R. G. Cooks, S. O. Lawesson et C. Nodde, *J. Chem. Soc. B*, 616 (1967).
- S. G. Borleske, Thèse, Duke University (1972).
- J. A. Kerr, *Chem. Rev.* **66**, 465 (1966).
- Appendix in K. W. Egger et T. L. James, *Trans. Faraday Soc.* **66**, 2560 (1970).
- F. Mathey et R. Mankowski-Favelier, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 4433 (1970).
- F. Mathey, *Tetrahedron* **28**, 4171 (1972).
- R. F. Hudson, *Structure and Mechanism in Organophosphorus Chemistry*, p. 68. Academic Press, London (1965).