

SUR UN SCHEMA DE PASSAGE DES PHOSPHOLES AUX PHOSPHORINES

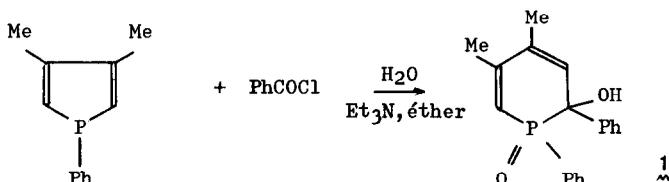
François MATHEY

Institut National de Recherche Chimique Appliquée 91710 - Vert-le-Petit (France)

(Received in France 2 November 1977; received in UK for publication 22 November 1977)

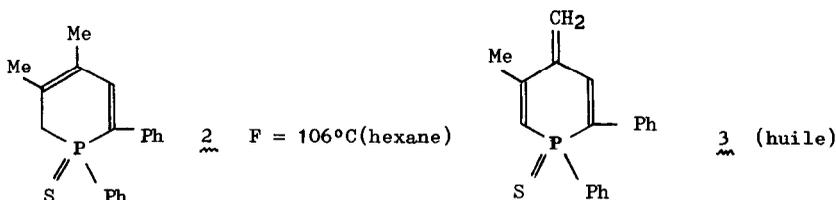
La conversion du pyrrole en pyridine par réaction avec le système  $\text{CH}_2\text{Cl}_2 - \text{MeLi}$  est connue depuis longtemps déjà<sup>(1)</sup>. De la même façon, on a décrit plusieurs méthodes permettant de convertir les arsoles en arsénines<sup>(2-4)</sup>. Par contre, il n'existe pas de méthode connue pour passer des phospholes aux phosphorines. L'objet de cette note est de décrire le principe d'une telle conversion.

Nous avons précédemment montré que les phospholes étaient convertis en hydroxy-2-dihydro-1,2-phosphorines par réaction avec un chlorure d'acide aromatique<sup>(5,6)</sup> ; par exemple :



D'autre part, Märkl a montré que la pyrolyse des dihydro-1,2-phosphorines conduisait aux phosphorines ; voir<sup>(7)</sup>. Pour réussir le passage phosphole-phosphorine, il suffisait donc d'éliminer le groupement OH des hydroxy-2-dihydro-1,2-phosphorines sans altérer le système diénique. C'est ce que nous décrivons ci-après.

Nous avons utilisé 1 comme composé modèle. La réaction de 1 avec  $\text{P}_4\text{S}_{10}$  dans le toluène à l'ébullition (rapport molaire  $\text{P}_4\text{S}_{10}/\text{1} = 1.3$  ; durée 4h) fournit un mélange de deux produits séparés par chromatographie sur gel de silice 70-230 mesh Merck (éluant hexane/éther 80/20). Le premier de ces produits est la dihydro-1,2-phosphorine 2 (Rdt. 35%) provenant de 1 par une désoxygénation du OH tout à fait curieuse.



La structure de 2 est établie sans ambiguïté par analyse élémentaire :  $\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{PS}$  : théorie : C 73.52, H 6.17, P 9.98, S 10.33 ; trouvé : C 73.44, H 6.11, P 10.0, S 10.07, spectrométrie de masse (20 eV) : moléculaire à  $m/e$  310 (I = 51%) ; pic de base à  $m/e$  277 (M-SH ;  $m^*$  247.5),

IR (KBr) :  $\nu$  (C=C) 1633 ,  $\nu$  (P=S) 601  $\text{cm}^{-1}$  (OH et P=O absents) et RMN  $^1\text{H}$  avec et sans découplage du P ( $\text{CDCl}_3$ , TMS, 100 MHz) :  $\delta$  = 1.96 (s., 6H, Me) ; 2.8-3.5 (m., 2H,  $\text{CH}_2\text{P}$ ) ; 6.80 (d.,  $J(\text{H-P})$  32.8 Hz, 1H, CH=) ; 7.14 (m., 3H, Ph-C m.p.) ; 7.40 (m., 5H, Ph-C o. + Ph-P m.p.) ; 7.90 (m., 2H, Ph-P o.) ppm. La RMN  $^{13}\text{C}$  établit l'inéquivalence des méthyles :  $\delta$   $^{13}\text{C}$  = 19.5 ( $J(\text{P-C})$  2.2 Hz) et 22.0 ( $J(\text{P-C})$  9.8 Hz) ppm. ; le  $\text{CH}_2$  apparaît à 42.0 ppm ( $J(\text{P-C})$  58.3 Hz).  $\delta$   $^{31}\text{P}$  = 85.8 ppm ( $\text{P}_4\text{O}_6$ ).

La présence de l'ion phényl-1-phosphorinium comme pic de base dans le spectre de masse de 1 est particulièrement typique de la tendance des dihydro-1,2-phosphorines à se convertir en phosphorines.

Le deuxième de ces produits est le méthylène-4-phospha-1-cyclohexadiène-2,5 3 (Rdt 14%) provenant de 1 par une déshydratation 1,4 faisant intervenir les protons du méthyle en position 4. L'étude de ce produit minoritaire et dont l'obtention était prévisible, a été moins poussée que celle de 2 mais sa structure a été néanmoins établie sans ambiguïté par analyse élémentaire :  $\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{PS}$  : théorie : C 74.00, H 5.56 ; trouvé : C 73.87, H 5.85, spectrométrie de masse (présence du moléculaire de m/e 308), IR (KBr) :  $\nu$  (C=C) 1619  $\text{cm}^{-1}$  (OH et P=O absents) et RMN  $^1\text{H}$  (60 MHz) :  $\delta$  2.20 (s., 3H, Me) ; 5.66, 5.88, 6.13 (m., 2H,  $\text{CH}_2=$ ) ; 6.78 (d/2, 1/2H, CH=) ; 7.27, 7.77 (m., 11.5 H, Ph + CH=) ppm. On notera en particulier la présence d'un seul méthyle et l'absence de protons saturés sur le cycle.

Cette réaction nous fournit donc un accès simple à deux catégories de produits dont la préparation était jusqu'à présent assez compliquée. Nous poursuivons l'étude de ce thème.

Ce travail a été réalisé avec la collaboration technique de Mme R. Maillet. L'auteur remercie Mme R. Mankowski-Favelier pour les spectres RMN  $^1\text{H}$  (100 MHz),  $^{13}\text{C}$  et  $^{31}\text{P}$ .

N.B. 2 avait été confondu avec le thio-2-diméthyl-4,5-diphényl-2,7-thia-1-phospha-2-cycloheptadiène-4,6 lors d'une étude préliminaire de la réaction de 1 avec  $\text{P}_4\text{S}_{10}$  (F. Mathey et D. Thavard, J. Organometal. Chem., 117, 377 (1976)).

#### BIBLIOGRAPHIE

- (1) G.L. Closs et G.M. Schwartz, J. Org. Chem., 26, 2609 (1961)
- (2) G. Mörkl, J. Advena et H. Hauptmann, Tetrahedron Letters, 303 (1974)
- (3) G. Mörkl, H. Hauptmann et J. Advena, Angew. Chem. Internat. Ed., 11, 441 (1972)
- (4) G. Mörkl, J. Advena et H. Hauptmann, Tetrahedron Letters, 203 (1974)
- (5) F. Mathey, Tetrahedron, 29, 707 (1973)
- (6) F. Mathey, D. Thavard et B. Bartet, Canad. J. Chem., 53, 855 (1975)
- (7) G. Mörkl, Phosphorus and Sulfur, 2, 77 (1977)