

REDUCTION—COMPLEXATION DES SULFURES DE PHOSPHOLENES FONCTIONNELS PAR LE NICKELOCENE; ILLUSTRATION D'UNE NOUVELLE SYNTHÈSE DES PHOSPHINES FONCTIONNELLES

FRANÇOIS MATHEY et GERARD SENNYEY

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

(Reçu le 11 mars 1975)

Summary

Ester, ketone and alcohol functions do not interfere with the nickelocene reduction—complexation process converting phosphine sulfides (LS) into π -C₅H₅Ni(I)L nickel complexes in the presence of allyl iodide. This fact allows the synthesis of phospholene complexes bearing such functions. These complexes are decomposed and the corresponding phosphines recovered by reaction with sodium cyanide in methanol.

Résumé

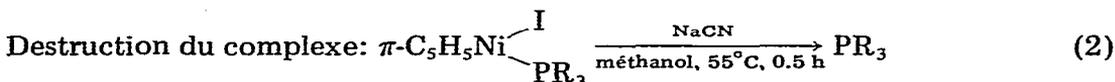
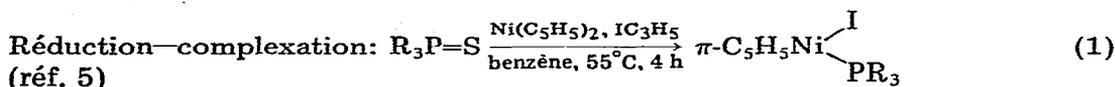
Les fonctions ester, cétone et alcool n'interfèrent pas avec le processus de réduction—complexation par le nickelocène convertissant, en présence d'iodure d'allyle, les sulfures de phosphines (LS) en complexes du nickel π -C₅H₅Ni(I)L. Ce fait permet la synthèse de complexes de phospholènes comportant de telles fonctions. Ces complexes sont détruits et les phosphines correspondantes récupérées par réaction avec le cyanure de sodium dans le méthanol.

Un des problèmes de base de la chimie du phosphore consiste à effectuer le passage P^{IV} → P^{III} et plus particulièrement à réduire les liaisons P^{IV}=O et P^{IV}=S.

Thermodynamiquement cette réduction est difficile puisque les énergies de liaison correspondantes sont élevées: $D(\text{P}=\text{O}) \approx 130$ kcal/mol, $D(\text{P}=\text{S}) \approx 90$ kcal/mol [1].

On est donc généralement conduit à employer des réactifs brutaux (LiAlH₄, HSiCl₃, Na, etc.) [2] donc peu sélectifs et incompatibles avec la plupart des fonctions organiques simples (alcool, aldéhyde, cétone, ester etc.), le réactif étant soit alcoolisé par les fonctions alcool, soit réduisant les fonctions bivalentes et trivalentes. Les dérivés du phosphore(III) présentant une aptitude unique à la

complexation des centres métalliques, nous avons pensé que, pour mettre sur pied un processus doux et sélectif de passage $P^{IV} \rightarrow P^{III}$, il serait intéressant de décomposer cette réduction en deux étapes, une première étape de réduction—complexation $P^{IV} \rightarrow$ complexe de P^{III} et une deuxième étape de destruction du complexe formé avec libération du composé phosphore(III) recherché. La complexation sert alors de “driving force” pour la réduction et assure douceur et sélectivité à l’ensemble du processus. Le passage $P^{IV}=O \rightarrow P^{IV}=S$ étant aisé (P_4S_{10} [3], B_2S_3 [4]), la plupart des préparations de composés $P^{IV}=O$ étant transposables pour l’obtention des homologues sulfurés et, surtout, le problème étant thermodynamiquement plus facile à résoudre, nous nous sommes attachés, d’abord, à mettre au point un tel procédé de réduction pour les composés $P^{IV}=S$. Compte tenu de notre précédent travail [5] et des résultats décrits ci-contre, ce procédé peut être schématisé comme suit:



A noter qu’il n’est absolument pas nécessaire de purifier le complexe avant d’effectuer sa destruction et qu’on peut donc réaliser les deux opérations dans le même réacteur.

D’autres métaux que le nickel pourraient certainement servir de base pour un tel procédé de réduction, mais il faut remarquer que sa particulière aptitude à donner des complexes $\text{Ni} \leftarrow \text{P}$, son affinité pour le soufre et son électropositivité (le nickel est un des métaux les plus électropositifs de la “classe b” [6]) ainsi que son prix peu élevé en font certainement un des meilleurs choix possibles. Le nickelocène, stable à l’air, à l’eau et non toxique a été évidemment préféré au nickel carbonyle pour sa commodité d’emploi.

Ainsi que nous l’espérions ce procédé s’est révélé être d’une exceptionnelle sélectivité puisqu’il est compatible avec les fonctions alcool, cétone, ester. En outre, il semble être fortement stéréosélectif (à environ 92% dans le cas particulier étudié) mais nous ne savons pas, pour le moment, s’il y a inversion ou rétention de la configuration du phosphore.

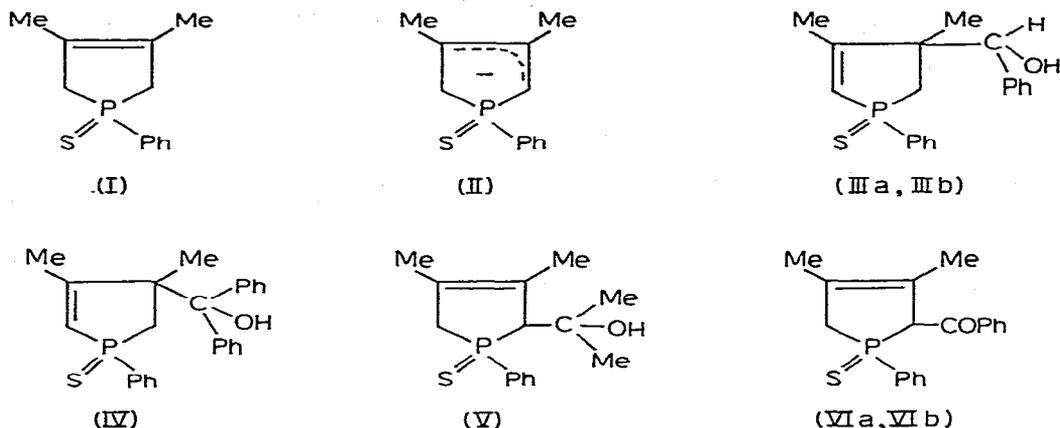
Comme, depuis les travaux de Seyferth [7], on sait qu’il est facile de fonctionnaliser les sulfures de phosphines par métallation des carbones en α du $\text{P}=\text{S}$ suivie d’une réaction avec une fonction organique appropriée, on voit que nous disposons dorénavant d’une méthode très générale de synthèse des phosphines fonctionnelles, d’autant plus intéressante qu’il n’est pas possible de fonctionnaliser directement les phosphines sauf dans des cas très particuliers [8].

Nos résultats sont décrits plus en détail ci-après.

I. Préparation des sulfures de phospholènes fonctionnels

Nous avons pris pour point de départ de cette étude le sulfure de phényl-1-diméthyl-3,4-phospholène-3 (I). La métallation de ce sulfure par le butyllithium dans un mélange de THF et de TMEDA à -70°C fournit l’anion mésomère II

qui, par condensation avec le benzaldéhyde, la benzophénone, l'acétone et le benzoate d'éthyle fournit les produits III-VI, déjà préparés auparavant [9].



A l'occasion de ces expériences nous avons relevé les deux points nouveaux suivants:

(1) La réaction de PhCHO avec II fournit deux diastéréoisomères IIIa et IIIb. Nous n'utilisons par la suite que le plus abondant des deux IIIa qui, seul, cristallise dans le mélange brut et a été décrit dans notre précédent travail [9]. Les données RMN comparées des deux isomères sont réunies dans le Tableau 2. De tels couples de diastéréoisomères (C^* , C^*) ont déjà été rencontrés dans cette série [10].

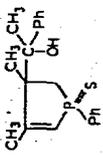
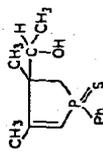
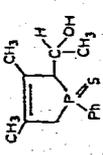
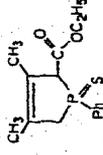
(2) La réaction de II avec PhCOOEt conduit également à un mélange d'isomères VIa et VIb identiques aux produits 22 et 23 de notre précédent travail [9]. Comme VIa (22), VIb (23) est en fait un produit α fonctionnel et non β fonctionnel ainsi que nous l'avions admis auparavant [9]. L'origine de l'erreur réside dans le fort déblindage du proton $S=PCHCOPh$ de VIb (δ 5.15 ppm) qui nous l'avait fait confondre avec un proton éthylénique. La formule réelle de VIb est établie dans la dernière partie de ce travail. La présence dans VIa et VIb de deux centres d'asymétrie, le phosphore et le carbone porteur de la fonction $Z=COPh$, permet d'expliquer l'obtention de deux diastéréoisomères (P^* , C^*) dans lesquels la fonction COPh est soit en "cis" soit en "trans" par rapport au $P=S$. Nous n'avons pas pu détecter de tels isomères "cis" et "trans" pour tous les produits α fonctionnels (par exemple V) mais il faut noter que le cas de VI est particulièrement favorable (proton PCHZ très déblindé et donc séparé des protons CH_2P) et que notre échec n'est donc peut être pas significatif.

Nous avons ensuite étendu nos essais de fonctionnalisation en utilisant l'acétophénone, l'acétaldéhyde et le carbonate d'éthyle. Les résultats de nos essais sont réunis dans le Tableau 1; les données de RMN du proton de l'ensemble des sulfures utilisés dans cette étude sont résumées dans les Tableaux 2 et 3.

Si les diastéréoisomères VII et VIII ont très vraisemblablement pour origine la présence dans la molécule de deux carbones asymétriques comme dans III, les deux diastéréoisomères XI et XII sont, par contre, de même nature que VIa et VIb (COOEt en "cis" ou en "trans" par rapport au $P=S$). Les attributions de structures pour VIa, VIb, XI et XII (Tableau 3) ont été faites sur la base des

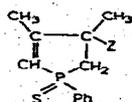
(suite à la p. 78)

TABLEAU 1
 REACTION DE L'ANION II AVEC DIVERS PRODUITS ORGANIQUES

Réactif	Produit obtenu	Rendement(%)	F(°C)	Analyse:trouvé (calc.)(%)		IR ^a ν (cm ⁻¹)
				C	H	
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{---C---Ph} \\ \\ \text{O} \end{array}$	 isomère A (XVI)	37	150	69.57 (70.15)	6.65 (6.77)	Isomère A: ν(OH) 3350; ν(C=O) 1687; ν(P=S) 657
		23	168 (éther/hexane)	69.93 (70.15)	6.68 (6.77)	
CH ₃ CHO	(IX) 	57	120	62.89 (63.13)	7.09 (7.19)	ν(OH) 3400; ν(C=C) 1605; ν(P=S) 650
CO(OCC ₂ H ₅) ₂	 (XI)	25	Huile	62.65 (63.13)	6.81 (7.19)	ν(OH) 3420; ν(P=S) 655
		12	Huile	61.32 (61.21)	6.48 (6.51)	ν(C=O) 1730
	isomère A (XI) isomère B (XII) 	27	131 (éthanol)	61.26 (61.21)	6.23 (6.51)	ν(C=O) 1730

^a Produits solides en pastille dans KBr; huiles à l'état de films minces.

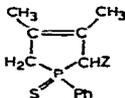
TABLEAU 2
RMN DU PROTON DES SULFURES β FONCTIONNELS ^a



Z	No.	CH ₃		=CH (<i>J</i> (H-P))	CH ₂ P (Système ABX)	Z (remarques)
		saturé	insaturé			
CH(OH)Ph	IIIa	1.34	2.21	5.86 (26.6)	H _A 2.50 H _B 2.00 <i>J</i> (H _A -H _B) 15.6 ^b	OH (mobile) 2.44; CH 5.28; <i>J</i> (H-OH) 2.9 ^c
CH(OH)Ph	IIIb	1.09	2.05	5.88 (26)	1.63-3.07	OH (mobile) 3.39; CH 4.83; Ph 7.32
C(OH)Ph ₂	IV	1.40	1.94	5.95 (27.4)	1.90-3.40	OH 2.90
C(OH)(CH ₃)Ph	VII	1.36	2.18	5.85 (26.5)	1.63-2.88	CH ₃ 1.84
C(OH)(CH ₃)Ph	VIII	1.46	2.10	5.89 (25.5)	1.78-2.94	CH ₃ 1.79; OH (mobile) 3.36
CH(OH)CH ₃	IX ^d	1.39	2.0	5.81 (26.6) 5.88 (28)	1.90-2.95	CH ₃ 1.29; ³ <i>J</i> (H-H) 6; CH 3.98 et 3.23; OH (mobile) 2.51

^a δ en ppm, *J* en Hz, TMS interne; produits en solution dans CDCl₃. ^b Mesuré à 100 MHz avec découplage du phosphore. ^c Couplage non toujours visible. ^d Mélange de deux diastéréoisomères difficiles à séparer.

TABLEAU 3
RMN DU PROTON DES SULFURES α FONCTIONNELS ^a



Z	No.	CH ₃ du cycle	CH ₂ -P ^b (<i>J</i> (H-P))	CH-P (<i>J</i> (H-P))	Z (remarques)
C(OH)(CH ₃) ₂	V	1.84	Système ABX centré à 2.84	Non visible	OH (mobile) 5.14; CH ₃ 1.42 et 1.59 Z en "cis" du P=S
COPh	VIa	1.94 et 1.76	3.14 (10.3)	4.98 (12)	Z en "cis" du P=S
COPh	VIb	1.98 et 1.80	Système ABX centré à 3.20	5.15 (18.2)	Z en "trans" du P=S
CH(OH)CH ₃	X	1.83	2.98 (10.6)	Non visible	CH ₃ 1.51 et 1.42; ³ <i>J</i> (H-H) 4.7; OH (mobile) 3.99
COOC ₂ H ₅	XI	1.80	3.09 (14.6)	4.05 (17.3)	CH ₃ 0.78; CH ₂ 3.51; Z en "trans" du P=S
COOC ₂ H ₅	XII	1.87	3.10 (10.4)	3.86 (12)	CH ₃ 1.31; CH ₂ 4.26; Z en "cis" du P=S

^a Comme Tableau 2. ^b CH₂P se présente souvent dans ces produits sous la forme d'un pseudo doublet à 60 MHz dans CDCl₃. En fait les deux hydrogènes ne sont certainement pas équivalents et forment en réalité un système ABX accidentellement simplifié. Cela a été prouvé par Moedritzer [19] en étudiant à 260 MHz les spectres de phospholènes plus simples.

travaux de Quin [11] relatifs aux oxydes de phényl-1-méthyl-2-phospholènes-3; Z ou CH sont blindés s'ils sont situés en "trans" du P=S par suite de leur voisinage avec le phényle. On remarque en outre que le couplage CH—P est plus important si CH est en "cis" du P=S ce qui est compatible avec des lois de variation du couplage de type Karplus. Notons simplement pour terminer que la proportion d'isomères "cis" et "trans" dépend beaucoup des conditions expérimentales employées; par exemple, nous avons précédemment obtenu VIa et VIb avec respectivement 25 et 10% de rendement [9]; nous n'avons, cette fois, obtenu que des traces de VIa et VIb avec 47% de rendement.

II. Préparation des complexes de phospholènes fonctionnels

Nous avons soumis les produits III à XII au processus de réduction—complexation par le nickelocène en présence d'iodure d'allyle (méthode B [5]). Les résultats obtenus sont résumés dans le Tableau 4. On remarquera les trois points suivants:

(a) Le processus de réduction—complexation respecte les fonctions alcool, cétone et ester.

(b) La fonctionnalisation en α est généralement moins favorable que la fonctionnalisation en β (comparer XX stable obtenu avec 38% de rendement et XXI instable obtenu avec 15% de rendement seulement). Ceci s'explique aisément à l'aide des conceptions de Tolman [12,13] sur la relation entre l'aptitude à la complexation et l'ouverture du cône d'encombrement de la phosphine.

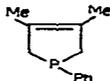
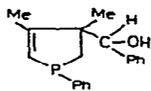
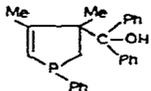
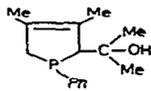
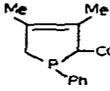
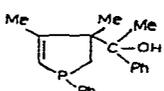
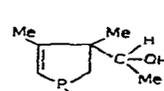
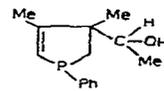
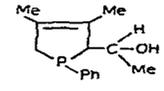
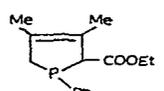
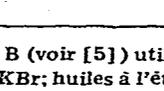
(c) Les sulfures isomères XI et XII (COOEt respectivement en "trans" et "cis" par rapport au P=S) fournissent tous deux des mélanges des complexes isomères XXII et XXIII. La seule différence concerne les proportions des deux complexes. A titre d'exemple, la composition du mélange obtenu à partir de XI est la suivante: XXII, 92%; XXIII, 8% (déterminée par intégration des pics C_5H_5 des deux complexes dans le mélange). Ceci prouve sans ambiguïté que la réduction—complexation n'est pas stéréospécifique mais sans doute fortement stéréosélective.

Les données de RMN du proton des complexes β fonctionnels sont résumées dans le Tableau 5. La comparaison des spectres du sulfure IIIa et du complexe XIV est particulièrement intéressante. D'une manière générale la plupart des protons sont légèrement blindés lors de la réduction—complexation. La différence la plus notable concerne les protons du groupement CH_2P . Dans IIIa ils forment un système ABX analysé à 100 MHz par découplage du phosphore. Dans XIV ils sont devenus très fortement inéquivalents et forment un système AKX analysable directement. Nous avons, pour établir leurs positions respectives par rapport à la liaison P—Ni, admis que les résultats de Gagnaire [14] sur la variation du couplage H—P avec l'angle dièdre (doublet —P—C—H) dans les phosphines libres restaient à peu près valables, pour les phosphines complexées, avec l'angle dièdre (métal—P—C—H). Dans ces conditions, le proton "trans" faiblement couplé est, seul, fortement déblindé (3.39 ppm) par rapport au proton correspondant de IIIa. On retrouve cette caractéristique dans les autres complexes β fonctionnels. L'origine de cet effet n'est pas claire.

Parmi les complexes α fonctionnels seuls XVII, XXII et XXIII sont suffisamment stables pour fournir des spectres utilisables (Tableau 6). Nous ne

TABLEAU 4

REDUCTION-COMPLEXATION DES SULFURES DE PHOSPHOLÈNES FONCTIONNELS

Sulfure initial	Complexe $C_5H_5Ni \begin{matrix} I \\ L \end{matrix}$	Rdt. (%) ^a	F(°C)	IR ^b $\nu(cm^{-1})$	Analyse: trouvé (calc.)(%)	
					C	H
I		(XXIII) 68	111			
IIIa		(XXIV) 50	160 (éthanol)	OH 3390 C=C 1597	53.35 (52.86)	4.80 (4.77)
IIIc		(XXV) 51	poudre	OH 3460 C=C 1590	57.16 (57.09)	5.23 (4.83)
V		(XXVI) 18	huile très instable	OH ~ 3400		
VIb		(XXVII) 33	164 (éthanol)	CO 1682	52.91 (52.89)	4.35 (4.44)
VII		(A) (XXVIII) 39	poudre	OH 3460 C=C 1593	54.53 (53.51)	5.22 (5.03)
VIII		(B) (XXIX) 39	160 (éthanol)	OH 3455 C=C 1595	53.47 (53.51)	5.05 (5.03)
IX		(XXX) 38	150 (éthanol)	OH 3500 C=C 1603	47.03 (47.05)	4.96 (4.99)
X		(XXXI) ^c 15	verre	OH 3400	47.52 (47.05)	5.13 (4.99)
XI		(A) (XXXII) ^d 24	168 (éthanol)	CO 1730	45.62 (46.82)	4.66 (4.71)
XII		(B) (XXXIII) ^d 43	104 (éthanol)	CO 1723	46.48 (46.82)	4.63 (4.71)

^a Par la méthode B (voir [5]) utilisant IC_3H_5 . Rendement non optimisé sauf pour XIII. ^b Produits solides en pastilles dans KBr; huiles à l'état de films minces. ^c Comme le sulfure X, le complexe XXI est un mélange de diastéréoisomères (C_5H_5 dédoublé en RMN). ^d A partir des sulfures XI et XII, on obtient en fait un mélange des complexes XXII et XXIII; avec XI, XXII majoritaire cristallise et avec XII, XXIII majoritaire cristallise de même. Les rendements sont calculés en tenant compte de la quantité totale de mélange obtenu. Les données physiques sont celles de l'isomère majoritaire.

disposons pas de données suffisantes pour contrôler si la réduction-complexation se fait essentiellement avec inversion ou rétention de configuration au niveau du phosphore.

TABLEAU 6
RMN DU PROTON DES COMPLEXES β FONCTIONNELS ^a

Produit	C ₅ H ₅	CH ₃ C=	CH ₃ CZ	=CHP (J(H-P))	CH ₂ P		Z
					H "cis Ni" (J(H-P))	H "trans Ni" (J(H-P))	
XIV	5,20	1,98	1,32	5,55 (29,3)	1,91 (14,2)	3,39 (~0)	OH 2,38; CH 4,81; J(H-OH) 3,3
XV	5,29	1,93	1,24	5,90 (32)		3,50 (6)	OH 2,59
XVIII ^b	5,31	1,92	1,24	5,64 (28,2)	1,62 (15,3)	3,51 (1,7)	CH ₃ 1,92
XIX ^b	5,16	2,11	1,37	5,54 (30)		3,47 (3,3)	CH ₃ 1,80
XX	5,32	1,90	1,27	~5,71 (~29)		3,17	

^a δ en ppm, J en Hz, TMS interne. Produits en solution dans CDCl₃. ^b L'attribution des couplages ¹H-³¹P a été contrôlée par découplage du phosphore.

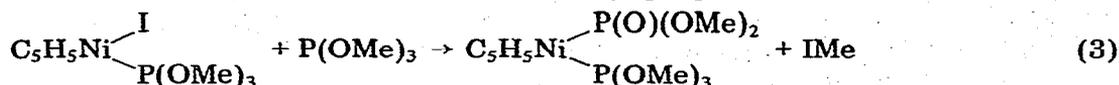
TABLEAU 6
RMN DU PROTON DES COMPLEXES α FONCTIONNELS ^a

Produit	C ₅ H ₅	CH ₃ du cycle	PCHZ (J(H-P))	CH ₂ P	Z
XVII	5.27	1.71 et 1.96	5.86 (7.5)	3.35	
XXII	5.53	1.71 et 1.84	système complexe		Et: CH ₃ 0.87; CH ₂ 3.46
XXIII	5.34	1.73	système complexe		Et: CH ₃ 1.35; CH ₂ 4.29

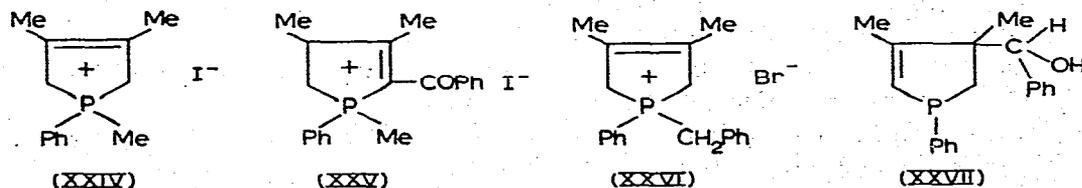
^a Comme Tableau 5.

III. Destruction des complexes avec récupération des phosphines

Disposant de complexes de phosphines fonctionnelles non décrites, nous avons entrepris l'étude des moyens possibles de libération de ces phosphines sur le cas de XIII. Le spectre de masse du complexe XIII ayant comme pic de base celui de la phosphine correspondante [5], nous avons d'abord étudié la pyrolyse de ce composé sous vide. Les résultats ont été négatifs: on obtient seulement des traces de phosphine. Nous avons alors tenté la destruction de XIII par l'acide chlorhydrique: XIII en solution dans un mélange éther-alcool est apparemment vite détruit au contact d'une solution de HCl (1 N) (la coloration passe du rouge au vert). Après neutralisation et addition de EDTA * pour éviter la fixation de la phosphine sur Ni²⁺ (voir, par exemple, la destruction des complexes phosphine-NiCl₂ [15]) on constate toujours l'absence de phosphine libre. Nous avons ensuite étudié le déplacement du phospholène par le triméthyl phosphite qui, d'après la classification de Tolman [12,13], est un bien meilleur ligande que les phosphines en général. Avec un excès de P(OMe)₃, nous avons observé un déplacement quantitatif de la phosphine. Mais l'excès de P(OMe)₃ réagissant sur son propre complexe avec libération de CH₃I [16] suivant la réaction 3 nous



avons en fait récupéré l'iodure de phospholénium XXIV résultant de la quaternarisation du phospholène attendu (Rdt. 98%).



Le complexe XVII, traité de la même façon, fournit l'iodure de phospholénium XXV dont la structure, établie sans erreur possible par RMN du proton

* EDTA = éthylène diamine tétraacétique.

(absence de protons dans la région des éthyléniques), prouve sans ambiguïté la nature α fonctionnelle de VIb.

Pour éviter cette quaternarisation nous avons alors essayé de remplacer l'iode de XIII par un groupement CN en le faisant réagir sur un excès de NaCN dans le méthanol suivant un mode opératoire décrit pour des complexes chlorés du même type [17]. En opérant ainsi, on constate d'abord un virage de la solution méthanolique du rouge au vert comme les auteurs cités [17], puis une décoloration progressive indiquant une décomposition du complexe cyané formé. La solution jaune-clair obtenue contient le phospholène recherché que l'on identifie par CCM et sous forme de sel de phospholénium avec le bromure de benzyle XXVI (Rdt. 85%). En utilisant ce procédé avec le complexe XIV, nous avons pu préparer la phosphine fonctionnelle correspondante XXVII (Rdt. 75%) sous la forme d'une huile purifiée par chromatographie sur silice et identifiée par analyse élémentaire, IR et RMN du proton (voir partie expérimentale). Nous disposons donc bien d'une synthèse très générale des phosphines fonctionnelles. Nous poursuivons nos essais.

IV. Partie expérimentale *

(1) Synthèse des sulfures de phospholènes fonctionnels

A une solution de 5.55 g (0.025 mol) de sulfure de phospholène I dans 75 ml de THF anhydre et 7.5 ml de TMEDA (*N,N,N',N'*-tetraméthyl éthylène diamine) maintenue à une température inférieure à -60°C , sont ajoutés goutte à goutte 13.7 ml (0.0275 mol) d'une solution de *n*-butyllithium à 20% dans l'hexane. Une coloration rouge foncé apparaît immédiatement. On laisse agiter pendant environ 15 minutes puis ajoute goutte à goutte 0.025 mol du réactif approprié en solution dans 25 ml de THF anhydre. On laisse réagir pendant environ 30 minutes, hydrolyse ensuite à la même température par 10 ml d'un mélange alcool-eau (3:2) et neutralise approximativement par une solution de HCl à 10% en veillant à ce que la température ne remonte pas au-dessus de 0°C . On évapore les solvants organiques et extrait le résidu au chloroforme. Les phases organiques sont réunies et évaporées à sec après séchage sur MgSO_4 .

Les différents produits sont isolés comme suit:

Sulfures de phényl-1-(α -hydroxybenzyl)-3-diméthyl-3,4-phospholène-4 (IIIa).

IIIa est obtenu par cristallisation dans l'éthanol. Cependant une chromatographie de la solution-mère (éluant éther-hexane 1:1) permet d'isoler en très faible quantité (environ 5% des quantités théoriques) un second produit IIIb que nous avons pu partiellement caractériser par RMN.

Sulfure de phényl-1-(diphényl hydroxy méthyl)-3-diméthyl-3,4-phospholène-4 (IV). IV est obtenu par cristallisation dans l'éthanol.

Sulfure de phényl-1-(α -hydroxy isopropyl)-2-diméthyl-3,4-phospholène-3

(V). V est obtenu par cristallisation dans l'éthanol.

Sulfures de phényl-1-benzoyl-2-diméthyl-3,4-phospholène-3 (VIa, VIb).

VIb cristallise directement dans l'éthanol. VIa est obtenu par chromatographie

* Toutes les réactions sont effectuées sous courant d'argon, Les chromatographies sont effectuées sur colonne de gel de silice 60 MERCK 70-230 mesh.

de la solution-mère [éluant éther—hexane 1:1; $R_f(\text{VIa}) : R_f(\text{I}) \simeq 0.9$; $R_f(\text{VIb}) : R_f(\text{I}) \simeq 0.7$].

Sulfures de phényl-1-(α -hydroxy- α -phényl éthyl)-3-diméthyl-3,4-phospholène-4 (VII, VIII). VII et VIII sont séparés par chromatographie (éluant éther—hexane 1:1), puis cristallisés dans un mélange éther—hexane [$R_f(\text{VII}) : R_f(\text{I}) \simeq 0.8$; $R_f(\text{VIII}) : R_f(\text{I}) \simeq 0.7$].

Sulfures de phényl-1-(α -hydroxy éthyl)-3-diméthyl-3,4-phospholène-4 (IX) et de phényl-1-(α -hydroxy éthyl)-2-diméthyl-3,4-phospholène-3 (X). IX et X sont séparés par chromatographie (éluant éther—hexane 1:1). IX cristallise ensuite dans l'éthanol. [$R_f(\text{IX}) : R_f(\text{I}) \simeq 0.6$; $R_f(\text{X}) : R_f(\text{I}) \simeq 0.2$].

Sulfures de phényl-1-(carboxy éthyl)-2-diméthyl-3,4-phospholène-3 (XI, XII). XI et XII sont séparés par chromatographie (éluant éther—hexane 1:1); XI cristallise dans l'éthanol [$R_f(\text{XI}) : R_f(\text{I}) \simeq 0.9$; $R_f(\text{XII}) : R_f(\text{I}) \simeq 0.8$].

(2) Synthèse des complexes

A une solution de 0.005 mol de sulfure de phospholène et 2.85 g de nickelocène dans 50 ml de benzène, on ajoute sous argon et avec agitation 0.5 ml d'iodure d'allyle puis chauffe 4 h à 55°C. On filtre l'insoluble noir formé et sépare le complexe rouge vin des produits de départ par chromatographie (éluant benzène—acétate d'éthyle 9:1).

(3) Décomplexation

Iodure de phényl-1-triméthyl-1,3,4-phospholénium-3 (XXIV). A 1 g (0.0023 mol) de XIII en solution dans 20 ml de toluène, on ajoute sous argon 2 ml de $\text{P}(\text{OMe})_3$ et agite à température ambiante pendant une nuit. On filtre les cristaux obtenus, et les lave à l'éther. On obtient 740 mg (98%) de XXIV F 208°C (lit. [18] F 210°C). Analyse: Trouvé: C, 46.97; H, 5.48; P, 9.3. $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{IP}$ calc.: C, 46.98; H, 5.42; P, 9.3%.

RMN (DMSO) : δ 1.84 ppm (6H) $\text{CH}_3\text{—C=}$; 2.48 ppm (4H) $\text{CH}_2\text{—P}$; $J(\text{H—P})$ 15.1 Hz; 3.42 ppm (3H) $\text{CH}_3\text{—P}^+$; $J(\text{H—P})$ 10.2 Hz; 7.83—8.4 ppm (5H) C_6H_5 .

Iodure de phényl-1-benzoyl-2-triméthyl-1,3,4-phospholénium-2 (XXV). En opérant dans des conditions identiques, 500 mg de XVII donne 160 mg (59%) de XXV. F 206°C. Analyse: Trouvé: C, 55.17; H, 5.13. $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{IOP}$ calc.: C, 55.06; H, 5.08%.

RMN (DMSO) : δ 1.50 ppm (3H) $\text{CH}_3\text{—CH}$; $J(\text{H—H})$ 7.3 Hz; 1.97 ppm (3H) $\text{CH}_3\text{—C=}$; 2.68 ppm (3H) $\text{CH}_3\text{—P}^+$; $J(\text{H—P})$ 15.3 Hz; 7.50—8.40 ppm (10H) C_6H_5 . Pas de protons visibles dans la région 3.90—7.50 ppm.

IR (en pastille dans KBr) : CO conjugué à 1632 cm^{-1} et C=C conjugué à 1592 cm^{-1} .

Bromure de benzyl-1-phényl-1-diméthyl-3,4-phospholénium-3 (XXVI). On dissout 500 mg de XIII (0.0011 mol) dans 10 ml de méthanol chaud. On ajoute alors 1 g de NaCN. La solution vire progressivement au vert puis au brun. On évapore le méthanol et reprend le résidu par du toluène. On filtre l'insoluble et ajoute à la solution un fort excès de bromure de benzyle. Après une nuit à température ambiante, on filtre les cristaux obtenus 350 mg (85%). F 222°C (lit. [18] F 219—221°C). Analyse: Trouvé: C, 62.24; H, 6.13. $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{BrP}$ calc.: C, 63.17; H, 6.14%.

RMN (CDCl_3) : δ 1.64 ppm (6H) $\text{CH}_3\text{C=}$; 3—4.25 ppm (4H) CH_2P^+ ; 4.71

ppm (2H) PhCH_2P^* ; $J(\text{H}-\text{P})$ 16.3 Hz; 7.31, 7.63–8.22 (10H) C_6H_5 .

Phényl-1-(diphénylhydroxy méthyl)-3-diméthyl-3,4-phospholène-4 (XXVII).

On opère de la même manière que pour XXVI. Cependant le résidu repris au toluène est chromatographié (éluant benzène-acétate d'éthyle 9:1). Dans ces conditions à partir de 500 mg de XIV on obtient 210 mg (75%) d'une huile chromatographiquement pure. Analyse: Trouvé: C, 77.10; H, 7.22. $\text{C}_{19}\text{H}_{21}\text{OP}$ calc.: C, 77.01; H, 7.14%.

RMN (CDCl_3): δ 1.33 ppm (3H) CH_3 saturé; 1.59 ppm (1H) en "trans" du doublet de P dans CH_2P ; $J(\text{H}-\text{P})$ 7.1 Hz; 1.95 ppm (3H) $\text{CH}_3\text{C}=\text{C}$; $J(\text{H}-\text{P})$ 2.3 Hz; $J(\text{H}-\text{H})$ $\text{CH}_3-\text{C}=\text{CH}$ 1.3 Hz; 2.36 ppm (1H) OH; 2.64 ppm (1H) H en "cis" du doublet de P dans CH_2P ; $J(\text{H}-\text{P})$ 23.1 Hz; $J(\text{H}_{\text{cis}}-\text{H}_{\text{trans}})$ 13.5 Hz; 4.69 ppm (1H) $\text{CH}-\text{OH}$; 5.70 ppm (1H) $=\text{CHP}$; $J(\text{H}-\text{P})$ 34.6 Hz; 7.35 ppm (10H) C_6H_5 .

IR. (film mince) $\nu(\text{OH}) \sim 3380 \text{ cm}^{-1}$.

Bibliographie

- 1 R.F. Hudson, Structure and Mechanism in Organo-Phosphorus Chemistry, Academic Press, London, 1965, p. 68.
- 2 L. Maier, Organic Phosphorus Compounds, vol. 1, Wiley-Interscience, New-York, 1972, p. 45.
- 3 J. Omelańczuk et M. Mikołajczyk, Tetrahedron, 27 (1971) 5587.
- 4 B.E. Maryanoff, R. Tang et K. Mislow, Chem. Commun., (1973) 273.
- 5 F. Mathey, J. Organometal. Chem., 87 (1975) 371.
- 6 S. Ahrland, J. Chatt et N.R. Davies, Quart. Rev., 12 (1958) 265.
- 7 D. Seyferth et D.E. Welch, J. Organometal. Chem., 2 (1964) 1.
- 8 D.J. Peterson et H.R. Hays, J. Org. Chem., 30 (1965) 1939.
- 9 J.P. Lampin, L. Eberhard et F. Mathey, Bull. Soc. Chim. Fr., (1972) 3494.
- 10 J.P. Lampin, F. Mathey et B. Bartet, Bull. Soc. Chim. Fr., (1971) 317.
- 11 L.D. Quin et T.P. Barket, J. Amer. Chem. Soc., 92 (1970) 4303.
- 12 C.A. Tolman, J. Amer. Chem. Soc., 92 (1970) 2156.
- 13 C.A. Tolman, W.C. Seidel et L.W. Gosser, J. Amer. Chem. Soc., 96 (1974) 53.
- 14 J.P. Albrand, D. Gagnaire, J. Martin et J.B. Robert, Bull. Soc. Chim. Fr., (1969) 40.
- 15 L.D. Quin, J.H. Somers et R.H. Prince, J. Org. Chem., 34 (1969) 3700.
- 16 V. Harder et H. Werner, Helv. Chim. Acta, 56 (1973) 162.
- 17 J. Thomson et M.C. Baird, Inorg. Chim. Acta, 7 (1973) 105.
- 18 L. Maier, Organic Phosphorus Compounds, vol. 1, Wiley-Interscience, New-York, 1972, p. 178.
- 19 K. Moedritzer, Communication orale, Vth Intern. Conf. Organic Phosphorus Chemistry, Gdansk, 16-21 Septembre 1974.