

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 ET REDUCTION CHIMIQUE DE SELS DE VINYLENE-1,2 ET BUTADIENYLENE-1,4 BISPHOSPHONIUMS

Henri-Jean Cristau<sup>a</sup>; Lydie Labaudiniere<sup>a</sup>; Henri Christol<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Laboratoire de Chimie Organique ENSCM, Equipe de Recherche Associée au CNRS no. 610, Montpellier Cédex, France

**To cite this Article** Cristau, Henri-Jean , Labaudiniere, Lydie and Christol, Henri(1983) 'SYNTHESE ET REDUCTION CHIMIQUE DE SELS DE VINYLENE-1,2 ET BUTADIENYLENE-1,4 BISPHOSPHONIUMS', *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 15: 3, 359 — 372

**To link to this Article:** DOI: 10.1080/03086648308073315

**URL:** <http://dx.doi.org/10.1080/03086648308073315>

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 ET REDUCTION CHIMIQUE DE SELS DE VINYLENE-1,2 ET BUTADIENYLENE-1,4 BISPHOSPHONIUMS

HENRI-JEAN CRISTAU,\* LYDIE LABAUDINIERE et  
HENRI CHRISTOL

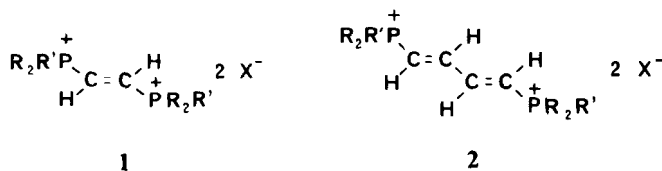
*Laboratoire de Chimie Organique ENSCM (Equipe de Recherche Associée au  
CNRS no. 610), 8, rue de l'Ecole Normale, F-34075-Montpellier Cédex  
(France)*

(Received January 13, 1983)

Les sels de vinylène-1,2- et butadiénylène-1,4-bisphosphoniums, où le phosphore est porteur des groupes labiles benzyle, cyano-2 éthyle, allyle ou phényle, ont été synthétisés par réaction des phosphines tertiaires correspondantes avec le bromure d'acétyle ou de vinylacétyle. Lorsque ces sels sont traités par l'alumino-hydrure de lithium, par des alcoolates ou des cyanures alcalins, l'enchaînement insaturé entre les deux atomes de phosphore est rompu sélectivement, pour fournir une ou plusieurs phosphines tertiaires. Un mécanisme réactionnel a été proposé et discuté pour chaque type de rupture: avec les ions alcoolate et cyanure, en particulier, la réaction correspond à la formation intermédiaire d'éthynylphosphonium qui évolue vers les produits finaux.

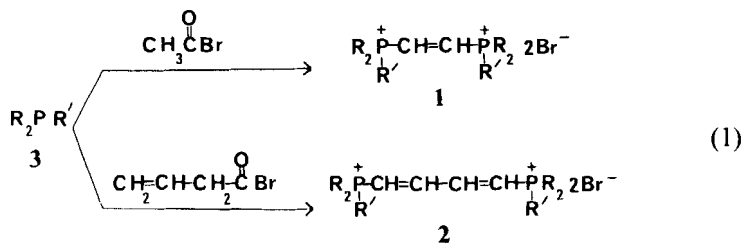
1,2-vinylene- and 1,4-butadienylene-bisphosphonium salts with labile groups on phosphorus (e.g. benzyl, 2-cyanoethyl, allyl or benzyl) are synthesized in the reaction of the corresponding tertiary phosphines with acetyl- or vinylacetyl bromide. When the salts are reacted with lithium aluminium hydride and with alkaline alcoholates or cyanides, the unsaturated bridge between the two phosphorus atoms is selectively cleaved to afford one or several tertiary phosphines. For each kind of cleavage a mechanism is proposed and discussed: with alcoholate or cyanide ions, the reaction gives rise to an ethynylphosphonium intermediate which accounts for the formation of the reaction products.

Les sels de vinylène-1,2-bisphosphoniums **1** et de butadiénylène-1,4-bisphosphoniums **2**, qui présentent l'enchaînement original  $\text{P}^+-(\text{CH}=\text{CH})_n-\text{P}^+$  ( $n = 1,2$ ) constituent une famille de produits assez peu étudiés tant du point de vue de la synthèse<sup>1-5</sup> qu'en ce qui concerne la réactivité.<sup>3,6,7</sup>



Les premiers résultats concernant la réactivité du disel **1a** ( $\text{R} = \text{R}' = \text{Ø}$ ,  $\text{X} = \text{Br}$ ) en présence d'amines tertiaires, telles que la triéthylamine,<sup>6a, 6c</sup> ou d'ions hydroxyde<sup>6b, 7a</sup> montrent une fragilité particulière du pont insaturé. Compte-tenu de l'intérêt synthétique des méthodes de clivage sélectif des liaisons  $\text{P}-\text{C}$ ,<sup>8</sup> nous avons cherché à évaluer la facilité de rupture de ces enchaînements insaturés par rapport à

celle de groupes  $R'$ , tels que benzyle, cyano-2 éthyle et allyle, particulièrement bien connus pour leur labilité en présence de réactifs spécifiques. Pour réaliser cette comparaison, nous avons choisi d'étudier le comportement des sels **1** et **2**, comportant ces groupes  $R'$ , vis-à-vis des réactifs spécifiques correspondants, c'est-à-dire respectivement de l'aluminohydru de lithium,<sup>7b,9</sup> des alcoolates<sup>10</sup> ou des cyanures alcalins.<sup>7c,11</sup> La synthèse des composés **1** et **2** nécessaires à notre étude a été réalisée par la réaction d'acylation de phosphines tertiaires, décrite par l'équation (1), qui est une méthode simple et générale, particulièrement bien adaptée à la préparation de composés diversement substitués. Ces phosphines de départ **3b, c, d, e** sont caractérisées par leur iodométhylate respectif **14b, c, d, e**.



Alors que la réaction (1) conduit généralement, dans le chloroforme au reflux, aux disels **1** et **2** avec de bons rendements,<sup>4a,5</sup> les phosphines **3b, c, d, e**, sont, dans ces conditions, récupérées en fin de réaction. Ce résultat est probablement attribuable à une gêne stérique particulière des groupes  $R'$ . L'utilisation de l'anhydride acétique, solvant plus polaire et de point d'ébullition plus élevé, donc favorisant la formation de composés intermédiaires chargés et permettant des conditions de température plus élevées, a permis d'obtenir plusieurs disels dont les caractéristiques sont rassemblées dans le Tableau I.<sup>12</sup>

#### Réduction des Disels **1** et **2** par l'Aluminohydru de Lithium

Brophy et Gallagher<sup>7b</sup> ont montré que la réaction de l'aluminohydru de lithium avec différents sels de bisphosphoniums saturés ou insaturés, conduit à des produits avec ou sans rupture du pont selon la nature des substituants du phosphore. Cette réaction peut donc être utilisée pour comparer la labilité des ponts vinyène ou butadiénylène à celle des groupes phényle et benzyle en présence d'ions hydru.

Les essais de réduction des sels de vinyène-1,2 bisphosphoniums **1a, b, c** par l'aluminohydru de lithium, rassemblés dans le Tableau II, montrent que la réaction (équation (2)) conduit toujours au même type de phosphines **3** et **4**, caractérisées par leur oxyde respectif **22** et **26**.

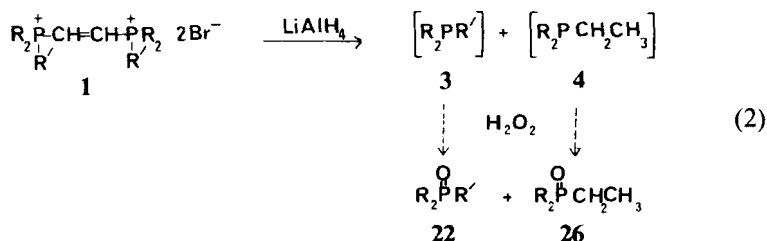


TABLEAU I

Synthèse des sels **1** et **2** (équation (1)<sup>a</sup>)

Disels	R	R'	Rdt (%)	Caractéristiques			Analyse <sup>c</sup>
				F (°C) <sup>b</sup>	<sup>31</sup> P <sup>c</sup>	<sup>1</sup> H <sup>d</sup>	
<b>1b</b>	ØCH <sub>2</sub>	ØCH <sub>2</sub>	74	296	+ 20,6	7,75–6,30 (mu, 32 H) 4,25–3,80 (mu, 12 H)	C <sub>44</sub> H <sub>44</sub> P <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> Calc. %: C, 66,51; H, 5,58 tr.: C, 66,14; H, 5,60
<b>2b</b>	ØCH <sub>2</sub>	ØCH <sub>2</sub>	50	281	+ 20,1	7,60–6,15 (mu, 34 H) 3,85 (d, <sup>2</sup> J <sub>PH</sub> = 14,12 H)	C <sub>46</sub> H <sub>46</sub> P <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> Calc. %: C, 67,33; H, 5,65 tr.: C, 67,26; H, 5,64
<b>1c</b>	Ø	ØCH <sub>2</sub>	81	327–330 <sup>f</sup>	+ 20,6	8,20–6,80 (mu, 32 H) <sup>g</sup> 4,75 (t, 4 H)	C <sub>40</sub> H <sub>36</sub> P <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> Calc. %: C, 65,05; H, 4,91; P, 8,39 tr.: C, 64,80; H, 4,90; P, 8,37
<b>2c</b>	Ø	ØCH <sub>2</sub>	46	311–314	+ 18,6	8,00–6,70 (mu, 34 H) 4,40 (d, <sup>2</sup> J <sub>PH</sub> = 14,4 H)	C <sub>42</sub> H <sub>38</sub> P <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> Calc. %: C, 65,98; H, 5,01 tr.: C, 65,65; H, 4,98
<b>1d</b>	Ø	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CN	83	234	+ 22,4	8,60–7,50 (mu, 22 H) <sup>+</sup> 4,40–3,60 (mu, 4 H, P–CH <sub>2</sub> ) 3,40–2,65 (mu, 4 H, CH <sub>2</sub> CN)	C <sub>32</sub> H <sub>30</sub> N <sub>2</sub> P <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> Calc. %: C, 57,85; H, 4,55; N, 4,21 tr.: C, 57,74; H, 4,58; N, 4,17
<b>1e</b>	Ø	CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	77	267	+ 19,6	8,20–7,40 (mu, 22 H) 5,80–5,15 (mu, 6 H, –CH=CH <sub>2</sub> ) 4,50–4,00 (mu, 4 H, P–CH <sub>2</sub> )	C <sub>32</sub> H <sub>32</sub> P <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> Calc. %: C, 60,21; H, 5,05 tr.: C, 59,90; H, 5,04

<sup>a</sup> Conditions de la réaction: 110–130°C—17 à 24 heures dans l'anhydride acétique.<sup>b</sup> Points de décomposition.<sup>c</sup> Solution ~ 0,1 M dans CHCl<sub>3</sub>/CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H (50/50), sauf pour le sel **1d** [CH<sub>3</sub>CN/H<sub>2</sub>O: (97/3)].<sup>d</sup> Solution ~ 0,4 à 0,6 M dans CDCl<sub>3</sub>/CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H (50/50). Les protons aromatiques masquent en partie ou en totalité les protons de l'enchaînement<sup>+</sup> P–(CH=CH)<sub>n</sub>–P.<sup>e</sup> Tous les composés ont fourni des résultats analytiques (C, H, et N ou P) correspondant à la formule indiquée à ± 0,3% au plus.<sup>f</sup> Aguar et Coll. indiquent<sup>1</sup>: F = 333–335°C (MeOH–CH<sub>3</sub>CN) pour l'isomère Z et F = 309–312°C pour l'isomère I.<sup>g</sup> Spectre identique à celui de la litt.<sup>1</sup> le triplet apparent à 4,75 ppm est un signal "trompeusement simple."

TABLEAU II  
 Réduction des sels **1** et **2** par  $\text{LiAlH}_4$ 

Disels	R	R'	Rdt (%) <sup>a</sup> en phosphines <sup>b</sup>		
			$\text{R}_2\text{PR}'$ <b>3</b>	$\text{R}_2\text{PEt}$ <b>4</b>	$\text{R}_2\text{P}-(\text{CH}_2)_4-\text{PR}_2$ <b>5</b>
<b>1a</b>	$\emptyset$	$\emptyset$	58	40	—
<b>1b</b>	$\emptyset\text{CH}_2$	$\emptyset\text{CH}_2$	69	<sup>c</sup>	—
<b>1c</b>	$\emptyset$	$\emptyset\text{CH}_2$	52	30	—
<b>2a</b>	$\emptyset$	$\emptyset$	59	—	25
<b>2b</b>	$\emptyset\text{CH}_2$	$\emptyset\text{CH}_2$	87	—	<sup>c</sup>
<b>2c</b>	$\emptyset$	$\emptyset\text{CH}_2$	36	9 <sup>d</sup>	11

<sup>a</sup>Le rendement a été calculé par dosage HPLC.

<sup>b</sup>La structure des phosphines, isolées sous forme d'oxydes, est déterminée par RMN  $^1\text{H}$  et  $^{31}\text{P}$  du mélange.

<sup>c</sup>Les autres produits de la réaction sont vraisemblablement **4b** pour la réduction du sel **1b** et **5b**, pour celle du composé **2b**, mais ne disposant pas d'échantillons de référence, nous n'avons pas pu le vérifier.

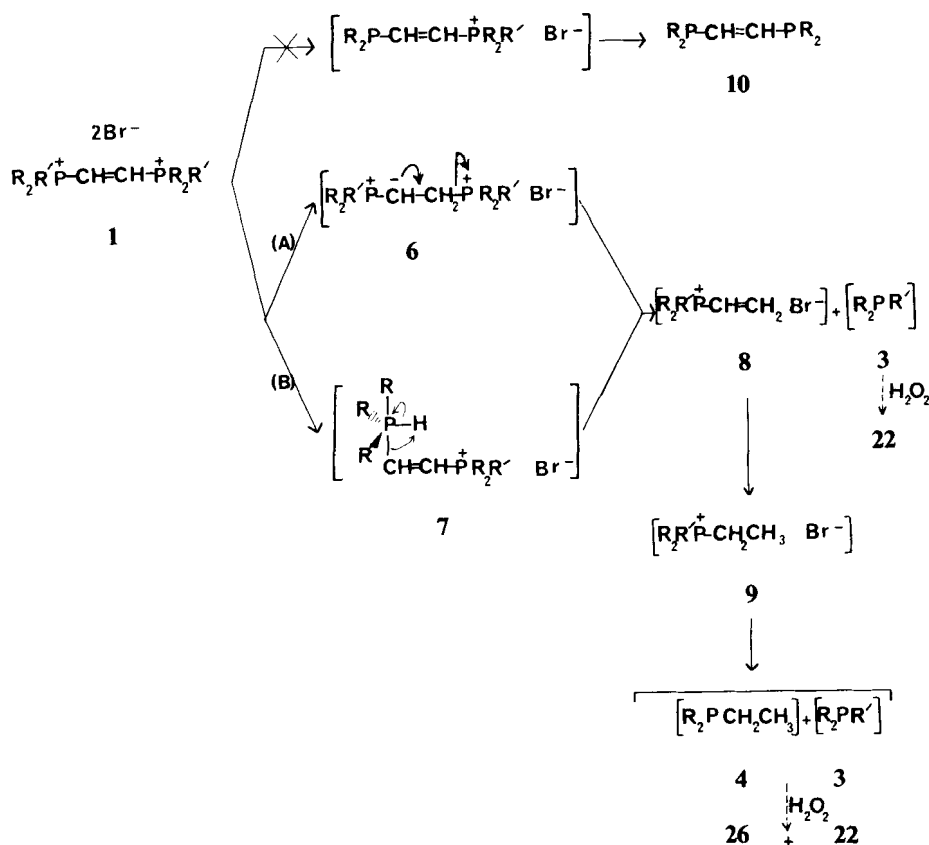
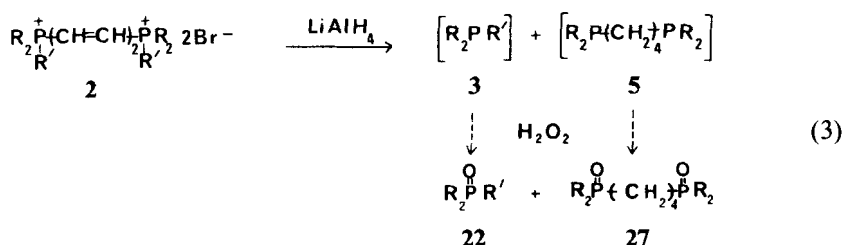
<sup>d</sup>La formation de cette phosphine n'a pas encore pu être expliquée.

La nature des phosphines formées montre que la réaction n'intervient que par un seul type de clivage des disels **1**, correspondant à la rupture sélective du pont insaturé; l'autre type de rupture possible, celui de la liaison  $\text{P}-\text{R}'$ , aurait conduit, entre autres, à la formation d'une bisphosphine insaturée **10** qui n'a jamais pu être mise en évidence.

La nature des produits obtenus ne semble donc pouvoir être expliquée que par les mécanismes représentés dans le schéma 1, au cours desquels la rupture du pont vinyliène est précédée soit de l'addition d'un ion hydrure sur la double liaison (voie A) soit, au contraire, de l'addition sur un des atomes de phosphore (voie B), conduisant à un hydrogénophosphorane **7**.<sup>13</sup> La voie A fournit intermédiairement l'ylure **6** qui se décompose en sel **8** en milieu aprotique.<sup>14</sup> Le même sel **8** est obtenu dans la voie B, à partir de l'hydrogénophosphorane **7**, dans lequel le groupe  $\beta$ -phosphoniovinyliène ayant un fort caractère électroattracteur et donc un meilleur caractère nucléofuge, sera éliminé préférentiellement sous forme anionotropique pour conduire à la rupture sélective du pont vinyliène avec formation du sel **8**. Deux essais de contrôle effectués sur les sels de vinyl- et éthylphosphonium **8** et **9** ont permis de vérifier que ces sels, postulés dans le schéma 1 comme produits intermédiaires de la réduction des disels **1**, fournissent bien les phosphines **3** et **4** dans les proportions attendues lorsqu'ils sont placés dans les conditions de la réaction (2) en présence de  $\text{LiAlH}_4$ .<sup>15</sup>

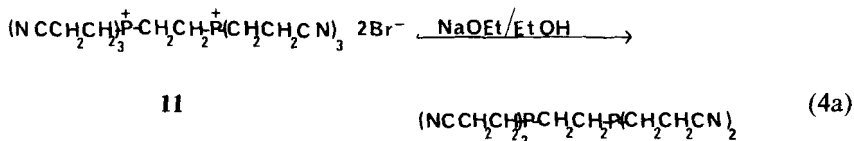
Dans le cas de la réduction des sels de butadiénylène-1,4-bis-phosphoniums **2a, b, c** par  $\text{LiAlH}_4$ , la rupture du pont se fait de façon compétitive avec le départ du groupe  $\text{R}'$  (équation (3)). Toutefois, la bisphosphine obtenue est saturée (Cf. Tableau II). Les phosphines **3**, **4** et **5** ont été caractérisées par leur oxyde respectifs **22**, **26** et **27**.

La formation de ces deux phosphines semble confirmer l'intervention simultanée des deux voies envisagées pour les disels **1**: d'une part la voie A fournit la bisphosphine **5** après formation d'un diylure aboutissant à un sel de bisphosphonium

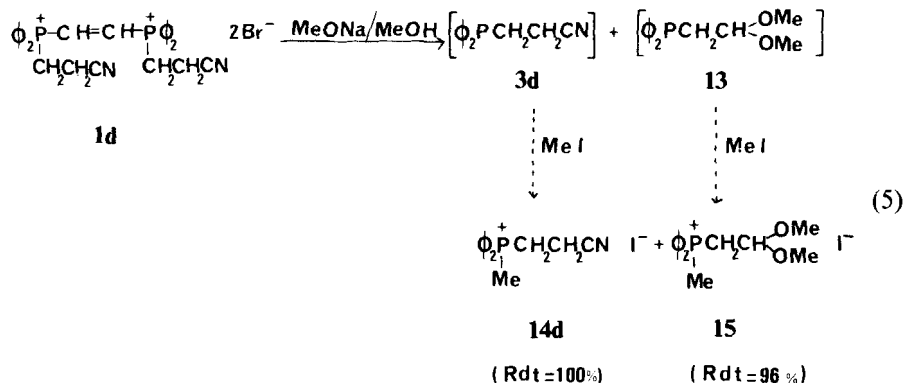
SCHEMA 1 Réduction des disels **1** par  $\text{LiAlH}_4$ .

saturé dans lequel le pont saturé est préservé puisque l'ordre de facilité de clivage décroissant est bien connu:  $^\circ\text{CH}_2 > \text{O} > \text{alkyle}$ . D'autre part, la voie B fournit la phosphine **3** après décomposition successive de deux intermédiaires hydrogénéphosphoranes.

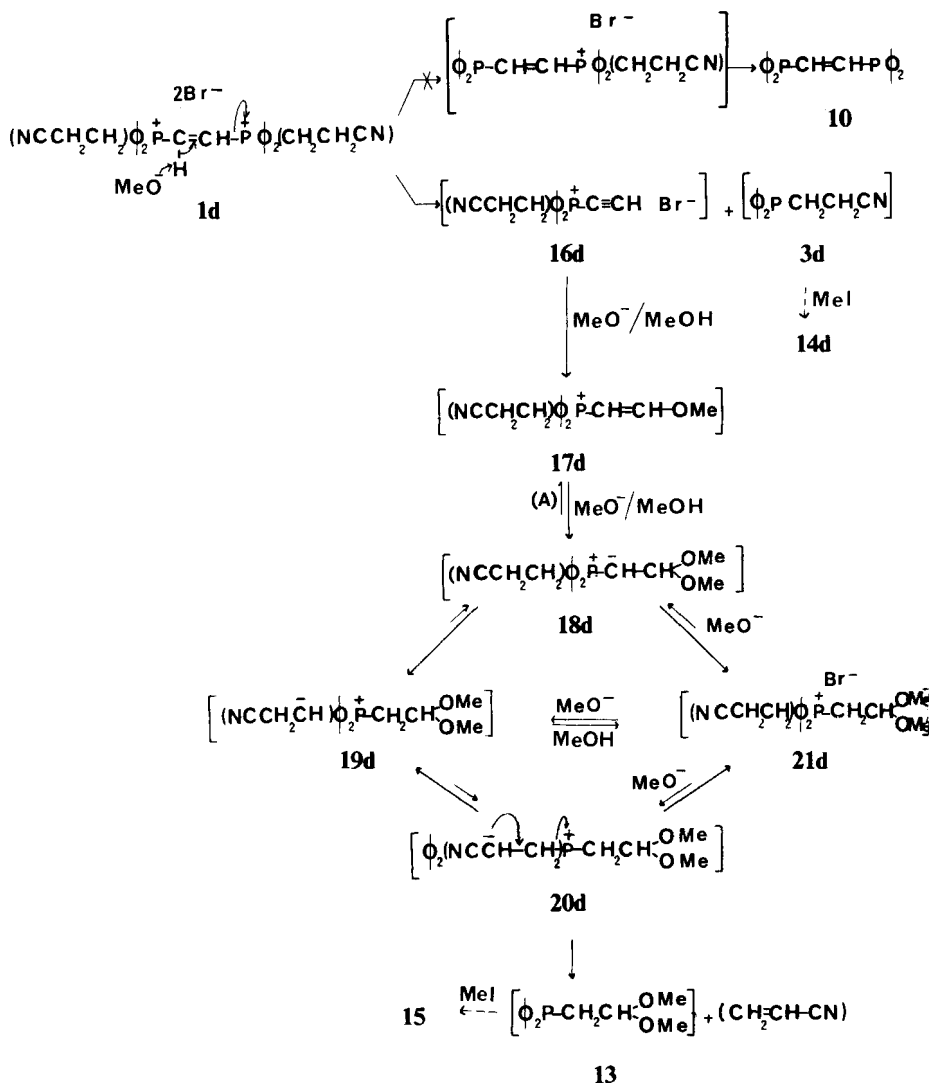
La réduction des disels **1a, b, c** ainsi que celle des disels **2a, b, c** semblent donc être déterminée essentiellement par le caractère fortement attracteur des groupes phosphoniovinyle et phosphoniobutadiényle. Cette caractéristique provoque dans tous les cas la disparition du pont insaturé entre les deux phosphores soit par réduction, soit le plus souvent par clivage.

$$(\text{NCCH}_2\text{CH}_2)_2\text{P}^+\text{Me I}^- \xrightarrow{\text{NaOEt/EtOH}} (\text{NCCH}_2\text{CH}_2)_2\text{PMe} \quad (4)$$


Contrairement à l'alkoolyse du disel saturé **11**, lorsque le disel **1d** est soumis à l'action d'ions méthanolate, le pont liant les deux atomes de phosphore n'est pas préservé: la réaction fournit deux phosphines **3d** et **13**, caractérisées après iodométhylation par les sels **14d** et **15** (équation (5)).

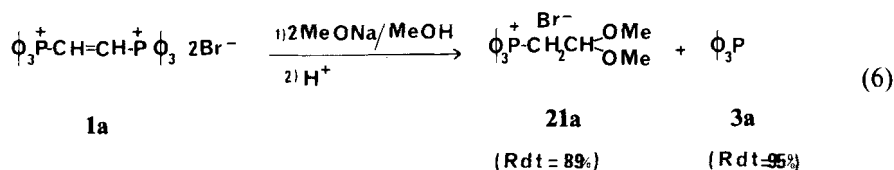


Dans ce mécanisme, un des hydrogènes du pont insaturé est d'abord arraché par le nucléophile,<sup>6c</sup> réaction conduisant à la formation de la phosphine **3d** et du composé **17d** par l'intermédiaire de l'éthynylphosphonium **16d** qui additionne très facilement le méthanol.<sup>6</sup> Le composé **17d** peut additionner un deuxième groupe méthoxyle pour fournir l'ylure **18d** qui est très vraisemblablement en équilibre prototropique avec l'ylure **19d** et avec le carbanion phosphoré **20d**; ce dernier se décompose progressivement pour conduire à la phosphine **13**. Ce mécanisme est étayé<sup>16</sup> par le fait que dans la réaction de méthanololyse du sel **1a** (équation (6)), ne

SCHEMA 2 Mécanisme proposé pour la méthanolysé du disel **1d**.

comportant pas de groupe cyano-2 éthyle, le sel **21a** est effectivement le produit obtenu en fin de réaction, après neutralisation.

Dans la méthanolysé du sel **1d**, la série des équilibres prototropiques permet de déplacer l'équilibre (A) vers le produit **13** par l'intermédiaire du composé acétalisé **20d**.



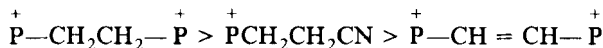


Ainsi les ions alcoolate provoquent non pas le départ des groupements cyano-2 éthyle mais la rupture du pont insaturé.

Il faut noter que l'ordre de facilité de clivage établi en tenant compte de nos résultats et de ceux de Grayson:<sup>10c</sup>



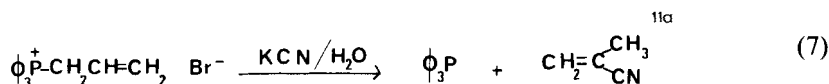
ne correspond pas à l'ordre d'acidité des protons en  $\beta$  du groupe phosphoré éliminé sous forme de phosphine:



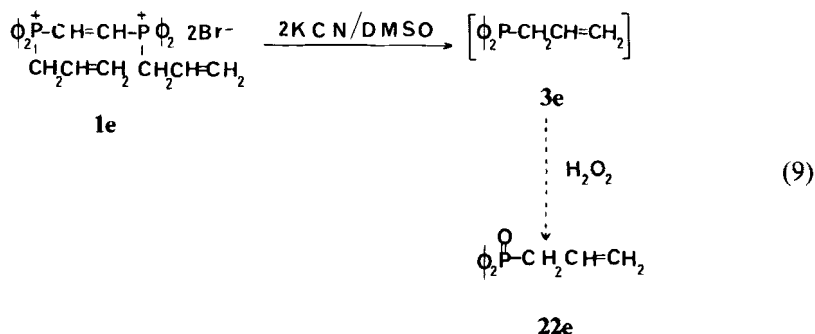
Il est donc vraisemblable que la stabilité des produits d'arrivée, en particulier du composé insaturé joue un rôle déterminant dans le cours de la réaction et dans la rupture du pont entre les phosphores.

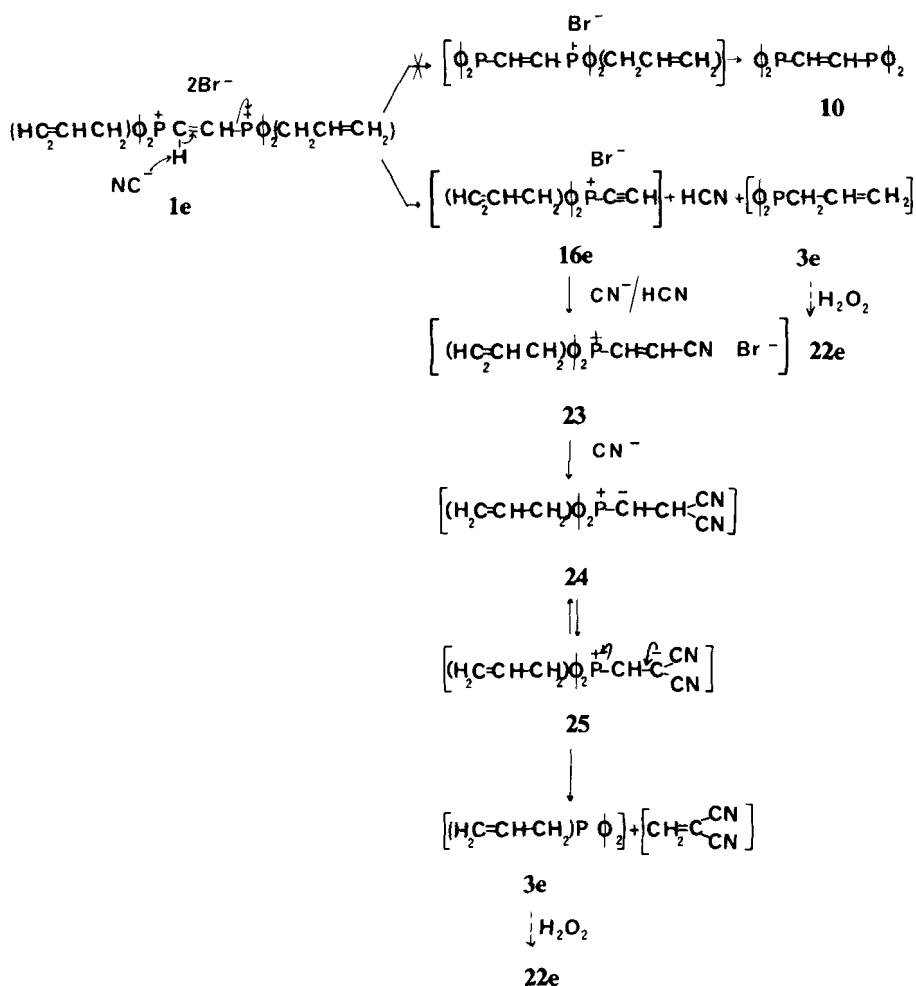
### Cyanolyse du Disel **1e**

La cyanolyse de certains sels de phosphoniums substitués par un groupe allyle conduit, après élimination de ce substituant, à la phosphine correspondante avec des rendements voisins de 90%,<sup>7c, 11</sup> (équations (7) et (8)).



Dans le cas du disel **1e** (équation (9)), l'action des ions cyanure a provoqué, non pas le départ des groupes allyle mais la rupture du pont liant les deux atomes de phosphore: l'allyldiphénylphosphine **3e**, seul composé phosphoré détecté en RMN <sup>31</sup>P a été isolée sous forme d'oxyde **22e** avec un rendement de 72%.



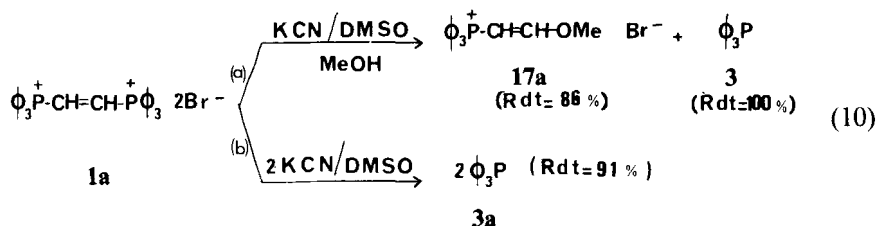


SCHEMA 3 Mécanisme proposé pour la cyanolyse du disel 1e.

Le mécanisme de cyanolyse décrit dans le Schéma 3 permet d'expliquer l'évolution du disel 1e.

La possibilité de formation du sel d'éthynylphosphonium 16e lors de la première étape de cyanolyse a été vérifiée expérimentalement sur le sel 1a<sup>17</sup> (réactions (10)): en présence d'un équivalent de cyanure de potassium dans le DMSO et d'un large excès de méthanol, la triphénylphosphine et le sel de méthoxyvinylphosphonium 17a ont été isolés quantitativement en proportions sensiblement équimolaires (équation (10a)). Bien entendu, nous avons vérifié que la cyanolyse du sel 1a, lorsqu'elle est réalisée dans les mêmes conditions que la réaction (9), conduit, comme pour le disel 1e, au clivage du pont vinyène (équation (10b)).

L'aptitude du sel d'éthynylphosphonium 16e à additionner les composés nucléophiles à hydrogène mobile a été bien établie par ailleurs;<sup>6a,b</sup> son évolution vers le sel vinylique 23 paraît donc très vraisemblable. Ce dernier peut alors évoluer



selon un processus identique à celui des sels de vinylphosphoniums non substitués,<sup>7c, 18</sup> l'encombrement du groupe nitrile sur la double liaison étant sans doute compensé par une plus grande activation du carbone en  $\alpha$ , permettant l'addition d'une seconde molécule de cyanure sur cet atome.

La cyanolyse du disel **1e** conduit à la rupture du pont insaturé, selon un processus analogue à celui observé lors de l'alcoolyse des disels **1a** et **1d**; lors de la première étape, l'ion cyanure dans le DMSO intervient comme agent basique, avant d'agir comme nucléophile et provoque ainsi l'élimination de la phosphine **3e** et la formation d'éthynylphosphonium **16e**.

### Conclusion

L'étude de la réactivité des divers sels **1** et **2**, comportant les groupes labiles benzyle, allyle ou cyano-2 éthyle, vis-à-vis des réactifs spécifiques de clivage de ces groupes a permis de mettre en évidence, dans tous les cas, la rupture préférentielle de l'enchaînement insaturé entre les deux atomes de phosphore ou sa modification. Le pont vinylène-1,2 bisphosphonio, en particulier, s'avère posséder une des liaisons P—C les plus facilement clivables actuellement connues dans la chimie des sels de phosphoniums. Sur le plan pratique, cette fragilité remarquable, liée au large choix de réactifs de clivage utilisables, pourrait trouver dans la synthèse des phosphines chirales ou fonctionnelles des applications similaires à celle des autres groupes labiles.<sup>8</sup>

Par ailleurs, la nature des produits formés et divers essais de contrôle ont permis de préciser le cours probable des réactions étudiées et de mieux cerner les traits essentiels de la réactivité des disels **1** ou **2**: deux centres électrophiles, atome de phosphore et carbone vinylique en  $\beta$  du phosphore, sont en concurrence en présence de nucléophiles aussi mous que les ions hydrures; mais par contre, avec des nucléophiles plus durs (ions alcoolate d'une part et ions cyanure dans le DMSO d'autre part), les sels de vinylène-1,2 bisphosphoniums **1** réagissent préférentiellement par attaque d'un hydrogène vinylique avec formation intermédiaire d'un éthynylphosphonium, dont l'évolution fournit les produits finaux de la réaction. Cette dernière observation corrobore tout à fait nos résultats antérieurs sur la réactivité de cette famille de sels de bisphosphoniums, vis-à-vis d'ions hydroxyde<sup>6b</sup> et d'amines tertiaires.<sup>6c</sup>

### PARTIE EXPERIMENTALE

Les points de fusion ont été pris à l'aide d'un four Mettler FP 51 jusqu'à 300°C et avec une platine chauffante à microscope Leitz modèle 350 au-dessus de 300°C; ils ne sont pas corrigés.

Les analyses élémentaires ont été effectuées par le laboratoire de Microanalyse du C.N.R.S. de Montpellier.

Les spectres I.R. ont été enregistrés sur un spectrophotomètre Perkin-Elmer 377; la position des bandes est donnée en  $\text{cm}^{-1}$ .

Les spectres de RMN ( $^1\text{H}$ ) ont été enregistrés à température ambiante, sur un spectromètre Varian EM 360 L (60 MHz) avec le TMS comme référence interne. Les spectres de RMN ( $^{31}\text{P}$ ) ont été enregistrés à température ambiante sur un spectromètre Bruker WP 80 (80 MHz) avec comme référence externe  $\text{H}_3\text{PO}_4$  à 85%. Pour ces deux types de spectre, les déplacements chimiques sont exprimés en ppm et les constantes de couplage en Hz. Les signaux sont décrits par les lettres: s (singulet), d (doublet), t (triplet), q (quadruplet), mu (multiplet), ma (massif). En RMN ( $^{31}\text{P}$ ), l'intégration relative des signaux est indiquée entre parenthèses.

L'étude HPLC a été réalisée sur un appareil de type Waters Associates avec une colonne porasil P/N 27477 de 250 mm de longueur; le diamètre des particules de silice est de  $10\ \mu$  et la surface active de  $300\text{--}350\ \text{m}^2/\text{mg}$ . Le solvant et l'éluant sont un mélange  $\text{CHCl}_3\text{--MeOH}$  (98/2).  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$  et  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{O})(\text{C}_6\text{H}_5)_2$  ont été utilisés respectivement comme étalons internes pour le calcul des rendements en monoxydes de phosphines et dioxydes de bisphosphines.

**1. Synthèse des phosphines 3.** Les phosphines utilisées pour la synthèse des disels **1** et **2** ont été préparées selon des procédés de la littérature: tribenzylphosphine **3b**.<sup>9c</sup> (Rdt. = 96%) benzyldiphénylphosphine<sup>11b</sup> **3c** (Rdt. = 83%) cyano-2 éthyldiphénylphosphine<sup>10b</sup> **3d** (Rdt. = 77%) et allyldiphénylphosphine<sup>11b</sup> **3e** (Rdt. = 45%). Elles ont été identifiées par leur iodométhylate.

Iodure de méthyltribenzylphosphonium **14b**.  $F = 169\text{--}170^\circ\text{C}$  (lit.<sup>9c</sup>  $170\text{--}171^\circ\text{C}$ ). RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 7,33 (ma, 15 H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 4,28 (d, 6 H,  $^2J_{\text{PH}} = 15$ ,  $\text{PCH}_2$ ), 1,78 (d, 3 H,  $^2J_{\text{PH}} = 13$ ,  $\text{PCH}_3$ ). RMN  $^{31}\text{P}$  ( $\text{CHCl}_3$ ): +27,0.

Iodure de méthylbenzyldiphénylphosphonium **14c**.  $F = 243^\circ\text{C}$  (lit.<sup>19</sup> id.). RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$  + 2 gouttes de  $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ ): 8,10–7,55 (ma, 10 H,  $\text{P--C}_6\text{H}_5$ ), 7,55–6,90 (ma, 5 H,  $\text{CH}_2\text{--C}_6\text{H}_5$ ), 4,31 (d, 2 H,  $^2J_{\text{PH}} = 15$ ,  $\text{PCH}_2$ ), 2,38 (d, 3 H,  $^2J_{\text{P--H}} = 13,5$ ,  $\text{PCH}_3$ ). RMN  $^{31}\text{P}$  ( $\text{CHCl}_3$  + 2 gouttes de  $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ ): +21,1.

Iodure de méthyl (cyano-2 éthyl) diphénylphosphonium **14d**.  $F = 163^\circ\text{C}$ . (lit.<sup>20</sup> id.). RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$  + 2 gouttes  $\text{CD}_3\text{OD}$ ): 8,30–7,60 (ma, 10 H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 3,95–3,38 (ma, 2 H,  $\text{P--CH}_2$ ), 3,28–2,50 (mu, 2 H,  $\text{CH}_2\text{CN}$ ), 2,90 (d, 3 H,  $^2J_{\text{PH}} = 14,5$ ,  $\text{PCH}_3$ ). RMN  $^{31}\text{P}$  ( $\text{CHCl}_3$  + 2 gouttes  $\text{CH}_3\text{OH}$ ): +23,9.

Iodure de méthylallyldiphénylphosphonium **14e**.  $F = 140^\circ\text{C}$  (lit.<sup>21,22</sup>  $142,5\text{--}143,5^\circ\text{C}$  et  $145^\circ\text{C}$ ). RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 8,25–7,50 (ma, 10 H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 5,90–5,20 (ma, 3 H,  $\text{CH}_2=\text{CH--}$ ), 4,30 (mu, 2 H,  $\text{CH}_2\text{--P}$ ), 2,82 (d, 3 H,  $^2J_{\text{PH}} = 13,5$ ,  $\text{P--CH}_3$ ). RMN  $^{31}\text{P}$  ( $\text{CHCl}_3$ ) + 21,7.

**2. Synthèse des disels 1b,c,d,e et 2b,c.** Dans un ballon de 50 ml à trois tubulures, muni d'un thermomètre, d'un réfrigérant et d'une ampoule de coulée isobare, on ajoute, goutte à goutte, sous atmosphère d'azote sec, une solution de 2,06 g (16,75 mmoles) de bromure d'acétyle (pour les disels **1**) ou 1,31 g (8,82 mmoles) de bromure de vinylacétyle (pour les disels **2**) dans 15 ml d'anhydride acétique, à une solution agitée de 8 mmoles de phosphine **3** dans 15 ml d'anhydride acétique. A la fin de l'addition, le mélange est chauffé à  $110\text{--}130^\circ\text{C}$  pendant 17 à 24 heures. Un précipité se forme au bout de 10 à 20 minutes de chauffage. Après refroidissement à température ambiante, le brut réactionnel est filtré sur büchner et le précipité recueilli, lavé par 10 ml de chloroforme, est séché quelques heures sous vide ( $\text{P}_2\text{O}_5$ ;  $\sim 10$  Torr;  $70\text{--}80^\circ\text{C}$ ). Les rendements et caractéristiques des disels sont rassemblés dans le Tableau I.

**3. Réduction des disels 1a,b,c et 2a,b,c par l'aluminohydru de lithium.** (a) Mode opératoire général. A une suspension agitée sous azote de 0,81 g (11,2 mmoles) d'aluminohydru de lithium dans 30 ml de tétrahydrofurane anhydre, on ajoute, en trois fois 2,81 mmoles de sel de bisphosphonium. Le mélange mousse un peu et une exothermie d'environ  $15^\circ\text{C}$  est observée. Après 15 heures de reflux, l'excès d'aluminohydru de lithium est hydrolysé à  $0^\circ\text{C}$  par 10 ml d'eau distillée ajoutée lentement, puis à température ambiante, on fait tomber, goutte à goutte, 8 ml (8,3 mmoles) d'eau oxygénée à 3%. Après une heure d'agitation à température ambiante, l'excès de peroxyde d'hydrogène est réduit par 4 ml (8 mmoles) d'une solution aqueuse de sulfite de sodium 2M ajoutée goutte à goutte au mélange réactionnel. On laisse agiter deux à trois heures à température ambiante puis ajoute environ 25 ml d'une solution d'acide chlorhydrique 6N. On extrait ensuite par  $4 \times 150$  ml d'éther, sèche sur sulfate de sodium et chasse le solvant. Le produit blanc cristallisé est alors analysé en RMN du  $^1\text{H}$  et du  $^{31}\text{P}$  et en HPLC.

(b) Caractéristiques des différents bruts réactionnels provenant de la réduction des disels:

**1a**  $RMN^{31}P$  ( $CH_3OH$ ): +40,6 (1%), non attribué; +38,0 (54%) ( $C_6H_5$ )<sub>2</sub>P(O) $C_2H_5$  **26**; +31,7 (45%) ( $C_6H_5$ )<sub>3</sub>PO **22a**.  $RMN^1H$  ( $CD_3OD$ ): 8,03–7,25 (ma,  $C_6H_5$ ), 3,58 (t non attribué, 1 H de type alkyle), 2,33 (d.q.,  $^2J_{PH} = 12$ ,  $^3J_{HH} = 8$ ,  $PCH_2CH_3$ ), 1,13 (d.t.  $^3J_{PH} = 18$ ,  $^3J_{HH} = 8$ ,  $PCH_2CH_3$ ). Les deux oxydes **22a** et **26** sont en mélange dans la proportion 64/36 d'après les intégrations des signaux des protons aromatiques et éthyliques. *HPLC*: Rdt. = 58% en **22a** et 40% en **26**.

Par chromatographie sur colonne de silice de 0,98 g de produit brut, en éluant avec un gradient de chloroforme et méthanol, 0,24 g d'oxyde **22a** ont été obtenus purs:  $F = 149$ – $151^\circ C$  (lit.<sup>23</sup> =  $152$ – $153^\circ C$ );  $IR$  (KBr)  $\nu_{PO} = 1190$ .

**1b**  $RMN^{31}P$  ( $CHCl_3 + 2$  gouttes  $CH_3OH$ ): 49,4 (5%); +44,5 (15%); +43,4 (65%) ( $C_6H_5-CH_2$ )<sub>3</sub>PO **22b**; +39,1 (15%).  $RMN^1H$  ( $CDCl_3 + 2$  gouttes  $CD_3OD$ ): 7,32 (s,  $C_6H_5$ ), 3,12 (d petit,  $^2J_{PH} = 13$ ,  $P-CH_2-C_6H_5$ ), 3,10 (d grand,  $^2J_{PH} = 13$ ,  $PCH_2C_6H_5$ ), 1,85–0,74 (mu faible). *HPLC*: Rdt. = 69% en **22b**.

Par chromatographie sur colonne, de 0,70 g de produit brut, en éluant avec un gradient de chloroforme et de méthanol, on obtient 0,10 g d'oxyde **22b** pur:  $F = 210$ – $213^\circ C$ .  $RMN^1H$  ( $CDCl_3$ ): 7,32 (s, 15 H,  $C_6H_5$ ), 3,06 (d,  $^2J_{PH} = 14$ , 6 H,  $CH_2P$ ).

**1c**  $RMN^{31}P$  ( $CH_3OH$ ): +38,2 (38%) ( $C_6H_5$ )<sub>2</sub>P(O) $C_2H_5$  **26**; 33,1 (62%) ( $C_6H_5$ )<sub>2</sub>P(O) $CH_2C_6H_5$  **22c**.  $RMN^1H$  ( $CD_3OD$ ): 8,17–7,33 (ma,  $C_6H_5P$ ), 7,23 (s,  $C_6H_5-CH_2$ ), 3,85 (d,  $^2J_{PH} = 13,5$ ,  $CH_2P$ ), 2,42 (d.q.,  $^3J_{PH} = 12$ ,  $^3J_{HH} = 8$ ,  $PCH_2CH_3$ ), 1,20 (d.t.,  $^3J_{PH} = 18$ ,  $^3J_{HH} = 8$ ,  $CH_2CH_3$ ); **26** et **22c** sont en mélange dans le rapport 48/52 d'après l'intégration des signaux benzylique (d) et éthylique (d.q.). *HPLC*: Rdt. = 33% en **26** et 52% en **22c**.

Par chromatographie sur colonne de 0,80 g de produit brut, 0,06 g d'oxyde **22c** a été isolé pur:  $F = 192$ – $195^\circ C$  (lit.<sup>19</sup> =  $195$ – $196^\circ C$ ).  $RMN^1H$  ( $CD_3OD$ ): 8,07–7,10 (ma, 15 H,  $C_6H_5$ ); 3,89 (d,  $^2J_{PH} = 13,5$ , 2 H,  $CH_2P$ ).

**2a**  $RMN^{31}P$  ( $CHCl_3 + 2$  gouttes  $CH_3OH$ ): +36,2 (61%), ( $C_6H_5$ )<sub>2</sub>P(O)–( $CH_2$ )<sub>4</sub>–P(O) ( $C_6H_5$ )<sub>2</sub> **27a**; +32,2 (39%) ( $C_6H_5$ )<sub>3</sub>PO **22a**.  $RMN^1H$  ( $CDCl_3 + 2$  gouttes  $CD_3OD$ ): 8,06–7,13 (ma,  $C_6H_5$ ), 2,60–1,44 (ma,  $P-(CH_2)_4-P$ ), 1,44–0,58 (ma non attribué; 2,3 H alkyles) **22a** et **27a** sont en mélange dans le rapport 68/32 d'après l'intégration des signaux aromatiques et alkyles. *HPLC*: Rdt. = 59% en **22a** et 25% en **27a**.

Par chromatographie sur colonne de 0,80 g de produit brut, 0,37 g d'oxyde **22a** a été obtenu pur:  $F = 153$ – $155^\circ C$  (benzène–hexane),  $IR$  (KBr)  $\nu_{PO} = 1190$ .

**2b**  $RMN^{31}P$  ( $CHCl_3$ ): +46,5 (8%); +46,3 (18%); +44,9 (4%); +43,5 (8%); +42,9 (62%) ( $C_6H_5-CH_2$ )<sub>3</sub>PO **22b** (Cf. Note c—Tableau II)  $RMN^1H$  ( $CDCl_3$ ): 7,30 (s,  $C_6H_5$ ), 3,12 (d,  $^2J_{PH} = 14$ ,  $CH_2P$ ), 3,07 (d,  $^2J_{PH} = 14$ ,  $CH_2P$ ), 2,72–2,20 (ma, 4% de l'intégration des H aromatiques), 1,90–0,88 (ma, 12% de l'intégration des H aromatiques). *HPLC*: Rdt. = 87% en oxyde **22b**.

Par chromatographie sur colonne de 0,78 g de produit brut, 0,19 g d'oxyde **22b** a été obtenu pur:  $F = 211$ – $212^\circ C$ ;  $RMN^1H$  identique à celui cité plus haut.

**2c**  $RMN^{31}P$  ( $CHCl_3 + 2$  gouttes  $CH_3OH$ ): +38,4 (5%) **26**, +36,3 (34%) **27a**; +33,3 (61%) **22c**.  $RMN^1H$  ( $CDCl_3 + 2$  gouttes  $CD_3OD$ ): 8,12–7,00 (ma,  $C_6H_5$ ), 3,70–3,42 (d,  $^2J_{PH} = 14$ ,  $P-CH_2$ ), 2,32 (d.q.,  $^3J_{PH} = 12$ ,  $^3J_{HH} = 8$ ,  $PCH_2CH_3$ ), 2,00–1,50 (ma,  $P-(CH_2)_4P$ ), 1,20 (d.t.,  $^3J_{PH} = 18$ ,  $^3J_{HH} = 8$ ,  $PCH_2CH_3$ ). *HPLC*: Rdt. = 9% en **26**, 11% en **27a** et 36% en **22a**.

Par chromatographie sur colonne de 0,75 g de produit brut, les deux oxydes **22a** et **27a** ont été obtenus purs:

– 0,12 g de **22c**:  $F = 193$ – $194^\circ C$  (benzène) et  $RMN^1H$  identique à celui décrit plus haut

– 0,04 g de **27a**:  $F = 258$ – $260^\circ C$  (benzène) (lit.<sup>24</sup> id.);  $RMN^1H$  ( $CDCl_3 + CD_3OD$ ) 8,09–7,32 (mu, 20 H,  $C_6H_5$ ), 3,82 (mu faible), 2,72–1,46 (mu, 8 H,  $P-(CH_2)_4P$ ).

(c) Réduction des sels **8a** et **9a** par l'aluminohydrure de lithium. Elle a été effectuée selon le même mode opératoire que celui utilisé pour la réduction des disels **1a**, **b**, **c** et **2a**, **b**, **c** mais avec 1 mmole de sel **8a** ou **9a**, 2 mmoles d'aluminohydrure de lithium dans 15 ml de THF anhydre, 4 ml d'eau oxygénée à 3%, 2 ml de sulfite de sodium **2M** et 12 ml d'acide chlorhydrique **6N**.

Le spectre de  $RMN^{31}P$  ( $CHCl_3$ ) correspondant au brut réactionnel provenant de la réduction du sel de vinylphosphonium **8a** est constitué de deux pics à +34,8 (81%) **26** et +29,5 (19%) **22a**. Le spectre de  $RMN^1H$  ( $CDCl_3$ ) de ce brut est: 8,13–7,14 (ma,  $C_6H_5$ ), 3,64 (t. non identifié; 22% de H alkyle); 2,27 (d.q.,  $^2J_{PH} = 12$ ,  $^3J_{HH} = 8$ ,  $PCH_2CH_3$ ); 1,15 (d.t.,  $^3J_{PH} = 18$ ,  $^3J_{HH} = 8$ ,  $PCH_2CH_3$ ); d'après les intégrations des signaux aromatiques et alkyles, les oxydes **26** et **22a** sont présents dans le rapport 92/8.

Le spectre de  $RMN^{31}P$  ( $CH_3OH$ ) correspondant au brut réactionnel provenant de la réduction du sel **9a** est constitué de deux pics à +38,1 (64%) **26** et +31,8 (36%) **22a**. Le spectre de  $RMN^1H$  ( $CDCl_3 + 2$  gouttes  $CD_3OD$ ) de ce brut est: 7,98–7,11 (ma,  $C_6H_5$ ), 3,49 (t. non identifié, 24% de H alkyle), 2,52–1,86 (d.q.,  $^2J_{PH} = 12$ ,  $^3J_{HH} = 8$ ,  $PCH_2CH_3$ ), 1,46–0,69 (t.q.,  $^3J_{PH} = 18$ ,  $^3J_{HH} = 8$ ,  $PCH_2CH_3$ ); d'après les intégrations des signaux aromatiques et alkyles, les oxydes **26** et **22a** sont présents dans le rapport 78/22.

4. Méthanolyse des disels **1**. (a) Méthanolyse du sel **1d**. A une solution agitée sous azote de 1,28 g (2 mmoles) de disel **1d** dans 5 ml de méthanol, on ajoute, goutte à goutte, 32 ml d'une solution 0,125 N de

méthanolate de sodium (4 mmoles). Après 45 minutes d'agitation à température ambiante, le méthanol est évaporé et le résidu repris par 20 ml d'eau, est extrait par  $3 \times 30$  ml de dichlorométhane. Les phases organiques jointes sont séchées sur sulfate de sodium et concentrées. L'huile résiduelle est rapidement chromatographiée sur colonne de silice (20 g), en éluant par le mélange de chloroforme-méthanol (99/1). La fraction principale est agitée pendant une nuit sous azote en présence de 1,0 g (7 mmoles) d'iode de méthyle. Par cristallisation du brut réactionnel (chloroforme-acétate d'éthyle), on obtient deux fractions: l'une, cristallisée, pèse 0,60 g et est identifiée par le point de fusion et le spectre de *RMN* du  $^1\text{H}$  (décrits plus haut) comme étant le sel **14d**; l'autre, une huile orange pesant 0,96 g est constituée d'un mélange de sels **14d** et **15** dans le rapport 29/71 d'après l'intégration des signaux correspondant aux protons aromatiques et à ceux de l'acétal dans le spectre *RMN* du  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 8,40–7,50 (ma,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 4,80 (d.t.,  $^3J_{\text{PH}} = 3$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 8$ , 1 H,  $\text{CH} \begin{smallmatrix} \diagup \text{O} \\ \diagdown \end{smallmatrix}$ ), 3,78 (d.d.,  $^2J_{\text{PH}} = 13$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 8$ , 2 H,  $\text{P}-\text{CH}_2-\text{CH} \begin{smallmatrix} \diagup \text{O} \\ \diagdown \end{smallmatrix}$ ), 3,38 (s, 6 H,  $\text{OCH}_3$ ), 2,88 (d,  $^2J_{\text{PH}} = 14$ , 3 H,  $\text{PCH}_3$ ); le singulet à 3,38 est insensible à la présence d'eau deutériée; Rdt. = 100% en **3d** et 96% en **13**).

(b) Méthanolyse du disel **1a**. A une solution agitée sous azote de 1 mmole (0,71 g) de disel **1a** dans 2,5 ml de méthanol, on ajoute, goutte à goutte, 2 mmoles de méthanolate de sodium (9,3 ml d'une solution 0,215 N). Après 45 minutes d'agitation à température ambiante, on ajoute 0,083 ml (1 mmole) d'acide chlorhydrique 12 N, laisse agiter 5 minutes puis évapore le solvant, reprend le résidu par 20 ml d'eau et extrait par  $3 \times 30$  ml de chloroforme. Les phases organiques jointes sont séchées sur sulfate de sodium, concentrées à 20 ml puis précipitées sur 400 ml d'éther. Le précipité (0,44 g) est recristallisé dans un mélange chloroforme-acétate d'éthyle. On obtient 0,385 g (Rdt. = 89%) de sel **21a** identifié par son point de fusion:  $F = 103\text{--}104^\circ\text{C}$  et ses spectres:

*RMN*  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) 8,22–7,42 (ma, 15 H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 4,75 (d.t.,  $^3J_{\text{PH}} = 5$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 6$ , 1 H,  $\text{CH} \begin{smallmatrix} \diagup \text{O} \\ \diagdown \end{smallmatrix}$ ), 4,25 (d.d.,  $^2J_{\text{PH}} = 13$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 6$ , 2 H,  $\text{P}-\text{CH}_2$ ), 3,28 (s, 6 H,  $(\text{OCH}_3)_2$ ).

*RMN*  $^{31}\text{P}$  ( $\text{CHCl}_3$ ): +21,2. *IR* (KBr):  $\nu_{\text{COC}}$ : 1110 et 1050.

La phase étherée est concentrée (0,29 g), puis recristallisée dans l'éthanol; elle fournit 0,25 g (Rdt. = 95%) de **3a**;  $F = 77\text{--}78^\circ\text{C}$  (lit.<sup>26</sup> 79–81°C).

5. *Cyanolyse des disels 1*. (a) Cyanolyse du disel **1e**. A une solution agitée sous azote de 1,0 g (1,56 mmoles) de disel **1e** dans 15 ml de diméthylsulfoxyde anhydre est ajoutée, goutte à goutte, une solution de 0,205 g (3,14 mmoles) de cyanure de potassium dans 10 ml de diméthylsulfoxyde anhydre. Après 16 heures d'agitation à température ambiante, le mélange réactionnel est dilué par 20 ml d'éther puis lavé par  $4 \times 20$  ml d'eau légèrement basique (solution aqueuse de  $\text{NaHCO}_3$  0,1 N). Les eaux sont réextraites par  $3 \times 30$  ml d'éther puis 10 ml d'eau oxygénée à 3% sont ajoutées à la phase étherée. Après une heure d'agitation à température ambiante puis décantation, la phase aqueuse est extraite par 10 ml d'éther. Les phases organiques jointes sont séchées sur sulfate de sodium, concentrées et l'huile résiduelle (0,91 g) chromatographiée sur une colonne de silice en éluant par un mélange de chloroforme et méthanol (97-3). On obtient ainsi 0,58 g (2,4 mmoles – Rdt. = 72%) d'oxyde d'allyldiphénylphosphine **22e**, identifié par le point de fusion.  $F = 95\text{--}97^\circ\text{C}$  (lit.<sup>25</sup> = 94–94,5°C) et le spectre *RMN*  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 8,16–7,20 (ma, 10 H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 6,33–5,43 (mu, 1 H,  $-\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 5,43–4,87 (mu, 2 H,  $-\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 3,22 (d.q.,  $^2J_{\text{PH}} = 14$ , 2 H,  $(\text{O})\text{P}-\text{CH}_2$ ).

(b) Cyanolyse du disel **1a** en présence d'un excès de méthanol. A une solution agitée sous azote de 0,62 g (0,87 mmole) de disel **1a** dans 5 ml de diméthylsulfoxyde anhydre et 35 ml de méthanol, on ajoute lentement une solution de 0,058 g (0,89 mmole) de cyanure de potassium dans 10 ml de diméthylsulfoxyde anhydre. Après 22 heures d'agitation à température ambiante, le méthanol est évaporé et l'huile résiduelle diluée par 50 ml de chloroforme. La phase organique est lavée par  $3 \times 40$  ml d'eau, les eaux sont réextraites une fois par 30 ml de chloroforme; les phases chloroformiques jointes sont séchées sur sulfate de sodium, concentrées à 20 ml puis précipitées sur 500 ml d'éther; le précipité recristallisé dans un mélange de chloroforme et d'acétate d'éthyle fournit 0,148 g (0,75 mmole; Rdt. = 86%) de bromure de méthoxyvinyltriphenylphosphonium **17a** identifié par le point de fusion:  $F = 154\text{--}155^\circ\text{C}$  (lit.<sup>6a</sup> = 154–156°C) et le spectre de *RMN*  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 8,20–7,50 (ma, 15 H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 6,81 (d, 2 H,  $^2J = 12$ ,  $\text{P}-\text{CH}=\text{CH}-\text{O}$ ), 4,25 (s, 3 H,  $-\text{OCH}_3$ ).

La phase étherée, concentrée fournit 0,230 g de produit cristallisé qui, après oxydation par l'eau oxygénée 3% et traitement habituel a permis d'isoler 0,24 g (0,87 mmole, Rdt. = 100%), d'oxyde de phosphine **22a** ( $F$  et *IR* identiques à ceux de la littérature).

(c) Cyanolyse du disel **1a**. Dans les mêmes conditions que pour le disel **1e**, mais sans oxydation par  $\text{H}_2\text{O}_2$ , la cyanolyse du disel **1a**, a permis d'isoler 0,95 g (3,62 mmoles, Rdt. = 91%) de triphénylphosphine **3a**:  $F = 79,2^\circ\text{C}$  (lit.<sup>26</sup> = 79–80°C).

## REFERENCES ET NOTES

1. A. M. Aguiar et H. Aguiar, *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 4090 (1966).
2. J. J. Brophy et M. J. Gallagher, *Aust. J. Chem.*, **20**, 503 (1967).
3. E. G. Kataev, F. R. Tantasheva, E. A. Berdnikov et B. Ya. Margulis, *J. Org. Chem. (USSR)*, **10**, 1059 (1974).
4. (a) H. Christol, H. J. Cristau et J. P. Joubert, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1421 (1974); (b) *Ibid.*, 2263 (1974); (c) *Ibid.*, 2975 (1974).
5. H. J. Cristau, G. Duc et H. Christol, *Synthesis*, sous presse.
6. (a) H. Christol, H. J. Cristau, J. P. Joubert et M. Soleiman, *C. R. Acad. Sci. Paris*, **279C**, 167 (1974); (b) H. Christol, H. J. Cristau et M. Soleiman, *Tetrahedron Lett.*, 1385 (1975); (c) H. J. Cristau, D. Bottaro, F. Plénat, F. Pietrasanta et H. Christol, *Phosphorus and Sulfur*, **19**, 63 et 73 (1982).
7. (a) J. J. Brophy et M. J. Gallagher, *Aust. J. Chem.*, **22**, 1385 (1969); (b) *Ibid.*, **22**, 1399 (1969); (c) *Ibid.*, **22**, 1405 (1969).
8. L. Maier dans "Organic Phosphorus Compounds" (G. M. Kosolapoff et L. Maier, Wiley Interscience, New York, 1972), Vol. 1, pp. 47-58.
9. (a) W. J. Bailey et S. A. Buckler, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 3567 (1957); (b) W. J. Bailey, S. A. Buckler et F. Marktscheffel, *J. Org. Chem.*, **25**, 1996 (1960); (c) R. C. Hinton et F. G. Mann, *J. Chem. Soc.*, 2835 (1959); (d) L. Horner et M. Ernst, *Chem. Ber.*, **103**, 318 (1970); (e) L. Horner et M. Jordan, *Phosphorus and Sulfur*, **6**, 491 (1979).
10. (a) E. V. Kuznetsov, T. V. Sorokina et R. K. Valetdinov, *J. Gen. Chem. (USSR)*, **33**, 2564 (1963); (b) G. P. Schiemenz, *Chem. Ber.*, **99**, 514 (1966); (c) M. Grayson, P. T. Keough et G. A. Johnson, *J. Org. Chem.*, **81**, 4803 (1959).
11. (a) L. Horner et W. Hofer, *Tetrahedron Lett.*, **28**, 3321 (1966); (b) M. C. Browning, J. R. Mellor, D. J. Morgan, S. A. Pratt, L. E. Sutton et L. M. Venanzi, *J. Chem. Soc.*, **693** (1962).
12. La présence d'insaturations dans les phosphines **3d** et **3e** semble favoriser les réactions de polymérisation et de cycloaddition puisque des goudrons ont été obtenus, en plus des produits de départ, par réaction du bromure de vinylacétyle sur ces deux phosphines.
13. L'hydrogénophosphorane **7** représenté dans le schéma 1 n'est sans doute pas l'unique intermédiaire pentacoordonné qui se forme car le processus d'isomérisation permutatonnelle intervient très certainement, mais il correspond à la conformation privilégiée permettant le départ des meilleurs groupes nucléofuges.
14. G. Wittig, H. Eggers et P. Duffner, *Liebigs Ann. Chem.*, **619**, 10 (1958).
15. Le passage par une vinylphosphine provenant de la réduction du sel de vinylphosphonium **8** semble peu probable compte tenu du manque d'activation de la double liaison pour être réduite en éthyle.
16. Voir aussi: H. J. Bestmann, K. Roth et M. Ettlinger, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **18**, 687 (1979).
17. L'attaque nucléophile d'un ion cyanure sur l'un des atomes de carbone du pont insaturé est à rejeter. En effet, elle aurait fourni le composé  $\text{O}_2(\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2)^+\text{P}-\text{C}^-\text{H}-\text{CH}(\text{CN})-\text{P}^+(\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2)\text{O}_2$ , intermédiaire possible dans la formation de la phosphine **3e**, mais dans ce cas, le sel **17a** ne se formerait pas lors de la cyanolyse du disel **1a** en présence d'un excès de méthanol.
18. (a) J. R. Shutt, S. Trippett, *J. Chem. Soc.*, C 2038 (1969); (b) H. Kunz, *Liebigs Ann. Chem.*, 2001 (1973); (c) H. Kunz, *Phosphorus*, **3**, 273 (1974).
19. S. Trippett, *J. Chem. Soc.*, 2813 (1961).
20. F. G. Mann et I. T. Millar, *J. Chem. Soc.*, 4453 (1952).
21. L. Horner, P. Beck et H. Hoffmann, *Chem. Ber.*, **92**, 2088 (1959).
22. K. Issleib et K. Rockstroh, *Chem. Ber.*, **96**, 407 (1963).
23. G. M. Kosolapoff, *J. Am. Chem. Soc.*, **64**, 2982 (1942).
24. L. Horner, H. Hoffmann, W. Klink, H. Ertel et V. G. Toscano, *Chem. Ber.*, **95**, 581 (1962).
25. A. N. Pudovik, I. M. Aladzheva et L. V. Spirina, *Zhur. Obshchei Khim.*, **37**, 656 (1967); *Chem. Abstr.*, **67**, 21970 q (1967).
26. P. Walden et R. Swinne, *Z. Phys. Chem.*, **79**, 714 (1912).