

## Reactions du phényl-1 diméthyl-3,4 phosphole avec divers chlorures d'acides aromatiques

FRANÇOIS MATHEY, DANIEL THAVARD ET BERNARD BARTET

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

Reçu le 9 juillet 1974

FRANÇOIS MATHEY, DANIEL THAVARD et BERNARD BARTET. *Can. J. Chem.* **53**, 855 (1975).

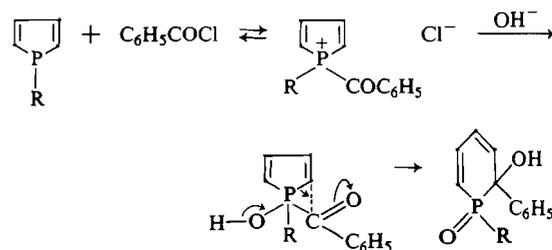
Le phényl-1 diméthyl-3,4 phosphole réagit en présence d'eau avec les chlorures de benzoyles substitués et les chlorures de 2- ou 3-thienyles pour fournir des hydroxy-2 dihydro-1,2 phosphorines. La réaction est particulièrement sensible aux effets stériques. Elle échoue avec les chlorures d'acides aliphatiques. Les résultats observés ne s'expliquent pas totalement par une compétition entre la réaction d'extension de cycle et l'hydrolyse des chlorures d'acides. Une explication complémentaire est proposée. Les hydroxy-2 dihydro-1,2 phosphorines se transforment à leur tour en oxa-1 phospho-2 cycloheptadiènes-4,6 en présence de traces de NaH. Cette nouvelle extension de cycle semble moins sensible aux effets stériques mais plus aux effets électroniques. Elle échoue avec les dérivés du thiophène. Les données r.m.n. de l'ensemble des produits préparés sont présentées et discutées. On note en particulier d'importants couplages P-C-OH dans les hydroxydihydrophosphorines.

FRANÇOIS MATHEY, DANIEL THAVARD, and BERNARD BARTET. *Can. J. Chem.* **53**, 855 (1975).

1-Phenyl-3,4-dimethylphosphole with water and substituted benzoyl chlorides or 2- and 3-thienyl chlorides is expanded into 2-hydroxy-1,2-dihydrophosphorines. This reaction is particularly affected by steric effects. It fails with aliphatic acid chlorides. These results are not fully explained by a competition between the expansion reaction and the hydrolysis of the chlorides. A complementary explanation is proposed. The 2-hydroxy-1,2-dihydrophosphorines are in turn expanded into 1-oxa-2-phosphacyclohepta-4,6 dienes with catalytic amounts of NaH. This other expansion reaction seems to be only weakly affected by steric but more strongly by electronic effects. It fails with thienyl derivatives. Nuclear magnetic resonance data are given and discussed for all the new products. Large P-C-OH couplings in hydroxydihydrophosphorines are noteworthy.

Dans un précédent travail (1) nous avons décrit la réaction de divers phospholes avec le chlorure de benzoyle en présence d'eau. Cette réaction conduit généralement à un oxyde de (phényl-2 hydroxy-2) dihydro-1,2 phosphorine. Ayant noté qu'à l'intérieur de la série des phényl-1 phospholes diversement substitués sur les carbones du cycle, les rendements de cette réaction décroissent rapidement avec la nucléophilie du phosphore, nous avons admis que le premier stade de l'extension de cycle comprenait une attaque électrophile de l'ion acyle sur ce même phosphore. Dans l'hydroxy acyl phosphorane qui est le stade intermédiaire de l'hydrolyse du chlorure d'acyl phospholium ainsi obtenu, le noyau phosphole se trouve certainement en position apicale-équatoriale à cause de l'angle  $\angle$  CPC intracyclique qui reste voisin de  $90^\circ$  (2) quel que soit le degré de coordinance du phosphore par suite de la contrainte cyclique. Dans ces conditions, d'après les théories couramment admises sur l'hydrolyse des sels de phosphonium, c'est la liaison P-C apicale du

cycle qui se rompt préférentiellement à la liaison P-acyle équatoriale. Il y a ensuite recyclisation par attaque de l'anion ainsi formé sur le carbonyle. Le schéma ci-dessous résume le mécanisme que nous proposons.



Si cette façon de voir est la bonne, on remarque que ce n'est pas l'"aromaticité" controversée des phospholes mais seulement leur contrainte cyclique qui est en jeu dans cette réaction. Ce fait vient d'être tout récemment confirmé par Smith et Smith (3) qui ont montré que l'on pouvait généraliser ce type d'extension de cycle aux phosphétanes ( $\angle$  CPC  $\approx 82^\circ$ ) (4)

TABLEAU 1. Synthèse et propriétés des hydroxy-2 dihydro-1,2 phosphorines

Composé	R	Point de fusion* (°C)	Rendement (%)	Infrarouge†		
				OH	C=C	P=O
1		216 (toluène)	87	3164	1636, 1600, 1588	1149
2		202 (toluène)	38	3160	1630, 1587	1151
3		201 (toluène)	66	3160	1630, 1600, 1585	1145
4		215 (toluène)	54	3160	1631, 1587	1148
5		195 (toluène)	80	3145	1635, 1601, 1580	1150
6		223 déc. (toluène)	75	3130	1633, 1590	1152
7		235 (alcool-eau)	61	3150	1639, 1599, 1588	1148
8		215 déc. (CH3COOEt)	62	3115	1632, 1600, 1595	1151
9		227 (toluène)	16	3122	1632, 1587	1148
10		230 (toluène)	32	3165	1636, 1587	1156, 1144
			0			
			0			
			0			

\*Mesurés au microscope.

†Produits en pastilles dans KBr; données en  $\text{cm}^{-1}$ .

mais que, dès que l'on passait aux phospholènes ( $\angle \text{CPC} \approx 94^\circ$  (5)) et aux phospholanes ( $\angle \text{CPC} \approx 96^\circ$  (4)), la réaction prenait un cours différent et conduisait à l'oxyde de la phosphine utilisée et à l'aldéhyde benzoïque. Dans ces deux derniers cas, en effet, la contrainte cyclique n'est plus

suffisante pour empêcher le groupement acyle très apicophile (6) de chasser le cycle de sa position apicale-équatoriale.

Cette réaction représentant le premier exemple général d'extension de cycle des phospholes (pour divers essais d'extension de cycle des

TABLEAU 2. Résultats d'études d'hydrolyse de RCOCl

R	$10^4 k_{H_2O}$ (s)*	Rendement en hydroxydihydrophosphorine (%)
CH <sub>3</sub>	10.9	0
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub>	3.60	0
4-O <sub>2</sub> NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	2.33	62
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C	0.74	0
2-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	0.0644	38
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	0.0417	87
4-CH <sub>3</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	0.0146	80

\*Données tirées de réf. 10.

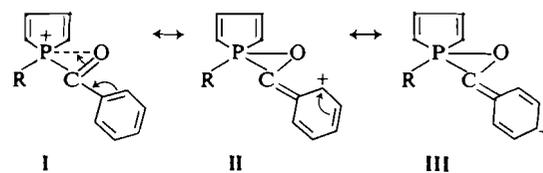
phospholes dans des cas particuliers voir refs. 7-9) et étant, de plus, le premier cas connu d'insertion du motif d'un chlorure d'acide dans la liaison P—C d'une phosphine, nous avons voulu vérifier si d'autres chlorures d'acides pouvaient remplacer le chlorure de benzoyle dans cette transformation.

Les résultats de nos essais avec les chlorures d'acides aromatiques et le phényl-1 diméthyl-3,4 phosphole sont reproduits dans le tableau 1. Tous nos essais avec les chlorures d'acides aliphatiques (CH<sub>3</sub>COCl, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>CCOCl, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>-COCl, ClCO COCl, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OCO COCl) se sont par contre soldés par des échecs. Ce fait appelle un premier commentaire.

Comme la r.m.n. du proton d'un mélange de phényl-1 diméthyl-3,4 phosphole, de chlorure de benzoyle et de triéthylamine dans le deutériochloroforme ne permet pas de mettre en évidence le sel d'acyl phospholium, on peut admettre que l'équilibre de formation de ce sel est très fortement déplacé vers la gauche. Lorsqu'on ajoute de l'eau à un tel mélange, pour pouvoir observer la formation de l'hydroxy dihydrophosphorine, il faut donc que la vitesse de transformation du sel de phospholium en phosphorine soit beaucoup plus élevée que la vitesse d'hydrolyse du chlorure d'acide. Or, d'une manière générale, les chlorures d'acides aliphatiques s'hydrolysent beaucoup plus rapidement que les chlorures d'acides aromatiques. *A priori*, on a donc là une première raison pouvant expliquer les comportements différents des chlorures d'acides aliphatiques et aromatiques. Cette raison est cependant insuffisante pour rationaliser l'ensemble de nos résultats comme le montre

le tableau 2. On remarquera en particulier le cas du chlorure de *p*-nitrobenzoyle.

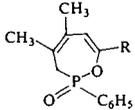
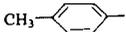
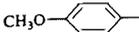
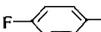
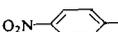
Une déchlorhydratation du chlorure d'acide aliphatique par la base conduisant à un cétene étant exclue dans le cas du chlorure de l'acide pivalique, la solubilisation du produit final lors du remplacement d'un chlorure aromatique par un chlorure d'acide aliphatique ne pouvant expliquer une suppression totale de la réaction d'extension de cycle (des phosphorines solubles dans le milieu réactionnel ont été obtenues à partir des P alkyl phospholes(I)), il est donc nécessaire de postuler un mécanisme réactionnel faisant explicitement intervenir le noyau aromatique. Nous proposons une stabilisation du sel d'acyl phospholium intermédiaire par délocalisation de la charge positive sur le noyau aromatique du radical acyle. Dans le cadre de



cette hypothèse il est à remarquer que les formes limites II et III sont des phosphoranes dans lesquels la tension du noyau phosphole est supprimée en position apicale-équatoriale, ce qui est très favorable.

D'autre part, on constate que le transfert électronique du noyau aromatique vers le phosphore s'effectue au détriment des positions 2, 4 et 6. Un substituant en *para* sur le noyau aromatique n'affectant que très peu les densités électroniques sur ces positions, on rationalise

TABLEAU 3. Synthèse et propriétés des oxa-1 phospha-2 cycloheptadiènes-4,6

Composé	 R	Point de fusion(°C)*	Rendement (%)	Infrarouge†		
				C=C	P=O	(P)—O—C‡
<b>11</b>		125 (méthylcyclohexane)	65	1639, 1606, 1590	1237	1066, 1045
<b>12</b>		115 (hexane)	53	1645, 1630, 1590	1230	1056, 1032
<b>13</b>		126 (hexane)	47	1640, 1610, 1595	1238	1063, 1049
<b>14</b>		156 (hexane)	47	1640, 1610, 1588	1235	1062, 1045
<b>15</b>		130 (hexane)	32§	1639, 1605, 1586	1233	1059, 1042
<b>16</b>		125 (hexane)	10§	1637, 1613, 1590	1250, 1234	1067, 1045
<b>17</b>		135 (hexane)	60	1642, 1613, 1602, 1592	1230	1057, 1040
<b>18</b>		Décomposition spontanée rapide	25	1636, 1610, 1593	1250, 1238	1066, 1045
			0			
			0			

\*Mesurés au microscope.

†Produits en pastilles dans KBr; données en  $\text{cm}^{-1}$ .

‡L'attribution n'est pas toujours certaine; elle a été effectuée en comparant les spectres de l'ensemble des produits de la série.

§Conditions synthétiques plus énergiques (voir partie expérimentale).

||Le spectre comprend également une puissante bande à  $1029 \text{ cm}^{-1}$  correspondant sans doute au groupement  $-\text{OCH}_3$ .

ainsi le résultat *a priori* surprenant suivant lequel le rendement de la réaction d'extension de cycle ne dépend que très légèrement de la nature du substituant greffé en position 4 (comparaison de **5** et **8** par exemple). Un substituant donneur en *méta* sur le noyau augmentant au contraire les densités électroniques sur les positions 2, 4 et 6, on comprend aussi pourquoi **3** se forme avec un meilleur rendement que **4**.

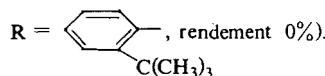
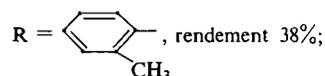
Dans le thiophène on sait que seules les liaisons C<sub>2</sub>—C<sub>3</sub> et C<sub>4</sub>—C<sub>5</sub> ont une multiplicité nettement supérieure à 1 (voir les données structurales (11)). L'influence d'un substituant en position 2 se fait donc sentir principalement sur la position 3 et inversement. D'autre part, on sait également que les doubles liaisons sont polarisées en direction du soufre



(le sens du moment dipolaire montre bien que le soufre joue un rôle globalement électro attracteur vis-à-vis du cycle (12)). Dans ces conditions la stabilisation du sel de 3-thienyl phospholium aux dépens de la position 2 riche en électrons est plus complète que celle du sel de 2-thienyl phospholium aux dépens de la position 3 pauvre en électrons. Il est donc logique d'observer pour **10** un rendement supérieur à celui de **9**.

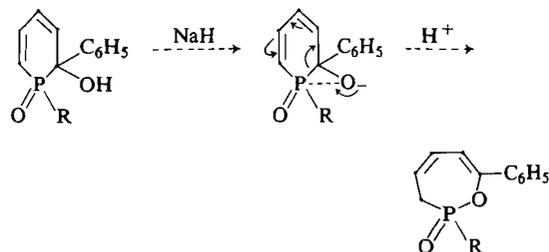
Enfin l'azote en position 3 dans le chlorure de l'acide nicotinique appauvrissant fortement les positions 2, 4 et 6 par suite de sa forte électronégativité déstabilise sensiblement le sel de phospholium intermédiaire, ce qui permet d'expliquer l'échec de l'extension de cycle dans ce dernier cas. Nous voyons donc que le schéma de stabilisation proposé permet en gros de rendre compte correctement des résultats observés.

La lecture du tableau 1 appelle un second commentaire. Il apparaît immédiatement que les facteurs stériques jouent un rôle prépondérant (avec R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, rendement 87%) :



Cet effet stérique est caractéristique des réactions nucléophiles du P<sup>III</sup> et constitue un argument indirect supplémentaire en faveur du mécanisme proposé.

Dans notre précédent travail (1) nous avons également montré que les hydroxy-2 dihydro-1,2 phosphorines se réarrangeaient en présence de quantités catalytiques de NaH pour donner des oxa-1 phospha-2 cycloheptadiènes-4,6.



Disposant d'une gamme importante de phosphorines, nous avons voulu vérifier si leur extension en cycle heptagonal était une réaction générale. Sauf avec les dérivés thiophéniques **9** et **10**, nous avons réussi cette transformation. Le tableau 3 résume les résultats obtenus.

Nous ne ferons que deux commentaires sur cette réaction. Tout d'abord elle ne semble pas être sensible à la présence d'un substituant en *ortho* sur le noyau benzénique en position 2 (cas de la transformation **2** → **12**). Ensuite nous avons constaté que la présence d'un méthoxy ou d'un chlore en *para* sur le noyau aromatique en position 2 stabilisait la phosphorine et rendait nécessaire l'emploi de conditions plus dures pour effectuer sa conversion en cycle heptagonal (cas de **5** notamment). Nous avons alors, mais sans succès, tenté de piéger l'anion dérivé de **5** en l'alkylant par ICH<sub>3</sub>.

#### Données de résonance magnétique nucléaire du proton des cycles à six et sept chaînons

Ces données sont rassemblées dans les tableaux 4 et 5. La lecture du tableau 4 fait apparaître deux caractéristiques des hydroxydihydrophosphorines. (a) Dans de nombreux cas apparaît un important couplage P—C—O—H très sensible à la nature du solvant employé : environ 15 Hz dans le DMSO et compris entre 0 et 10 Hz dans le chloroforme. L'apparition de ces couplages traduit vraisemblablement l'existence d'un ralentissement des échanges entre OH dû à l'encombrement stérique régnant dans cette partie de la molécule. Rappelons à ce propos que fort peu de couplages P—C—O—H sont décrits dans la littérature (voir réf. 13). (b) Lorsque le groupement R comprend un noyau benzénique celui-ci apparaît comme un singulet élargi, sauf s'il comporte un substituant très électrodonneur

TABLEAU 4. Résonance magnétique nucléaire du proton des hydroxydihydrophosphorines

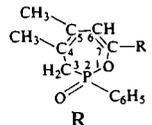
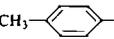
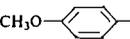
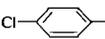
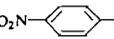
Composé	R	Solvant	CH <sub>3</sub> C(S)*		CH <sub>3</sub> C(4)		HC(3)		HC(6)		OH		PC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> δ(centre)	R-C(2)
			δ	J <sub>H-P</sub>	δ	J <sub>H-P</sub>	δ	J <sub>H-P</sub>	δ	J <sub>H-P</sub>	δ	J <sub>H-P</sub>		
1		CDCl <sub>3</sub>	2.02	~1.5	2.17	6.24	14	6.13	15.5	2.41	10.6	7.48	Ph: δ 7.31 (singulet)	
2		DMSO	2.01	1.5	2.14	6.18	13.9	6.08	16.7	5.77†	16.3†	7.43	Me: δ 2.43 Ph: δ 7.10 (singulet)	
3		DMSO	2.0	1.5	2.11	6.09	14	5.92	16	5.85	14.8	7.44	Me: δ 2.27 Ph: δ 7.07 (singulet)	
4		DMSO	2.01	1.5	2.12	6.11	14.2	5.94	17	5.87	15	7.48	Me: δ 2.30 Ph: δ 7.13 (singulet)	
5		CDCl <sub>3</sub>	2.02	1.5	2.17	6.19	13.5	6.05	15	2.51 (singulet fin)		7.56	OMe: δ 3.81 Ph <i>méta</i> : δ 6.91 (J <sub>H,H<sub>m</sub></sub> 8.7)	
6		DMSO	1.99	1.5	2.12	6.13	13.3	5.92	16	Non visible‡		7.44	Ph: δ 7.28 (singulet)	
7		DMSO	1.98	—	2.11	6.08	13.3	5.91	15.5	Non visible‡		7.42	Ph: δ 7.05 et 7.19 (élargi)	
8		DMSO	2.04	—	2.17	6.20	16	6.0	15.1	6.36	14	7.49	Ph: <i>ortho</i> : δ 7.55 J <sub>H,H<sub>ortho</sub></sub> 8.7 <i>méta</i> : δ 8.22	
9		DMSO	1.97	1.4	2.10	6.08	12.6	5.96	15.3	Non visible‡		7.54	C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> S:H <sub>β</sub> : δ 6.96-7.03	
10		DMSO	1.97	1.5	2.11	6.09	13.3	5.95	16	Non visible‡		7.53	C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> S:H <sub>β</sub> : δ 7.01 J <sub>H,H<sub>β</sub></sub> 4.9	

\*CH<sub>3</sub>C(S) est également couplé avec HC(6) (J<sub>int</sub> = 1.2-1.4 Hz) ce qui permet de distinguer HC(3) et HC(6).

†Dans CDCl<sub>3</sub>: OH: δ 3.07, J<sub>HP</sub> = 7.3 Hz.

‡Sans doute confondu avec le OH de l'eau contenue dans le DMSO.

TABLEAU 5. Résonance magnétique nucléaire du proton des oxa-1 phospho-2 cycloheptadiènes-4,6\*

Composé		CH <sub>3</sub> C(4)		CH <sub>3</sub> C(5)		CH <sub>2</sub> P	HC(6)	R-C(2)
		δ	J <sub>H-P</sub>	δ	J <sub>H-P</sub>	δ	δ	
11	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	1.57	2.4	1.88	5.3	2.73-3.37	6.30	
12		1.52	~2	1.81	4.9	2.75-3.38	5.74	CH <sub>3</sub> : δ 2.48
13		1.53	~2	1.85	5.3	2.70-3.33	6.23	CH <sub>3</sub> : δ 2.33
14		1.51	Peu visible	1.83	4.9	2.69-3.31	6.19	CH <sub>3</sub> : δ 2.30 Ph: <i>méta</i> δ 7.11, <i>ortho</i> δ 7.64; J <sub>H<sub>o</sub>H<sub>m</sub></sub> 8.7
15		1.59	Peu visible	1.90	5	2.77-3.41	6.22	OCH <sub>3</sub> : δ 3.85 Ph: <i>méta</i> δ 6.96, <i>ortho</i> δ 7.79; J <sub>H<sub>o</sub>H<sub>m</sub></sub> 8.7
16		1.59	1.7	1.90	5	2.75-3.38	6.30	Ph: <i>méta</i> δ 7.37, <i>ortho</i> δ 7.74; J <sub>H<sub>o</sub>H<sub>m</sub></sub> 8.7
17		1.57	Peu visible	1.87	4.7	2.73-3.35	6.20	Ph: <i>méta</i> δ 7.06; J <sub>HF</sub> 8.4; <i>ortho</i> δ 7.73; J <sub>HF</sub> 5.3; J <sub>H<sub>o</sub>H<sub>m</sub></sub> 8.9
18		1.61	~1	1.92	5.1	2.76-3.37	6.49	Ph: <i>méta</i> δ 8.17, <i>ortho</i> δ 7.89; J <sub>H<sub>o</sub>H<sub>m</sub></sub> 8.6

\*Produits en solution dans CDCl<sub>3</sub>; TMS interne.

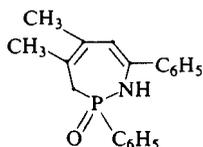
TABLEAU 6. Résultats analytiques

Produits	Formule brute	Théorie (%)		Trouvé (cycles à six chaînons)		Trouvé (cycles à sept chaînons)	
		C	H	C	H	C	H
<b>1, 11</b>	C <sub>19</sub> H <sub>19</sub> PO <sub>2</sub>	73.54	6.17 (P 9.98)	73.71	6.27 (P 10.17)*	73.06	5.96
<b>2, 12</b>	C <sub>20</sub> H <sub>21</sub> PO <sub>2</sub>	74.06	6.52	73.34	6.63	74.12	6.48
<b>3, 13</b>	C <sub>20</sub> H <sub>21</sub> PO <sub>2</sub>	74.06	6.52	73.96	6.45	73.96	6.42
<b>4, 14</b>	C <sub>20</sub> H <sub>21</sub> PO <sub>2</sub>	74.06	6.52	74.07	6.34	74.08	6.62
<b>5, 15</b>	C <sub>20</sub> H <sub>21</sub> PO <sub>3</sub>	70.57	6.22	70.34	6.18	70.73	6.41
<b>6, 16</b>	C <sub>19</sub> H <sub>18</sub> PO <sub>2</sub> Cl	66.18	5.26 (Cl 10.28)	66.22	5.30 (Cl 9.72)	66.09	5.16
<b>7, 17</b>	C <sub>19</sub> H <sub>18</sub> PO <sub>2</sub> F	69.50	5.52	69.87	5.53	69.62	5.26
<b>8, 18</b>	C <sub>19</sub> H <sub>18</sub> PO <sub>4</sub> N	64.22	5.11 (N 3.94)	63.51	5.19 (N 4.20)	62.94	4.91 (N 3.89)
<b>9</b>	C <sub>17</sub> H <sub>17</sub> PO <sub>2</sub> S	64.54	5.42	64.35	5.38		
<b>10</b>	C <sub>17</sub> H <sub>17</sub> PO <sub>2</sub> S	64.54	5.42	64.47	5.92		

\*Sur le spectre de masse, présence de l'ion moléculaire de *m/e* 310.

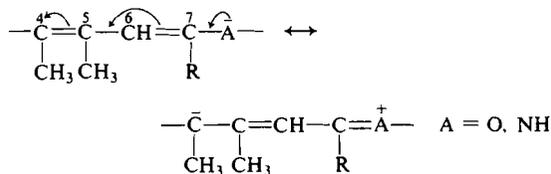
ou très électro attracteur qui provoque une différenciation des protons aromatiques. Ceci traduit sans doute la libre rotation du noyau benzénique autour de la liaison C(2)—R. Dans le cas de **2** cette libre rotation signifie qu'il n'y a pas d'interaction entre le CH<sub>3</sub> en *ortho* et le OH ce qui est en accord avec les données i.r. qui ne montrent aucune anomalie dans la position de la bande OH. Cette absence d'interaction explique pourquoi la réaction d'extension de cycle faisant passer de **2** à **12** se réalise aussi facilement qu'en l'absence de substituant en *ortho* comme nous l'avons noté précédemment.

A l'opposé le noyau benzénique du groupe R des cycles heptagonaux se présente toujours sous la forme d'un multiplet complexe très élargi et en moyenne plus déblindé que dans les cycles à six chaînons correspondants. Ce fait permet de soupçonner l'existence, d'ailleurs logique, d'une conjugaison entre le noyau aromatique et le système diénique du cycle bloquant la rotation du radical R autour de sa liaison avec C(7). Ce phénomène a été vérifié sur **19** homologue azoté de **11** par détermination de structure aux rayons X (14).



19

D'autre part, l'attribution des signaux CH<sub>3</sub>-C(4) et CH<sub>3</sub>C(5) a été effectuée en admettant que leurs déplacements chimiques sont principalement affectés par la polarisation du système diénique induite par les doublets libres de l'oxygène ou de l'azote.



La présence d'une telle conjugaison a été mise en évidence indirectement par l'étude des propriétés chimiques de ces hétérocycles (pour A = NH on peut notamment substituer HC(6) par le brome (15)) et par l'étude de la structure de **19** (14) (la liaison N—C(7) est beaucoup plus courte qu'une liaison N—C normale). Dans ces condi-

tions, nous attribuons le signal le plus blindé à CH<sub>3</sub>C(4). Cette conclusion est l'inverse de celle que l'on tirerait de l'étude des seuls couplages CH<sub>3</sub>---P.

Pour finir, nous noterons le blindage anormal du proton HC(6) de **12** qui correspond d'ailleurs à une anomalie dans le spectre i.r. En effet, tous les cycles heptagonaux présentent trois bandes de doubles liaisons à environ 1640, 1610 et 1590 cm<sup>-1</sup>. Pour **12** la deuxième bande, sans doute attribuable à la double liaison C(6)=C(7), est déplacée à 1630 cm<sup>-1</sup>. Dans **12** existe donc vraisemblablement une interaction entre cette double liaison et le méthyle en *ortho* sur R.

### Partie expérimentale

Les spectres r.m.n. ont été réalisés par Mme R. Mankowski-Favelier sur des appareils Perkin-Elmer R12 à 60 MHz et Jeol PS 100 FT à 100 MHz. Pour la préparation du phényl-1 diméthyl-3,4 phosphole, voir réf. 16.

#### Synthèse des oxydes de phényl-1 hydroxy-2 diméthyl-4,5 dihydro-1,2 phosphorines

Dans un réacteur sous argon on place 3.8 g de phényl-1 diméthyl-3,4 phosphole (0.02 mol), 10 cm<sup>3</sup> de triéthylamine et 150 cm<sup>3</sup> d'éther sec. En agitant, on verse alors à température ambiante 0.04 mol de chlorure d'acide RCOCl. La triéthylamine neutralise les traces d'acide chlorhydrique toujours présentes dans le chlorure. Une fois la neutralisation terminée, on ajoute 200 cm<sup>3</sup> d'eau. On laisse réagir pendant 2 h. On filtre le précipité formé, on le lave à l'eau et à l'éther, puis on le sèche soigneusement. La phosphorine ainsi obtenue est simplement recristallisée. Pour les données analytiques, voir tableau 6.

#### Synthèse des oxydes de phényl-2 diméthyl-4,5 oxa-1 phospho-2 cycloheptadiènes-4,6 (cas général)

Dans un réacteur sous argon on place 0.01 mol d'hydroxydihydrophosphorine, 50 cm<sup>3</sup> de diméthylformamide anhydre et une pincée de NaH à 80% dans l'huile. On laisse agiter 4 h à température ambiante. On obtient ainsi une solution homogène légèrement colorée en jaune. On hydrolyse par 5 cm<sup>3</sup> d'eau, neutralise par HCl 2 N puis évapore à sec. On reprend le résidu par un mélange eau, chloroforme. La couche chloroformique est décantée, séchée et évaporée. Le produit ainsi obtenu est chromatographié sur colonne de silice 70-230 mesh Merck: éluant acétate d'éthyle. Le produit recherché élué avant la phosphorine (R<sub>f</sub> 0.6). Pour les données analytiques, voir tableau 6.

#### Cas particulier de **15** et **16**

Le mélange habituel est chauffé à 120 °C pendant 4 h. Le traitement est ensuite identique.

Les auteurs remercient vivement Mme. R. Mankowski-Favelier pour la réalisation des spectres r.m.n.

1. F. MATHEY. *Tetrahedron*, **29**, 707 (1973).
2. P. COGGON et A. T. MC. PHAIL. *J. Chem. Soc. Dalton*, 1888 (1973).
3. D. G. SMITH et D. J. H. SMITH. Communication orale.

- Fifth International conference of organic phosphorus chemistry, Gdansk. Septembre 16-21, 1974.
4. D. E. C. CORBRIDGE. The structural chemistry of phosphorus. Elsevier, Amsterdam. 1974. p. 396.
  5. A. T. MC. PHAIL, R. C. KOMSON, J. F. ENGEL et L. D. QUIN. *J. Chem. Soc. Dalton*, 874 (1972).
  6. S. TRIPPETT. Conférence plénière. Fifth International conference of organic phosphorus chemistry, Gdansk. Septembre 16-21, 1974.
  7. I. G. M. CAMPBELL, R. C. COOKSON, M. B. HOCKING et A. N. HUGHES. *J. Chem. Soc. C*, 2184 (1965).
  8. A. N. HUGHES et CHIT SRIVANAVIT. *Can. J. Chem.* **49**, 879 (1971).
  9. D. W. ALLEN et I. T. MILLAR. *J. Chem. Soc. C*, 252 (1969).
  10. I. UGI et F. BECK. *Ber.* **94**, 1839 (1961).
  11. B. BACK, D. CHRISTENSEN, L. HANSEN-NYGAARD et J. RASTRUP-ANDERSEN. *J. Mol. Spectrosc.* **7**, 58 (1961).
  12. T. J. BARTON, R. W. ROTH et J. G. VERKADE. *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 8854 (1972).
  13. C. F. GRIFFIN et S. K. KUNDU. *J. Org. Chem.* **34**, 1532 (1969).
  14. J. P. LAMPIN, F. MATHEY et W. S. SHELDRIK. *Acta Cryst.* **30B**, 1626 (1974).
  15. J. P. LAMPIN et F. MATHEY. *Tetrahedron*, **28**, 5367 (1972).
  16. F. MATHEY et R. MANKOWSKI-FAVELIER, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 4433 (1970).