

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>

COMPOSES ORGANIQUES DU PHOSPHORE XIV¹ VOIES D'ACCES AUX SELS DE DIHYDROAZAPHOSPHORINANIUM-1,4 ET DES P^v AZAPHOSPHORINES-1,4 CORRESPONDANTES. SYNTHESES DES HETEROCYCLES SUBSTITUES EN 2 ET 6 PAR DES GROUPEMENTS ter-BUTYLE

J. Skolimowski^{ab}; R. Skowronski^{ac}; M. Simalty^d

^a Instytut chemii, Uniwersytet lódzki, lódz, Pologne ^b Ce travail a été réalisé dans le Laboratoire de Chimie, du Phosphore et des Métaux de Transition du C.N.R.S. à Thiais grce aux bourses du Centre International des Etudiants et Stagiaires à, Paris ^c Contrat de l'Académic Polonaise des Sciences, ^d Groupe des Laboratories de Thiais, Laboratoire de Chimie du Phosphore et des Métaux de Transition, Centre National de la Recherche Scientifique, Thiais, France

To cite this Article Skolimowski, J. , Skowronski, R. and Simalty, M.(1984) 'COMPOSES ORGANIQUES DU PHOSPHORE XIV¹ VOIES D'ACCES AUX SELS DE DIHYDROAZAPHOSPHORINANIUM-1,4 ET DES P^v AZAPHOSPHORINES-1,4 CORRESPONDANTES. SYNTHESES DES HETEROCYCLES SUBSTITUES EN 2 ET 6 PAR DES GROUPEMENTS ter-BUTYLE', *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 19: 2, 159 – 166

To link to this Article: DOI: 10.1080/03086648408077575

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/03086648408077575>

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.

COMPOSES ORGANIQUES DU PHOSPHORE XIV¹ VOIES D'ACCES AUX SELS DE DIHYDRO- AZAPHOSPHORINANIUM-1,4 ET DES P^V AZAPHOSPHORINES-1,4 CORRESPONDANTES. SYNTHESES DES HETEROCYCLES SUBSTITUES EN 2 ET 6 PAR DES GROUPEMENTS ter-BUTYLE

J. SKOLIMOWSKI* and R. SKOWRONSKI†

Instytut chemii, Uniwersytet Łódzki, Narutowicza 68, 90136 Łódź, Pologne

M. SIMALTY‡

Centre National de la Recherche Scientifique, Groupe des Laboratoires de Thiais, Laboratoire de Chimie du Phosphore et des Métaux de Transition, 2-8 rue H. Dunant, BP 28, 94320 Thiais, France

(Received August 8, 1983; in final form October 12, 1983)

The title compounds **11** were obtained from δ -diketo-dipinacolyl phosphonium cations **8** by action of $\text{AcONH}_4/\text{AcOH}$. These cations were prepared according to three different methods A, B and C. Method B allows a direct synthesis of cation **8** from a pinacolyl phosphine **6** and bromopinacolin **2**. Methods A and C proceed by hydrolysis of the corresponding oxygen heterocycles **7** in acidic conditions, which were obtained by reaction of monoacetylenic phosphines **1** with bromopinacoline **2** (method A). Method C proceeds by hydration with cyclisation of bis tertiobutyl ethynyl phosphonium salts **4** (with different substituents at phosphorus) by action of AcOH/AcO^- , obtained for instance from AcONH_4 . The same treatment applied to the corresponding phosphine oxides **5** directly affords the nitrogen heterocycles **13**.

Les produits **11** du titre sont obtenus par hétérocyclisation sous l'action d' $\text{AcONH}_4/\text{AcOH}$ des cations intermédiaires δ -dicétioniques-dipinacolyle phosphoniuns **8**. Ces derniers sont préparés par trois voies A, B et C. La voie B permet la synthèse directe du cation **8** à partir d'une pinacolyle phosphine **6** et de la bromopinacoline **2**. Les voies A et C consistent en une hydrolyse acide des hétérocycles oxygénés correspondants **7**. Pour obtenir ces derniers par la voie A on oppose la phosphine monoacetylénique **1** à la bromopinacoline **2**. La voie C consiste en une hydratation cyclisante de sels de bis *tert* butyl-éthynylphosphonium **4** (différemment substitués sur le phosphore) par AcOH/AcO^- provenant en particulier de AcONH_4 . Le même traitement appliqué aux oxydes de phosphine correspondants **5** conduit directement aux hétérocycles azotés **13**.

*Ce travail a été réalisé dans le Laboratoire de Chimie du Phosphore et des Métaux de Transition du C.N.R.S. à Thiais grâce aux bourses du Centre International des Etudiants et Stagiaires à Paris.

†Contrat de l'Académie Polonaise des Sciences MR-I/12.

‡Personne à qui envoyer la correspondance.

Nous avons entrepris ce travail dans le cadre de la réalisation d'un programme qui vise la synthèse, l'étude et l'application éventuelle comme marqueurs de spin, d'hétérocycles phosphorés portant une fonction nitroxide stable.

Des hétérocycles phosphorés saturés sous forme de radicaux stables ont déjà été décrits.² Un nitroxide stable porté par un hétérocycle insaturé aux polarités analogues et substitué de deux côtés de l'azote par les *ter*-butyles a été décrit.³ Nous nous sommes donc intéressés à la préparation de ces hétérocycles insaturés à six chaînons phosphorés et azotés-1,4, substitués en position 2 et 6 par des groupements encombrants. Il s'agit en particulier des synthèses de sels de di-*ter*-butyle-2,6 dihydroazaphosphorinanium-1,4(di-*ter*-butyle-2,6 aza-1-phosphonia-4-cyclohexadiène-2,5) **11**, de leur base di-*ter*-butyl-2,6 P^V azaphosphorine-1,4 **12** ainsi que des oxydes de phosphine correspondants **13**. Notons que les sels **11** et leurs homologues oxa **7** présentent des potentialités pharmacologiques.⁴

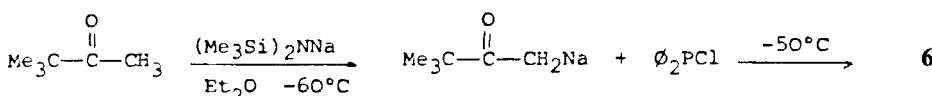
Pour la synthèse des composés **11** nous avons envisagé les trois voies d'accès, A, B et C suivantes:

La voie A est calquée sur des méthodes générales déjà élaborées au laboratoire conduisant aux produits analogues à **7**,⁵ **9**,⁶ **8**,¹ **11**⁷ et **10**.⁸ Cette méthode utilise comme matière première la *ter*-butyléthynylphosphine **1**⁹ et aboutit aux sels de phosphonium **11** en 3 étapes, et aux oxydes de phosphine **13** en 4 étapes.

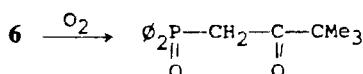
La voie A ne présente pas de différences essentielles avec d'autres réactions dont elle s'inspire. Les réactions se font généralement plus lentement mais les rendements sont corrects. Le bromure **7** (*R* = C₆H₅) est difficilement soluble dans AcOH à ébullition, mais après chauffage prolongé il se dissout et ne recristallise pas à froid. Précipité avec du benzène et analysé, le produit **7'** indique sensiblement le remplacement de la moitié du brôme par l'anion AcO⁻.

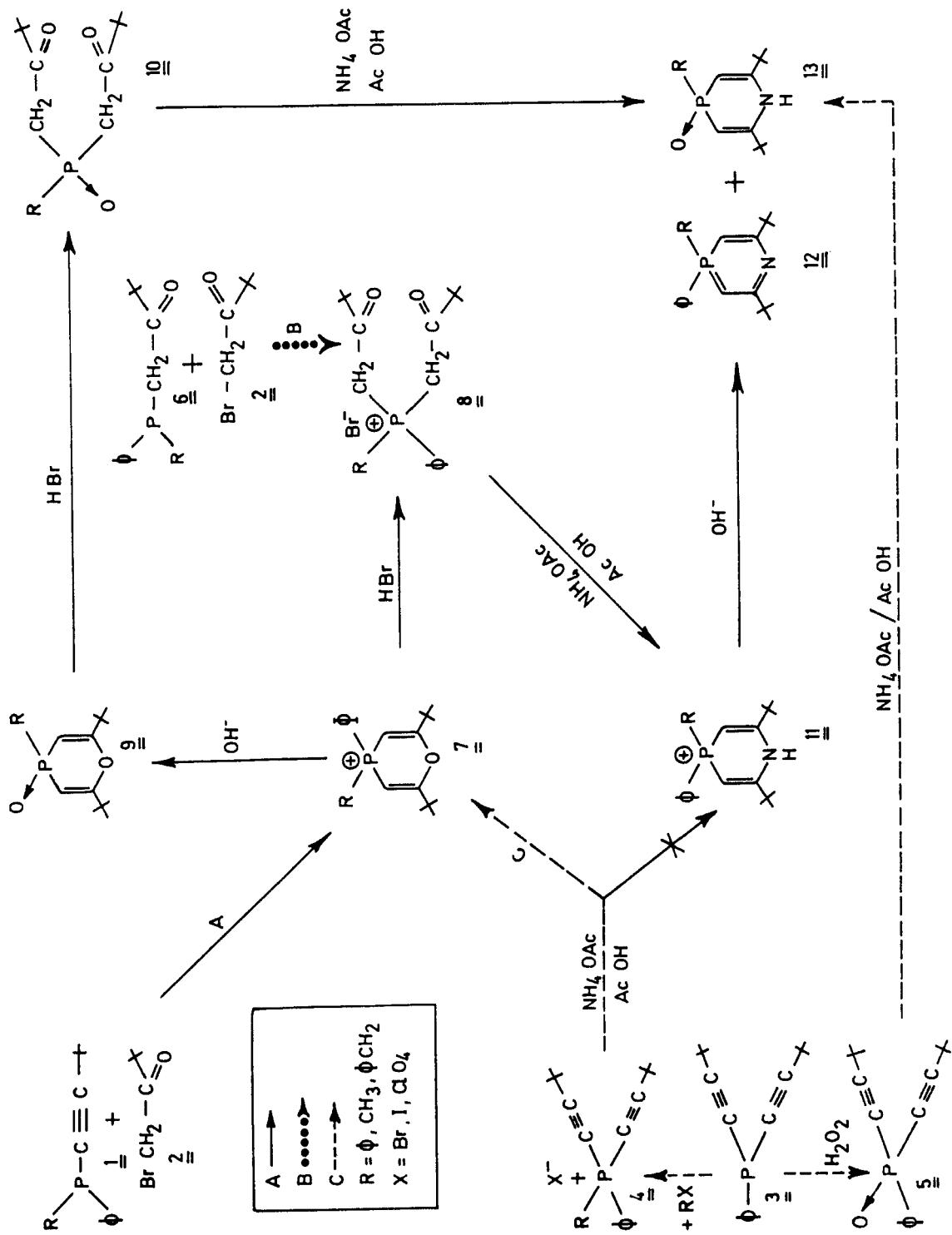
La voie B, tout à fait inédite, utilise comme matière première, la phosphine β -cétonique (diphénylpinacolylphosphine) **6** qui réagit avec la bromopinacoline pour donner directement la dicétone **8**.

Elle permet la synthèse des sels **11** en deux étapes. La phosphine **6** a été obtenue selon la méthode décrite pour d'autres phosphines β -cétoniques¹⁰ avec un rendement de 76%.

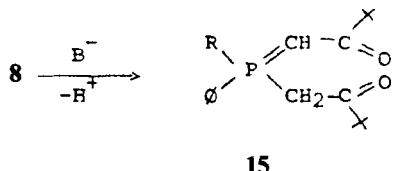


La nouvelle phosphine **6** a été également oxydée par l'oxygène de l'air en oxyde de phosphine correspondant **14**



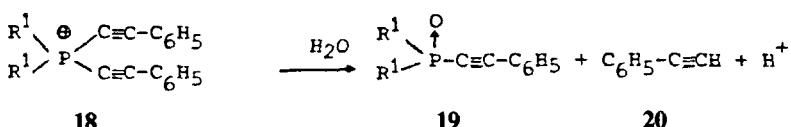


La voie B ne permet pas l'accès aux oxydes de phosphine **10** car l'action des bases sur **8** conduit aux ylures stabilisés **15**¹¹



Par contre cette voie pourrait être appliquée pour la synthèse des hétérocycles cationiques azotés du type **11** substitués en 2 et 6 de façons différentes et variées.

La voie C a été élaborée avec le souci de raccourcir les chemins réactionnels. Elle utilise comme matière première la di-ter-butyléthynylphénylphosphine **3**. Alors que l'oxyde de cette phosphine **5** sous l'action d'acétate d'ammonium dans l'acide acétique conduit avec un rendement de 72% au produit **13**,¹² les sels **4**, issus de cette phosphine, traités par le même réactifs ne conduisent pas aux composés **11**, mais aux hétérocycles oxygénés **7** (nous avons déjà signalé cette voie dans une note provisoire).¹ Les sels de phosphonium monoacétyléniques substitués sont décrits depuis long-temps et présentent une bonne stabilité.¹³ Par contre, les sels de phosphonium diacétyléniques tels que **4** et triacétyléniques ne sont pas signalés, à notre connaissance, dans la littérature probablement à cause de l'instabilité à l'hydrolyse de certains d'entre eux et en particulier ceux portant des groupements phényléthylnyles **18**.



Ces composés sont très sensibles à l'humidité de l'air et à côté des polymères permettent de caractériser le phénylacétylène **20** et l'oxyde de phosphine correspondant. En effet, le sel **18** où R = CH₃, R' = C₆H₅ et X = I s'hydrolyse aussitôt en phénylacétylène **20** et en oxyde de méthyl-phényl-phényléthynyl phosphine **19** avec un rendement de 80%. Cette hydrolisabilité des sels de type **18** rend difficile leur étude et leur utilisation pour la synthèse et expliquerait également le mutisme de la littérature à leur sujet.

La situation est différente pour les sels **4**. Nous les avons obtenus par quaternisation de la phényl bis-ter-butyléthynyl phosphine **3**¹³ avec l'iodure de méthyle et le bromure de benzyle.

Contrairement au phosphonium **18** les sels **4** sont très stables à l'hydrolyse si bien qu'il est possible d'obtenir des perchlorates correspondants par action des solutions aqueuses de NaClO₄ sur ces composés. Le Tableau I regroupe les sels **4** obtenus.

Comme nous l'avons déjà dit, contrairement au passage **5** → **13** le passage **4** → **11** dans les mêmes conditions n'a pas lieu. Pour le passage du type **5** → **13** nous avons postulé que la protonation de l'oxygène de l'oxyde de phosphine par l'acide acétique accroît la charge positive sur l'atome de phosphore et active de ce fait les sites

TABLEAU I

R	X ^a	Rdt %	F C°	RMN δ ppm	
				³¹ P ^a	¹ H (CDCl ₃) ^b
CH ₃	I	51	182–183	–22.3	8.3–7.3 (m, 5 H), 2.95 (d, J = 14 Hz, 3 H)
CH ₃	ClO ₄		165–166	—	1.3 (s, 9 H)
C ₆ H ₅ CH ₂	Br	67	237–238	–16.0	8.4–7 (m, 10 H), 4.75 (d, J = 15 Hz, 2 H)
C ₆ H ₅ CH ₂	ClO ₄		239–240.5	–15.7	1.5 (s, 9 H)

^a à 36.443 MHz réf. externe H₃PO₄ 85%.^b à 60 MHz ref. interne TMS.

électrophiles sur les carbones acéténiques en β du phosphore. Nous avons été surpris de constater que l'action du même réactif sur les sels **4**, dans lesquels le centre électrophile sur l'atome du phosphore existe déjà, ne conduit pas aux sels azotés **11** mais aux sels de phosphonia-4-pyrannes **7** par addition d'une molécule d'eau.

L'action de l'acide acétique sur les sels **5** fournit des mélanges complexes dans lesquels on peut détecter les produits d'addition d'une ou de deux molécules d'acide. La formation d'hétérocycles **7** est visiblement catalysée par la présence d'anion AcO⁻ (présence de AcONa, AcONH₄, Et₃N) qui détermine la réaction et qui dans le cas étudié, concurrence l'action de NH₃. Nous sommes donc en présence d'une nouvelle et efficace méthode d'accès aux sels **7** qui permet de faire varier le substituant R sur le phosphore.

Le Tableau II groupe les constantes des sels **7** obtenus par deux voies A et C ainsi que les produits **8**, **11**, **12** et **13**.

Ces résultats nous amènent donc à reprendre la voie habituelle A pour aboutir aux composés **11** par l'intermédiaire des dicétones **8**.

Il convient de souligner que la différence de réactivité entre les sels de phosphonium et les oxydes de phosphines diacéténiques est remarquable et surpre-

TABLEAU II

Produit	X ⁻	F C°	Solvant	RMN δ ppm ¹ H (60 MHz) TMS externe	³¹ P (CDCl ₃) ^a
7 R = CH ₃	ClO ₄	152–153	CDCl ₃	8.3–7.4 (m, 5 H); 5.85 (d, J _{P–CH} = 8 Hz, 2 H); 2.95 (d, J _{P–CH} = 14 Hz, 3 H) 1.4 (s, 18 H)	–13.0
7 R = ØCH ₂	Br	~ 310	CDCl ₃ /DMSO-6D	8.4–7 (m, 10 H); 6.25 (d, J _{P–CH} = 7 Hz, 2 H); 4.5 (d, J _{P–CH} = 15 Hz, 2 H); 1.2 (s, 18 H)	–7.4
7 R = Ø	Br	269	CDCl ₃	8.3–7.3 (m, 10 H); 6.1 (d, J _{P–CH} = 7 Hz, 2 H); 1.3 (s, 18 H)	+10.8
8 R = Ø	Br	265	CDCl ₃ /CF ₃ COOH	7.8–7.2 (m, 10 H); 5.05 (dd, J _{P–CH} = 10 Hz, J _{HC–NH} = 2 Hz, 2 H); 1.25 (s, 18 H)	+19.7
11 R = Ø	Br	263	CDCl ₃ /DMSO-6D	8.0–7.4 (m, 10 H); 4.85 (d, J _{P–CH} = 13 Hz, 4 H); 1.15 (s, 18 H)	—
12 R = Ø	ClO ₄	251	CDCl ₃	7.7–7.2 (m, 10 H); 4.45 (d, J _{P–CH} = 12 Hz, 2 H); 1.3 (s, 18 H)	–5.0
13 R = Ø	—	151–152	CDCl ₃	7.9–7.3 (m, 5 H); 5.2 (d, J _{P–CH} = 5 Hz, J _{HC–NH} = 2 Hz), 1.2 (s, 18 H)	–3.6
13 R = Ø	—	277–278	CDCl ₃	7.9–7.3 (m, 5 H); 5.2 (d, J _{P–CH} = 5 Hz, J _{HC–NH} = 2 Hz), 1.2 (s, 18 H)	–8.4

nante. Ainsi l'acétate d'ammonium réagit dans un cas par l'addition de NH_3 et dans l'autre par addition AcO^- dans un premier temps pour aboutir finalement à l'addition d'une molécule d'eau. Cette propriété déshydratante des sels **4** permet d'espérer leur utilisation comme agents de déshydratation dans les réactions de couplage conduisant aux anhydrides, esters, amides y compris le couplage peptidique.

Ce mémoire décrit des voies d'accès aux produits du titre. Nous constatons que pour atteindre les produits **11** et **12** les trois voies A, B et C impliquent le passage par la dicétone **8**, alors que le produit **13** peut être obtenu aussi bien par la voie A que C.

PARTIE EXPERIMENTALE

Les points de fusion ont été déterminés avec un appareil Mettler FPI. Les spectres IR ont été enregistrés sur spectrographe Perkin Elmer 297 en pastille de KBr. Les spectre RMN ^1H ont été enregistrés sur un spectromètre Hitachi Perkin Elmer R-24A avec Me_4Si comme témoin interne. Les spectres de ^{31}P ont été enregistrés sur le spectromètre Bruker WP 80 avec H_3PO_4 à 85% comme référence externe et les déplacements chimiques sont donnés positifs à champ faible.

Les microanalyses ont été réalisées par le Service Central de Microanalyse du C.N.R.S.

Matières premières. Le *ter*-butylacétylène (diméthyl-3,3 butyn-1) a été obtenu selon.¹⁴ La phosphine **1** ou $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ a été obtenue selon.¹⁷ $\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{P}$ Calc %: C, 81.18; H, 7.19; P, 11.63. Tr: C, 80.91; H, 7.14; P, 11.71.

La phosphine **3** a été obtenue par action de *ter*-butyle éthyne lithium selon⁵ sur la phényldichlorophosphine dans le THF à -30°C.

La phosphine **3** est isolée par chromatographie sur Al_2O_3 (Eluant benzène-éther de pétrole 50/50). Huile jaunâtre cristallisant lentement en cristaux incolores F 28-30°C Rdt 62%. $\text{C}_{18}\text{H}_{23}\text{P}$ Calc %: C, 79.96; H, 8.97; P, 11.46. Tr: C, 79.88; H, 8.71; P, 11.45. Oxyde de phosphine **5** obtenu selon.^{16,12}

Voie A **1** + **2** → **7** $\text{R} = \emptyset$.

Bromure de oxa-1-phosphonia-4 di *ter*-butyl-2,6-diphényl-4,4-cyclohexadiène-1,5. (Bromure de di *ter*-butyl-2,6-diphényl-4,4-phosphonia-4-pyranne) **7**.

A 26.63 g (0.1 M) de diméthyl-3,3-butynyl-1-diphényl phosphine **1** dissous dans 100 ml du benzène sec sous atmosphère d'argon on ajoute 17.9 g (0.1 M) de bromo-1-diméthyl-3,3-butanone-2 (α -bromopinacoline) dissous dans 80 ml de HMPA anhydre et fraîchement distillé. Le mélange est porté à l'ébullition pendant 6 heures toujours sous le courant d'argon. Le précipité incolore de **7** commence à apparaître au bout d'une heure de chauffage. Le précipité formé est essoré et lavé 4 fois avec du benzène sec; le précipité obtenu 32.5 g F 268-269.5°C. La solution après essorage est concentrée sous pression réduite. L'huile obtenue est dissoute dans le chloroforme-cyclohexane 1 à 1. A la solution refroidie est ajouté du diéthyléther jusqu'à la fin de précipitation. Aiguilles F 268-269°C 5.8 g, soit ensemble 38.3 g du produit brut. Rdt 86%.

Le produit **7** recristallisé dans l'eau fond à 274-275°C. $\text{C}_{24}\text{H}_{30}\text{BrOP}$ Calc: P, 6.95. Tr: P, 7.1. RMN (CDCl_3) δ ppm 8-7.4 (m 10 H); 6.3 (d, 2 H) $J_{\text{P}-\text{CH}} = 7$ Hz 1.4 (s, 18 H) IR (KBr) 2990 (s), 1620 (s), 1450 (s), 1290 (s), 750 (s).

N.B. Le bromure **7** recristallisé dans AcOH passe difficilement en solution mais au bout du chauffage prolongé il se dissout entièrement et ne recristallise plus. Il est précipité avec 9 vol de C_6H_6 . F 272°C **7'**. $\text{C}_{25}\text{H}_{32}\text{BrO}_2\text{P}$ Calc: C, 63.16; H, 6.78; P, 6.51. Tr: C, 62.93; H, 6.78; P, 6.70. IR (KBr) comme précédemment mais des vibrations supplémentaires 1760, 1735, 1710 cm^{-1} .

Perchlorate. A la solution de 1 g de **7** ou de **7'** dans 20 ml de MeOH ou 20 ml de H_2O est ajoutée la solution aqueuse de NaClO_4 (excès). Un précipité incolore du perchlorate du cation de **7** apparaît. Rdt quantitatif recristallisé: EtOH : H_2O 1 : 1 F 231°C (aiguilles) $\text{C}_{24}\text{H}_{30}\text{ClO}_4\text{P}$ Calc %: C, 62.00; H, 6.50; P, 6.66. Tr: C, 61.73; H, 6.46; P, 6.89. RMN ^{31}P (CDCl_3) + 10.8 δ ppm. IR (KBr) 2990 (s), 1620 (s), 1440 (s), 1290 (s), 1130-150 (s), 750 (s), 625 (s).

Voie A **7** → **8** $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ $\text{X} = \text{Br}^-$

Bromure de diphényl bis[(diméthyle-3,3) butanonyle-2] phosphonium **8** (bromure de diphényl dipinacolyle phosphonium)

10 g (0.0225 M) de **7** placés dans 30 ml de HBr à 48% sont portés à ébullition pendant 15 h. La solution refroidie est versée dans 150 ml d'eau froide. Le précipité de **8** ($R = C_6H_5$) 9 g (Rdt 86%) est recristallisé dans AcOEt-CHCl₃ F 265-267°C. C₂₄H₃₂BrO₂P Calc: P, 6.68. Tr: P, 6.35. RMN ¹H δ(ppm) (CDCl₃ + DMSO-d6) 8.0-7.4 (m, 10 H); 4.88 (d, 4 H, J_{P-CH} 12 Hz) 1.15 (s, 18 H). RMN ³¹P δ ppm (CDCl₃) +19.7; (MeOH) +20.3 **8** R = C₆H₅ X = ClO₄⁻. Préparé comme le perchlorate de **7** F = 250-252°C (MeOH-H₂O).

Voie A et B **8** → **11** R = C₆H₅ X = Br⁻

Di-ter-butyle-2,6-diphényl-4,4 dihydroazaphosphorinanium-1,4

4.63 g (0.01 M) du bromure de **8** ou R = C₆H₅ sont portés à ébullition dans 20 ml de AcOH en présence de 5 g de NH₄OAc pendant 48 h. Le mélange réactionnel refroidi est versé sur l'eau et extrait au CHCl₃ trois fois et séché sur Na₂SO₄. Le résidu huileux a été cristallisé dans le mélange EtOH-cyclohexane. Obtenu 3.4 g de **11a** (76.5%) F 261-263°C. RMN ¹H (CDCl₃-CF₃COOH 2-1) δ ppm 7.7-7.2 (m, 10 H); 5.05 (dd, 2 H, J_{P-CH} 10 Hz, J_{CH=CH} 2 Hz); 1.28 (s, 18 H). RMN ³¹P (CDCl₃) -5.0 δ ppm. X = ClO₄⁻ Obtenu par action de la solution aqueuse de NaClO₄ sur le bromure en solution dans EtOH F = 251-252°C. C₂₄H₂₁CINO₄P Calc: P, 6.68. Tr: P, 6.80.

Voie A et B **11** → **12** R = C₆H₅

Di-ter-butyle-2,6-diphényle-4,4-P^V azaphosphorine-1,4

2.32 g (0.005 M) de **11** (R = C₆H₅ X = ClO₄⁻) sont chauffés dans 20 ml d'EtOH et 0.56 g (0.001 M) de KOH pendant 2 h. 20 ml d'eau sont ajoutés à la solution chaude. Les aiguilles jaunes de **12** (R = C₆H₅) cristallisent. F 151-153°C. Le produit présente une fluorescence Rdt 32%. IR (KBr) cm⁻¹ 2960 aliph, 1505, 1305, 700, 525. RMN ¹H CDCl₃ δ ppm 7.6-7.3 (m, 10 H; 4.48 (d, 2 H J_{P-CH} 12 Hz); 1.3 (s, 18 H) RMN ³¹P CDCl₃ δ ppm -3.6.

Après l'essorage de **12** la solution est concentrée; il apparaît un produit incolore F 278°C ne présentant pas de dépression de F en mélange avec le produit **13** ou R = C₆H₅.

Voie A **7** → **9** R = C₆H₅

Di-ter-butyl-2,6-oxa-1-oxo-4-phényle-4-phospho-4-cyclohexadiène-2,5 (di-ter-butyl-3,5-oxa-4-oxo-1-phényl-1-P^V phosphorine)

A la solution de 1.5 g de NaOH dans 10 ml d'eau est ajoutée 2.23 g (0.005 M) de bromure **7** ou R = C₆H₅. Après une heure d'agitation vigoureuse à la température ambiante se forme un précipité cristallin. La faible quantité de benzène formé au cours de la réaction est éliminée par entraînement avec de l'eau sous pression réduite. Le précipité formé est essoré et lavé à l'eau. Le produit **9** 1.4 g (Rdt 92%) est recristallisé dans l'hexane. F 143-144°C. C₁₈H₂₅O₂P Calc: C, 71.03; H, 8.28; P, 10.18. Tr: C, 70.66; H, 8.27; P, 10.21. IR cm⁻¹: 2970 (aliph), 1640, 1630 (arom), 1440, 1290 (P=O), 1175, 1110 RMN ¹H (CDCl₃) δ ppm 7.7-7.1 (m, 5 H); 5.18 (d, 2 H J_{P-CH} 3 Hz); 1.2 (s, 18 H) RMN ³¹P (CDCl₃) δ ppm -0.3.

Voie A **9** → **10** R = C₆H₅

Oxyde de diméthyl-3,3 butanone-2 phényle phosphine (oxyde de phényle, dipinacolyle phosphine)

3.05 g (0.01 M) du composé **9** sont dissous dans le mélange de 10 ml de HBr à 48% et 10 ml de AcOH. Le mélange est porté et maintenu à ébullition pendant 15 h. Le mélange refroidi est versé dans 150 ml d'eau. 3 g de l'oxyde **10** précipité sont essorés. Rdt 93%.

Le produit **10** est recristallisé dans benzène-cyclohexane 1 à 6. F 151-152°C lit. (18) F 150-151°C. C₁₈H₂₇O₃P Calc: C, 67.06; H, 8.44; P, 9.61. Tr: C, 67.01; H, 8.48; P, 9.82. IR (KBr) cm⁻¹ 2980 (aliph), 1700 (C=O), 1365, 1300, 1180 (P=O), 1060, 1005 RMN ¹H (CDCl₃) δ ppm 8.2-7.5 (m, 5 H); 3.7 (d, 4 H) J_{P-CH} 13 Hz; 1.15 (s, 18 H) RMN ³¹P (CDCl₃) δ ppm +31.3.

Voie A **10** → **13** R = C₆H₅

Di-ter-butyle-2,6-phényle-4-oxo-4-dihydro P^V azaphosphorine 1,4 **13**

3.29 g (0.01 M) du composé **10** sont placés dans le mélange de 20 ml de AcOH avec 5 g de NH₄OAc. Le mélange est porté à ébullition pendant 24 h. Le mélange réactionnel refroidi est versé dans 150 ml d'eau froide. Précipité essoré 2.76 g Rdt 84% F 277-278°C (CHCl₃-cyclohexane). Identique au produit **4c**¹² obtenu par la voie C **5** → **13** R = C₆H₅. IR (KBr) cm⁻¹ 3270, 3180, 1600, 1480, 1145, 1110, 525.

Voie B

Diméthyl-3,3-butanon-2-yl diphényl phosphine **6** (diphényl pinacolyle phosphine)

10.2 g (0.1 M) de la ter-butyl méthyle cétone (pinacolone) sont dissous dans 20 ml d'ether et refroidis sous atmosphère d'argon jusqu'à la température de -60°C. Cette solution est ajoutée dans la solution de 22.9 g (0.125 M) d'hexaméthyl disilazanylsodium dissoute dans 100 ml d'ether sec (19) sous atmosphère d'argon et refroidie à -60°C. La solution limpide est agitée pendant 30 min. 22.06 g de la chlorodiphénylphosphine fraîchement distillée et dissoute dans 30 ml d'ether est alors additionnée à la solution ci-dessus amenée à -50°C. On observe la formation d'un précipité (NaCl) qui est séparé et lavé à l'ether. Après évaporation sous pression réduite de l'ether on récupère de l'huile jaune. Son spectre RMN ³¹P indique la présence de deux produits phosphorés. L'huile est chromatographiée sur gel de silice. Eluant benzène permet de séparer une huile à forte odeur de phosphine qui présente un seul signal en RMN ³¹P. Obtenus 21.60 g Rdt 76%.

Oxyde de diméthyl-3,3-butanon-2-yl, diphenyle phosphine (oxyde de diphenyl-pinacolinyle phosphine) à partir de la phosphine **6** en solution dans acétone par barbotage de l'air. Recristallisé dans hexane-benzène F 154–155°C Lit. (9) F 143–148°C. C₁₈H₂₁O₂P Calc: C, 71.98; H, 7.05; P, 10.31. Tr: C, 72.10; H, 6.89; P, 10.11.

6 + 2 → 8

2.84 g (0.01 M) de la phosphine **6** sont dissous sous atmosphère d'argon dans 20 ml de benzène sec. 1.97 g (0.001 M) de bromo-1-diméthyl-3,3-butanon-2 **2** sont alors additionnés à la solution. Il se produit un léger effet exothermique et le début de l'apparition d'un précipité incolore. Le mélange est porté à ébullition pendant 1 h. Le précipité est essoré et lavé au benzène et à l'éther. Obtenus 3.33 g Rdt 72% F 256–262°C. Recristallisé AcOEt-MeOH F 269–271°C. Il n'y a pas de dépression de F du mélange avec le produit **8** obtenu par la voie A.

Voie C 3 → 4 R = Me X = I

2.7 g (0.01 M) de phényl di-ter-butyle éthyphosphine **3** sont traités par un excès de MeI (10 g) pendant 4 jours. Obtenus 2.1 g Rdt 51% F 182–183°C de iodure correspondant **4**.

3 → 4 R = C₆H₅CH₂ X = Br

2.7 g (0.01 M) de la phosphine **3** sont abandonnés pendant 4 jours en solution dans 10 g de bromure de benzyle. Obtenus 2.96 g de bromure **4** correspondant Rdt 67%.

Les deux perchlorates ont été obtenus par action des solutions de NaClO₄ sur des solutions méthanoliques. Les deux perchlorates se décomposent pendant la fusion. Leurs rendements sont sensiblement quantitatifs.

4 → 7

Mode opératoire général

Le sel **4** indifféremment de l'anion (0.005 M) est chauffé avec 3 g d'acétate d'ammonium dans 30 ml de AcOH pendant 40 heures. La solution brun clair est versée dans l'eau glacee (100 ml). Si l'huile se forme on la dissout avec la quantité nécessaire de MeOH. Le méthanol est ensuite évaporé sous pression réduite et le précipité de **7** est purifié par des méthodes classiques. Voir Tableau II.

8 → 15 R = C₆H₅

2 g de bromure **8** ont été traités pendant une heure par 30 ml de la solution aqueuse à 20% de K₂CO₃ et 30 ml de méthanol. Après évaporation du MeOH il se forme une huile dont le δ en RMN du ³¹P est +12.74 ppm en solution dans le benzène.

REFERENCES

1. J. Skolimowski et M. Simalty, *Tetrahedron Letters*, 3032 (1980).
2. J. Skolimowski, R. Skowronski et M. Simalty, *Tetrahedron Letters*, 4833 (1979).
3. (a) R. Ramasseul, Thèse Grenoble 25.11.1968; (b) R. Ramasseul et A. Rassat, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 4330 (1970).
4. M. Simalty, p. 477, Y. Pares et P. Bricage p. 485, Actes du 1^{er} Congrès International sur les Composés Phosphorés, IMPHOS 17-21.10 (1977), Rabat MAROC.
5. (a) M. Simalty et H. Chahine, *C. R. Acad. Sci.*, **266C**, 1098 (1968); (b) *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1968, p. 4938; (c) M. Simalty et M. H. Mebazaa, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 3532 (1972).
6. M. Simalty et M. H. Mebazaa, *Tetrahedron*, **28**, 3343 (1972).
7. M. H. Mebazaa et M. Simalty, *Tetrahedron Letters*, 4363 (1972).
8. R. Fugnitto, M. H. Mebazaa et M. Simalty, *C. R. Acad. Sci.*, **279C**, 655 (1974).
9. (a) N. H. Portnoy, C. J. Morrow, M. S. Chattha, J. C. Williams Jr. et A. M. Aguiar, *Tetrahedron Letters*, 1397 (1971). (b) A. J. Carty, N. K. Hota, T. W. Ng, H. A. Patel et T. J. O'Connor, *Can. J. Chem.*, **49**, 270 (1971).
10. A. N. Kurkin, Z. S. Novikova et I. F. Lutsenko, *Zh. Obs. Khim.*, **50**, 1467 (1980).
11. M. Jacquemart et M. H. Mebazaa, *C. R. Acad. Sci.*, **279C**, 655 (1974).
12. J. Skolimowski et M. Simalty, *Synthesis*, 109 (1979).
13. (a) H. G. Viehe et E. Franchimont, *Chem. Ber.*, **95**, 319 (1962); (b) C. Charrier, W. Chodkiewicz et P. Cadiot, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1002 (1966); (c) J. J. Dickstein et S. J. Miller, *J. Org. Chem.*, **37**, 2168 (1972).
14. P. J. Kocienski, *J. Org. Chem.*, **39**, 3285 (1974).
15. B. C. Pant et H. F. Reif, *J. Organometal. Chem.*, **15**, 65 (1965).
16. A. Naaktgeboren, J. Meijer, P. Vermer et L. Brandsma, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, **94**, 92 (1975).
17. M. S. Chattha et A. M. Aguiar, *J. Org. Chem.*, **38**, 1611 (1973).
18. J. C. Williams Jr., J. A. Kuczkowski, N. A. Portnoy, K. S. Yong, J. D. Wander et A. M. Aguiar, *Tetrahedron Letters*, 4749 (1971).
19. U. Wannagat et H. Niederprüm, *Chem. Ber.*, **94**, 1540 (1961).