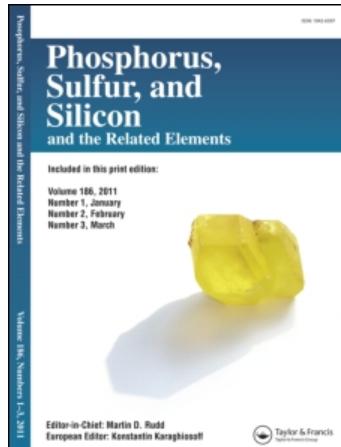


This article was downloaded by:  
On: 29 January 2011  
Access details: Access Details: Free Access  
Publisher Taylor & Francis  
Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



## Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements

Publication details, including instructions for authors and subscription information:  
<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713618290>

### HYDROLYSE BASIQUE DE SELS DE BISPHOSPHONIUMS À PONT TÉTRACARBONÉ INSATURÉ

Henri-Jean Cristau<sup>a</sup>; Françoise Plenat<sup>a</sup>; Francine Guida-pietrasanta<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Laboratoire de Chimie Organique ENSCM (Unité de Recherche Associee au C.N.R.S. No 458, Institut de Chimie Fine), Montpellier, Cedex

**To cite this Article** Cristau, Henri-Jean , Plenat, Françoise and Guida-pietrasanta, Francine(1987) 'HYDROLYSE BASIQUE DE SELS DE BISPHOSPHONIUMS À PONT TÉTRACARBONÉ INSATURÉ', Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 34: 1, 75 — 91

**To link to this Article:** DOI: 10.1080/03086648708074310

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/03086648708074310>

### 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.

## HYDROLYSE BASIQUE DE SELS DE BISPHOSPHONIUMS À PONT TÉTRACARBONÉ INSATURÉ

HENRI-JEAN CRISTAU,\* FRANÇOISE PLENAT,\* et FRANCINE  
GUIDA-PIETRASANTA

*Laboratoire de Chimie Organique ENSCM (Unité de Recherche Associee au  
C.N.R.S. No 458, Institut de Chimie Fine) 8, rue de l'Ecole Normale -34057-  
Montpellier Cedex*

(Received February 10, 1987; in final form April 27, 1987)

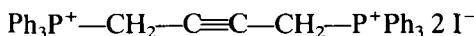
Alkaline hydrolysis of 1,3-butadien 1,4-ylene bis(triphenylphosphonium) dibromide  $\text{Ph}_3\text{P}^+ - \text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{P}^+\text{Ph}_3$  2  $\text{Br}^-$  1 and 2-butyn 1,4-ylene bis(triphenylphosphonium) diiodide  $\text{Ph}_3\text{P}^+ - \text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{P}^+\text{Ph}_3$  2  $\text{I}^-$  2 has been studied using sodium hydroxide in various conditions of concentration and homogeneity. Compound 1 and compound 2, which affords 1 by isomerisation, react like a vinylphosphonium salt substituted by an electron withdrawing group: their hydrolysis proceeds mainly through a nucleophilic substitution on the phosphorus atom, with anionotropic migration of a phenyl group ( $\text{SN}_{\text{P}(\text{mig})}$ ) and gives the salt  $\text{Ph}_3\text{P}^+ - \text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}(\text{Ph})\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2\text{HBr}^-$  3. However, as for the vinylphosphonium salts, an increase in the solvation of the phosphorus electrophilic site can disadvantage this process, on behalf of that of "phosphonioethylation" (addition occurring then on the carbon  $\beta$  to the phosphonio group):  $\text{Ph}_3\text{P}^+ - \text{CH}=\text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{P}^+\text{Ph}_3$  2  $\text{Br}^-$  4 and  $\text{Ph}_3\text{P}^+ \text{CH}_2-\text{C}(\text{O})-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OC}_2\text{H}_5$   $\text{Br}^-$  5 are then isolated.

Le dibromure de butadièn-1,3 ylène-1,4 bis(triphenylphosphonium)  $\text{Ph}_3\text{P}^+ - \text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{P}^+\text{Ph}_3$  2  $\text{Br}^-$  1 et le diiodure de butyn-2 ylène-1,4 bis(triphenylphosphonium)  $\text{Ph}_3\text{P}^+ - \text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{P}^+\text{Ph}_3$  2  $\text{I}^-$  2 ont été soumis à l'hydrolyse basique par la soude dans des conditions diverses de concentration et d'homogénéité. Le composé 1, auquel le composé 2 se trouve ramené par isomérisation, se comporte comme un sel de vinylphosphonium substitué par un groupement attracteur d'électrons: l'hydrolyse fait essentiellement intervenir une substitution nucléophile sur l'atome de phosphore avec migration à caractère anionotropique ( $\text{SN}_{\text{P}(\text{mig})}$ ) et fournit le sel oxyde  $\text{Ph}_3\text{P}^+ - \text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}(\text{Ph})-\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2\text{Br}^-$  3; toutefois, le choix judicieux des conditions de solvatation peut défavoriser ce processus au bénéfice de celui de "phosphonioéthylation": les composés  $\text{Ph}_3\text{P}^+ - \text{CH}=\text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{P}^+\text{Ph}_3$  2  $\text{Br}^-$  4 et  $\text{Ph}_3\text{P}^+ - \text{CH}_2-\text{C}(\text{O})-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OC}_2\text{H}_5$   $\text{Br}^-$  5 sont alors isolés.

Des travaux récents ont permis de réaliser la synthèse univoque de deux nouveaux composés, à enchaînement tétracarboné, appartenant à la classe des disels de bisphosphoniums insaturés: le dibromure de butadien-1,3 ylène-1,4 bis triphénylephosphonium 1<sup>1</sup> et le diiodure de butyn-2 ylène-1,4 bis triphénylephosphonium 2.<sup>2</sup>



1



2

La reconnaissance de l'intérêt synthétique potentiel des sels de phosphoniums insaturés en général<sup>3a</sup> et des sels de bisphosphoniums insaturés en particulier<sup>3b</sup> a

déjà été largement établie, notamment comme source de synthons carbonés. Dans cette optique, il apparaît donc nécessaire de réaliser une étude assez large de la réactivité des nouveaux composés **1** et **2**.

Vis-à-vis des agents nucléophiles, les composés **1** et **2** présentent chacun des sites multiples d'attaque, qui peuvent différer, a priori, en position comme en degré de caractère "dur-mou", d'une espèce à l'autre. Une première étude concernant l'addition des réactifs nucléophiles à hydrogène mobile a permis de montrer que, malgré la possibilité d'isomérisation basocatalysée de **2** en **1**, les disels **1** et **2** peuvent présenter des comportements différenciés vis-à-vis de ces réactifs.<sup>4</sup> L'étude de la réaction d'hydrolyse basique de ces mêmes disels devrait pouvoir fournir des éléments complémentaires intéressants, car cette réaction qui est une des plus anciennes de la chimie du phosphore<sup>5</sup> a permis de mettre en évidence une sélectivité remarquable de rupture des liaisons phosphore-carbone,<sup>6</sup> en fonction des groupes portés par l'atome de phosphore.

## INTRODUCTION

Le mécanisme le plus généralement rencontré dans l'hydrolyse basique des sels de phosphoniums est le mécanisme  $\text{SN}_\text{P}$  de substitution nucléophile sur l'atome de phosphore, qui s'accompagne d'une élimination, sous forme carbanionique, de l'un des substituants portés par cet atome.<sup>7a</sup> Certains sels de phosphoniums vinyliques, de type  $\text{R}_3\text{P}^+—\text{CH}=\text{CH—Z}$ , dans lesquels le groupement Z est un reste attracteur d'électrons, peuvent subir, en outre, une migration de l'un des "groupes portés par l'atome de phosphore: il s'agit du mécanisme " $\text{SN}_{\text{P}mig}$ " qui conduit donc à un oxyde de phosphine réarrangé.<sup>7b</sup> Ces deux mécanismes, initiés par une attaque sur le phosphore sont représentés dans le schéma 1.

Par ailleurs, les sels de bisphosphoniums à chaîne carbonée saturée éthylène-1,2 ou insaturée  $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$  peuvent se prêter à des réactions de fragmentation qui leur sont propres et qui tiennent à la bonne aptitude nucléofuge des phosphines: le mécanisme d'élimination  $\text{E}_\text{P}$ <sup>8a</sup> (ou  $\text{E}'_\text{P}$ ), initié par une attaque nucléophile sur l'atome de phosphore, se traduit par une fragmentation totale avec élimination d'hydrocarbure oléfinique  $\text{C}_n\text{H}_{2n}$  ou  $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ .

Le mécanisme d'élimination  $\text{E}_{\text{H}\alpha}$ <sup>8a</sup> (ou  $\text{E}'_{\text{H}\alpha}$ ) implique l'attaque initiale d'un hydrogène porté par le carbone en  $\alpha$  du phosphore et conduit à un monosel de phosphonium  $\alpha,\beta$ -insaturé. Ces deux mécanismes, particuliers aux sels de bisphosphoniums, sont représentés dans le schéma 2.

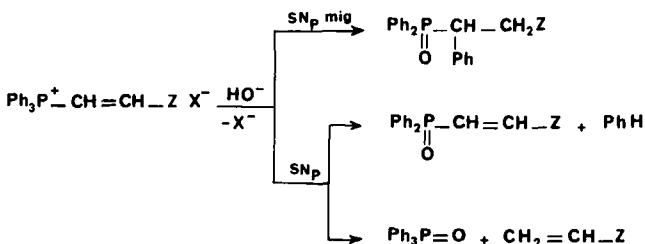


SCHÉMA 1 Mécanismes de l'hydrolyse basique de sels de triphénlyphosphonium vinyliques.

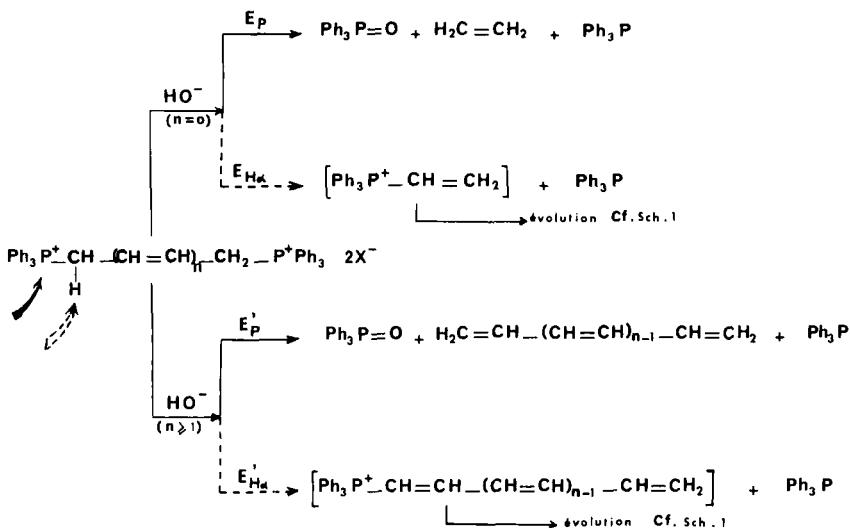


SCHÉMA 2 Mécanismes propres aux sels de bisphosphoniuns.

Les disels **1** et **2** qui présentent, à l'intérieur même de leur structure, le double caractère de phosphonium insature et de bis-phosphoniuns devraient donc pouvoir être soumis à l'ensemble de ces mécanismes.

Le mécanisme généralisé fait intervenir un équilibre initial acidobasique  $\text{ylure} \rightleftharpoons \text{sel de phosphonium} \rightleftharpoons \text{hydroxyphosphorane}$  (Cf. Schéma 3). Les

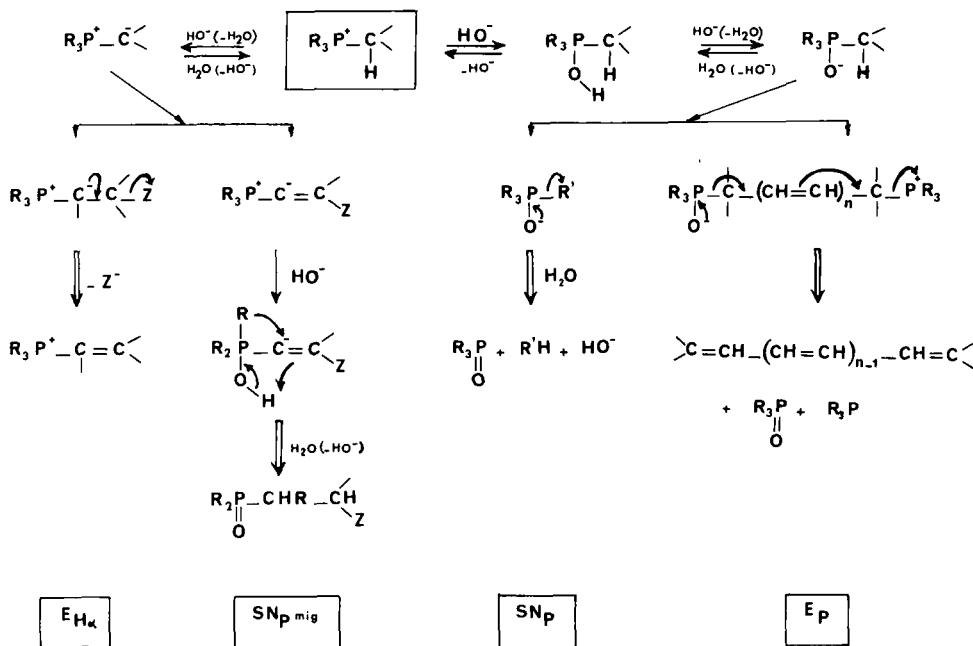
SCHÉMA 3 Mécanisme généralisé de l'hydrolyse basique des sels de phosphoniuns. ( $R = \text{Alk, Ar}$ ) ( $Z = \text{COR, COOR, CN, Ph}_3\text{P}^+ \dots$ ).

TABLEAU I  
Hydrolyse basique de  $\text{Ph}_3\text{P}^+ - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH} - \text{P}^+\text{Ph}_3 \cdot 2 \text{Br}^- \mathbf{1}$  (E,E) et  $\text{Ph}_3\text{P}^+ \text{CH}_2 - \text{C} \equiv \text{C} - \text{CH}_2 - \text{P}^+ \text{Ph}_3 \cdot 2 \text{I}^- \mathbf{2}$

Substrat	Essai No	Conditions expérimentales rapport $\text{HO}^-$ /sel de bis $\text{P}^+$ , Solvant	$\text{Ph}_3\text{P}$	$\text{Ph}_3\text{P}=\text{O}$	3	4	5	6	Autres
			—	—	—	—	—	—	—
<b>1</b>	1	0, 1; $\text{CH}_2\text{Cl}_2 - \text{H}_2\text{O}$	—	—	—	—	—	—	100% <b>1</b>
	2	1; $\text{CH}_2\text{Cl}_2 - \text{H}_2\text{O}$	14	5	70	—	—	—	—
	3	1; $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} - \text{H}_2\text{O}$	14	6	35	20	—	traces	20% mélange complexe
<b>2</b>	4	20; $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} - \text{H}_2\text{O}$	19	56	—	—	10	7	5%
	5	0, 1; $\text{CH}_2\text{Cl}_2 - \text{H}_2\text{O}$	—	—	—	—	—	—	100% <b>2</b>
	6	1; $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} - \text{H}_2\text{O}$	6	9	43	11	—	—	20% mélange complexe
	7	20; $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} - \text{H}_2\text{O}$	26	68	—	—	(5)	traces	—

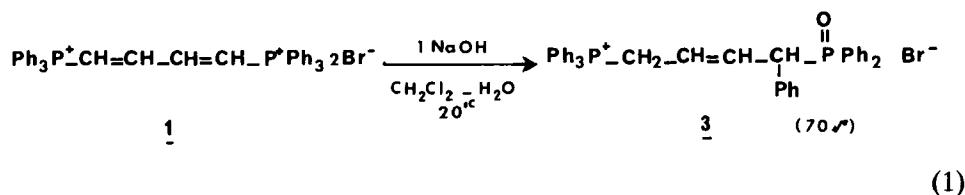
mécanismes  $SN_p$ ,  $E_p$  et  $SN_{p\text{mig}}$  sont normalement bimoléculaires en ions hydroxydes,<sup>8a,b</sup> alors que le mécanisme  $E_{H\alpha}$  est seulement monomoléculaire.<sup>8a</sup> Une forte concentration en base doit donc favoriser les premiers; inversement, une faible concentration en base devrait moins défavoriser le dernier. Compte-tenu de l'influence attendue de la concentration en ions hydroxyde comme facteur déterminant le cours de la réaction, les hydrolyses basiques des sels **1** et **2** ont été réalisées à diverses concentrations de ces anions, en phase hétérogène ou homogène; l'identification des composés obtenus est décrite en fin de mémoire. Les résultats quantitatifs expérimentaux sont consignés dans le Tableau I.

## RESULTATS

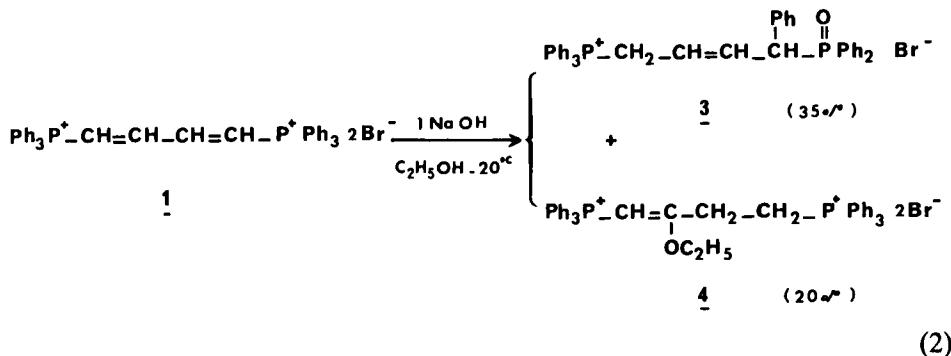
### 1. Hydrolyse basique du dibromure de butadiène-1,3 ylène-1,4 bis triphénylphosphonium **1**.

Plusieurs constatations découlent de l'examen du Tableau I:

- Une simple catalyse basique (Essai 1) est sans action sur le disel **1**.
- L'addition lente, à 20°C, d'une quantité équimoléculaire de soude aqueuse à une solution dichlorométhanique de **1** (c'est-à-dire en milieu hétérogène) (Essai 2), conduit essentiellement au sel-oxyde **3**, produit de  $SN_p$  migration:

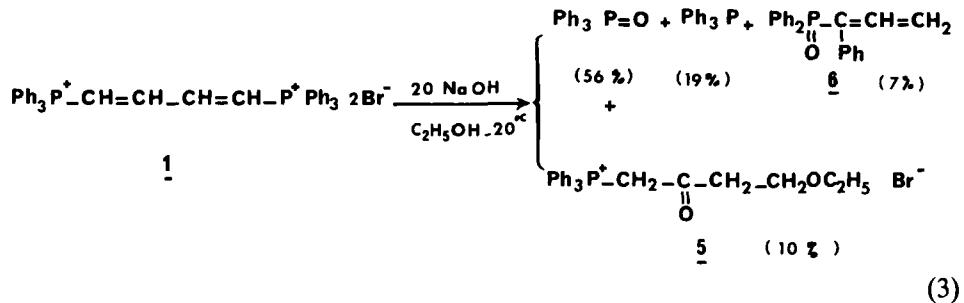


- L'addition lente, à 20°C, d'une quantité équimoléculaire de soude aqueuse à une solution éthanolique de **1** (c'est-à-dire, en phase homogène) (Essai 3), provoque une forte diminution, par rapport à l'expérience précédente, du rendement en sel-oxyde **3** qui passe de 70 à 35%. Il se forme jusqu'à 20% d'un nouveau sel de bisphosphonium **4**.



- L'action d'un excès de soude (20 M) en phase homogène (Essai 4) se traduit par la disparition totale du sel-oxyde **3** et du disel **4**. Par contre, on constate une

forte augmentation du rendement en oxyde de triphénylphosphine qui devient très majoritaire, et l'apparition d'un nouveau sel de monophosphonium **5**:



## II. Hydrolyse basique du diiodure de butyn-2 ylène-1,4 bis triphénylphosphonium 2

Deux constatations s'imposent à l'examen du Tableau I:

- a) le disel de bisphosphonium **2** n'évolue pas sous l'action d'une quantité catalytique de soude (Essai 5)

b) Les entités phosphorées identifiées résultant de l'évolution du composé **2**, lorsque celle-ci se produit (Essais 6 et 7) sont les mêmes que celles issues de l'hydrolyse basique du disel **1**, en particulier en ce qui concerne le sel-oxyde **3** (Essai 6).

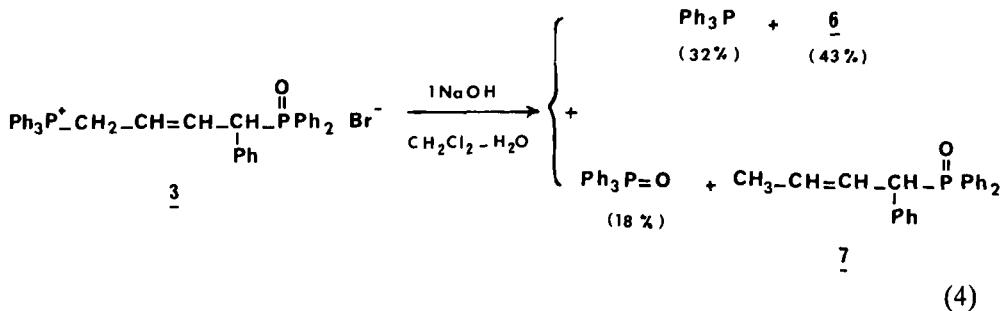
## DISCUSSION

### *J. Dibromure de butadièn-1,3 vylène-1,4 bis(triphénylphosphonium) 1.*

a) L'hydrolyse basique équimoléculaire, à faible concentration instantanée, du disel 1, en milieu biphasique (Tableau I, Essai 2), (équation 1), fait intervenir de façon tout à fait majoritaire (70%) un mécanisme de  $\text{SN}_{\text{P mig}}$ . Si l'on se réfère à l'hétérogénéité du milieu réactionnel, les conditions utilisées sont ici celles d'une réaction par transfert de phase dont les sels de phosphoniums sont reconnus comme catalyseurs.<sup>9</sup> Au niveau de l'équilibre préliminaire à l'évolution de la réaction (Cf. Schéma 3), ce sont les espèces non salifiées, ylure de phosphonium et hydroxyphosphorane, qui seront donc les plus à même de se prêter à l'hydrolyse dans les conditions décrites.

La formation du sel-oxyde **3** est donc aisément compréhensible. Quant aux quantités isolées de triphénylphosphine et de son oxyde, il est vraisemblable qu'elles correspondent simplement à l'hydrolyse basique du sel-oxyde **3** dès sa formation.<sup>10</sup> En effet, ces deux composés sont obtenus dans des proportions relatives comparables lors d'une expérience séparée d'hydrolyse basique du sel-oxyde **3**.

Dans ce cas, les produits isolés proviennent vraisemblablement de l'intervention de deux mécanismes distincts,  $\text{SN}_\text{P}$  et  $\text{E}'_{\text{H}_\text{a}}$ , sur le sel oxyde 3, d'autant que les oxydes de phosphine 6 et 7 qui doivent en être alors les contreparties (cf. Schéma



4) sont effectivement décelés en RMN  $^1H$  et  $^{31}P$ , sinon isolés comme dans le cas de 6. On conçoit d'ailleurs que l'hydrolyse basique du sel-oxyde 3 prenne place rapidement. En effet, l'hydrogène en  $\alpha$  du groupe diphenylphosphoryle possède un double caractère allylique et benzylique qui lui confère une acidité supérieure (de l'ordre de 2 unités de pKa) à celle de l'hydrogène en  $\alpha$  du groupe triphénylphosphonio. A cet élément, déjà favorable à une évolution du sel-oxyde 3 par un mécanisme  $E'_{H\alpha}$ , vient s'ajouter le facteur concentration en ions hydroxyde; en effet, l'hétérogénéité du milieu réactionnel minimise la concentration instantanée de cette espèce dans la phase organique, défavorisant encore l'intervention du mécanisme  $SN_P$  (bimoléculaire) au profit de la voie  $E'_{H\alpha}$  (monomoléculaire) (Cf. Schéma 4).

b) L'hydrolyse basique du disel 1, en présence d'un fort excès d'ions hydroxyde en milieu homogène (Essai 4) (Equation 3) a conduit principalement à l'oxyde de triphénylphosphine. Ce résultat est en accord avec l'intervention, tout à fait prévisible, dans les conditions utilisées, du mécanisme  $SN_P$  qui prend place sur le sel-oxyde 3 dès sa formation<sup>10</sup> (Cf. Schéma 4). Le produit obtenu résulte donc d'une intervention consécutive des deux mécanismes bimoléculaires en ions

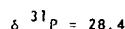
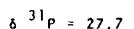
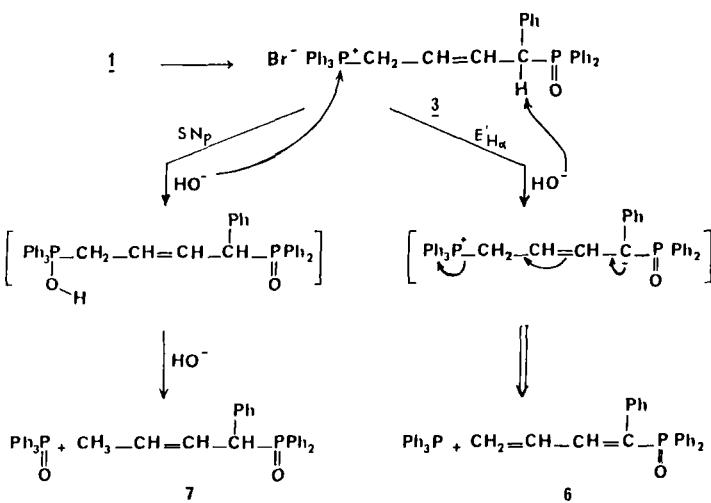


SCHÉMA 4 Hydrolyse basique du sel-oxyde 3.

hydroxyde, qui transforme le disel **1**, par  $\text{SN}_{\text{P mig}}$  en sel-oxyde **3**, lequel évolue lui-même par mécanisme  $\text{SN}_{\text{P}}$ . Le cours de la réaction est justifié par l'homogénéité du milieu à forte concentration en ions hydroxyde.

La formation du bromure d'(oxo-2 éthoxy-4) butyl-1 triphénylphosphonium **5** ne peut être déduite des mécanismes déjà évoqués pour l'hydrolyse basique des sels de vinylphosphoniums. Elle pourrait être induite par l'addition nucléophile, de type Michaël, de l'anion  $Z^-$  ( $\text{HO}^-$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$ ) sur le carbone en  $\beta$  de l'un des groupes phosphonio, processus que l'on connaît sous le nom de "phosphonioéthylation".<sup>11</sup> L'évolution se ferait ensuite par une série de transformations dans lesquelles l'espèce anionique  $Z^-$  jouerait le rôle de catalyseur pour conduire à l'entité **8** ou **4**, selon la nature  $\text{HO}^-$  ou  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$  de l'espèce anionique agissante (Cf. Schéma 5). Une consommation stoechiométrique ultérieure de l'entité  $Z$  conduirait alors, par mécanisme  $E_{\text{H}\beta}$ , à l'espèce monophosphonium **9**, ou **10**, capable de subir une nouvelle addition de type Michaël dont le produit ultime serait le sel de  $\beta$ -cétophosphonium **5** obtenu.

L'isolement du sel de bisphosphonium **4**, au cours de nos expériences d'hydrolyse dans des conditions de concentration intermédiaire (Essai 3, *vide infra*) permet de proposer le trajet préférentiel B d'autant que la concentration en éthanol est importante. Cette assertion est renforcée par le fait que l'hydrolyse basique du disel cétonique **8**,<sup>4</sup> dans les conditions maximalistes de l'essai 4, ne conduit en aucun cas au sel de  $\beta$ -cétophosphonium **5**: on observe seulement la formation du sel-oxyde cétonique **11**, par mécanisme  $\text{SN}_{\text{P}}$  classique, et de la bétaine stable correspondante **12** (Eq. 5). On sait que les sels de phosphoniums  $\beta$ -cétoniques sont considérés comme des acides faibles, neutralisés réversiblement par des bases, en un équilibre se rattachant à l'équilibre cétoénolique.<sup>12</sup>

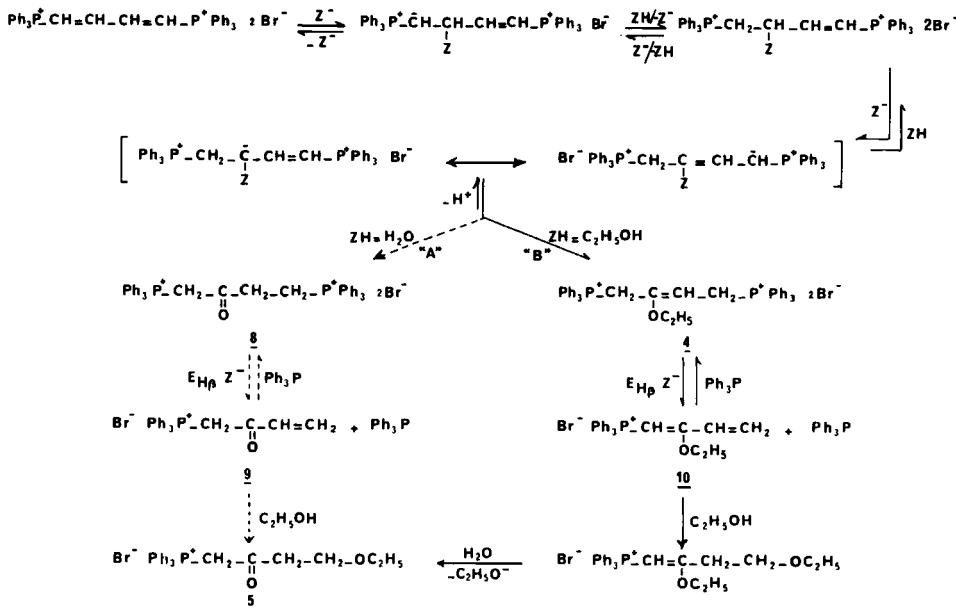
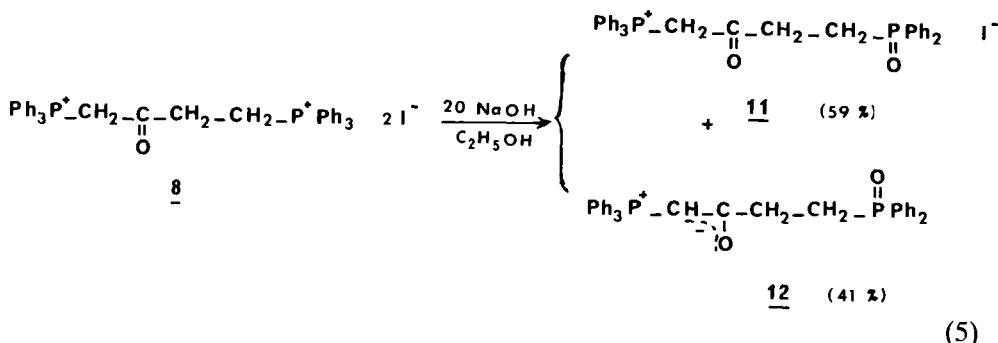


SCHÉMA 5 Mécanisme d'addition nucléophile sur le disel **1** en phase homogène.



3) Tout à fait logiquement, les résultats de l'hydrolyse basique du diSEL 1, en milieu homogène, par une quantité équimoléculaire de base (Essai 3) (Équation 2), traduisent un moyen terme entre les conditions extrêmes décrites ci-dessus: on retrouve, outre 20% d'un mélange de composés non identifiés, 41% de produits provenant des mécanismes de substitution nucléophile sur l'atome de phosphore ( $\text{SN}_P + \text{SN}_{\text{P} \text{ mig}}$ ) et 20% de composé issu de la phosphonioéthylation, tous processus mis plus individuellement en évidence dans les essais précédents.

*En conclusion, on observe une nette différence de comportement du diesel 1 suivant les conditions d'hydrolyse qui sont utilisées (Schéma 6).*

Ceci n'est pas exceptionnel dans la chimie des sels de vinylphosphoniums.<sup>13</sup> Cette différence tient ici essentiellement à la nature des sites électrophiles du disel **1** constitués soit par l'atome de phosphore positif, soit par l'atome de carbone en  $\beta$  du phosphore. En phase homogène, l'éthanol solvate suffisamment le centre phosphoré pour en réduire la réactivité au profit de l'atome de carbone qui peut devenir ainsi un site concurrentiel. Par contre, en milieu hétérogène, la réaction se produit dans la phase organique dans laquelle le phosphore se trouve moins solvaté, et donc nettement plus réactif que le centre carboné.

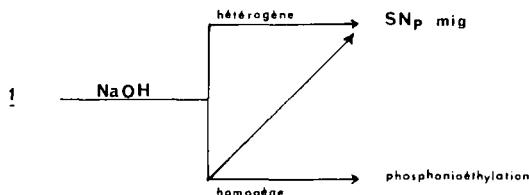


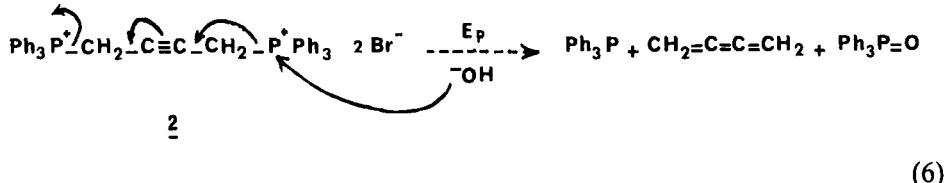
SCHÉMA 6 Mécanismes principaux d'hydrolyse du diesel 1.

## *II. Diesel 2*

Les résultats obtenus dans le cas du disel **2** s'expliquent fort bien lorsque l'on sait que, sous l'action d'agents basiques de  $pK_b \leq 4$ , en phase homogène, le sel alcynique **2** subit une double isomérisation en sel butadiénique **1**.<sup>2,4</sup> On conçoit donc aisément que cette prototropie puisse intervenir dans les conditions utilisées; ainsi s'explique dans l'essai 6, l'isolement des composés **3** et **4**.

De même, la triphénylphosphine et son oxyde obtenus quantitativement au cours de l'essai 7, proviennent très vraisemblablement de l'intervention successive

des mécanismes  $\text{SN}_{\text{P}mig}$  sur le disel **1** (issu de **2**) et  $\text{SN}_\text{P}$  ainsi que  $\text{E}_{\text{H}\alpha}$  sur le sel-oxyde **3** qui en découle. L'intervention du mécanisme  $\text{E}'_\text{P}$  sur le disel **2**, avec formation simultanée de  $\text{Ph}_3\text{P}$ ,  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{O}$  et du butatriène serait tout à fait envisageable (Cf. Éq. 6). Cependant, outre que le rapport  $\text{Ph}_3\text{P}/\text{Ph}_3\text{PO}$  diffère de 1, valeur théoriquement attendue, nous n'avons pu mettre en évidence d'espèce cumulénique au moyen des réactifs de piégeage spécifiques habituels.



En résumé, lors de l'hydrolyse basique du disel alcynique **2**, en phase homogène, on se trouve ramené aux résultats enregistrés pour l'hydrolyse basique du disel **1**. On observe donc une excellente cohérence avec nos résultats antérieurs<sup>2,4</sup> mais il est maintenant possible de préciser que les conditions de concentration en espèces basiques sont d'une influence secondaire en regard des  $\text{pK}_\text{B}$  qui les caractérisent: aucune différenciation de réactivité ne vient en effet sanctionner la variation importante de la stoechiométrie mise en jeu.

## CONCLUSION

L'hydrolyse basique des disels de bisphosphoniums insaturés **1** et **2** (isomérisé préalablement en **1**) fait intervenir le mécanisme préférentiellement rencontré lors de l'hydrolyse basique des sels de vinylphosphoniums  $\text{Ar}_3\text{P}^+-\text{CH}=\text{CHZ X}^-$  dans lesquels le groupement Z est un reste attracteur d'électrons, c'est-à-dire le mécanisme  $\text{SN}_{\text{P}mig}$  de substitution nucléophile sur l'atome de phosphore avec migration à caractère anionotropique. L'effet attracteur d'électrons du reste Z, ici positivement chargé ( $Z = -\text{CH}=\text{CH}-\text{P}^+\text{Ph}_3$ ) conditionne donc le processus de dégradation.

Toutefois, comme pour les sels de vinylphosphoniums, une solvatation accrue du site électrophile phosphoré peut défavoriser le processus  $\text{SN}_{\text{P}mig}$  au bénéfice du mécanisme de phosphonioéthylation qui prendra place sur l'atome de carbone en  $\beta$  du groupe phosphonio.

Par le simple choix du solvant, il devient donc possible de favoriser l'un ou l'autre mécanisme. La synthèse récente, à partir du composé **1**, de sels de bisphosphoniums bishétérofonctionnalisés en est une illustration.<sup>4</sup>

## DETERMINATION DES STRUCTURES

### *Bromure de diphenylphosphoryl-4 phényl-4 buten-2 yl triphénylphosphonium 3*

L'analyse centésimale qui donne un rapport de deux phosphores pour un brome, ainsi que le spectre RMN  $^{31}\text{P}$  qui présente deux signaux dédoublés à +31,3 et

+20,7 ppm attestent de la présence de deux atomes de phosphore différents couplés entre eux ( $J = 11,1$  Hz).<sup>14</sup> Le vibrateur  $\text{P}=\text{O}$  est aisément décelé en IR par une absorption intense à  $1179\text{ cm}^{-1}$  et l'on trouve les bandes caractéristiques du groupe triphénylphosphonio à 1436 (F), 1113 (F) et  $997\text{ cm}^{-1}$ . Les spectres RMN  $^{13}\text{C}$  et  $^1\text{H}$ , en conformité avec les données de la littérature en ce qui concerne les sels de phosphoniuns et les oxydes de phosphines,<sup>15,16</sup> sont en accord avec la structure proposée.

#### *Dibromure d'éthoxy-2 buten-1 ylène-1,4 bistriphénylphosphonium 4*

Le composé présente deux pics en RMN  $^{31}\text{P}$  à 14,4 et 24,8 ppm, dont les positions sont compatibles avec, respectivement, les enchaînements  $\text{Ph}_3\text{P}^+—\text{C sp}^2$  et  $\text{Ph}_3\text{P}^+—\text{C sp}^3$ .<sup>15</sup> Le groupe éthoxyle est aisément décelable, en RMN  $^1\text{H}$ , par la présence d'un triplet à 0,5 ppm et d'un quadruplet à 3,9 ppm comptant respectivement pour trois et deux protons couplés par une constante  $^3J$  de 7 Hz.<sup>17</sup> Sa position sur un atome de carbone  $\text{sp}^2$  se trouve définie à la fois par le rapport 31/9 des protons  $\text{H—C sp}^2/\text{H—C sp}^3$  et par la multiplicité (doublet) de l'unique proton éthylénique observé. Par ailleurs, l'analyse RMN  $^{13}\text{C}$  est tout à fait en accord avec les données relevées dans la littérature pour l'éthoxy-2 propényl-1 triphénylphosphonium,<sup>18</sup> de structure voisine.

#### *Bromure d'éthoxy-4 oxo-2 butyl triphénylphosphonium 5*

Le composé présente une absorption intense, en IR, à  $1710\text{ cm}^{-1}$ . Il s'agit donc d'un composé carbonylé dont la résonance unique, à environ 20 ppm, en RMN  $^{31}\text{P}$ , est compatible avec une structure de sel de phosphonium  $\beta$ -cétonique.<sup>19</sup> Le spectre de RMN  $^1\text{H}$  présente, outre les signaux de résonance caractéristiques d'un reste éthoxyle (5H) et d'un groupe triphénylphosphonio (15H), un doublet (2H,  $J = 11,5$  Hz) à 5,97 ppm, pouvant correspondre aux deux protons méthyléniques déblindés à la fois par la fonction carbonyle et le groupe phosphoré et découpés par l'atome de phosphore vicinal. Les deux derniers signaux (deux triplets à 3,2 et 3,8 ppm, intégrés chacun pour deux protons et avec un couplage de 7 Hz) sont typiques de l'enchaînement  $\text{—C}=\text{O—CH}_2\text{—CH}_2\text{—OR}$ .

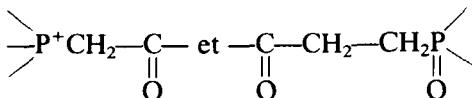


#### *Oxyde de phényl-1 butadien-1,3 yl-1 diphénylphosphine 6*

Le composé montre, en RMN  $^{31}\text{P}$ , une résonance unique à +28,4 ppm, compatible avec un motif oxyde de phosphine dont le vibrateur  $\text{P}=\text{O}$  est effectivement décelé, en IR, par une absorption intense à  $1170\text{ cm}^{-1}$ . En RMN  $^1\text{H}$ , tous les protons résonent vers les champs faibles, au-delà de 5,6 ppm. Trois signaux (m, 1H à 6,65 ppm, td, 1H à 6,3 ppm et m, 2H à 5,4 ppm) ont des positions compatibles avec un enchaînement de type allylique; le signal à 6,3 ppm montre une multiplicité et des valeurs de couplage ( $J = 10$  et 1,5 Hz) en accord avec l'existence d'un proton présentant simultanément deux couplages égaux (la valeur de 10 Hz est ici compatible avec un couplage  $^3J_{\text{H—H}}$  et un couplage  $^3J_{\text{P—C=C—H}}$  cis) et un couplage  $^4J$  de type allylique.

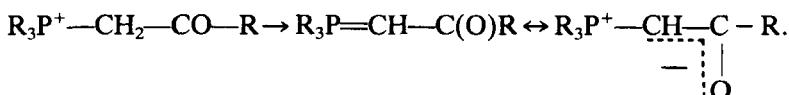
### Bromure de diphenylphosphoryl-4 oxo-2 butyl triphenylphosphonium 11

Comme dans le cas du sel-oxyde **3**, on observe, en RMN  $^{31}\text{P}$  deux signaux à 33,5 et 20,0 ppm, mais comme attendu ici non couplés, attribués respectivement aux groupes oxyde de phosphine et phosphonio.<sup>†</sup> Dans le spectre de RMN  $^1\text{H}$ , on trouve bien le doublet à 6,15 ppm (2H,  $J = 11$  Hz) et le multiplet à 3 ppm (4H) attendus respectivement pour les séquences



### Bétaïne 12

Un système AX caractérise la résonance de ce composé en RMN  $^{31}\text{P}$ . ( $\delta_A = 14,5$ ;  $\delta_X = 34,2$ ). La valeur faible du couplage  $J_{AX}$  (2,2 Hz) est compatible avec un  $J_{\text{P-P}}$ . Le glissement chimique  $\delta_A$  au champ fort peut être attribué à la forme limite ylure. On sait, en effet, qu'un blindage de l'ordre de 6 ppm traduit la transformation d'un sel de  $\beta$ -cétophosphonium en bétaïne correspondante:



Or le glissement chimique de l'atome de phosphore  $\beta$ -cétonique du disel de référence **8** est de 19,4 ppm; on trouve donc bien pour le composé **12** la variation de  $\delta$  attendue. Le spectre RMN  $^1\text{H}$  est également en accord avec la structure **12**; de plus, il convient de noter que le simple ajout d'acide trifluoroacétique transforme le composé **12** en disel cétonique **8**, apportant une preuve irréfutable de la structure qui lui a été attribuée.

### PARTIE EXPERIMENTALE

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.M. 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  $^1\text{H}$  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  $^{13}\text{C}$  et du  $^{31}\text{P}$  ont été enregistrés à température ambiante sur un spectromètre Bruker WP 80 (80 MHz) avec comme référence interne le T.M.S. pour le  $^{13}\text{C}$  et comme référence externe  $\text{H}_3\text{PO}_4$  à 85% pour le  $^{31}\text{P}$ . Les glissements chimiques sont donnés en ppm et les constantes de couplage en Hz.

#### Hydrolyse basique en phase hétérogène

1) *Avec  $\text{HO}^-$  catalytique:* A une solution de 2,5 mmoles de disel dans 100 cm<sup>3</sup> de dichlorométhane, on ajoute très lentement (sur une période de 3 heures environ) 2,6 cm<sup>3</sup> de solution aqueuse 0,0963 N de soude (soit 0,25 mmoles). Le mélange réactionnel est agité 24 heures à 20°C.

<sup>†</sup> L'absorption IR du vibrateur  $\text{P=O}$  apparaît bien à 1170 cm<sup>-1</sup> ainsi que celle d'une fonction cétonique à 1715 cm<sup>-1</sup>.

Ensuite, on acidifie avec quelques gouttes d'acide bromhydrique 0,8 N. La phase organique décantée est lavée à l'eau et concentrée, puis précipitée dans l'éther. Le solide formé est filtré et séché. Dans le cas du disel **1**, comme dans celui du disel **2**, on récupère pratiquement la totalité du composé de départ (identifié par I.R., R.M.N.  $^1\text{H}$  et  $^{31}\text{P}$ ).

2) Avec  $\text{HO}^-$  stoechiométrique: A une solution de 3 mmoles de disel dans 150 cm<sup>3</sup> de dichlorométhane, on additionne en 3 heures 32 cm<sup>3</sup> de solution aqueuse de soude 0,0935 N (soit 3 mmoles). Le mélange réactionnel qui devient rapidement rouge foncé, est agité pendant 5 heures à 20°C. Ensuite, on acidifie avec quelques cm<sup>3</sup> de solution d'acide bromhydrique 0,8 N. La solution jaunit. La phase organique est décantée, séchée sur  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , concentrée à 50 cm<sup>3</sup> et précipitée dans l'éther.

Le solide formé est filtré, séché et analysé en R.M.N.  $^{31}\text{P}$ , puis recristallisé dans le chloroforme/acétate d'éthyle.

Le filtrat est concentré puis chromatographié sur colonne de silice (éluant: éther/acétate d'éthyle 80/20).

#### a) Hydrolyse du dibromure de butadièn-1,3 ylène-1,4 bistriphénylphosphonium **1** (Equation 1)

Par recristallisation du solide brut, on obtient avec un rendement de 70% le "sel-oxyde" réarrangé **3** identifié comme étant le bromure de diphenylphosphoryl-4 phényl-4 buten-2 yl triphénylphosphonium.

$F = 147\text{--}150^\circ\text{C}$ .

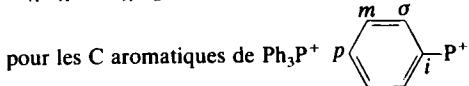
- Analyse:  $\text{C}_{40}\text{H}_{35}\text{OP}_2\text{Br}, \text{H}_2\text{O}$  % Calc.: C 69,47 H 5,39 P 8,96 Br 11,55  
% Tr.: C 69,54 H 5,32 P 8,97 Br 11,32

- I.R. (KBr): 3455 FF ( $\nu_{\text{OH}}$ ), 1588 m, 1491 m (ép.), 1485 m, 1452 ff, 1436 FF, 1408 ff, 1335 ff, 1314 f, 1179 FF, 1113 FF, 1072 m, 1029 ff, 997 m, 880 ép., 845 m, 815 ff, 782 f, 750 FF, 721 FF, 695 FF, 615 f, 550 F, 540 FF, 528 F, 511 F, 500 F cm<sup>-1</sup>.

- R.M.N.  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3/\text{CD}_3\text{OD}$ ):  $\text{Ph}_3\text{P}_A^+—\text{C}_1\text{H}_2—\text{C}_A\text{H}=\text{C}_B\text{H}-\text{C}_D\text{H}$  (Ph)— $\text{P}_B(\text{O})\text{Ph}_2$  m (25H) de 8,3 à 7,2 (H aromatiques de  $\text{Ph}_3\text{P}^+$  et  $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})$ , s (5H) à 7,1 (phényle); m (2H) de 6,8 à 5,5 ( $\text{H}_A$  et  $\text{H}_B$  éthéniques); td (1H) à 4,7,  $^2J_{\text{H}_D-\text{P}_B} = ^3J_{\text{H}_D-\text{H}_B} = 9$ ,  $J_{\text{H}_D-\text{P}_A} = 2$ ; couplage homoallylique<sup>4,15b</sup> ( $\text{H}_D$ ), ddd (2H) à 4,2,  $^2J_{\text{H}_C-\text{P}_A} = 15$ ,  $^3J_{\text{H}_C-\text{H}_A} = 7$ ,  $^5J_{\text{H}_C-\text{P}_B} = 2$  ( $\text{H}_C$ ); s (2H) à 3,4 ( $\text{H}_2\text{O}$ ).

- RMN  $^{31}\text{P}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): d à +31,3,  $^5J_{\text{P}_A-\text{P}_B} = 11,1$  ( $\text{P}_B$ ); d à +20,7,  $^5J_{\text{P}_A\text{P}_B} = 11,1$  ( $\text{P}_A$ ).

- RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): d à 28,1,  $^1J_{\text{P}_A-\text{C}_C} = 48,6$  ( $\text{C}_C$ ); d à 50,5,  $^1J_{\text{P}_B-\text{C}_D} = 67,0$  ( $\text{C}_D$ ); t à 120,0,  $^2J_{\text{P}_A-\text{C}_A} = ^3J_{\text{P}_A-\text{C}_B} = 11,0$  ( $\text{C}_A$ ); dd à 136,6,  $^2\text{ou}^3J_{\text{P}_C} = 12,85$  et  $^2\text{ou}^3J_{\text{P}-\text{C}} = 6,4$ , ( $\text{C}_B$ ).



d à 117,7,  $^1J_{\text{P}-\text{C}} = 86,3$  ( $\text{C}_i$ ); d à 130,7,  $^3J_{\text{P}-\text{C}} = 12,85$  ( $\text{C}_m$ )

d à 133,9,  $^2J_{\text{P}-\text{C}} = 10,1$  ( $\text{C}_o$ ); d à 135,4,  $^4J_{\text{P}-\text{C}} = 2,7$  ( $\text{C}_p$ )

pour les C aromatiques de  $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})$ :

d à 129,8,  $^1J_{\text{P}-\text{C}_i} = 98,2$  ( $\text{C}_i$ ); d à 128,3,  $^3J_{\text{P}-\text{C}} = 11,9$  ( $\text{C}_m$ );

d à 131,1,  $^2J_{\text{P}-\text{C}} = 9,2$  ( $\text{C}_o$ ); d à 131,8,  $^4J_{\text{P}-\text{C}} = 2,75$  ( $\text{C}_p$ ).

Il reste cinq pics à 128,54; 128,76; 129,31; 129,54 et 129,81 pour les C aromatiques du phényle (Ph-C).

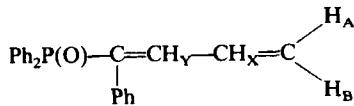
La chromatographie du filtrat fournit 14% de triphénylphosphine et 5% d'oxyde de triphénylphosphine identifiés par I.R. et points de fusion en mélange.

#### b) Hydrolyse du "sel-oxyde" **3** (Equation 4)

L'essai de précipitation du mélange réactionnel dans l'éther ne conduit à aucun solide. On chasse donc l'éther et analyse le mélange en R.M.N. du  $^{31}\text{P}$ , où à côté des signaux correspondants à la triphénylphosphine et à l'oxyde de triphénylphosphine on observe des signaux à +27,7 et +28,4 ppm.

La chromatographie a permis d'isoler 32% de triphénylphosphine, 43% d'un nouvel oxyde de

phosphine **6** et 18% d'oxyde de triphénylphosphine. Le composé **6** a été identifié à l'oxyde de phényl-1 butadien-1,3 yl-1 diphenylphosphine.



*CPV-masse:* pic à  $\text{M}^+ = 330$

- *I.R.* ( $\text{CHCl}_3$ ): 1620 f, 1600 f, 1593 f, 1575 f, 1490 f (d), 1438 F, 1311 f, 1170 FF, 1120 F, 1101 F, 1030 f, 1000 m, 945 m, 935 (ép.), 910 m, 833 f  $\text{cm}^{-1}$ .

- *R.M.N.*  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): m (2H) de 5,2 à 5,8 ( $\text{H}_A$  et  $\text{H}_B$ ); td (1H) à 6,3,  $^3J_{\text{H}_Y-\text{P}} = ^3J_{\text{H}_Y-\text{H}_X} = 10$ ,  $^4J_{\text{H}_Y-\text{H}_B} = 1,5$  ( $=\text{CH}_Y=$ ); m (1H) à 6,65 ( $=\text{CH}_X$ ); s (5H) à 7,2 ( $\text{Ph}-\text{C}$ ); massif (10H) de 7,3 à 8,2 ( $\text{Ph}-\text{P}$ ).

- *R.M.N.*  $^{31}\text{P}$  ( $\text{CHCl}_3$ ) s à +28,4.

Dans certaines fractions de chromatographie on observe en R.M.N.  $^{31}\text{P}$  un pic à +27,7 que nous avons attribué à l'oxyde de phosphine éthylénique **7**.

#### *Hydrolyse basique en phase homogène*

1) *Avec  $\text{HO}^-$  stoechiométrique:* A une solution de 5 mmoles de disel dans  $150 \text{ cm}^3$  d'éthanol absolu, on ajoute lentement (pendant environ 3 heures),  $47,1 \text{ cm}^3$  de solution aqueuse de soude 0,106 N (soit 5 mmoles). Le mélange réactionnel est agité 5 heures à 20°C, puis acidifié par quelques gouttes d'acide bromhydrique 0,8 N. On reprend au dichlorométhane. La phase organique décantée est lavée à l'eau, séchée sur  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , concentrée à  $50 \text{ cm}^3$  et précipitée dans 1 l d'éther. Le solide formé est filtré, séché, analysé en R.M.N.  $^{31}\text{P}$  puis recristallisé dans le chloroforme/acétate d'éthyle.

Le filtrat concentré est chromatographié sur silice (éluant: éther-acétate d'éthyle 80/20).

#### a) *Hydrolyse du disel **1** (Equation 2)*

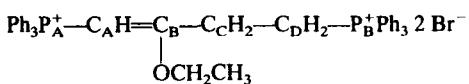
La chromatographie du filtrat a fourni 14% de triphénylphosphine et 6% d'oxyde de triphénylphosphine identifiés par I.R. et points de fusion en mélange.

L'examen du solide brut en R.M.N.  $^{31}\text{P}$  montre qu'il s'agit d'un mélange complexe contenant surtout du "sel-oxyde" réarrangé **3** et du disel **4**.

Par recristallisation, on isole:

1) 35% de sel-oxyde **3** identifié par son point de fusion, et ses spectres de R.M.N.  $^1\text{H}$  et  $^{31}\text{P}$ .

2) 20% d'un autre solide que nous avons identifié au dibromure d'éthoxy-2 buten-1 ylène-1,4 bistriphénylphosphonium **4**.



F = 195°C.

- *I.R.* ( $\text{KBr}$ ): 1590 F, 1570 m, 1482 m, 1435 F, 1380 m, 1312 m, 1283 m, 1238 f, 1180 m, 1162 m, 1141 m, 1110 F, 1063 m, 1030 f, 1000 m, 960 f, 939 f, 856 f, 763 m, 750 F, 722 F, 690 F  $\text{cm}^{-1}$ .

- *R.M.N.*  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): t (3H) à 0,5,  $^2J_{\text{H}-\text{H}} = 7$  ( $\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ ); m (2H) centré à 3,21, ( $\text{P}^+\text{CH}_2\text{CH}_2$ ); q (2H) à 3,97,  $^2J_{\text{H}-\text{H}} = 7$  ( $\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ ); m (2H) à 4,71 ( $\text{P}^+\text{CH}_2\text{CH}_2$ ); d (1H) à 6,48,  $^2J_{\text{P}_A-\text{H}} = 16$ , ( $\text{P}^+-\text{CH}=$ ); massif (30H) de 7,5 à 8,5 (H aromatiques).

- *R.M.N.*  $^{31}\text{P}$  ( $\text{CHCl}_3$ ): 2 pics à +24,8 ( $\text{P}_B^+$ ) et +14,4 ( $\text{P}_A^+$ ).

- *R.M.N.*  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): s à 13,81 ( $\text{CH}_3$ ); d à 20,77,  $^1J_{\text{P}_B-\text{C}_B} = 51,7$ , ( $\text{C}_D$ ); d à 25,79,  $^2J_{\text{P}_B-\text{C}_C} = 12,1$  ( $\text{C}_C$ ); s à 65,99 ( $\text{O}-\text{CH}_2-$ ); d à 80,65,  $^1J_{\text{P}_A-\text{C}_A} = 95,7$  ( $\text{C}_A$ ); d à 117,55,  $^1J_{\text{P}_B-\text{C}} = 86,9$  ( $\text{C}_i-\text{P}_B$ ); d à 120,96,  $^1J_{\text{P}_A-\text{C}} = 92,4$  ( $\text{C}_i-\text{P}_A$ ); d à 129,91 et d à 130,46,  $^3J_{\text{P}-\text{C}} = 13,2$  ( $\text{C}_m$ ); d à 133,88,  $^2J_{\text{P}-\text{C}} = 11,0$  ( $\text{C}_o$ ); d à 134,63,  $^2J_{\text{P}-\text{C}} = 14,2$  ( $\text{C}_o$ ); d à 133,87,  $^4J_{\text{P}-\text{C}} = 3,3$  ( $\text{C}_p$ ); d à 134,69,  $^4J_{\text{P}-\text{C}} = 2,3$  ( $\text{C}_p$ ); d à 174,71,  $^2J_{\text{P}_A-\text{C}_B} = 3$  ( $=\text{C}_B=$ ).

b) *Hydrolyse du disel 2*

La chromatographie du filtrat a fourni 6% de triphénylphosphine et 9% d'oxyde de triphénylphosphine identifiés par I.R. et points de fusion en mélange.

L'examen du solide brut en R.M.N.  $^{31}\text{P}$  montre qu'il s'agit d'un mélange complexe contenant de façon prépondérante du "sel-oxyde" 3 et du disel 4. Par recristallisation de ce solide on isole 43% de "sel-oxyde" 3 identifié par son point de fusion et ses spectres R.M.N.  $^1\text{H}$  et  $^{31}\text{P}$ , et 11% de disel 4 identifié aussi par ses spectres R.M.N.  $^1\text{H}$  et  $^{31}\text{P}$ .

2) Avec  $\text{HO}^-$  en excès: A une solution de 3 mmoles de disel dans  $100\text{ cm}^3$  d'éthanol absolu, on ajoute en 5 minutes et à température ambiante  $12\text{ cm}^3$  d'une solution aqueuse de soude 5N (soit 60 mmoles). Après une heure d'agitation à  $20^\circ\text{C}$ , le mélange réactionnel est acidifié par  $12\text{ cm}^3$  d'acide bromhydrique 5N. On concentre, reprend au dichlorométhane et lave à l'eau jusqu'à neutralité. La phase organique est décantée, séchée sur  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  et concentrée à  $30\text{ cm}^3$ , puis précipitée dans l'éther.

Le solide formé est filtré, séché et analysé en R.M.N.  $^{31}\text{P}$ , puis recristallisé dans le chloroformé-acétate d'éthyle.

Le filtrat concentré est chromatographié sur silice (éluant: éther-acétate d'éthyle: 80/20).

a) *Hydrolyse du disel 1 (Equation 3)*

La chromatographie du filtrat a fourni 19% de triphénylphosphine, 7% d'oxyde de phosphine diénique 6 identifié par R.M.N.  $^1\text{H}$  et  $^{31}\text{P}$  et 56% d'oxyde de triphénylphosphine.

L'examen du solide brut en R.M.N.  $^{31}\text{P}$  montre qu'il ne contient pas de sel-oxyde 3, mais qu'il s'agit d'un mélange dont le pic le plus intense se trouve à +20,1 ppm. La recristallisation de ce solide a permis d'isoler 10% du composé 5 identifié au bromure d'éthoxy-4 oxo-2 butyl triphénylphosphonium.

$F = 185^\circ\text{C}$

- I.R. (KBr): 1710 F ( $\nu_{\text{C=O}}$ ), 1585 m, 1485 m, 1480 m, 1430 F, 1380 m, 1360 m, 1337 f, 1316 f, 1296 f, 1184 f, 1156 m, 1110 F, 1105 (ép.), 1080 m, 1033 m, 1017 m, 1000 m, 913 f, 835 f, 800 f, 756 F, 747 F, 721 F, 690 F  $\text{cm}^{-1}$ .

- R.M.N.  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): t (3H) à 1,12,  $J_{\text{H-H}} = 7$  ( $-\text{CH}_3$ ); t (2H) à 3,2,  $J = 7$  et t (2H) à 3,8,  $J = 7$  ( $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}$ ); q (2H) à 3,47,  $J = 7$  ( $\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_3$ ); d (2H) à 5,97,  $^2J_{\text{P-H}} = 11,5$  ( $\text{P}^+ - \text{CH}_2-$ ); massif (15H) de 7,45 à 8,36 (H aromatiques).

- R.M.N.  $^{31}\text{P}$  ( $\text{CHCl}_3$ ): s à +20,1.

b) *Hydrolyse du disel 2*

La chromatographie du filtrat fournit 26% de triphénylphosphine et 68% d'oxyde de triphénylphosphine identifiés par I.R. et points de fusion en mélange. Dans les premières fractions d'oxyde de triphénylphosphine, on peut voir par R.M.N.  $^{31}\text{P}$  des traces d'oxyde de phosphine diénique 6.

Le solide filtré représente environ 6% du disel de départ et l'examen en R.M.N.  $^{31}\text{P}$  montre qu'il s'agit d'un mélange complexe où l'on peut voir le pic à +20,18 ppm correspondant au sel de phosphonium 5.

c) *Hydrolyse du diiodure d'oxo-2 butyl-1,4 bistriphénylphosphonium 8 (Equation 5)*

Après précipitation dans l'éther, on obtient 59% de diphenylphosphoryl-4 oxo-2 butyltriphénylephosphonium 11.

$F = 110^\circ\text{C}$ .

- Analyse:  $\text{C}_{34}\text{H}_{31}\text{O}_2\text{P}_2\text{I}$  % Calc.: C 61,82 H 4,69

% T<sub>2</sub>: C 62,00 H 4,71

- I.R. ( $\text{CHCl}_3$ ): 1964 f, 1908 f, 1892 f, 1815 f, 1715 FF ( $\nu_{\text{C=O}}$ ), 1613 m, 1590 F, 1484 F, 1438 FF, 1406 m, 1358 m, 1334 f, 1310 f, 1280 f, 1236 m, 1170 FF, 1113 FF, 1070 F, 1029 f, 1012 f, 1000 F, 922 f, 893 f  $\text{cm}^{-1}$ .

- R.M.N.  $^1H$  ( $CDCl_3$ ): massif (4H) de 2,45 à 3,65 ( $-\text{C}(\text{O})-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{P}(\text{O})$ ); d (2H) à 6,15,  $^{2}J_{\text{P}-\text{H}} = 11$ , ( $\text{P}^+-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}$ ); massif (25H) de 7,3 à 8,3 (H aromatiques).



L'addition d'acide trifluoroacétique n'entraîne qu'un léger déplacement du doublet.

- R.M.N.  $^{31}P$  ( $CHCl_3$ ): s à +20,0 ( $\text{Ph}_3\text{P}^+-\text{CH}_2$ ); s à +33,5 ( $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})$ )

Par addition d'acide trifluoroacétique, le pic à 20,0 ne varie pas, alors que le pic à 33,5 se déplace vers les champs faibles. Par addition de pyridine, le pic du  $\text{P}^+$  s'élargit et se déplace vers les champs forts.

Le filtrat éthétré conduit, après évaporation, à 41% de diphenylphosphoryl-4, oxo-2 butyltriphenyl phosphorane **12**.

- I.R. ( $CHCl_3$ ): 1977 f, 1960 f, 1905 f, 1890 f, 1813 f, 1715 f, 1590 m, 1575 m, 1530 FF, ( $\nu_{\text{C=O}}$ ), 1482 F, 1433 F, 1395 FF, 1331 m, 1310 F, 1251 m, 1180 FF, 1120 FF, 1108 FF, 1072 m, 1030 m, 1000 m, 938 f, 910 m, 873 m  $\text{cm}^{-1}$ .

- R.M.N.  $^1H$  ( $CDCl_3$ ): pic large (4H) centré à 2,75, ( $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{P}$ ); pic large (1H) centré à 3,80 ( $\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}=\text{C}-\text{O}^-$ ); massif (25H) de 7,3 à 8,1 (H aromatiques).

Par addition d'acide trifluoroacétique, on obtient le spectre du sel-oxyde de phosphine **11**.

- R.M.N.  $^{31}P$  ( $CHCl_3$ ): d à +14,5,  $^{5}J_{\text{P-P}} = 2,2$  ( $\overset{+}{\text{P}}\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}=\text{C}-\text{O}^-$ ); d à +34,2,  $^{5}J_{\text{PP}} = 2,2$  ( $\text{P}(\text{O})$ ).

Par addition d'acide trifluoroacétique, le doublet à +14,5 se transforme en un singulet élargi à +19,8; de même le signal du  $\text{P}(\text{O})$  se déplace vers +40 ppm. Si l'on rajoute de la pyridine, le signal du  $\text{P}(\text{O})$  revient vers +33 alors que l'autre signal s'élargit et se déplace à +17,5 ppm (équilibre  $\text{P}=\text{CH}-\text{C} \rightleftharpoons \text{P}^+-\text{CH}=\text{C}$ ).



## BIBLIOGRAPHIE

1. H. J. Cristau, G. Duc et H. Christol, *Synthesis*, 374 (1983).
2. H. J. Cristau, F. Plenat, G. Duc et A. Bennamara, *Tetrahedron*, **41**, 2717, (1985).
3. (a) E. Zbiral dans "Organophosphorus Reagents in Organic Synthesis", Ed. J. I. G. Cadogan, Academic Press, London (1979); (b) H. Christol, H. J. Cristau et M. Soleiman, *Synthesis*, 736 (1975); H. J. Cristau, H. Christol et D. Bottaro, *Synthesis*, 826 (1978).
4. F. Plenat, A. Bennamara, L. Chiche et H. Christol, *Phosphorus and Sulfur*, **26**, 39 (1986).
5. (a) A. Cahours et A. W. Hoffmann, *Liebigs Ann. Chem.*, **104**, 32 (1857); (b) A. Michaelis et H. V. Soden, *Liebigs Ann. Chem.*, **229**, 316 (1885).
6. R. F. Hudson dans "Structure and Mechanism in organophosphorus Chemistry", Academic Press, New York, 204 (1965).
7. (a) M. Zanger, C. A. Vanderwerf et W. E. McEwen, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 3806 (1959); W. E. McEwen, K. F. Kumli, A. Blade-Font, M. Zanger et C. A. Vanderwerf, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 2378 (1964). (b) J. J. Brophy, K. L. Freeman et M. J. Gallagher, *J. Chem. Soc., C*, 2760, (1968).
8. (a) H. Christol, H. J. Cristau et M. Soleiman, *Tetrahedron Lett.*, 1385 (1975). (b) J. J. Brophy et M. J. Gallagher, *Austral. J. Chem.*, **22**, 1385 (1962).
9. Les sels de phosphoniums servent fréquemment de catalyseurs de transfert de phase pour les réactions effectuées en milieu biphasique liquide-liquide: Cf. W. P. Weber et G. W. Gokel dans "Phase Transfer Catalysis in Organic Synthesis", Springer-Verlag, Berlin 1977. En particulier, l'hydrolyse basique des sels de phosphoniums eux-mêmes s'avère sensible aux conditions de transfert de phase: Cf.: H. J. Cristau, A. Long et H. Christol, *Tetrahedron Lett.*, 349 (1979).
10. Si la formation de  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{O}$  pourrait aussi s'interpréter par intervention d'un mécanisme  $\text{SN}_{\text{P}}$  sur le disel **1**, impliquant une rupture de liaison  $\text{P}^+-\text{C}$  avec libération, en milieu protoné, d'un monosel butadiénique lui-même peu stable (Cf. 7b), la formation de  $\text{Ph}_3\text{P}$  ne semble pas devoir résulter de la mise en jeu des mécanismes  $\text{E}'_{\text{P}}$  ou  $\text{E}'_{\text{H}\alpha}$  qui nécessiteraient la rupture d'une liaison  $\text{C}-\text{C}$  et une déconjugaison globale.

11. P. T. Keough et M. Grayson, *J. Org. Chem.*, **29**, 631 (1964).
12. T. A. Mastryukova, I. M. Alajeva, H. A. Suerbayev, Ye. I. Matrosov et P. V. Petrovsky, *Phosphorus*, **1**, 159 (1971).
13. H. Christol, H. J. Cristau et M. Soleiman, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **12**, 161, (1976).
14. La valeur relativement importante du couplage longue distance  $^5J_{P-P}$  paraît caractéristique de la position centrale de l'insaturation qui permet une double conjugaison homallylique  $d\pi \rightarrow p\pi$ , laquelle se traduit également sur les constantes de couplage  $^5J_{P-H}$  et  $^6J_{P-C}$ .
15. (a) T. A. Albright, W. J. Freeman et E. E. Schweizer, *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 2942 (1975); (b) T. A. Albright, W. J. Freeman et E. E. Schweizer, *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 2946 (1975).
16. G. A. Gray, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 7736 (1973).
17. La valeur de 0,5 ppm, anormalement haute pour le glissement chimique du groupe  $\text{CH}_3$  du reste éthoxyle, peut être attribuable à une stéréochimie préférentielle cis de l'enchaînement  $\text{Ph}_3\text{P}^+ - \begin{array}{c} | \\ \text{C}=\text{C}-\text{OC}_2\text{H}_5 \end{array}$ ; Cf.: C. J. Devlin et B. J. Walker, *Tetrahedron*, **28**, 3501 (1972).
18. T. A. Albright, S. V. De Voe, W. J. Freeman et E. E. Schweizer, *J. Org. Chem.*, **40**, 1650 (1975).
19. T. A. Albright, M. D. Gordon, W. J. Freeman et E. E. Schweizer, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 6249 (1976).