

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>

### SYNTHESE DE SELS DE VINYLPHOSPHONIUMS $\beta$ -SUBSTITUÉS ET DE SELS D'ALKYLPHOSPHONIUMS $\beta$ -DISUBSTITUÉS

Henri-Jean Cristau<sup>a</sup>; Denis Bottaro<sup>a</sup>; Françoise Plénat<sup>a</sup>; Francine Pietrasanta Et<sup>a</sup>; Henri Christol<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Laboratoire de Chimie Organique (Equipe de Recherche Associée au CNRS N° 610), Montpellier, France

**To cite this Article** Cristau, Henri-Jean , Bottaro, Denis , Plénat, Françoise , Et, Francine Pietrasanta and Christol, Henri(1982) 'SYNTHESE DE SELS DE VINYLPHOSPHONIUMS  $\beta$ -SUBSTITUÉS ET DE SELS D'ALKYLPHOSPHONIUMS  $\beta$ -DISUBSTITUÉS', Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 14: 1, 63 – 71

**To link to this Article: DOI:** 10.1080/03086648208073111

**URL:** <http://dx.doi.org/10.1080/03086648208073111>

### 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 SELS DE VINYLPHOSPHONIUMS $\beta$ -SUBSTITUÉS ET DE SELS D'ALKYLPHOSPHONIUMS $\beta$ -DISUBSTITUÉS

HENRI-JEAN CRISTAU\*, DENIS BOTTARO, FRANÇOISE PLÉNAT\*,  
FRANCINE PIETRASANTA et HENRI CHRISTOL

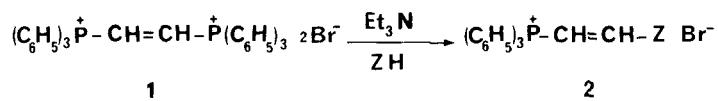
*Laboratoire de Chimie Organique (Equipe de Recherche Associée au CNRS N° 610)  
8, rue de l'Ecole Normale-F 34075 Montpellier (France)*

(Received July 12, 1982)

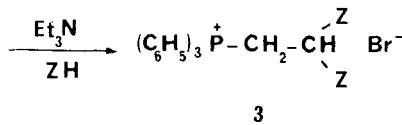
Vinylene-1,2 bisphosphonium salts react, in the presence of a base, with compounds ZH having a mobile hydrogen, to give a way of synthesis of  $\beta$ -substituted vinylphosphonium salts **2** or  $\beta$ -disubstituted alkylphosphonium salts **3**. We have studied the limits of these syntheses depending on the experimental conditions and the nature of compounds ZH (alcohols, phenols, thiols, phosphines, amines).

Les sels de vinylène-1,2 bisphosphonium réagissent, en présence d'une base, avec les composés à hydrogène mobile ZH pour fournir ainsi une méthode d'obtention de sels de vinylphosphonium  $\beta$ -substitués **2** ou de sels d'alkylphosphoniums  $\beta$ -disubstitués **3**. Nous avons étudié les limites de ces synthèses en faisant varier les conditions opératoires et la nature des composés ZH (alcools, phénols, thiols, phosphines, amines).

Dans une publication précédente,<sup>1</sup> nous avons décrit la synthèse de sels de vinylphosphoniums  $\beta$ -substitués **2** à partir du sel de vinylène-1,2 bisphosphonium **1** en présence de triéthylamine et de composés à hydrogène mobile ZH [Z = OMe, OC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, SET, SC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>]. Nous avions noté que dans le cas des thiols, un excès de ces réactifs donnait lieu à la formation des sels d'alkylphosphoniums  $\beta$ -disubstitués **3** (Z = SR).



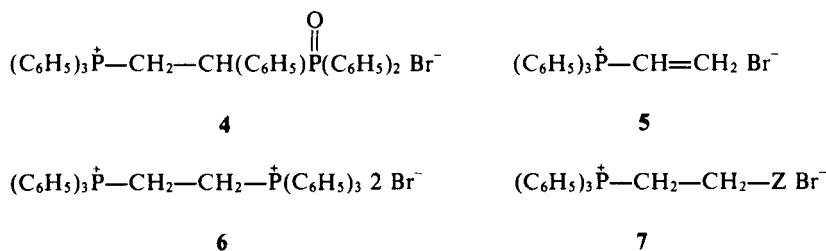
[1]



L'hydrolyse basique des composés **2** où Z = OR constitue une nouvelle voie d'accès aux éthers vinyliques.<sup>2</sup> Les composés **3** tout comme les composés **2** peuvent être utilisés comme précurseurs de réactifs de Wittig pour la formyloéfinition des aldéhydes et cétones.<sup>3</sup> L'intérêt de ces types de sels **2** et **3** en synthèse organique nous a donc conduits à étudier plus précisément le domaine d'application de la méthode de synthèse, en ce qui concerne la nature du composé à hydrogène mobile ZH.

\* Author to whom all correspondence should be addressed.

Les réactions, correspondant à l'équation [1], consistent à additionner lentement, à température ambiante, un équivalent de triéthylamine à un mélange d'un équivalent de disel **1** et de composé **ZH** soit en excès, comme solvant (méthode A), soit en quantité équimoléculaire dans le dichlorométhane anhydre (méthode B). Les produits ont été identifiés par spectrographie RMN du  $^1\text{H}$  et du  $^{31}\text{P}$  et par analyse et spectres infra-rouge. A côté des sels de mono-addition **2** ou de di-addition **3** attendus, on observe quelquefois la formation des sous-produits **4**, **5**, **6** et **7**.



Les Tableaux I et II résument les résultats obtenus et les caractéristiques physiques des sels **2** et **3** que nous avons isolés purs après recristallisation.

Il ressort de notre étude, dans le cas des composés hydroxylés, que les alcools primaires et les phénols, même en présence d'un excès de ces réactifs (méthode A), conduisent au sel de vinylphosphonium **2**. Toutefois, il faut noter que l'alcool benzylique conduit à une quantité variable de sel de di-addition **3** à côté du sel **2**, ces sels pouvant être séparés par cristallisation fractionnée.

Avec les alcools secondaires aliphatiques (iPrOH), ou benzyliques  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CHOH}]$ , la réaction ne fournit que des produits d'évolution du disel **1**, soit **4** et **5**.

Avec les composés thiohydroxylés, nous avons observé une réactivité supérieure. En effet, l'éthanethiol et le thiophénol s'additionnent deux fois sans difficultés. On peut alors choisir de former sélectivement les sels **2** ou **3** en employant les méthodes B ou A respectivement. Même un alkylthiol secondaire, tel que l'isopropanethiol peut réagir, contrairement à son homologue oxygéné. Néanmoins, la réaction ne conduit dans ce cas qu'au sel **2j**, même si le thiol est utilisé en excès.

Dans le cas des amines, par contre, la réaction nécessite une température plus élevée (reflux du chloroforme) et un excès d'amine mise au contact de **1** sans l'intervention de  $\text{Et}_3\text{N}$ : variante de la méthode A. Ici, encore, l'influence de la structure du réactif est nette. En effet, si la n-propylamine semble conduire au sel de di-addition **3** à côté de **2**, dans tous les autres cas, on obtient le sel **2** souvent accompagné de sel saturé **7**, lequel est même obtenu pratiquement seul par emploi de la méthode B. L'obtention de sel saturé **7** a déjà été observée dans d'autres cas.<sup>4</sup>

L'isopropylamine ne donne qu'une faible quantité de **2** et conduit principalement aux produits d'évolution **4**, **5** et **7**. Les amines secondaires,  $[\text{Et}_2\text{NH}$  et  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_2\text{NH}]$ , tout comme les alcools secondaires, ne réagissent pas.

Enfin, il faut noter que dans le cas des phosphines secondaires, qui conduisent à des produits moins intéressants comme réactifs de synthèse organique, nous avons vérifié que la diphenylphosphine conduit au seul sel de mono-addition **2** avec de bons rendements.†

En résumé, l'addition des composés à hydrogène mobile **ZH** sur les sels de phosphoniums vinyliques semble donc indépendante du caractère aliphatique ou aroma-

† N.B.: Il faut remarquer que **2l** est caractérisé sous forme de sel-oxyde de phosphine.

TABLEAU I  
Obtention des sels de vinylphosphonium  $\beta$ -substitués 2  
 $(C_6H_5)_3\overset{+}{P}—CH=CH—P(C_6H_5)_3 2 Br^- + ZH \longrightarrow (C_6H_5)_3\overset{+}{P}—CH=CH—Z X^-$

	ZH	Méthode	X	Rdt %	$F^\circ C$ (solvant de recristallisation)	Formule brute <sup>a</sup>	Sous-produits
<b>2a</b>	MeOH	A	Br	75	154-156 (CHCl <sub>3</sub> /AcOEt)	$C_{21}H_{20}OPBr, H_2O$	
<b>b</b>	EtOH	A	Br	60	115 (Acétone/AcOEt)	$C_{21}H_{22}OPBr$	
<b>c</b>	nProH	A	Br	~60 (brut)	—	—	
<b>d</b>	$C_6H_5CH_2OH$	A <sup>b</sup>	Br	~50 (variable <sup>c</sup> )	152-154 (CHCl <sub>3</sub> /AcOEt)	$C_{21}H_{24}OPBr$	
<b>e</b>	$CH_2=CH—CH_2OH$	A <sup>b</sup>	Br	53	93 (Acétone/AcOEt)	$C_{23}H_{24}OPBr$	
<b>f</b>	$C_6H_5OH$	A	Bd <sup>d</sup>	80	147-149 ( $CH_3NO_2$ /MeOH)	$C_{20}H_{22}BOP$	
<b>g</b>	$\alpha$ -naphthol	A	Br	51	181-183 (Acétone/AcOEt)	$C_{30}H_{24}OPBr, H_2O$	
<b>h</b>	$\beta$ -naphthol	A	I	58	203-205 (CHCl <sub>3</sub> /AcOEt)	$C_{30}H_{24}OPI$	
<b>i</b>	EtSH	B	I	70	82-84 (Acétone/AcOEt)	$C_{22}H_{22}PSI$	
<b>j</b>	$CH_3\begin{matrix} \diagup \\ \diagdown \end{matrix} CH—SH$	B	I	50	163 (Acétone/AcOEt)	$C_{23}H_{24}PSI$	
<b>k</b>	$CH_3\begin{matrix} \diagup \\ \diagdown \end{matrix} C_6H_5SH$	B	Br	68	247-249 (CHCl <sub>3</sub> /AcOEt)	$C_{26}H_{22}PSBr$	
<b>l<sup>e</sup></b>	$(C_6H_5)_2PH$	B	Br	72	185-187 (CHCl <sub>3</sub> /AcOEt)	$C_{22}H_{27}OP_2Br, H_2O$	
<b>m</b>	nPrNH <sub>2</sub>	A <sup>b</sup>	Br	~30 (brut)	—	—	
<b>n</b>	$C_6H_5CH_2NH_2$	A <sup>b</sup>	Br	68	208 (CHCl <sub>3</sub> /AcOEt)	$C_{27}H_{25}NPBr$	
<b>o</b>	$CH_3\begin{matrix} \diagup \\ \diagdown \end{matrix} CH—NH_2$	A	Br	70	218 (CHCl <sub>3</sub> /AcOEt)	$C_{28}H_{27}N PBr$	
<b>p</b>	$CH_3\begin{matrix} \diagup \\ \diagdown \end{matrix} CH—NH_2$	A	Br	~15 (brut)	—	—	
<b>q</b>	$CH_3\begin{matrix} \diagup \\ \diagdown \end{matrix} C_6H_5NH_2$	A	Br	40	211 (CHCl <sub>3</sub> /AcOEt)	$C_{26}H_{23}N PBr$	

<sup>a</sup> Résultats conformes aux formules moléculaires indiquées à  $\pm 0.2\%$  près.

<sup>b</sup> La méthode B a été tenue, mais elle est inopérante. Elle ne conduit qu'aux produits **4**, **5**, **6** ou **7**.

<sup>c</sup> **2I** est caractérisé sous forme de sel-oxyde de phosphine  $(C_6H_5)_3\overset{+}{P}(O)(C_6H_5)_2Br^-$ .

TABLEAU II  
Obtention des sels d'alkylphosphoniums  $\beta$ -disubstitués 3

	ZH	Méthode	X	Rdt %	$F^\circ C$ (solvant de recristallisation)	Formule brute <sup>a</sup>	Sous-produits
3d	$C_6H_5CH_2OH$	A	Br	~50 (variable)	184-186 (CHCl <sub>3</sub> /AcOEt)	$C_{14}H_{32}OPBr$	
r	$HO(CH_2)_2OH^b$	A	I	85	212 (CHCl <sub>3</sub> /AcOEt)	$C_{22}H_{22}O_2PI$	
s	$C_6H_5-CHOH$   $C_6H_5-CHOH$	A	I	60	162 (Acétone/AcOEt)	$C_{34}H_{30}O_2PI$	4,7
i	EtSH	A	I	95	140-142 (Acétone/AcOEt)	$C_{24}H_{38}PSI$	
t	$HS(CH_2)_2SH^b$	A	Br	97	236 (CHCl <sub>3</sub> /AcOEt)	$C_{22}H_{22}PS_2Br$	
u	$HS(CH_2)_3SH^b$	A	Br	98	238 (CHCl <sub>3</sub> /AcOEt)	$C_{23}H_{34}PS_2Br$	
k	$C_6H_5SH$	A	I	95	155-157 (CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> /AcOEt)	$C_{32}H_{38}PSI$	
m	np <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	A	Br	~30 (brut)	—	—	7

<sup>a</sup> Résultats conformes aux formules moléculaires indiquées à  $\pm 0,2\%$  près.

<sup>b</sup> Dans ces cas, on obtient les produits cyclisés  $(C_6H_5)_3P-CH_2-CH_2-Z-(CH_2)_n-Z-$ .

tique du réactif; en effet, les sels **2b** et **2f** ou **2i** et **2k** par exemple, sont obtenus avec de bons rendements dans des conditions identiques. Par contre, la nature du réactif ZH joue un rôle important: tandis que, par la méthode A, la réaction des alcools et des amines s'arrête au stade du composé de mono-addition **2**, celle des thiols se poursuit jusqu'au stade du composé de di-addition **3**, correspondant à l'addition d'une deuxième molécule de ZH sur le sel **2** formé intermédiairement. C'est d'ailleurs ce qui nous a conduits à envisager la méthode B pour pouvoir obtenir les composés **2** à partir des thiols.

Les cas des glycols et des dithiols qui conduisent à une di-addition par la méthode A ne sont pas contradictoires, car la formation d'un cycle entraîne une stabilisation entropique. Ces résultats, qui sont en accord avec les observations faites par Reppe<sup>5</sup> lors de ses réactions de vinylation, seront explicités ultérieurement.<sup>6</sup>

L'influence de l'encombrement stérique de ZH est évidente: les composés secondaires ne réagissent pas. Ces constatations sont à rapprocher de l'influence de l'encombrement stérique qui a été constatée dans le cas des additions sur les sels vinyliques.<sup>7</sup>

Dans le Tableau III, nous avons rassemblé les caractéristiques spectrographiques des sels **2**. Ces données permettent de préciser que, sauf dans les cas où Z = OAr, les sels **2** que nous avons obtenus ont la structure E. En effet, en RMN du proton, les valeurs des constantes de couplages  $^3J_{H-H}$ , qui sont supérieures à 12 Hz, sont en faveur d'une telle structure. Par ailleurs, il a été établi<sup>8</sup> que les constantes de couplage  $^3J_{P-H}$  pour les composés vinyliques du phosphore sont de 10 à 25 Hz pour les  $^3J_{P-H}$  cis alors que les  $^3J_{P-H}$  trans varient de 30 à 50 Hz. Dans la mesure où l'on peut supposer que les constantes de couplage  $^2J_{P-H}$  et  $^3J_{P-H}$  sont de même signe, comme cela a été admis pour le disel **1**<sup>9</sup> ou pour les oxydes de vinylphosphines analogues,<sup>10</sup> l'analyse du système ABX des protons vinyliques de nos sels **2** (Z ≠ OAr) montre que les constantes de couplage  $^3J_{P-H}$  ont une valeur inférieure à 25 Hz. L'influence de l'électronégativité du substituant sur les constantes de couplage entre P et H suit une tendance identique à celle relevée en série oxydes de phosphine,<sup>10</sup> c'est-à-dire que  $|J_{P-H}|$  diminue lorsque l'électronégativité de Z augmente.

De plus, les glissements chimiques du  $^{31}P$ , aux alentours de 20 ppm, sont compatibles avec une structure E si on les compare avec ceux d'autres sels de phosphoniuns vinyliques pour lesquels les isomères E ont des  $\delta^{31}P$  de 19 à 22,5 ppm alors que les isomères Z ont des  $\delta^{31}P$  de 12,5 à 16 ppm.<sup>11</sup>

Enfin, en infra-rouge, la bande située vers 970  $\text{cm}^{-1}$  est caractéristique de la déformation hors du plan de la liaison C—H des structures éthyléniques disubstituées-1,2 E.

Pour ce qui est des sels **2f**, **2g** et **2h** (Z = OAr), pour lesquels  $^3J_{H-H} = 7$  Hz et  $^3J_{P-H}$  est supérieur à 30 Hz, il semble que l'on ait obtenu les isomères cis préférentiellement (après recristallisation des bruts), ce qui serait confirmé par les glissements chimiques du  $^{31}P$ .<sup>12</sup>

En ce qui concerne l'identification des sous-produits, elle a été faite par comparaison avec des échantillons authentiques pour les produits déjà connus **5**, **6** et **7b**.<sup>7a,13</sup> Les autres produits **7** ont été identifiés d'après leurs caractéristiques spectrographiques (RMN du  $^1H$  et du  $^{31}P$ ) ou bien, lorsque c'était nécessaire (**7j**, **7k** et **7h**), par comparaison avec des échantillons de référence préparés par action de ZH sur le sel d'éthylène-1,2 bisphosphonium **6**<sup>14</sup> en présence de triéthylamine.

Quant au sel-oxyde de phosphine **4**, il a été identifié par ses caractéristiques physiques ainsi que par voie chimique comme nous le décrivons par ailleurs.<sup>6</sup>

TABLEAU III  
Caractéristiques spectrographiques des sels 2

Composés	$\nu_{\text{max}}$ cm <sup>-1</sup>	IR (KBr)			RMN <sup>1</sup> H*			RMN <sup>31</sup> P (CHCl <sub>3</sub> ) ppm
		$\delta_{(\text{C}=\text{C}-\text{H})}$ cm <sup>-1</sup>	trans	$\delta_{\text{H}_\text{A}}$ ppm	$\delta_{\text{H}_\text{B}}$ ppm	$^2\text{J}_{\text{P}-\text{H}}$ Hz	$^3\text{J}_{\text{P}-\text{H}}$ Hz	
<b>2a<sup>1</sup></b>	1603 (m)	980 (m)	6,82	6,66	11,5	11,5	13,5	20,40
<b>2b<sup>b</sup></b>	1595 (F)	983 (m)	6,69	6,38	12,2	12,2	13,2	20,32
<b>2c<sup>b</sup></b>	—	—	—	—	—	—	—	20,39
<b>2d</b>	1595 (F)	978 (m)	—	—	—	—	—	—
<b>2e<sup>c</sup></b>	1600 (F)	980 (m)	6,79	6,50	12,5	12,5	12,0	20,05
<b>2f<sup>c</sup></b>	1681 (m)– 1610 (m)	—	8,26	6,17	14,5	31,5	13	20,25
<b>2g<sup>c</sup></b>	1605 (F)	—	8,70	6,80	15,0	32,0	7,0	12,66
<b>2h<sup>c</sup></b>	1605 (F)	—	8,66	6,59	15,0	31,0	7,0	12,97
<b>2i<sup>c</sup></b>	—	960 (f)	7,24	6,93	18,5	21	16,5	13,08
<b>2j<sup>c</sup></b>	1640 (f)	994 (m)	7,27	7,02	17,8	22,2	16,5	19,48
<b>2k<sup>c</sup></b>	1675 (f)	952 (m)	7,45	6,55	18	18	16	19,57
<b>2l</b>	1582 (m)	992 (F)	—	—	—	—	—	18,68
<b>2m<sup>b</sup></b>	—	—	—	—	—	—	—	18,79 <sup>d</sup>
<b>2n</b>	1605 (FF)	970 (f)	4,26	6,80	14	14	14	21,21
<b>2o</b>	1603 (FF)	—	4,00	6,80	14	14	14	20,32
<b>2p<sup>b</sup></b>	—	—	—	—	—	—	—	20,00
<b>2q</b>	1630 (FF)	988 (m)	6,10	—	—	15	15	21,35
						—	—	20,68

\* Tous les spectres sont pris dans CDCl<sub>3</sub> (référence interne TMS) sauf celui de **2f** qui est pris dans le DMSO-d<sub>6</sub>.

<sup>b</sup> Non isolés purs.

<sup>c</sup> Systèmes AMX en RMN <sup>1</sup>H.

<sup>d</sup> Avec un autre doublet à 22,08 ppm (J = 53,6 Hz) pour la partie oxyde de phosphine.

## PARTIE EXPÉRIMENTALE

Les réactions ont été effectuées sous atmosphère d'azote sec.

Les points de fusion ont été pris à l'aide d'un microscope Leitz équipé d'une platine chauffante modèle 350 et sont corrigés jusqu'à 300°C.

Les analyses élémentaires ont été effectuées par les laboratoires de microanalyse du C.N.R.S. à l'E.N.S.C. de Montpellier ou au service central de Lyon.

Les spectres I.R. ont été enregistrés sur un spectrophotomètre Perkin-Elmer 377.

Les spectres de R.M.N. du <sup>1</sup>H ont été enregistrés à température ambiante sur un spectromètre Varian EM 360 L (60 MHz) avec le T.M.S. comme référence interne. Les spectres de R.M.N. du <sup>31</sup>P ont été enregistrés à température ambiante sur un spectromètre Bruker WP 80 (80 MHz) avec comme référence interne H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> à 85%.

Pour faciliter l'isolement et la manipulation des sels de phosphoniuns, les réactions sont parfois suivies d'un échange classique d'anions.

**Méthode A** On additionne lentement 20 mmoles de triéthylamine anhydre, en solution dans 10 cm<sup>3</sup> de dichlorométhane anhydre (ou chloroforme anhydre, selon la solubilité des produits utilisés), à un mélange de 20 mmoles de dibromure de vinylène-1,2 bis-triphénylphosphonium **1<sup>15</sup>** et d'une quantité supérieure ou égale à 200 mmoles de composé ZH. Après 12 heures d'agitation à température ambiante, le mélange est traité par le carbonate de sodium (20 mmoles dans 30 cm<sup>3</sup> d'eau), puis lavé à l'eau. La solution organique décantée et séparée, est séchée sur Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, concentrée et précipitée dans 300 cm<sup>3</sup> d'éther. Le précipité formé est filtré, puis recristallisé pour fournir le sel pur.

**Méthode B** Comme précédemment, on additionne lentement 20 mmoles de triéthylamine anhydre, en solution dans 10 cm<sup>3</sup> de dichlorométhane anhydre, à un mélange de 20 mmoles de dibromure de vinylène-1,2 bis (triphénylphosphonium) **1** et de 20 mmoles de ZH dans 30 cm<sup>3</sup> de dichlorométhane. On laisse ensuite sous agitation 12 heures à température ambiante et on traite comme dans la méthode A.

**Bromure de dibenzoyloxy-2,2 éthyl-1 triphénylphosphonium 3d.** *I.R.* (KBr): 1595 m, 1582 m, 1502 f, 1492 m, 1480 m, 1447 m, 1438 ep., 1432-1422 FF, 1390 ep., 1380 m, 1340 ep., 1336 F, 1303 f, 1243 m, 1204 m, 1153 m, 1115-1100 FF, 1055 FF, 1020 F, 1012 F, 1002 F, 990 F, 978 ep., 900 f, 846 f, 820 f, 795 f, 756 F, 740 FF, 733 ep., 725 FF, 715 FF, 695 ep., 690 FF cm<sup>-1</sup>.

*R.M.N.* <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>): massif (15H) de 8,2 à 7,5 ppm [(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>P—]; massif (10H) de 7,5 à 6,8 ppm 2 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, CH<sub>2</sub>O—; doublet de triplets (1H) centré à 5,33 ppm (<sup>3</sup>J<sub>P-H</sub> = 9 Hz; <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 5 Hz [<sup>3</sup>P—CH<sub>2</sub>—CH(OCH<sub>2</sub> C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>]; multiplet (6H) de 4,90 à 4,15 ppm [<sup>3</sup>P—CH<sub>2</sub>—CH(OCH<sub>2</sub> C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>].

*R.M.N.* <sup>31</sup>P (CHCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = +21,15 ppm.

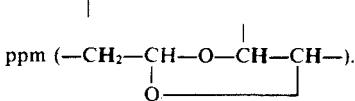
**Iodure d'éthylène-1',2' dioxy-2,2 éthyl-1 triphénylphosphonium 3r.** *I.R.* (KBr): 1586 m, 1570 f, 1502 f, 1496 f, 1482 m, 1480 m, 1440 F, 1430 FF, 1400 ff, 1380 f, 1365 f, 1347 f, 1330 ff, 1310 f, 1232 f, 1188 f, 1155 f, 1110 FF, 1092 FF, 1030 m, 1005 m, 992 F, 958 f, 938 F, 830 m, 755 F, 744 F, 722 F, 690 FF cm<sup>-1</sup>.

*R.M.N.* <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>): massif (15H) de 8,2 à 7,7 ppm [(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>P—]; doublet de triplets (1H) à 5,48 ppm (<sup>3</sup>J<sub>PH</sub> = 13 Hz; <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 4 Hz) [—CH<sub>2</sub>—CH(OCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]; doublet de doublets (2H) à 4,30 ppm (<sup>2</sup>J<sub>P-H</sub> = 12,5 Hz; <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 4 Hz) [<sup>3</sup>P—CH<sub>2</sub>—CH(OCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]; singulet (4H) à 3,70 ppm [—CH(OCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>].

*R.M.N.* <sup>31</sup>P (CHCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = +20,66 ppm.

**Iodure de (diphényl-1',2' éthylène-1',2' dioxy)-2,2 éthyl-1 triphénylphosphonium 3s.** *I.R.* (KBr): 1585 m, 1493 m, 1483 m, 1450 m, 1436 ep., 1432 F, 1389 m, 1377 m, 1320 f, 1313 f, 1236 f, 1183 f, 1161 f, 1106-1102 F, 1090 ep., 1080 m, 1036 m, 1023 m, 995 m, 982 m, 964 m, 944 f, 921 f, 840 f, 785 f, 770 m, 757 F, 750 m, 744 F, 716 m, 710 m, 702 ep., 696 ep., 687 F, 642 m cm<sup>-1</sup>.

*R.M.N.* <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>): massif (15H) de 8,2 à 7,5 ppm [(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>P—]; massif (10H) de 7,5 à 6,9 ppm (2—O—CH—C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); multiplet (1H) de 6,27 à 5,85 ppm [—CH<sub>2</sub>—CH(OR)<sub>2</sub>]; multiplet (4H) de 4,85 à 4,31



*R.M.N.* <sup>31</sup>P (CHCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = +20,66 ppm.

**Iodure de bis éthylthio-2,2 éthyl-1 triphénylphosphonium 3i.** *I.R.* (KBr): 1587 m, 1570 f, 1502 f, 1482 m, 1430 FF, 1375 m, 1270 f, 1215 f, 1170 f, 1160 m, 1110 F, 1012 f, 998 m, 975 f, 845 m, 785 m, 750 FF, 730 m, 715 F, 687 F cm<sup>-1</sup>.

*R.M.N.* <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>): massif (15H) de 8,2 à 7,6 ppm [(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>P—]; multiplet (3H) de 4,40 à 3,61 ppm [<sup>3</sup>P—CH<sub>2</sub>—CH(SEt<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]; quadruplet (4H) à 2,73 ppm (<sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7,3 Hz) [—CH(S—CH<sub>2</sub>—CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]; triplet (6H) à 1,10 ppm (<sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7,3 Hz) (S—CH<sub>2</sub>—CH<sub>3</sub>).

*R.M.N.* <sup>31</sup>P (CHCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 22,10 ppm.

**Bromure d'(éthylène-1',2' dithio)-2,2 éthyl-1 triphénylphosphonium 3t.** *I.R.* (KBr): 1588 m, 1482 m, 1440 m, 1430 F, 1390 m, 1320 f, 1310 m, 1290 f, 1252 f, 1238 f, 1155 m, 1110 FF, 1080 f, 1015 f, 997 m, 863 m, 790 f, 762 F, 750 m, 740 F, 720 F, 695 F, 688 F cm<sup>-1</sup>.

*R.M.N.* <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>): massif (15H) de 8,2 à 7,6 ppm [(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>P—]; multiplet (3H) de 4,9 à 4,3 ppm [P—CH<sub>2</sub>—CH(SCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]; multiplet (4H) de 3,9 à 2,9 ppm [—CH(S—CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>].

*R.M.N.* <sup>31</sup>P (CHCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = +19,91 ppm.

**Bromure de (propylène-1',3' dithio)-2,2 éthyl-1 triphénylphosphonium 3u.** *I.R.* (KBr): 1588 f, 1480 m, 1434 FF, 1415 m, 1385 m, 1315 f, 1284 f, 1217 f, 1155 m, 1110 FF, 1000 m, 985 f, 906 m, 850 m, 823 m, 790 m, 760 F, 750 F, 737 F, 720 F, 690 F, 656 f cm<sup>-1</sup>.

*R.M.N.* <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>): massif (15H) de 8,3 à 7,5 ppm [(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>P—]; doublet de doublets (2H) à 4,55 ppm (<sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7 Hz; <sup>2</sup>J<sub>PH</sub> = 12 Hz) [P—CH<sub>2</sub>—CH(SR)<sub>2</sub>]; doublet de triplets (1H) à 3,87 ppm (<sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7 Hz; <sup>3</sup>J<sub>PH</sub> = 10 Hz) [P—CH<sub>2</sub>—CH(SR)<sub>2</sub>]; multiplet symétrique (4H) de 3,7 à 2,4 ppm [—CH(S—CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>]; multiplet (2H) de 2,2 à 1,8 ppm [—CH(S—CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>].

*R.M.N.* <sup>31</sup>P (CHCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = +22,44 ppm.

**Iodure de bisphénylthio-2,2 éthyl-1 triphénylphosphonium 3k.** *I.R.* (KBr): 1582 m, 1480 m, 1470 m, 1445 F, 1441 F, 1385 m, 1345 f, 1332 f, 1310 m, 1290 f, 1240 f, 1190 f, 1155 m, 1132 m, 1108 F, 1101 F, 1090 m, 1070 m, 1028 m, 997 m, 935 f, 850 m, 790 m, 765 m, 760 F, 745 FF, 732 F, 721 F, 685 F cm<sup>-1</sup>.

*R.M.N.* <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>): massif (15H) de 8,1 à 7,5 ppm [(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>P—]; massif (10H), [—S(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>] de 7,5 à 7,1 ppm; multiplet (3H) de 4,75 à 3,9 ppm [—CH<sub>2</sub>—CH(SC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>].

*R.M.N.* <sup>31</sup>P (CHCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = +20,80 ppm.

**Halogénures d'éthyl triphénylphosphoniums  $\beta$  substitués 7:** la méthode utilisée est la méthode A, à partir du disel 6.

**Bromure d'isopropylthio-2 éthyl-1 triphénylphosphonium 7j.** *F* = 125°C (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/AcOEt).

*Analyse:* C<sub>23</sub>H<sub>26</sub> P S Br.

*I.R.* (KBr): 1585 m, 1480 m, 1435 F, 1430 F, 1402 m, 1381 f, 1376 f, 1333 f, 1285 f, 1253 f, 1240 m, 1180 f, 1156 m, 1130 f, 1107 F, 1048 f, 1029 f, 995 m, 910 f, 892 f, 845 m, 819 m, 771 m, 759 m, 752 m, 737 m, 725 F, 719 F, 690 F, 658 F cm<sup>-1</sup>.

*R.M.N.* <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>): massif (15H) de 8,23 à 7,60 ppm [(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>P—]; doublet de triplets (2H) 4,13 ppm (J<sub>PH</sub> = 12 Hz; <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7 Hz); multiplet (3H) de 3,43 à 2,6 ppm; doublet (6H) à 1,18 ppm (<sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7 Hz) [—S—CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>].

*R.M.N.* <sup>31</sup>P (CHCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = +23,95 ppm.

**Bromure de phénylthio-2 éthyl-1 triphénylphosphonium 7k.** *F* = 138°C (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/AcOEt).

*Analyse:* C<sub>26</sub>H<sub>24</sub> P S Br, 1/2 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

*I.R.* (KBr): 1585 m, 1570 m, 1482 m, 1470 ep., 1435 F, 1430 ep., 1400 m, 1341 f, 1315 f, 1285 f, 1277 f, 1184 f, 1160 f, 1130 f, 1110 F, 1090 m, 1070 f, 1025 f, 995 m, 925 f, 910 f, 895 f, 845 m, 748 F, 735 F, 718 F, 690 F, 685 F cm<sup>-1</sup>.

*R.M.N.* <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>): massif (15H) de 8,2 à 7,5 ppm [(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>P—]; massif (5H) de 7,5 à 7,1 ppm (—SC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); singulet (1H) à 6,35 ppm (1/2 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>); multiplet (2H) de 4,4 à 3,7 ppm; multiplet (2H) de 3,7 à 3,0 ppm.

*R.M.N.* <sup>31</sup>P (CHCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = +23,19 ppm.

**Bromure de benzylamino-2 éthyl-1 triphénylphosphonium 7n.** *F* = 185–187°C (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/AcOEt).

*Analyse:* C<sub>27</sub>H<sub>27</sub> N P Br.

*I.R.* (KBr): 1605 f, 1587 m, 1573 f, 1485 m, 1467 f, 1448 m, 1438 F, 1433 F, 1389 f, 1378 f, 1338 m, 1328 f, 1292 f, 1261 f, 1234 f, 1200 f, 1174 f, 1168 f, 1160 f, 1128 m, 1112 F, 1061 f, 1028 f, 995 m, 980 f, 895 m, 870 m, 855 m, 800 m, 760 ep., 752 m, 743 m, 734 F, 729 F, 720 F, 688 F cm<sup>-1</sup>.

*R.M.N.* <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>): massif (15H) de 8,10 à 7,35 ppm [(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>P—]; massif (5H) de 7,35 à 6,90 ppm (—NCH<sub>2</sub> C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), multiplet (7H) de 4,35 à 2,60 ppm.

*R.M.N.* <sup>31</sup>P (CHCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = +25,11 ppm.

**Iodure de benzhydryl-2 éthyl-1 triphénylphosphonium 7s.** *F* = 190°C (CHCl<sub>3</sub>/AcOEt).

*Analyse:* C<sub>34</sub>H<sub>32</sub> O<sub>2</sub> P Br.

*I.R.* (KBr): 1590 m, 1490 m, 1480 m, 1450 m, 1440 F, 1400 m, 1364 m, 1330 f, 1308 f, 1300 f, 1235 f, 1190 m, 1115 F, 1100 F, 1056 m, 1015 m, 1000 m, 930 f, 878 f, 830 f, 770 m, 766 m, 748 m, 740 m, 724 m, 717 m, 705 F, 700 ep., 687 F cm<sup>-1</sup>.

*R.M.N.* <sup>1</sup>H (DMSO-d<sub>6</sub>): massif (15H) de 8,30 à 7,55 ppm [(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>P—]; massif (10H) de 7,42 à 6,60 ppm [O—CH(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)—CH(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)—O]; doublet (1H) à 5,55 ppm qui disparaît par addition de CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H [—CH OH (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)]; massif complexe (6H) de 4,90 à 3,30 ppm (—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—O—CH(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)—CH(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)OH).

*R.M.N.* <sup>31</sup>P (CHCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = +24,49 ppm.

## BIBLIOGRAPHIE ET NOTES

1. H. Christol, H. J. Cristau, J. P. Joubert et M. Soleiman, *C.R. Acad. Sci. 279 (C)*, 167 (1974).
2. H. Christol, H. J. Cristau et M. Soleiman, *Synthesis*, 736 (1975).
3. (a) G. Wittig et U. Schöch-Grübler, *Liebigs Ann. Chem.*, 362 (1978). (b) H. J. Cristau, H. Christol et D. Bottaro, *Synthesis*, 826 (1978).
4. E. E. Schweizer et A. T. Wehman, *J. Chem. Soc. (C)*, 343 (1971).
5. W. Reppe et coll., *Liebigs Ann. Chem.*, **601**, 81 (1956).
6. H. J. Cristau, F. Plénat, F. Pietrasanta et H. Christol, mémoire suivant.
7. (a) E. E. Schweizer et R. D. Bach, *J. Org. Chem.*, **29**, 1746 (1964). (b) E. E. Schweizer, A. T. Wehman et D. Nycz, *J. Org. Chem.*, **38**, 1583 (1973). (c) J. M. McIntosh et R. S. Steevensz, *Can. J. Chem.*, **55**, 2442 (1977).
8. (a) M. J. Gallagher et I. D. Jenkins, Topics in stereochemistry, 1ère édit. Interscience Publishers, John Wiley and Sons, Edit., E. L. Eliel et N. L. Allinger, **3**, 1968, p. 48. (b) G. Pattenden et B. J. Walker, *J. Chem. Soc. (C)*, 531 (1969). (c) C. J. Devlin et B. J. Walker, *Tetrahedron*, **28**, 3501 (1972).
9. H. Christol, H. J. Cristau et J. P. Joubert, *Bull. Soc. Chim.*, 2975 (1974).
10. W. Hagens, H. J. T. Bos, W. Voskuil et J. F. Arens, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, **88**, 71 (1969).
11. N. A. Nesmeyanov, S. T. Berman, P. V. Petrovskii, A. I. Lutsenko et O. A. Reutov, *J. Org. Chem. USSR*, **13**, 2293 (1977).
12. Les spectres R.M.N.  $^{31}\text{P}$  des bruts de réactions, dans ces cas, montrent des pics que l'on pourrait attribuer aux isomères trans, mais il ne nous a pas été possible d'isoler ces composés.
13. J. J. Brophy et M. J. Gallagher, *Austral. J. Chem.*, **22**, 1385 (1969).
14. H. Christol, H. J. Cristau et M. Soleiman, *Tetrahedron Lett.*, 1385 (1975).
15. H. Christol, H. J. Cristau et J. P. Joubert, *Bull. Soc. Chim.*, 1421 (1974).