

This article was downloaded by:

On: 29 January 2011

Access details: *Access Details: Free Access*

Publisher *Taylor & Francis*

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713618290>

SYNTHESE DE NOUVEAUX DERIVES ORGANOPHOSPHORES BICYCLIQUES FONCTIONNELS

Christian Laurent^a; Marie-ThÉRÈSe Boisdon^b; Jean Barrans^b; Pierre Mazerolles^a

^a Laboratoire des Organométalliques, Toulouse, Cedex ^b Laboratoire de Synthèse, Structure et Réactivité des Molécules Phosphorées, Toulouse, Cedex

To cite this Article Laurent, Christian , Boisdon, Marie-ThÉRÈSe , Barrans, Jean and Mazerolles, Pierre(1990) 'SYNTHESE DE NOUVEAUX DERIVES ORGANOPHOSPHORES BICYCLIQUES FONCTIONNELS', *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 53: 1, 149 – 152

To link to this Article: DOI: 10.1080/10426509008038022

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/10426509008038022>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

SYNTHESE DE NOUVEAUX DERIVES ORGANOPHOSPHORES BICYCLIQUES FONCTIONNELS

CHRISTIAN LAURENT,* MARIE-THÉRÈSE BOISDON,** JEAN
 BARRANS** et PIERRE MAZEROLLES*

* *Laboratoire des Organométalliques, URA 477, 118, route de Narbonne, 31062
 Toulouse-Cedex*

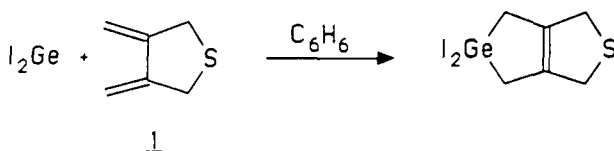
** *Laboratoire de Synthèse, Structure et Réactivité des Molécules Phosphorées,
 URA 454, 118, route de Narbonne, 31062 Toulouse-Cedex*

(Received December 7, 1989)

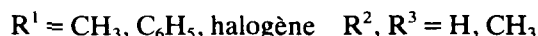
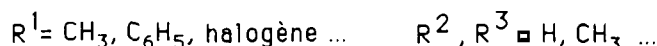
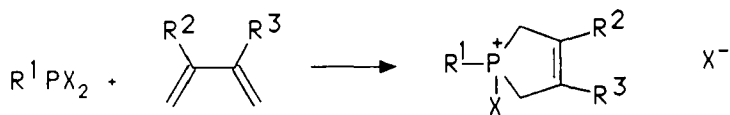
Cycloaddition of dichlorophenylphosphine with 3,4-bis(methylene)-thiolane affords a bicyclic phospholenium salt; further reactions with water and dihydrogen sulfide give new series of bicyclic phospholenes.

Key words: Diene cycloaddition; bicyclic phospholenium; NMR.

Récemment, nous avons isolé un nouveau type de dérivés bicycliques fonctionnels du germanium par réaction de l'iodure germaneux sur le bis(méthylène)-3,4-thiolanne:¹



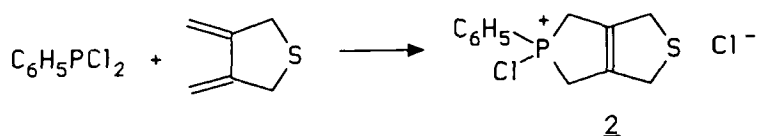
La réaction de McCormack²⁻⁷ permettant d'obtenir des sels de phospholénium cycliques à partir de divers types de diènes conjugués:



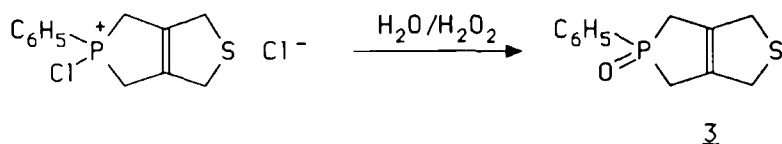
nous avons envisagé l'extension de cette réaction à la synthèse de sels bicycliques issus du précurseur **1**.

La dichlorophénylphosphine réagit sur le bis(méthylène)-thiolanne dans l'hexane, à température ambiante, en donnant un sel de phospholénium **2**, très

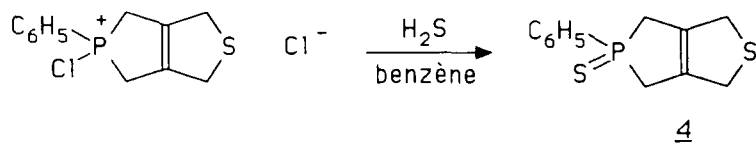
hygroscopique et oxydable:



L'hydrolyse au moyen d'une solution eau-péroxyde d'hydrogène conduit au dérivé bicyclique oxygéné **3** attendu:

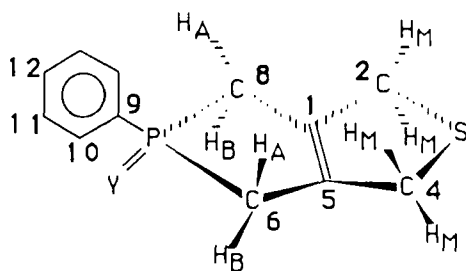


De même, par thiolysé de **2** dans le benzène par le sulfure d'hydrogène, le dérivé bicyclique soufré **4** est obtenu avec un bon rendement:



Les produits **3** et **4** difficiles à isoler par distillation, ont pu être obtenus purs par recristallisation dans un mélange hexane-chloroforme; ils se décomposent sous l'action de l'air, même en solution; toutefois les cristaux secs peuvent être conservés sous argon pendant plusieurs mois.

ETUDE RMN ^{31}P , ^1H ET ^{13}C DES COMPOSÉS **3** ET **4**



$\text{Y} = \text{O}, \text{S}$

La molécule présente un plan de symétrie et un centre chiral, le phosphore, qui rend inéquivalents les protons H_A et H_B portés par les atomes de carbone situés en α de l'atome de phosphore. Ces protons sont couplés avec l'atome de phosphore et ont un couplage lointain avec les protons du cycle thiolène. Compte-tenu de la symétrie de la molécule, on peut assimiler ces noyaux à un système ABM_2X ($\text{X} = \text{P}$). Les paramètres affinés par calcul et simulation de

spectre (programme inspiré du LAOCOON III) sont les suivants:

TABLEAU I
Spectres de RMN (^1H) de 3 et 4

	3	4
$\delta_{\text{HM}(2,4)}$	3.72 ppm	3.70 ppm
$\delta_{\text{HA}(6,8)}$	2.82	3.06
$\delta_{\text{HB}(6,8)}$	2.71	2.95
$J_{\text{H}_\text{A}\text{H}_\text{M}} = J_{\text{H}_\text{B}\text{H}_\text{M}}$	1.5 Hz	1.7 Hz
$^4J_{\text{H}_\text{M}\text{P}}$	1.4	0.8
$^2J_{\text{H}_\text{A}\text{H}_\text{B}}$	17.5	17.4
$^2J_{\text{H}_\text{A}\text{P}}$	16.1	8.2
$^2J_{\text{H}_\text{B}\text{P}}$	7.6	10.6

Si l'on compare 3 et 4 aux diméthyl-3,4-oxo- et thiophospholènes correspondants,^{3,8} on observe en RMN de ^{31}P une augmentation du déplacement chimique respectivement de 15.7 et de 24.6 ppm, attribuable à la tension introduite par le second cycle et à la présence de l'atome de soufre.

Les signaux des spectres de RMN de ^{13}C sont donnés dans le Tableau II. Pour faire l'attribution des atomes de carbone éthyléniques qui ont des déplacements chimiques dans la zone des atomes de carbone aromatiques, nous avons utilisé une séquence de modulation J .

TABLEAU II
Spectres de RMN (^{13}C) de 3 et 4

	3	4
$\delta_{\text{C}(1)} = \delta_{\text{C}(5)}$	133.83 ppm	137.25 ppm
$\delta_{\text{C}(2)} = \delta_{\text{C}(4)}$	60.35	37.02
$\delta_{\text{C}(6)} = \delta_{\text{C}(8)}$	34.70	40.13
$\delta_{\text{C}(9)}$	132.89	133.00
$\delta_{\text{C}(10)}$	129.17	128.37
$\delta_{\text{C}(11)}$	129.74	129.33
$\delta_{\text{C}(12)}$	132.70	131.58
$^2J_{\text{C}(1)-\text{P}} = ^2J_{\text{C}(5)-\text{P}}$	10.0 Hz	6.7 Hz
$^3J_{\text{C}(2)-\text{P}} = ^3J_{\text{C}(4)-\text{P}}$	9.9	10.2
$^1J_{\text{C}(6)-\text{P}} = ^1J_{\text{C}(8)-\text{P}}$	64.3	52.2
$^1J_{\text{C}(9)-\text{P}}$	92.6	71.3
$^2J_{\text{C}(10)-\text{P}}$	12.1	12.0
$^3J_{\text{C}(11)-\text{P}}$	10.2	10.7
$^4J_{\text{C}(12)-\text{P}}$	2.9	3.0

PARTIE EXPERIMENTALE

Les spectres de RMN ont été enregistrés sur BRUKER AM 300 WB (^1H , ^{13}C), sur Bruker AC 80 (^{31}P) et sur Bruker AC 200 (^{13}C), δ ppm, références TMS (^1H , ^{13}C) et H_3PO_4 85% (^{31}P). Les points de fusion n'ont pas été corrigés.

Le bis(méthylène)-3,4-thiolanne 1 a été préparé par action du sulfure de sodium anhydre sur le bis(bromométhyl)-2,3-butadiène-1,3 dans l'éthanol absolu.⁹

Chlorure de Thia-3-Phényl-7-Chloro-7-Phospha-7-bicyclo[3.3.0]octa-1(5)-énium 2. Dans un ballon sec purgé à l'argon on ajoute 4.31 g (0.024 mole) de dichlorophénylphosphine à 2.70 g (0.024 mole) de thiolanne 1 en solution dans 20 ml d'hexane en présence de stéarate de cuivre. Au bout d'une

semaine, à température ambiante, le précipité blanc formé **2**, très hygroscopique, est filtré, lavé trois fois avec 20 ml de pentane et séché sous courant d'argon. Poids obtenu: 5.12 g (rendement 73%). RMN ^{31}P (CDCl_3): $\delta = 14.7$ ppm.

Thia-3-Phényl-7-Oxo-7-Phospha-7-bicyclo[3.3.0]octa-1(5)-ène 3. A 2.33 g (0.008 mole) de sel de phosphonium **2** refroidis dans un bain de glace, on ajoute lentement, sous agitation, 20 ml d'une solution de peroxyde d'hydrogène à 5%. Après neutralisation de la solution par addition de bicarbonate de sodium, le produit **3** est extrait par quatre fois 25 ml de chloroforme. Les extraits chloroformiques rassemblés sont séchés sur sulfate de magnésium. Après évaporation du solvant, le résidu visqueux brunâtre est recristallisé dans un mélange 20/80 hexane-chloroforme. Poids obtenu: 1.46 g. Rendement: 77%. $F = 140^\circ\text{C}$. Analyse: calculé pour $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{OPS}$: C 61.00; H 5.55; P 13.11; S 13.57; Trouvé: C 60.82; H 5.54; P 13.32; S 13.46%. RMN: ^{31}P - $\{^1\text{H}\}$: 65.5; ^1H (CDCl_3): 2.66 à 2.87 (m, 4H, CH_2P); 3.72 (m, 4H, CH_2S); 7.51 (m, 3H) et 7.70 (m, 2H) C_6H_5 .

Thia-3-Phényl-7-Thio-7-Phospha-7-bicyclo[3.3.0]octa-1(5)-ène 4. On fait barboter un courant de sulfure d'hydrogène dans une suspension de 1.87 g (0.0064 mole) de sel de phosphonium **2** dans 10 ml de benzène à température ambiante jusqu'à disparition du solide. Après évaporation du solvant et recristallisation du résidu dans un mélange 20/80 hexane-chloroforme, on obtient 1.36 g de dérivé **4** pur. Rendement 84%. $F = 122^\circ\text{C}$ Analyse: calculé pour $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{PS}_2$: C 57.12; H 5.19; P 12.27; S 25.41; Trouvé: C 57.26; H 5.25; P 12.33; S 23.88%. RMN: ^{31}P - $\{^1\text{H}\}$: 69.6; ^1H (CDCl_3): 2.90–3.10 (m, 4H, CH_2P); 3.70 (m, 4H, CH_2S); 7.51 (m, 3H) et 7.87 (m, 2H) C_6H_5 .

REFERENCES

1. P. Mazerolles, C. Laurent et A. Faucher, *J. Organometal. Chem.*, **366**, 57 (1989).
2. W. B. McCormack, US Patents 2663736 et 2663737 (22 dec. 1953); *C.A.* **49**, 7601 (1955).
3. L. L. Chang, D. Z. Denney, D. B. Denney et Y. F. Hsu, *Phosphorus*, **4**, 265 (1974).
4. K. Myers et L. D. Quin, *J. Org. Chem.*, **36**(9), 1285 (1971).
5. L. D. Quin, J. P. Gratz et T. P. Barket, *J. Org. Chem.*, **33**(3), 1034 (1968).
6. B. A. Arbuzov et L. A. Shapshinskaya, *Izv. Akad. Nauk SSSR*, **1**, 65 (1962).
7. L. D. Quin et D. A. Mathewes, *J. Org. Chem.*, **29**, 836 (1964).
8. P. J. Hammond, G. Scott et C. D. Hall, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II*, 205 (1982).
9. Y. Gaoni et S. Sadeh, *J. Org. Chem.*, **45**, 870 (1980).