

This article was downloaded by:

On: 30 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>

### DERIVES MAGNESIENS ET CADMIENS DU DIMETHYL-3,4-PHOSPHOLYLE: SYNTHÈSE ET UTILISATION POUR LA PRÉPARATION DE NOUVEAUX PHOSPHOLES AVEC SUBSTITUANTS FONCTIONNELS SUR LE PHOSPHORE

Georges Muller<sup>a</sup>; Hubert Bonnard<sup>a</sup>; François Mathey<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Equipe CNRS-IRCHA, 2-8, rue Henry Dunant, Thiais, France

**To cite this Article** Muller, Georges , Bonnard, Hubert and Mathey, François(1981) 'DERIVES MAGNESIENS ET CADMIENS DU DIMETHYL-3,4-PHOSPHOLYLE: SYNTHÈSE ET UTILISATION POUR LA PRÉPARATION DE NOUVEAUX PHOSPHOLES AVEC SUBSTITUANTS FONCTIONNELS SUR LE PHOSPHORE', Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 10: 2, 175 – 179

**To link to this Article:** DOI: 10.1080/03086648108077501

**URL:** <http://dx.doi.org/10.1080/03086648108077501>

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.

# DERIVES MAGNESIENS ET CADMIENS DU DIMETHYL-3,4-PHOSPHOLYLE: SYNTHESE ET UTILISATION POUR LA PREPARATION DE NOUVEAUX PHOSPHOLES AVEC SUBSTITUANTS FONCTIONNELS SUR LE PHOSPHORE

GEORGES MULLER, HUBERT BONNARD et FRANÇOIS MATHEY

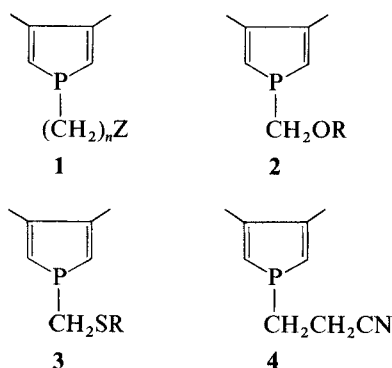
*Equipe CNRS-IRCHA, 2-8, rue Henry Dunant, 94320 Thiais, France*

(Received July 22, 1980)

3,4-Dimethylphospholyl magnesium and cadmium derivatives are reacted with various functional halides  $X(CH_2)_nZ$  [ $Z = COOEt, CN, CPh, COMe, OH$ ] to yield new P-functional phospholes characterized as their P-sulfides.

La réaction des dérivés magnésiens et cadmiens du diméthyl-3,4-phospholyle avec divers halogénures fonctionnels  $X(CH_2)_nZ$  [ $Z = COOEt, CN, CPh, COMe, OH$ ] conduit à de nouveaux phospholes P-fonctionnels caractérisés sous forme de sulfures.

## Les phospholes fonctionnels du type 1



comportant une fonction organique Z présentent un gros intérêt pour les raisons suivantes:

- 1) La présence d'une fonction Z réactive peut permettre le greffage d'un noyau phosphole sur une structure organique préformée.
- 2) La fonction Z influence la réactivité propre du noyau phosphole.
- 3) Ces composés sont potentiellement des co-ordinats multidentés par le noyau phosphole d'une part et la fonction Z d'autre part.

Au vu de la fantastique versatilité du noyau phosphole en chimie de coordination,<sup>1</sup> ce dernier aspect présente un intérêt tout particulier. Or, jusqu'à présent, très peu de phospholes P-fonctionnels simples ont été préparés. En effet, la

méthode que nous avons mise au point dans ce but,<sup>2</sup> reposant sur la séquence décrite dans le schéma 1, présente de sévères limitations (compatibilité de la fonction Z avec un dihalophosphorane dans les conditions douces employées; compatibilité de la déshydrohalogénéation intracyclique avec la mobilité des protons en  $\alpha$  du P sur la chaîne  $(CH_2)_nZ$ ) et ne nous a permis d'obtenir que les phospholes des types 2, 3 et 4.

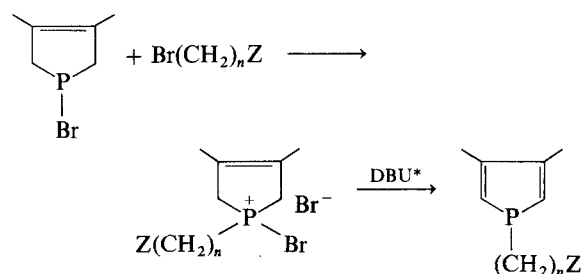
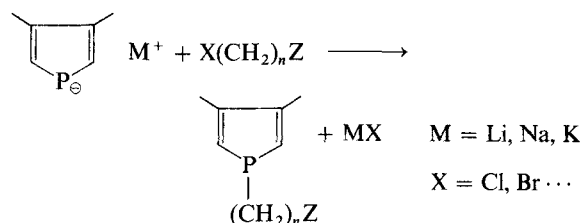


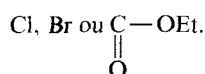
Schéma 1: Une voie d'accès aux phospholes P-fonctionnels. \* DBU: 1,5-diazabicyclo[5,4,0] undec-5-ene.

Dans ces conditions, il était pour nous du plus grand intérêt de mettre au point une nouvelle voie d'accès aux phospholes de type 1. Or depuis le travail de Braye,<sup>3</sup> il est parfaitement établi que les métaux alcalins coupent avec un bon rendement la liaison P—Ph des phényl-1-phospholes. L'alkylation des anions phospholyles résultants par un halogénure fonctionnel, était donc a priori une

méthode logique de préparation des phospholes du type 1.



Braye lui-même a d'ailleurs préparé ainsi quelques tétraphényl-2,3,4,5-phospholes P-fonctionnels dans lesquels la fonction est



Cependant, lorsque nous avons essayé de faire réagir de cette façon les anions phospholyles les plus simples, tel que le diméthyl-3,4-phospholyle avec des halogénures organiques fonctionnels, nous avons toujours obtenu de très mauvais résultats. La raison probable en est facile à deviner: l'anion diméthyl-3,4-phospholyle a une basicité, une nucléophilie et un pouvoir réducteur supérieurs à ceux de l'anion tétraphényl-2,3,4,5-phospholyle et dans ces conditions la fonction Z réagit pratiquement toujours en même temps que la fonction halogénure. Il était donc nécessaire de mettre au point une technique permettant de diminuer la basicité, la nucléophilie et le pouvoir réducteur de l'anion diméthyl-3,4-phospholyle. Parce que nous rencontrions des problèmes du même genre dans la synthèse des diphospha-1,1'-ferrocènes,<sup>4</sup> nous avons brièvement décrit l'emploi à cet effet de magnésiens de phospholyle. Ce travail décrit plus complètement un magnésien de cette catégorie, la cadmien correspondant et leur utilisation à la synthèse des phospholes fonctionnels du type 1.

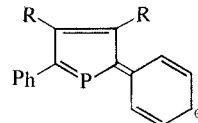
Pour préparer le magnésien du diméthyl-3,4-phospholyle, nous avons utilisé deux méthodes. La méthode A consiste à couper la liaison P—Ph du phényl-1-diméthyl-3,4-phosphole par le naphthalène sodé dans le THF à température ambiante. Contrairement au sodium métallique qui, selon Braye, est un mauvais agent de coupure (voir cependant Référence 5) le naphthalène sodé coupe la liaison P—Ph avec une remarquable efficacité (réaction quantitative en 4 h). Le phospholyl-sodium est ensuite transformé en magnésien par réaction avec  $\text{MgBr}_2$ . Le seul inconvénient de cette technique réside dans la présence de naphthalène dans le milieu réactionnel dont la séparation

ultérieure est parfois délicate, mais elle fournit des rendements élevés et reproductibles et le phénylsodium formé dans le premier stade est détruit immédiatement par le THF et ne provoque pas de réaction parasite dans le stade d'alkylation.

La méthode B consiste à effectuer la coupure de la liaison P—Ph par le lithium dans le THF à 25°C. La coupure se fait en général avec un bon rendement (quoique légèrement inférieur à celui de la méthode A) mais la réaction est moins reproductible (elle semble se bloquer en-dessous de 15°C et elle dépend de l'état de surface du lithium). Après filtration de l'excès de lithium, le mélange de phényl-lithium et de phospholyl-lithium est transformé en magnésiens par réaction sur  $\text{MgBr}_2$ . L'intérêt de cette technique réside dans l'absence de naphthalène, mais la présence de  $\text{PhMgBr}$  peut induire des réactions parasites.

Pour préparer le cadmien du diméthyl-3,4-phospholyle, nous avons employé la méthode C qui consiste à couper la liaison P—Ph par le lithium comme en B, puis à transformer le mélange d'anions obtenus en cadmiens par réaction avec  $\text{CdCl}_2$ . Il est intéressant de noter à ce stade que le phospholyl-sodium (préparé comme en A) est trop réducteur pour être utilisable comme précurseur du cadmien. Sa réaction avec  $\text{CdCl}_2$  conduit simplement à la précipitation du cadmium. D'un autre point de vue, il est également intéressant de noter que, alors que les anions phospholyles dérivés du lithium, du sodium et du potassium, ont une couleur rouge intense qui semble caractéristique de l'anion phospholyle proprement dit\* les dérivés magnésiens ou cadmiens du phospholyle sont pratiquement incolores et doivent donc avoir une nature essentiellement covalente. Il n'est d'ailleurs pas exclu que le magnésien ait une structure sandwich telle que 5 puisque le dicyclopentadiényl-magnésium présente une telle structure<sup>6</sup> et que l'anion phospholyle peut donner de

\* Braye<sup>2</sup> avait suggéré que la couleur rouge intense des anions tétraphénylphospholyles était due à la participation de structures quinoides du type



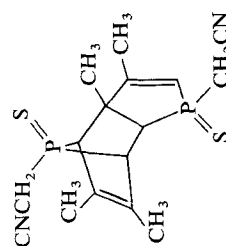
De telles structures ne pouvant exister dans notre cas, nous pouvons affirmer que l'hypothèse de Braye est inexacte et que la coloration rouge est caractéristique du noyau phospholyle lui-même.

TABLEAU I

Synthèse et description des sulfures de phospholes P-fonctionnels:



P(CH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> Z	N°	Rendement %			F°C Kofler	$\delta^{31}\text{P}$ (CDCl <sub>3</sub> ) (H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> )	I.R. (KBr)	RMN du Proton (CDCl <sub>3</sub> )				
		A	B	C				Cycle				
								CH <sub>3</sub>	CH(J <sub>H-P</sub> )	PCH <sub>2</sub> (J <sub>H-P</sub> )	(CH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> Z	Z
PCH <sub>2</sub> C(O)OEt	6	35			89	41,2	$\nu_{\text{CO}}$ : 1728 cm <sup>-1</sup> $\nu_{\text{PS}}$ : 648 cm <sup>-1</sup>	2,13	6,1 (31)	3,2 (14)	CH <sub>3</sub> : 1,37 CH <sub>2</sub> : 4,23 J: 7Hz	
PCH <sub>2</sub> CN	7	44	55	33	92	40,3*	$\nu_{\text{CN}}$ : 2255 cm <sup>-1</sup> $\nu_{\text{PS}}$ : 630 cm <sup>-1</sup>	2,1	6,02 (32)	3,2 (14)		
PCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CN	8	76	65	55 (70)**	95-6	46,5	$\nu_{\text{CN}}$ : 2245 cm <sup>-1</sup> $\nu_{\text{PS}}$ : 635 cm <sup>-1</sup>	2,15	6,03 (31)	PCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> : massif complexe 2,2-3,0		
PCH <sub>2</sub> -C(O)C <sub>3</sub> H <sub>5</sub>	9	22	18		131	40,7	$\nu_{\text{CO}}$ : 1670 cm <sup>-1</sup> $\nu_{\text{PS}}$ : 632 cm <sup>-1</sup>	2,1	6,05 (31)	3,9 (15)	C <sub>8</sub> H <sub>5</sub> : 7,25-7,95	
PCH <sub>2</sub> C(O)CH <sub>3</sub>	10	45	33	45	122	38,8	$\nu_{\text{CO}}$ : 1710 cm <sup>-1</sup> $\nu_{\text{PS}}$ : 635 cm <sup>-1</sup>	2,03	6,00 (31)	3,17 (15)	CH <sub>3</sub> : 2,3	
PCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	11	45	12	18	118	45,5	$\nu_{\text{OH}}$ : 3380 cm <sup>-1</sup> $\nu_{\text{PS}}$ : 615 cm <sup>-1</sup>	2,03	5,93 (30)	3,97 (20)	OH: 2,92 CH <sub>2</sub> : 2,20 (J <sub>H-H</sub> : 5,5 Hz)	



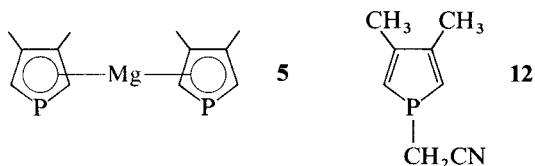
\* En solution, ce sulfure a tendance à se dimériser pour fournir le dimère "endo" classique:

dont les caractéristiques sont

les suivantes:  $\delta^{31}\text{P}$  (pont) 98,9 ppm;  $\delta^{31}\text{P}$  (phospholène-2) 55,7 ppm;  $^3\text{J}(\text{P}-\text{P}) = 51,9$  Hz. Ces données sont à comparer avec celles des sulfures homologues P-phénylés:  $\delta^{31}\text{P}$  (monomère) 45,5 ppm<sup>7</sup>;  $\delta^{31}\text{P}$  (dimère) 103,8 et 57,6 ppm;  $^3\text{J}(\text{P}-\text{P}) = 45$  Hz.<sup>8</sup>

\*\* Rendement extrapolé à partir d'une réaction où la coupure n'a pas été complète..

tels sandwichs avec les métaux de transition (voir le cas du fer.<sup>4</sup>



L'ensemble des réactions d'alkylation des diméthyl-3,4-phospholyl-magnésien et cadmien est décrit dans le Tableau I qui comprend également la caractérisation du phosphole résultant sous forme de sulfure (pour permettre l'élimination aisée du naphthalène dans le cas de la méthode A).

Dans un cas particulier ( $n = 1$ ,  $Z = \text{CN}$ ) nous avons également isolé le phosphole trivalent proprement dit **12**, préparé en utilisant la méthode B. C'est un solide cristallin, peu oxydable, dont la caractéristique la plus spécifique est un signal  $^{31}\text{P}$  à champ plus fort que ceux des phospholes les plus courants:  $\delta^{31}\text{P}$  (**12**) =  $-23,4$  ppm.

## PARTIE EXPERIMENTALE

Les spectres RMN ont été enregistrés à 60 MHz sur Perkin-Elmer R24A pour le protons et à 36,447 MHz sur Bruker WP90 pour le phosphore. Les spectres I.R. ont été enregistrés sur Perkin-Elmer 297 et 457, les spectres de masse sur un appareil AEI MS-30 à 70 eV. Toutes les réactions ont été conduites sous argon avec du THF fraîchement distillé.

### Méthode A — Naphthalène sodé — $\text{MgBr}_2$

Dans un erlen rodé bien sec on dissout 6 g de naphthalène (0,047 mol) dans 100 ml de THF. On ajoute 1 g de sodium (0,043 mol) coupé en petits morceaux. Quand tout le sodium a réagi (1 h environ) on ajoute 4 ml de phényl-1-diméthyl-3,4-phosphole<sup>7</sup> (0,0213 mol). On laisse réagir 4 h à température ambiante. On ajoute alors 4 g de  $\text{MgBr}_2$  anhydre (0,0218 mol) et on laisse réagir encore 1 h. On transvase sous argon dans une ampoule de coulée et on ajoute, goutte à goutte, à une solution de 0,025 mole de  $\text{X}(\text{CH}_2)_n\text{Z}$  dans 50 ml de THF. On laisse agiter la nuit. Le lendemain, on ajoute 1 g de soufre en fleur (0,03 mol), chauffe pendant 2 h avec un bain d'huile à 70°C. On laisse refroidir, hydrolyse, neutralise éventuellement avec HCl dilué, chasse le THF, extrait le résidu au chlorure de méthylène, sèche sur  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  et évapore à sec. On se débarrasse de l'essentiel du naphthalène par sublimation à 40°C sous 1 torr. Le résidu est chromatographié sur gel de silice 70-230 Mesh.

### Méthodes B et C — Coupure au lithium

On met 0,15 g de lithium (0,0216 mol) en grains en suspension dans 100 ml de THF. On ajoute 2 ml de phényl-1-diméthyl-3,4-phosphole (0,0106 mol) et on laisse réagir à 25°C pendant 4 à 5 h. On contrôle que la coupure est complète sur plaque de silicagel ( $\text{Et}_2\text{O}/50$ , Hexane 50). On ajoute alors, soit 2 g de

$\text{MgBr}_2$  anhydre (0,0109 mol) soit 2 g de  $\text{CdCl}_2$  anhydre (0,0104 mol) et on laisse agiter 1 h à température ambiante. Ensuite on procède comme pour la méthode A.

**6** Réactif:  $\text{BrCH}_2\text{COEt}$



Eluant: Hexane 50/ $\text{Et}_2\text{O}$  50

		C	H
$\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{PS}$	Calculé	52,16	6,57
	Trouvé	51,92	6,50

Spectre de masse:  $m/e$  230 (M, 32%); 143 (M— $\text{CH}_2\text{COOEt}$ , 100%).

**7** Réactif:  $\text{ClCH}_2\text{CN}$

Eluant: Hexane 60  $\text{AcOEt}$  40

		C	H	N
$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{NPS}$	Calculé	52,45	5,50	7,65
	Trouvé	52,60	5,47	7,70

Spectre de masse:  $m/e$  183 (M, 48%); 143 (M— $\text{CH}_2\text{CN}$ , 100%).

**8** Réactif:  $\text{BrCH}_2\text{CH}_2\text{CN}$

Eluant: Hexane 40,  $\text{AcOEt}$  60

		C	H	N
$\text{C}_9\text{H}_{12}\text{NPS}$	Calculé	54,80	6,13	7,10
	Trouvé	55,06	6,07	6,91

Spectre de masse:  $m/e$  197 (M, 44%); 143 (M— $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$ , 100%).

**9** Réactif:  $\text{BrCH}_2\text{CC}_6\text{H}_5$



Eluant: Hexane 50  $\text{Et}_2\text{O}$  50

		C	H
$\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{OPS}$	Calculé	64,10	5,76
	Trouvé	64,22	5,74

Spectre de masse:  $m/e$  262 (M, 26%); 143 (M— $\text{CH}_2\text{COPh}$ , 100%).

**10** Réactif:  $\text{ClCH}_2\text{CCH}_3$



Eluant: Hexane 30  $\text{Et}_2\text{O}$  70

		C	H
$\text{C}_9\text{H}_{13}\text{OPS}$	Calculé	53,98	6,54
	Trouvé	53,80	6,46

Spectre de masse:  $m/e$  200 (M, 45%); 143 (M— $\text{CH}_2\text{COMe}$ , 100%).

**11** Réactif:  $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ . Dans ce cas précis, on verse la



solution de réactif dans la solution de magnésien ou de cadmien.

Eluant: AcOEt

		C	H
C <sub>9</sub> H <sub>13</sub> OPS	Calculé	51,05	6,96
	Trouvé	50,78	6,87

Spectre de masse: m/e 188 (M, 46%); 144 (M—CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O, 100%).

**12** Réactif ClCH<sub>2</sub>CN. On procède comme pour **7** mais, au lieu de procéder à la sulfuration, on hydrolyse avec de l'eau distillée et désoxygénée, évapore le THF puis extrait le phosphole de la phase aqueuse résiduelle avec de l'hexane. La solution hexanique est séchée sur Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> puis concentrée après filtration. Le phosphole brut ainsi obtenu, est un solide cristallin incolore pratiquement pur. Rdt ~ 35%. Il peut être distillé à la boule vers 150–200°C/0,1 mmHg.

		C	H
C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> NP	Calculé	63,57	6,62
	Trouvé	63,9	6,8

RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, TMS interne): δ 2,07 (d, <sup>4</sup>J(H—P) ~ 3 Hz, 6H, CH<sub>3</sub>); 2,63 (d, <sup>2</sup>J(H—P) ~ 5 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>CN); 6,12 (d, <sup>2</sup>J(H—P) 40 Hz, 2H, CH—P) ppm.

RMN <sup>31</sup>P (CHCl<sub>3</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> externe, δ + champ faible) δ — 23,4 ppm.

## BIBLIOGRAPHIE

1. D. G. Holah, A. N. Hughes et K. Wright, *Coordination Chemistry Reviews*, **15**, 239 (1975); F. Mathey, *Phosphole Chemistry*, Topics in phosphorus chemistry, E. J. Griffith et M. Grayson Eds., Vol. 10, Wiley, New York (1980).
2. F. Mathey, J. P. Lampin et D. Thavard, *Can. J. Chem.*, **54**, 2402 (1976).
3. E. H. Bray, I. Caplier et R. Saussez, *Tetrahedron*, **27**, 5523 (1971).
4. G. de Lauzon, B. Deschamps, J. Fischer, F. Mathey et A. Mitschler, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 994 (1980).
5. L. D. Freedman, B. R. Ezzell, R. N. Jenkins et R. M. Harris, *Phosphorus*, **4**, 199 (1974).
6. E. Weiss et E. O. Fischer, *Z. anorg. u. allgem. Chem.*, **278**, 219 (1955); *Chem. Abstr.*, **49**, 8656b (1955).
7. F. Mathey et R. Mankowski-Favelier, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 4433 (1970).
8. C. Santini, J. Fischer, F. Mathey et A. Mitschler, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 5809 (1980).