

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 XIV<sup>1</sup> VOIES D'ACCES AUX SELS DE DIHYDROAZAPHOSPHORINANIUM-1,4 ET DES P<sup>v</sup> AZAPHOSPHORINES-1,4 CORRESPONDANTES. SYNTHESSES DES HETEROCYCLES SUBSTITUES EN 2 ET 6 PAR DES GROUPEMENTS ter-BUTYLE

J. Skolimowski<sup>ab</sup>, R. Skowronski<sup>ac</sup>, M. Simalty<sup>d</sup>

<sup>a</sup> Instytut chemii, Uniwersytet łódzki, Łódź, Pologne <sup>b</sup> 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 <sup>c</sup> Contrat de l'Académie Polonaise des Sciences, <sup>d</sup> Groupe des Laboratoires 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 XIV<sup>1</sup> VOIES D'ACCES AUX SELS DE DIHYDROAZAPHOSPHORINANIUM-1,4 ET DES P<sup>v</sup> AZAPHOSPHORINES-1,4 CORRESPONDANTES. SYNTHESSES 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 XIV<sup>1</sup> VOIES D'ACCES AUX SELS DE DIHYDRO- AZAPHOSPHORINANIUM-1,4 ET DES P<sup>V</sup> 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  $\delta$ -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 bromopinacolone **2** (method A). Method C proceeds by hydration with cyclisation of bis *ter*butyl ethynyl phosphonium salts **4** (with different substituents at phosphorus) by action of  $\text{AcOH}/\text{AcO}^-$ , obtained for instance from  $\text{AcONH}_4$ . 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  $\delta$ -dicétoniques-dipinacolyle phosphoniums **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 bromopinacolone **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 monoacétylénique **1** à la bromopinacolone **2**. La voie C consiste en une hydratation cyclisante de sels de bis *ter* butyl-éthynylphosphonium **4** (différemment substitués sur le phosphore) par  $\text{AcOH}/\text{AcO}^-$  provenant en particulier de  $\text{AcONH}_4$ . 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 nitroxyde stable.

Des hétérocycles phosphorés saturés sous forme de radicaux stables ont déjà été décrits.<sup>2</sup> Un nitroxyde stable porté par un hétérocycle insaturé aux polarités analogues et substitué de deux côtés de l'azote par les *ter*-butyles a été décrit.<sup>3</sup> 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<sup>V</sup> 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.<sup>4</sup>

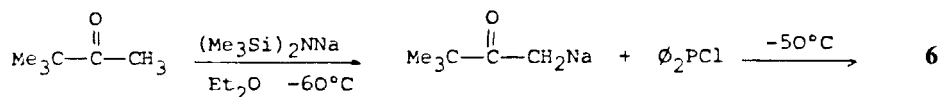
Pour la synthèse des composés **11** nous avons envisagé les trois voies d'accès, A, B et C suivantes:

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

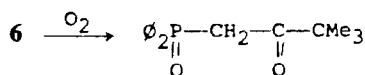
La voie A ne présente pas de différences essentielles avec d'autres réactions dont elle s'inspire. Les réactions se font généralement plus lentement mais les rendements sont corrects. Le bromure **7** (R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) est difficilement soluble dans AcOH à ébullition, mais après chauffage 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<sup>-</sup>.

La voie B, tout à fait inédite, utilise comme matière première, la phosphine β-cétonique (diphénylpinacolylphosphine) **6** qui réagit avec la bromopinacolone 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-cétoniques<sup>10</sup> avec un rendement de 76%.

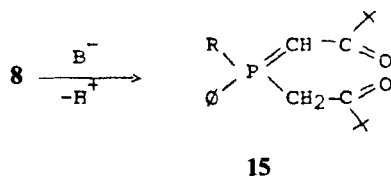


La nouvelle phosphine **6** a été également oxydée par l'oxygène de l'air en oxyde de phosphine correspondant **14**



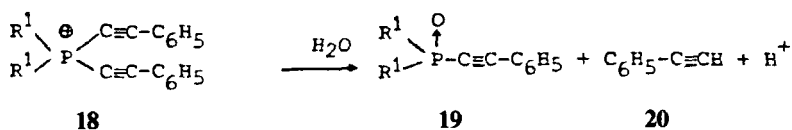


La voie B ne permet pas l'accès aux oxydes de phosphine **10** car l'action des bases sur **8** conduit aux ylures stabilisés **15**<sup>11</sup>



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**,<sup>12</sup> 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).<sup>1</sup> Les sels de phosphonium monoacétyléniques substitués sont décrits depuis longtemps et présentent une bonne stabilité.<sup>13</sup> 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 phényléthynyles **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  $\text{R} = \text{CH}_3$ ,  $\text{R}' = \text{C}_6\text{H}_5$  et  $\text{X} = \text{I}$  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**<sup>13</sup> 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  $\text{NaClO}_4$  sur ces composés. Le Tableau I regroupe les sels **4** obtenus.

Comme nous l'avons déjà dit, contrairement au passage **5**  $\rightarrow$  **13** le passage **4**  $\rightarrow$  **11** dans les mêmes conditions n'a pas lieu. Pour le passage du type **5**  $\rightarrow$  **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 <sup>θ</sup>   | Rdt<br>% | F C°      | RMN δ ppm                    |   |
|---|------------------|----------|-----------|------------------------------|---|
|   |                  |          |           | <sup>31</sup> P <sup>a</sup> | <sup>1</sup> H (CDCl <sub>3</sub> ) <sup>b</sup>  |
| CH <sub>3</sub>                               | I                | 51       | 182–183   | –22.3                        | 8.3–7.3 (m, 5 H), 2.95 (d, <i>J</i> = 14 Hz, 3 H) |
| CH <sub>3</sub>                               | ClO <sub>4</sub> |          | 165–166   | —                            | 1.3 (s, 9 H)                                      |
| C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> | Br               | 67       | 237–238   | –16.0                        | 8.4–7 (m, 10 H), 4.75 (d, <i>J</i> = 15 Hz, 2 H)  |
| C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> | ClO <sub>4</sub> |          | 239–240.5 | –15.7                        | 1.5 (s, 9 H)                                      |

<sup>a</sup>à 36.443 MHz réf. externe H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 85%.<sup>b</sup>à 60 MHz ref. interne TMS.

électrophiles sur les carbones acétyléniques 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-pyranes **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<sup>–</sup> (présence de AcONa, AcONH<sub>4</sub>, Et<sub>3</sub>N) qui détermine la réaction et qui dans le cas étudié, concurrence l'action de NH<sub>3</sub>. 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 diacétyléniques est remarquable et surpre-

TABLEAU II

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

nante. Ainsi l'acétate d'ammonium réagit dans un cas par l'addition de  $\text{NH}_3$  et dans l'autre par addition  $\text{AcO}^-$  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 spectres RMN  $^1\text{H}$  ont été enregistrés sur un spectromètre Hitachi Perkin Elmer R-24A avec  $\text{Me}_4\text{Si}$  comme témoin interne. Les spectres de  $^{31}\text{P}$  ont été enregistrés sur le spectromètre Bruker WP 80 avec  $\text{H}_3\text{PO}_4$  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.<sup>14</sup> La phosphine **1** ou  $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$  a été obtenue selon.<sup>17</sup>  $\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{P}$  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 selon<sup>15</sup> sur la phényldichlorophosphine dans le THF à  $-30^\circ\text{C}$ .

La phosphine **3** est isolée par chromatographie sur  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (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.<sup>16,12</sup>

Voie **A**  $1 + 2 \rightarrow 7$   $\text{R} = \text{O}$ .

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 ( $\alpha$ -bromopinacolone) 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 ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  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  $\text{C}_6\text{H}_6$ . 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  $\text{cm}^{-1}$ .

**Perchlorate.** A la solution de 1 g de **7** ou de **7'** dans 20 ml de MeOH ou 20 ml de  $\text{H}_2\text{O}$  est ajoutée la solution aqueuse de  $\text{NaClO}_4$  (excès). Un précipité incolore du perchlorate du cation de **7** apparaît. Rdt quantitatif recristallisé: EtOH :  $\text{H}_2\text{O}$  1 : 1 F 231°C (aiguilles)  $\text{C}_{24}\text{H}_{30}\text{ClO}_3\text{P}$  Calc %: C, 62.00; H, 6.50; P, 6.66. Tr: C, 61.73; H, 6.46; P, 6.89. RMN  $^{31}\text{P}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) + 10.8  $\delta$  ppm. IR (KBr) 2990 (s), 1620 (s), 1440 (s), 1290 (s), 1130–150 (s), 750 (s), 625 (s).

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

Bromure de diphényl bis[(diméthyle-3,3) butanonyl-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-CHCl<sub>3</sub> F 265–267°C. C<sub>24</sub>H<sub>32</sub>BrO<sub>2</sub>P Calc: P, 6.68. Tr: P, 6.35. RMN <sup>1</sup>H δ(ppm) (CDCl<sub>3</sub> + DMSO-d<sub>6</sub>) 8.0–7.4 (m, 10 H); 4.88 (d, 4 H, J<sub>P-CH</sub> 12 Hz) 1.15 (s, 18 H). RMN <sup>31</sup>P δ ppm (CDCl<sub>3</sub>) +19.7; (MeOH) +20.3 **8**  $R = C_6H_5$   $X = ClO_4^-$ . Préparé comme le perchlorate de **7** F = 250–252°C (MeOH-H<sub>2</sub>O).

Voie A et **B** **8** → **11**  $R = C_6H_5$   $X = Br^-$

Di-*ter*-butyle-2,6-diphényl-4,4 dihydroazophosphorinanium-1,4

4.63 g (0.01 M) du bromure de **8** ou  $R = C_6H_5$  sont portés à ébullition dans 20 ml de AcOH en présence de 5 g de NH<sub>4</sub>OAc pendant 48 h. Le mélange réactionnel refroidi est versé sur l'eau et extrait au CHCl<sub>3</sub> trois fois et séché sur Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Le résidu huileux a été cristallisé dans le mélange EtOH-cyclohexane. Obtenu 3.4 g de **11a** (76.5%) F 261–263°C. RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>-CF<sub>3</sub>COOH 2–1) δ ppm 7.7–7.2 (m, 10 H); 5.05 (dd, 2 H, J<sub>P-CH</sub> 10 Hz, J<sub>CH=CH</sub> 2 Hz); 1.28 (s, 18 H). RMN <sup>31</sup>P (CDCl<sub>3</sub>) –5.0 δ ppm.  $X = ClO_4^-$  Obtenu par action de la solution aqueuse de NaClO<sub>4</sub> sur le bromure en solution dans EtOH F = 251–252°C. C<sub>24</sub>H<sub>21</sub>ClNO<sub>4</sub>P Calc: P, 6.68. Tr: P, 6.80.

Voie A et **B** **11** → **12**  $R = C_6H_5$

Di-*ter*-butyle-2,6 diphényl-4,4-P<sup>V</sup> azaphosphorine-1,4

2.32 g (0.005 M) de **11** ( $R = C_6H_5$   $X = ClO_4^-$ ) sont chauffés dans 20 ml d'EtOH et 0.56 g (0.001 M) de KOH pendant 2 h. 20 ml d'eau sont ajoutées à la solution chaude. Les aiguilles jaunes de **12** ( $R = C_6H_5$ ) cristallisent. F 151–153°C. Le produit présente une fluorescence Rdt 32%. IR (KBr) cm<sup>-1</sup> 2960 aliph, 1505, 1305, 700, 525. RMN <sup>1</sup>H CDCl<sub>3</sub> δ ppm 7.6–7.3 (m, 10 H); 4.48 (d, 2 H J<sub>P-CH</sub> 12 Hz); 1.3 (s, 18 H) RMN <sup>31</sup>P CDCl<sub>3</sub> 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  $R = C_6H_5$ .

Voie A **7** → **9**  $R = C_6H_5$

Di-*ter*-butyl-2,6 oxo-1 oxo-4 phényl-4 phospho-4 cyclohexadiène-2,5 (di-*ter*-butyl-3,5 oxo-4 oxo-1 phényl-1 P<sup>V</sup> 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  $R = C_6H_5$ . 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. C<sub>18</sub>H<sub>25</sub>O<sub>2</sub>P Calc: C, 71.03; H, 8.28; P, 10.18. Tr: C, 70.66; H, 8.27; P, 10.21. IR cm<sup>-1</sup>: 2970 (aliph), 1640, 1630 (arom), 1440, 1290 (P=O), 1175, 1110 RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>) δ ppm 7.7–7.1 (m, 5 H); 5.18 (d, 2 H J<sub>P-CH</sub> 3 Hz); 1.2 (s, 18 H) RMN <sup>31</sup>P (CDCl<sub>3</sub>) δ ppm –0.3.

Voie A **9** → **10**  $R = C_6H_5$

Oxyde de di diméthyl-3,3 butanone-2 phényl phosphine (oxyde de phényl, 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. C<sub>18</sub>H<sub>27</sub>O<sub>3</sub>P Calc: C, 67.06; H, 8.44; P, 9.61. Tr: C, 67.01; H, 8.48; P, 9.82. IR (KBr) cm<sup>-1</sup> 2980 (aliph), 1700 (C=O), 1365, 1300, 1180 (P=O), 1060, 1005 RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>) δ ppm 8.2–7.5 (m, 5 H); 3.7 (d, 4 H) J<sub>P-CH</sub> 13 Hz; 1.15 (s, 18 H) RMN <sup>31</sup>P (CDCl<sub>3</sub>) δ ppm +31.3.

Voie A **10** → **13**  $R = C_6H_5$

Di-*ter*-butyle-2,6 phényl-4 oxo-4 dihydro P<sup>V</sup> 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 NH<sub>4</sub>OAc. 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 (CHCl<sub>3</sub>-cyclohexane) Identique au produit **4c**<sup>12</sup> obtenu par la voie C **5** → **13**  $R = C_6H_5$ . IR (KBr) cm<sup>-1</sup> 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'éther 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'éther 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'éther 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'éther. Après évaporation sous pression réduite de l'éther on récupère de l'huile jaune. Son spectre RMN <sup>31</sup>P 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 <sup>31</sup>P. Obtenus 21.60 g Rdt 76%.



Oxyde de diméthyl-3,3-butanon-2-yl, diphenyle phosphine (oxyde de diphenyl-pinacolinyne phosphine) à partir de la phosphine **6** en solution dans acétone par barbotage de l'air. Recristallise dans hexane-benzène F 154–155°C Lit. (9) F 143–148°C. C<sub>18</sub>H<sub>21</sub>O<sub>2</sub>P 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 éthyne phosphine **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 = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub> 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 NaClO<sub>4</sub> 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 glacée (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 = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>

2 g de bromure **8** ont été traités pendant une heure par 30 ml de la solution aqueuse à 20% de K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> et 30 ml de méthanol. Après évaporation du MeOH il se forme une huile dont le δ en RMN du <sup>31</sup>P 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<sup>er</sup> 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. Chatta, 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. Niederprum, *Chem. Ber.*, **94**, 1540 (1961).