

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>

Reactivite Electrophile D'Un Alkyne- β , β' Bisphosphonium: Addition D'Amines Et De Thiophenols

Françoise Plénat^a; Ahmed Bennamara^a; Laurent Chiche^a; Henri Christol^a

^a Laboratoire de Syntèse Organique (Unité Assocée au C.N.R.S. N° 458), Montpellier Cedex, France

To cite this Article Plénat, Françoise , Bennamara, Ahmed , Chiche, Laurent and Christol, Henri(1986) 'Reactivite Electrophile D'Un Alkyne- β , β' Bisphosphonium: Addition D'Amines Et De Thiophenols', Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 26: 1, 39 — 51

To link to this Article: DOI: 10.1080/03086648608084568

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/03086648608084568>

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.

REACTIVITE ELECTROPHILE D'UN ALKYNE- β, β' BISPHOSPHONIUM: ADDITION D'AMINES ET DE THIOPHENOLS

FRANÇOISE PLÉNAT,* AHMED BENNAMARA,
LAURENT CHICHE* et HENRI CHRISTOL

*Laboratoire de Synthèse Organique (Unité Associée au C.N.R.S. N° 458),
E.N.S.C.M. 8, rue de l'Ecole Normale-34075-Montpellier Cedex (France)*

The activated triple bond of But-2-yn-1,4 ylen-bistriphénylphosphonium **1** adds nucleophiles having mobile hydrogen ZH to give new polyfunctional phosphorus reagents, bisphosphonium salts containing the following entities: enamines with alkyl or arylamines, vinylthioethers with thiophenols, piperazine with ethylenediamine and dioxane with ethylene glycol. The addition of symmetrical or unsymmetrical aromatic dinucleophiles $HZ-C_6H_4-Z'H$ leads only to monoadducts and shows the following order of preferential reactivity: $Ar-SH > Ar-NH_2 \gg Ar-OH$.

La triple liaison activée du butyne-2 ylène-1,4 bistriphénylphosphonium additionne les nucléophiles à hydrogène mobile ZH pour conduire à de nouveaux réactifs phosphorés polyfonctionnels, sels de bisphosphoniuns qui comportent les motifs suivants: énamines avec les alkyls et arylamines, thioéther-vinyliques avec les thiophénols, piperazine avec l'éthylénédiamine et dioxane avec l'éthyléneglycol. Dans le cas des composés aromatiques disfonctionnels $HZ-C_6H_4-Z'H$, symétriques ou non, il n'y a formation que de monoadduits correspondants à l'ordre de réactivité préférentielle: $ArSH > ArNH_2 \gg ArOH$.

INTRODUCTION

Les sels de phosphoniuns insaturés ont montré un intérêt certain en synthèse organique, au cours des dix dernières années.¹⁻⁸ En particulier, ils sont aisément fonctionnalisables par addition de nucléophiles à hydrogène mobile. Les produits ainsi formés ont reçu déjà de nombreuses applications en tant que précurseurs de réactifs de Wittig, en particulier dans la synthèse d'hétérocycles^{1,2,5-8} dans la formylation des aldéhydes^{4b,c} et la préparation d'éthers d'énois.^{4a} Les sels de bisphosphoniuns insaturés à enchaînement tétracarboné ($P^+-(C)_4-P^+$) peuvent à priori présenter une réactivité analogue, et les adduits nouvellement créés devraient se comporter comme des outils synthétiques très élaborés. En effet, les exemples de construction de squelettes homocycliques par réaction de bis-Wittig sont suffisamment nombreux pour que l'on puisse entrevoir des débouchés intéressants dans le cas des disels de bisphosphoniuns hétérosubstitués, c'est-à-dire porteurs de fonctionnalités potentielles.

La triple liaison doublement activée du diiodure de butyne-2 ylène-1,4 bistriphénylphosphonium **1** a, lors de sa préparation au laboratoire, révélé une réactivité électrophile intéressante en additionnant aisément la triphénylphosphine pour donner un disel-ylure stable.⁹ Nous avons par conséquent entrepris d'étudier plus en détail la réactivité de ce disel vis-à-vis de nucléophiles à hydrogène mobile.

*Authors to whom all correspondence should be addressed.

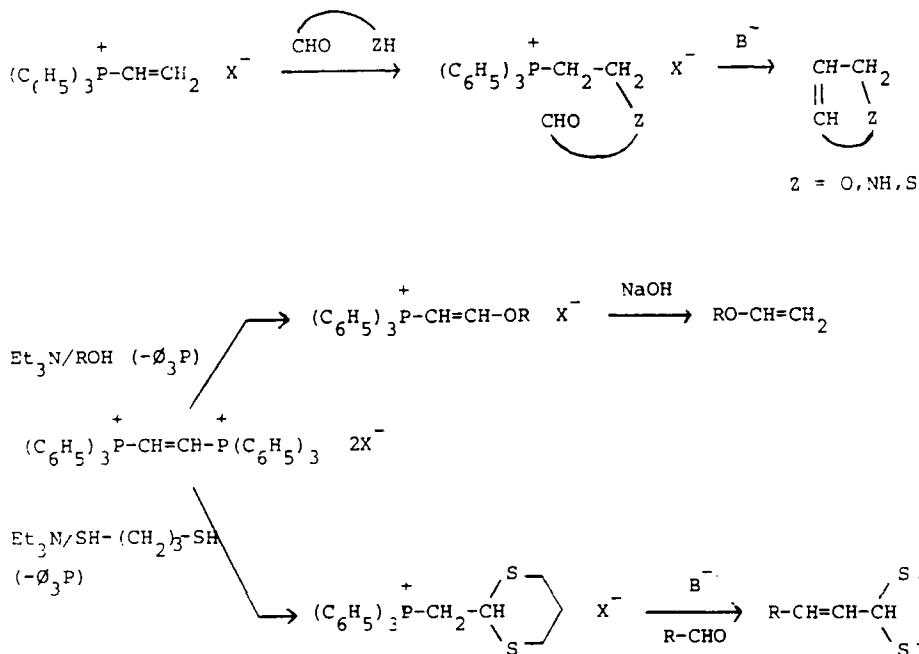


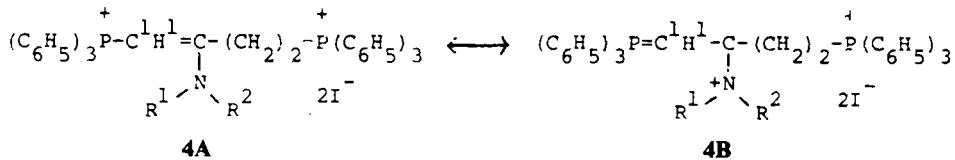
SCHÉMA 1 Exemples d'application de sels de phosphoniums insaturés.

RESULTATS ET DISCUSSION

Addition de Nucléophiles Monofonctionnels

Addition d'amines. Nous avons montré récemment que le sel de bisphosphonium **1** était susceptible de s'isomériser en sel de bisphosphonium butadiénique **2** en milieu basique.⁹ Cependant, le phénomène, bien qu'il risque de limiter la réactivité propre du disel **1**, ne constitue pas un obstacle à l'obtention de disels hétérosubstitués puisque le disel butadiénique **2** est capable de réagir dans le même sens que le disel **1**.

L'addition de la benzylamine ($\text{pK}_\text{b} = 4.7$) conduit, dans des conditions douces, à un monoadduit. La structure du produit isolé a été établie par analyse élémentaire et spectrographique (RMN ^1H , ^{31}P et ^{13}C) ainsi que par voie chimique (*vide infra*). L'analyse élémentaire qui indique la présence d'un atome d'azote pour deux atomes de phosphore traduit une monoaddition; la RMN ^{31}P montre deux atomes de phosphores différents, l'un à 23.7 ppm et l'autre à 14.2 ppm: cette dernière valeur paraît plus compatible avec une structure de vinylphosphonium disubstitué en β , telle que **3** ou **4**, plutôt qu'avec celle d'un allylphosphonium **5**.^{5,10} La structure **4a** est confirmée par RMN ^{13}C , caractéristique d'un vinylphosphonium β -aminosubstitué: en effet, ces composés, dont la structure réelle correspond à la résonance de deux formes mésomères limites A et B, sont caractérisées par un blindage important du carbone vinylique C-1,¹¹ ici à 59 ppm, avec un fort couplage $^1\text{J}_{\text{P}-\text{C}} = 120.2$ Hz. Le spectre de RMN ^1H est en accord avec la structure **4a** proposée, en particulier par la présence d'un doublet ($^2\text{J}_{\text{P}-\text{H}} = 12$ Hz), à 4.28 ppm, correspondant au proton H-1.⁵



Le suivi par RMN ^{31}P du déroulement de la réaction (cf. Tableau IV) montre une isomérisation du disel 1 en disel 2 (EE) préalable à l'addition. Il en résulte que l'obtention de l'adduit 4a découle vraisemblablement d'une isomérisation baso-induite de l'intermédiaire 3a (que nous n'avons pas décelé) formé par addition de la benzylamine au disel 2, et dont la force motrice doit se situer dans la stabilisation de la structure 4 par la résonance $\text{4A} \leftrightarrow \text{4B}$.

Il faut remarquer l'influence notable de la stoechiométrie de cette réaction: en effet, si l'utilisation de 1.1 équivalent de benzylamine conduit à 39% d'adduit 4a après 48 h de réaction, l'utilisation de deux équivalents d'amine permet d'accélérer la réaction (81% d'adduit 4a formé après 48 h); cependant, un fort excès d'amine,

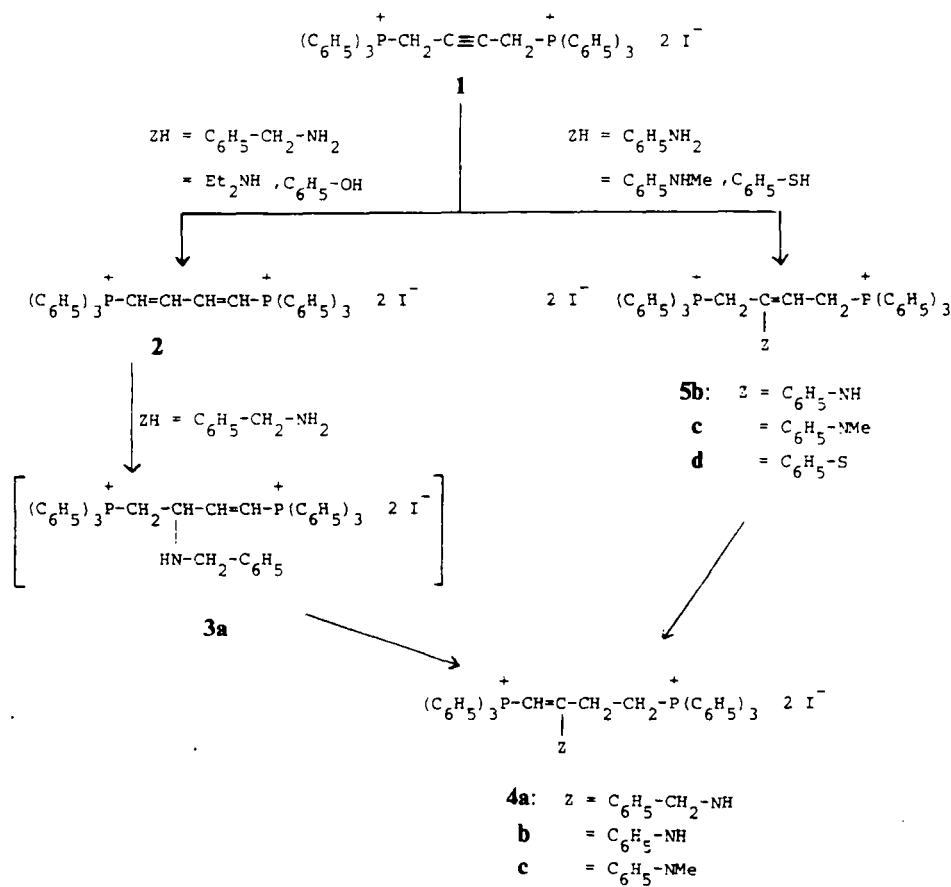
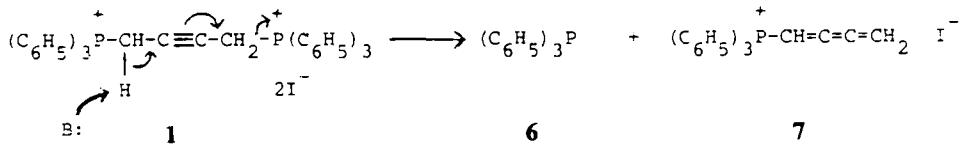


SCHÉMA 2 Addition de nucléophiles monofonctionnels au disel 1.

provoque une réaction secondaire d'élimination de triphénylphosphine, probablement par un mécanisme de type E_{Hα}:¹²

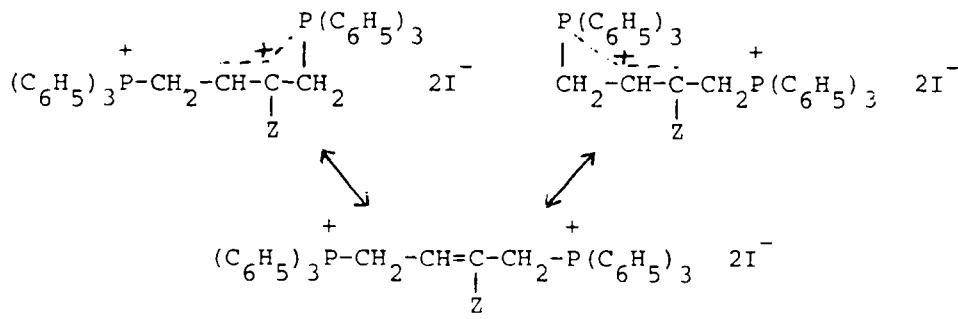


Ainsi, avec 10 équivalents de benzylamine, on obtient jusqu'à 33% de triphénylphosphine **6** après 48 h de réaction, accompagnée de plusieurs entités phosphorées (RMN ³¹P) qui n'ont pas été caractérisées, mais qui proviennent probablement d'une évolution, dans le milieu réactionnel du sel de cumulénlyphosphonium **7** résultant de l'élimination.

L'utilisation d'une amine plus encombrée que la benzylamine, mais de pK_b voisin, la diéthylamine, a également provoqué l'isomérisation du disel **1** en disel **2** (EE); cependant aucune addition n'a été décelée, même après quatre jours de réaction. Ce comportement provient certainement d'une gêne stérique à l'addition; de ce fait, la diéthylamine constitue donc un agent d'isomérisation efficace du disel **1** en disel **2** au même titre que la *t*-butylamine et la triéthylamine, déjà reconnues comme catalyseurs de cette isomérisation.⁹

Le processus apparaît totalement différent dès que l'on utilise des amines moins basiques telles que l'aniline et la N-méthylaniline (pK_b ≈ 9.3): en effet, bien que l'on isole en fin de réaction les adduits **4b**¹³ et **4c** du même type que celui précédemment obtenu, lorsque l'évolution de la réaction est suivie par RMN ³¹P (Cf. Tableau V) il n'est pas possible d'observer la formation intermédiaire du disel **2**; l'absence d'isomérisation du disel **1** en disel **2** est d'ailleurs établie avec certitude par le fait que le disel **2** lui-même reste inchangé lorsqu'il est mis dans les conditions de la réaction. On note, par ailleurs que, contrairement au cas de la benzylamine, les réactions avec les anilines sont peu sensibles à la stoechiométrie: seulement des traces de triphénylphosphine sont décelées même lorsqu'on utilise dix équivalents d'amine (Cf. Tableau 5).

Les adduits **5b** et **5c** résultant de l'addition directe sur la triple liaison du disel **1**, ont pu être observés en RMN ³¹P (instables à température ambiante, ils n'ont pas été isolés). Chacun de ces adduits se caractérise par l'existence en RMN ³¹P d'un

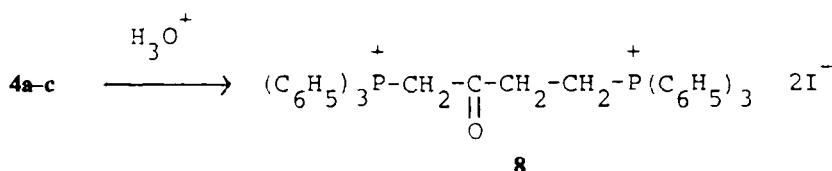


système AB avec $\delta_A \approx 20$ ppm et $\delta_b \approx 22$ ppm ($J_{P-P} = 7.7$ ou 14.3 Hz). Les valeurs de glissement chimique sont compatibles avec des sels de triarylalylphosphoniums¹⁰ mais surtout, la valeur du couplage, élevée pour un J_{P-P} , paraît caractéristique de la position centrale de l'insaturation dans la structure **5**, qui permet une double conjugaison homoallylique $d_{\pi}-p_{\pi}^{10}$ (voyez en haut).

La structure du composé **5c**, en particulier, est corroborée par l'analyse en RMN ^{31}C du mélange **4c** + **5c**: en faisant abstraction des signaux dus au composé **4c**, on peut en effet reconnaître deux carbones sp^3 liés aux atomes de phosphore (doublet à 24.4 et 27.5 ppm, avec respectivement $J_{P-C} = 53.3$ et 47.8 Hz)¹⁴ ainsi que le carbone quaternaire lié à l'atome d'azote nettement blindé par rapport au même carbone du composé **4c** (**5c**: 140.0 ppm avec $J_{P-C} = 9.9$ et $J_{P-C} = 14.3$ Hz; **4c**: 163.6 ppm avec $J_{P-C} = 12.1$ et $J_{P-C} = 17.6$ Hz).

Il est à noter que l'encombrement stérique de la *N*-méthylaniline n'empêche pas son addition sur la triple liaison du disel **1**; toutefois un seul stéréoisomère **5c** a été observé contre deux stéréoisomères **5b** lors de l'addition de l'aniline (Cf. Tableau II).

Une ultime preuve de la nature énaminique des composés d'addition obtenus a été apportée par voie chimique: leur hydrolyse acide conduit à un nouveau sel de bisphosphonium dont l'analyse centésimale et les caractéristiques spectrographiques indiquent la structure cétonique **8**:



La fonction céto est décelable aussi bien en IR ($\nu_{C=O} = 1715 \text{ cm}^{-1}$) qu'en RMN ^{31}C ($\delta_{C=O} = 198.8$ ppm avec $J_{P-C} = 6.6$ et $J_{P-C} = 17.6$ Hz); le méthylène situé entre l'atome de phosphore et le carbonyle apparaît en RMN 1H sous la forme d'un doublet, dont l'intégration correspond à deux protons, à 6.34 ppm ($J_{P-C} = 12$ Hz) et en RMN ^{13}C sous la forme d'un doublet à 40.3 ppm ($J_{P-C} = 59.4$ Hz) valeurs en accord avec la littérature.¹⁵ Enfin les glissements chimiques observés pour les atomes de phosphore à 24.6 et 19.4 ppm concordent bien respectivement avec un alkyltriphenylphosphonium¹⁴ et un β -cétophosphonium.^{16,17}

Le sel de bisphosphonium **1** est donc à même de conduire à de nouveaux disels de phosphoniums β -aminés insaturés. Par ailleurs, les résultats obtenus permettent de préciser la valeur limite de pK_b au-delà de laquelle l'addition peut se produire sans isomérisation préalable du substrat.

Action de composés hydroxylés. L'action d'alcools tels que le méthanol ou l'alcool benzylique sur le disel **1** n'a pas pu être maîtrisée, bien que de tels nucléophiles soient susceptibles de s'additionner à des sels de phosphoniums insaturés;^{4d,5} nous avons obtenu dans tous les cas des mélanges de sels de phosphoniums (spectres de RMN ^{31}P) trop complexes pour être analysables: il est vraisemblable que des réactions d'addition et d'isomérisation (et éventuellement de diaddition) sont concurrentes.¹⁰ En revanche, l'action d'un excès de phénol à température ambiante conduit à une simple réaction d'isomérisation du disel **1** en disel **2** (ZE), identifié par

comparaison à un échantillon authentique;⁹ aucune addition n'est décelée, même si l'on force les conditions (chauffage au reflux du chloroforme, en utilisant une catalyse basique); dans ce dernier cas, on recueille le disel 2 (EE), isomère thermodynamique.⁹ Le pouvoir isomérisant du phénol à 40° avait déjà été reconnu par Schweizer et coll.⁵ dans la transformation du propargylphosphonium en propyn-1 yl-phosphonium. D'autre part, l'absence d'adduit n'est pas inattendue puisque le sel de β -phénoxyéthylphosphonium se dissocie par simple chauffage en phénol et vinylphosphonium.²⁰

Addition du thiophénol. Le comportement du disel 1 vis-à-vis du thiophénol, nucléophile mou, est radicalement différent: en effet, on observe une addition rapide du thiophénol sur la triple liaison activée du disel 1 pour conduire au monoadduit 5d; il s'agit, à notre connaissance, du premier exemple d'addition de thiol à un propargylphosphonium. Contrairement au cas des anilines, l'adduit 5d, stable, a pu être isolé. La RMN ^{31}P révèle un système AB ($\delta_A = 20.5$, $\delta_B = 21.2$, $^5J_{P_A-P_B} = 11.0$ Hz) tout à fait semblable à ceux observés intermédiairement lors des additions d'anilines et attribués aux structures 5b et 5c; la position centrale de l'insaturation pour l'adduit 5d du thiophénol est corroborée par la présence en RMN ^{13}C de deux doublets centrés à 28.2 et 31.5 ppm avec des constantes de couplage respectives de 49.7 et 47.3 Hz, valeurs compatibles avec deux carbones sp³ liés aux atomes de phosphore.¹⁴ Notons que le spectre de RMN ^{31}P du brut réactionnel montre la présence d'un produit minoritaire, caractérisé par un système AB ($\delta_A = 20.4$, $\delta_B = 21.5$, $^5J_{P_A-P_B} = 6.6$ Hz), que nous n'avons pu obtenir pur; nous pensons qu'il peut s'agir, comme pour le composé 5b, d'un stéréoisomère du sel 5d pour lequel d'ailleurs la stéréochimie Z/E de l'insaturation reste encore indéterminée.

Les caractéristiques de RMN ^{31}P et ^1H (360 MHz) obtenues pour le composé 5d sont très proches de celles du dichlorure correspondant dont une autre préparation, à des fins synthétiques, a été reportée récemment.²¹

Malgré l'utilisation d'un excès de thiophénol, seul le composé de monoaddition a été obtenu, comme précédemment dans le cas des amines.

L'addition de nucléophiles monofonctionnels au disel 1 a donc permis la préparation de plusieurs sels de bisphosphoniums hétérosubstitués 4a-c et 5d. Il est cependant remarquable qu'aucun diadduit n'ait été formé, malgré la présence d'une insaturation résiduelle dans les monoadduits obtenus; en effet, les triples liaisons activées par un groupement triphénylphosphonio sont susceptibles de subir l'attaque successive de deux molécules de nucléophile formant ainsi un diadduit, et cela particulièrement lorsque le nucléophile est un thiol 4d. Dans le cas de l'addition d'amines au disel 1, la stabilisation par résonance (structure limites 4A et 4B) du monoadduit formé peut être responsable de l'absence de diaddition; la monoaddition du thiophénol au disel 1 pourrait, quant à elle, être simplement attribuée à la réactivité supérieure des alcynes par rapport aux alcènes.

L'utilisation de nucléophiles bifonctionnels pouvait à priori favoriser le processus de diaddition par gain entropique et permettre ainsi la préparation de composés hétérocycliques.

Addition de Nucléophiles Bifonctionnels:

Effectivement, l'addition d'éthylène diamine au disel 1 conduit au sel de bisphosphonium hétérocyclique attendu 9a; la rapidité de la réaction ne permet pas de

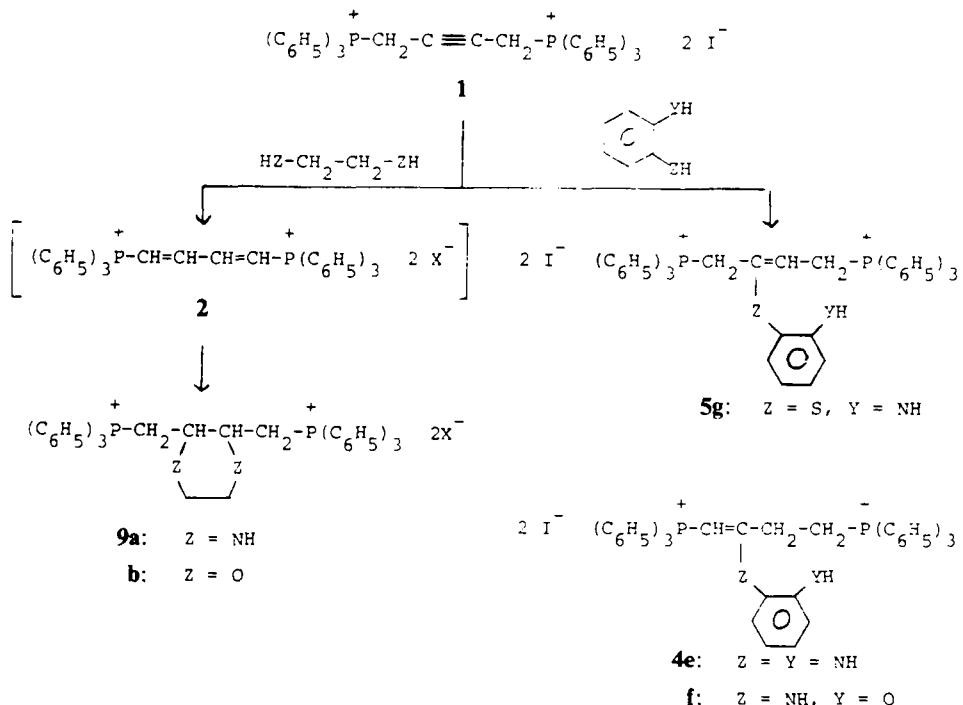


SCHÉMA 3 Addition de nucléophiles bifonctionnels au disel 1.

déceler la présence d'intermédiaire réactionnel en RMN ^{31}P , mais, compte-tenu des résultats obtenus en présence de benzylamine, il est vraisemblable que la réaction procède par isomérisation préalable du disel 1 en disel 2 suivie par une double addition de type Michaël. L'addition directe de l'éthylène diamine au disel 2 conduit au même diadduit 9a.²²

De la même façon, l'addition baso-catalysée d'éthylène glycol au disel 2 a permis l'obtention de l'hétérocycle 9b.

En revanche, l'addition d'anilines orthosubstituées au disel 1 n'a permis d'isoler que des monoadduits: l'*o*-phénylène diamine et l'*o*-hydroxyaniline se comportent de la même façon que l'aniline elle-même pour conduire aux adduits 4e et 4f, alors que l'*o*-aminothiophénol semble conduire principalement à l'adduit 5g.

L'*o*-aminothiophénol a déjà été opposé par deux fois à des sels de phosphonium alcynergiques: Schweizer et coll.⁷ indiquent une addition par l'azote au propargylphosphonium, alors que Morita et coll.⁸ décrivent une addition par le soufre au propyne-1 ylphosphonium; mais, dans les deux cas, le sens de l'addition observée ne semble pas avoir fait l'objet d'études structurales décisives.

Pour notre part, l'addition de l'*o*-aminothiophénol au disel 1 conduit à un produit brut, dont la RMN ^{31}P met en évidence un composé majoritaire caractérisé par un système AB ($\delta_A = 20.3$, $\delta_B = 20.8$ et $J_{P-P} = 11$ Hz); ces valeurs sont très proches de celles observées pour 5d et bien différentes de celles obtenues pour 4e et 4f: par conséquent, et bien que le composé majoritaire n'ait pu être isolé pur, nous pensons qu'une addition par l'atome de soufre est très vraisemblable. Si tel est bien le cas,

l'ordre de réactivité des nucléophiles aromatiques vis-à-vis de la triple liaison du disel **1** serait alors: ArSH > ArNH₂ >> ArOH.

L'absence de diaddition observée pour ces nucléophiles aromatiques est aisément compréhensible pour **4f** compte-tenu du comportement du phénol lui-même; pour **4e** et **5g**, la faible affinité de la fonction aniline restante envers les carbones sp² activés, déjà constatée dans le cas de l'addition de l'aniline au disel **2**, pourrait expliquer l'arrêt de la réaction au stade du monoadduit.

CONCLUSION

Nous avons montré que le sel de bisphosphonium **1**, utilisant l'aptitude électrophile de sa triple liaison, permet d'accéder à plusieurs types de sels de bisphosphoniums hétérosubstitués **4**, **5** et **9**. L'action d'amines telles que la benzylamine et la diéthylamine (et pour des raisons probablement différentes, du phénol) provoque une isomérisation initiale en structure butadiénique **2**; ce n'est alors que dans le cas de la benzylamine, suffisamment nucléophile et peu encombrée, qu'on observe une addition ultérieure sur le sel de bisphosphonium **2** formé. A l'opposé, les nucléophiles moins basiques et plus mous (anilines, thiophénol) s'additionnent, sans isomérisation préalable, sur la triple liaison du disel **1**. Cependant, malgré des processus d'addition divergents, toutes les amines utilisées ont conduit au même type de monoadduit **4** dans lequel l'insaturation restante a migré entre les atomes de phosphore et d'azote, du fait de la possibilité d'une stabilisation par résonance.

L'utilisation d'éthylènediamine (ou d'éthylèneglycol) a permis, par intervention du facteur entropique, de favoriser une seconde addition, intramoléculaire, et d'obtenir ainsi les diadduits symétriques **9**. Cependant, les nucléophiles bifonctionnels aromatiques n'ont conduit qu'à des monoadduits **4** ou **5**, en raison de la plus faible affinité des sites donneurs pour les carbones vinyliques; le sens d'addition observé permet alors de définir un ordre de réactivité des groupements fonctionnels: Ar-SH > Ar-NH₂ >> Ar-OH.

Une première utilisation des nouveaux sels de bisphosphoniums obtenus, en tant qu'outils de synthèse, vient d'être réalisée: la simple mise en jeu d'une réaction de bis-Wittig à partir de l'un d'entre eux, **9a**, permet l'obtention aisée de pipérazines vinylsubstituées.²² D'autres utilisations à des fins synthétiques font actuellement l'objet de nouveaux travaux.

PARTIE EXPERIMENTALE

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

Les points de fusion ont été pris à l'aide d'un appareil du Dr Tottoli (Büchi) et ne sont pas corrigés.

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

Les spectres IR ont été enregistrés sur spectrophotomètre Perkin-Elmer 377.

Les spectres de RMN ¹H ont été enregistrés à température ambiante sur un spectromètre Varian EM 360 L (60 MHz) ou Bruker 360 (360 MHz) avec le T.M.S. comme référence interne. Les spectres de RMN du ³¹P (référence externe: H₃PO₄ à 85%) et du ¹³C (référence interne T.M.S.) ont été enregistrés à température ambiante sur un spectromètre Bruker WP 80 (80 MHz).

ALKYNE BISPHOSPHONIUM ADDITION

47

TABLEAU I
Diiodures de bisphosphoniuns β -hétérosubstitués 4, 5, 9

Produit N°	ZH	Rdt. ^a %	[ZH]/[1]	Tps. (h)	PF ^a (°C)	Formule brute ^b	IR (bandes principales)	
							(C ₆ H ₅) ₃ P ⁺	C=C
4a	C ₆ H ₅ —CH ₂ —NH ₂	70	2	48	260	C ₄₇ H ₄₃ I ₂ NP ₂	998, 1110, 1435	1545
4b	C ₆ H ₅ —NH ₂	84	1	24	265	C ₄₆ H ₄₁ I ₂ NP ₂	998, 1110, 1435	1588
4c	C ₆ H ₅ —NHMe	52	2	24	245	C ₄₇ H ₄₃ I ₂ N ⁺ F ₂ , CHCl ₃	998, 1105, 1435	1660
5d	C ₆ H ₅ —SH	57	10	24	135	C ₄₆ H ₄₀ I ₂ P ₂ S ₂ H ₂ O	1000, 1110, 1435	1535
4e	<i>o</i> —H ₂ N—C ₆ H ₄ —NH ₂	73	2	24	158	C ₄₆ H ₄₂ I ₂ N ₂ P ₂ , O ₅ CHCl ₃	999, 1112, 1437	1585
4f	<i>o</i> —H ₂ N—C ₆ H ₄ —OH	73	2	24	160	C ₄₆ H ₄₁ I ₂ NOP ₂ , H ₂ O	999, 1110, 1438	1610
9a^c	H ₂ N—(CH ₂) ₂ —NH ₂	53	1	4	260	C ₄₂ H ₄₀ Br ₂ O ₂ P ₂	996, 1112, 1435	1560
9b^d	HO—(CH ₂) ₂ —OH	56	∞	16	> 320	C ₄₂ H ₄₀ Br ₂ O ₂ P ₂	996, 1112, 1435	1620

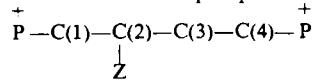
^a Les composés ont été recristallisés par dissolution dans le chloroforme (méthanol pour **9b**) additionné de quelques gouttes de méthanol, puis addition lente d'acétate d'éthyle.

^b Résultats conformes aux formules moléculaires indiquées à $\pm 0.3\%$.

^c Composé identifié par comparaison avec un échantillon authentique obtenu par échange d'auion à partir du dibromure correspondant.²²

^d Dibromure obtenu par addition de l'éthylèneuglycol sur le diset **2** sous la forme de dibromure.

TABLEAU II

RMN ^1H et ^{31}P des sels de bisphosphoniums 4, 5 et 8

Produit N°	RMN $^1\text{H}^a$			RMN $^{31}\text{P}^b$		
	H-1 ^c	H-3	H-4	δ_A	δ_B	J_{A-B}
4a ^d	4.28	1.7-2.4	3.9-4.6	14.2	23.7	0
4b ^e	4.62	1.8-2.5	3.9-4.6	15.7	23.8	0
5b ^f	—	—	—	20.5	22.7	14.3
				21.2	22.0	7.4
4c ^g	4.70	2.2-3.2	2.2-3.2	14.8	22.6	0
5c ^f	—	—	—	19.9	22.2	7.7
5d ^g	4.90	6.37	5.0	20.5	21.2	11.0
4e ^h	3.90	1.9-2.6	3.8-4.7	14.2	23.6	0
4f ⁱ	4.05	1.8-2.6	3.7-4.6	14.9	23.4	0
5g ^f	—	—	—	20.3	20.8	11.0
				20.7	22.4	5.5
8	6.35	3.3-4.5	3.3-4.5	19.4	24.6	0

^aSolvants: DMSO-d₆ sauf pour 5d (CDCl₃). Les protons aromatiques donnent un massif entre 6.8 et 8.3 ppm.

^bSolvants: CHCl₃ (4a, 5b, 4c, 5c, 5g, 8), DMSO (4b, 4e, 4f), CH₃CH (5d).

^cDoublets avec $^2J_{\text{P}-\text{H}} = 12$ Hz.

^dCH₂-N: s large à 4.8 ppm et H-N s large à 8.8 ppm.

^eH-N: s large à 9.6 ppm.

^fProduit non isolé.

^gCH₃-N: s large à 3.6 ppm.

^hN-H: s large à 9.3 ppm et NH₂: s large à 5.5 ppm.

ⁱN-H: s large à 9.3 ppm; O-H: s large à 3.4 ppm.

Mode Opératoire Général de l'Obtention des Disels 4 et 5. A une suspension de lg de disel 1 (1.2 mmole) dans 10 cm³ de chloroforme anhydre (CH₃CH pour 5d) on ajoute le nucléophile fraîchement distillé sous azote. Après un temps donné (Tableau I), la solution est ajoutée goutte à goutte à 120 cm³ d'éther bien agité. Le précipité obtenu est filtré, recristallisé, puis séché, sous 1 torr, sur P₂O₅ à 50°C. Les caractéristiques des produits obtenus sont rassemblées dans les tableaux I, II et III.

Etude de l'Addition de Benzylamine au Disel 1 par RMN ^{31}P .

Action de la Diéthylamine sur le disel 1. A une suspension de lg de disel 1 (1.2 mmol) dans 10 cm³ de chloroforme anhydre, on ajoute 180 mg (2.46 mmol) de diéthylamine et agite 96 h à température ambiante. La solution obtenue est ajoutée goutte à goutte à 120 cm³ d'éther bien agité. Le précipité obtenu (0.95 g) fournit un spectre de RMN ^{31}P comportant un pic très majoritaire ($\delta = 19$ ppm); après recristallisation (chloroforméméthanol-acétate d'éthyle) celui-ci est identifié au disel 2 (EE) par comparaison avec un échantillon authentique.

Etude de l'Addition de l'Aniline au Disel 1 par RMN ^{31}P .

Action de l'Aniline sur le Disel 2. Le disel 2 opposé à deux équivalents d'aniline, pendant 48 h à 20°C dans les conditions décrites pour le mode opératoire général, est récupéré inchangé. Si on opère en présence de dix équivalents d'aniline au reflux de l'acétonitrile pendant 24 h, on recueille, après traitement et recristallisation, 38% d'adduit 4b.

Hydrolyse Acide des Adduits 4a-c: Diiodure de Butanone-2 ylène-1,4 Bis-triphénylphosphonium 8. On utilise un mode opératoire adapté du mode opératoire de Samaan.²³ A 0.96 mmol de disel 4a-c dans 10 cm³ de dichlorométhane (chloroforme pour 4c), on ajoute 9 cm³ d'acide bromhydrique 15% aqueux et agite 6 h à 20°C (18 h au reflux pour 4c). Puis on décante les deux phases, extrait la phase aqueuse au

ALKYNE BISPHOSPHONIUM ADDITION

TABLEAU III
 $\text{RMN } ^{13}\text{C}^*$ des sels de bisphosphoniuns **4**, **5** et **8**
 $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}^+ - \text{C}^1 - \text{C}^2 - \text{C}^3 - \text{C}^4 - \text{P}^+$ (C_6H_5)₃P⁺

Produit N°	$\delta/\text{ppm} (\text{J}/\text{Hz})$						$\text{C}_6\text{H}_5 - \text{P}^+$		
	C-1	C-2	C-3	C-4	ipso	<i>o</i>	<i>m</i>	<i>p</i>	
4a	59.0 (120.2)	162.9 (11.9; 18.3)	27.4 (3)	19.4 (51.4)	116.7 (85.4)	132.7 (10.1)	130.3 (12.8)	134.1 (2.7)	
4b^b	63.3 (106.0)	162.1 (11.0; 18.3)	27.4 (3)	19.2 (52.0)	122.5 (90.5)	133.4 (10.1)	130.4 (12.8)	135.2 (2.7)	
4c^{b,c}	69.1 (114.4)	163.6 (12.1; 17.6)	26.6 (0)	18.4 (48.3)	116.5 (85.8)	133.0 (11.0)	130.3 (12.7)	133.7 (2.7)	
4c^{b,c}	69.1 (114.4)	163.6 (12.1; 17.6)	26.6 (0)	18.4 (48.3)	121.8 (91.9)	133.4 (9.9)		132.5 (2.7)	
5c^d	24.4 (53.3)	140.0 (9.9; 14.3)	*	27.5 (47.8)	*	*		134.1 (0.0)	
5d^e	31.5 (47.3) ou 28.2 (49.7)		28.2 (49.7) ou 31.5 (47.3)	116.0 (88.0)	134.1 (8.8)	130.0 (11.1)	135.1 (2.2)		
4e	61.0 (120.2)	163.2 (13.18)	27.1 (5)	19.2 (52.3)	117.0 (88.0)	134.2 (9.9)	130.6 (11.1)		
4f	62.3 (119.3)	163.0 (13.17)	27.1 (0)	19.4 (50.0)	116.9 (86.3)	132.9 (11.1)	130.4 (11.9)	134.2 (2.7)	
8	40.3 (59.4)	198.8 (6.6; 17.6)	37.5 (6.6)	18.4 (55.0)	122.3 (90.8)	133.4 (10.1)		135.3 (2.7)	
					116.7 (86.2)	132.9 (11.1)	130.4 (11.9)	134.3 (2.7)	
					122.1 (89.0)	133.4 (11.1)		135.3 (2.7)	
					117.4 (87)	133.8 (9.9)	130.0 (13.2)	135.1 (0.0)	
					118.2 (89)	134.1 (11)	130.6 (13.2)	135.3 (0.0)	

^aSolvant: DMSO-d₆ sauf pour **5d** (CDCl_3).

^b $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{N}$: signaux cachés sous $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}^+$.

^c $\text{CH}_3 - \text{N}$ à 44.4 ppm.

^dValuers tirées du spectre de **4c** + **5c**; certains signaux de **5c**, cachés par ceux de **4c**, sont indiqués par une astérisque.

^eLes signaux correspondant à C-2 et C-3 sont cachés par ceux de $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}^+$.

TABLEAU IV

$[C_6H_5-CH_2-NH_2]/[1]$	Temps(h)	Produits (%)*			
		1	2	4a	$(C_6H_5)_3P(6)$
1.1	1	0	58	14	1
	48	0	50	39	2
2.05	0.5	0	65	21	6
	48	0	0	81	7
10	48	0	0	12	33

*Par intégration des signaux en RMN ^{31}P .

TABLEAU V

$[C_6H_5-NH_2]/[1]$	Temps (h)	Température (°C)	Produits (%)*				
			1	2	4b	5b	$(C_6H_5)_3P(6)$
1.1	24	20°	0	0	96	4	0
	0.5	20°	57	0	19	24	0
	0.75		2	0	55	43	0
	5.75		0	0	78	22	0
2.05	24	reflux	0	0	91	8	traces
10							

*Par intégration des signaux de RMN ^{31}P .

dichlorométhane, joint les phases organiques, lave celles-ci à l'eau, séche (Na_2SO_4) et concentre. Le solide récupéré est identifié à **8**: Rdt. 89% (**4a**), 100% (**4b**), 73% (**4c**). PF = 122°C. IR (KBr): Bandes principales à 1715 ($\nu_{C=O}$), 1593 à 1650 massif (C=C), 998, 1110, 1436 ($P(C_6H_5)_3$). Analyse: $C_{40}H_{36}I_2OP_2$; Calc.: C, 56.62; H, 4.28 Tr.: C, 56.60; H, 4.28.

Action du Méthanol et de l'Alcool Benzylque sur le Diesel 1. Dans les conditions décrites au mode opératoire général, l'action de deux équivalents de méthanol sur le diesel **1** laisse celui-ci inchangé après 72 h à 20°C. En revanche, l'action d'un fort excès de méthanol, ou l'utilisation d'une catalyse basique (*t*BuOK), fournit des mélanges complexes (grand nombre de pics observables en RMN ^{31}P) qui n'ont pu être analysés. Des résultats du même ordre ont été obtenus à partir de l'alcool benzylque.

Action du Phénol sur le Diesel 1. A une suspension de 734 mg de diesel **1** (0.87 mmol) dans 10 cm³ de chloroforme anhydre, on ajoute 529 μ l (6 mmol) de phénol fraîchement distillé sous azote. Le mélange devient immédiatement homogène. Après 3 h de réaction, la RMN ^{31}P du mélange réactionnel indique la présence unique du diesel **2** (ZE/EE dans la rapport 80/20). Le diesel **2** (ZE) est isolé par recristallisation et identifié par comparaison avec un échantillon authentique.⁹

A une suspension de 2 g de **1** (2.4 mmol) dans 20 cm³ de chloroforme anhydre, on ajoute 496 mg de phénol distillé sous azote, puis 30 mg de phénolate de sodium (0.24 mmol). Le mélange est porté au reflux 24 h sous azote puis précipité dans 120 cm³ d'éther anhydre. Le spectre de RMN ^{31}P du solide récupéré indique la présence du seul produit **2** (EE). Après recristallisation (chloroforme-Acétate d'éthyle) celui-ci est identifié à un échantillon authentique.⁹

*Addition d'Ethyléneglycol au Dibromure 2 (EE)⁹: Dibromure de Bistriphénylphosphoniométhyl-2,3-dioxanne **9b**.* A une solution de diesel **2** (2 g, 2.6 mmol) dans 40 cm³ d'éthyléneglycol à 120°C, on ajoute goutte à goutte 100 cm³ de benzène anhydre et élimine l'azéotrope benzène-eau, puis le benzène. Au mélange réactionnel ainsi déshydraté et refroidi à 40°C, on ajoute 0.26 mmol de *n*-butyllithium 1.5 N dans l'hexane et agite 16 h à cette température. On distille l'éthyléneglycol en excès (1 mm Hg). Le résidu est repris au chloroforme (100 cm³), lavé à l'eau, séché (Na_2SO_4), filtré, concentré à 30 cm³ et ajouté goutte à goutte à 500 cm³ d'éther bien agité. Le précipité est filtré et recristallisé (méthanolacétate d'éthyle) puis identifié au diesel **9b**.

REFERENCES ET NOTES

1. E. Zbiral dans "Organophosphorus Reagents in Organic Synthesis," Ed. J. I. G. Cadogan, Academic Press, London (1979).
2. K. B. Becker, *Tetrahedron*, **36**, 1717 (1980).
3. A. I. Meyers, J. P. Lawson et D. R. Carver, *J. Org. Chem.*, **46**, 3119 (1981); R. J. Linderman et A. I. Meyers, *Heterocycles*, **20**, 1737 (1983); *Tetrahedron Lett.*, **1983**, 3043 et réf. incluses.
4. (a) H. Christol, H. J. Cristau et M. Soleiman, *Synthesis*, **1975**, 736; (b) G. Wittig et V. Schöch-Grübler, *Liebigs Ann. Chem.*, **1978**, 362; (c) H. J. Cristau, H. Christol et D. Bottaro, *Synthesis*, **1978**, 826; (d) H. J. Cristau, D. Bottaro, F. Plénat, F. Pietrasanta et H. Christol, *Phosphorus and Sulfur*, **14**, 63 et 73 (1982).
5. E. E. Schweizer, S. De Voe Goff et W. P. Murray, *J. Org. Chem.*, **42**, 200 (1977).
6. M. A. Calcagno et E. E. Schweizer, *J. Org. Chem.*, **43**, 4207 (1978).
7. E. E. Schweizer et S. De Voe Goff, *J. Org. Chem.*, **43**, 2972 (1978).
8. N. Morita, J. I. Dickstein et S. I. Miller, *J. Chem. Soc. Perkin I*, 2103 (1979).
9. H. J. Cristau, F. Plénat, G. Duc et A. Bennamara, *Tetrahedron*, **1985**, sous presse.
10. T. A. Albright, W. J. Freeman et E. E. Schweizer, *J. Amer. Chem. Soc.*, **97**, 2946 (1975).
11. T. A. Albright, S. De Voe Goff, W. J. Freeman et E. E. Schweizer, *J. Org. Chem.*, **40**, 1650 (1975).
12. Par analogie avec la dégradation en milieu basique du butène-2 ylène-1,4 bistriphénylphosphonium: J. J. Brophy et M. J. G. Gallagher, *Austral. J. Chem.*, **22**, 1385 (1969). La désignation de ce mécanisme par $E_{H\alpha}$ se réfère à un mécanisme d'élimination par attaque d'un hydrogène porté par le carbone en α du phosphore: cf. H. Christol, H. J. Cristau et M. Soleiman, *Tetrahedron Lett.*, **1975**, 1381.
13. Lorsque le spectre de RMN du composé **4b** est enregistré dans le chlorogorme, deux signaux, absents lorsqu'on utilise du méthanol ou du diméthylsulfoxyde, apparaissent à 23.7 et 25.1 pp. (80%) attribuables à la forme imine du composé **4b**.⁵
14. T. A. Albright, W. J. Freeman et E. E. Schweizer, *J. Amer. Chem. Soc.*, **97**, 2942 (1975).
15. G. A. Gray, *J. Amer. Chem. Soc.*, **95**, 7736 (1973).
16. (a) T. A. Albright, M. D. Gordon, W. J. Freeman et E. E. Schweizer, *J. Amer. Chem. Soc.*, **98**, 6249 (1976); (b) N. A. Nesmeyanov, S. T. Berman et O. A. Reutov, *Izv. Akad. Nauk. S.S.R.*, 223 (1975).
17. L'ensemble des caractéristiques obtenues pour le composé **8** indiquent uniquement une forme cétonique, bien que certains sels de β -cétophosphonium présentent un équilibre céto-énoïlique.^{16b,18}
18. T. A. Mastryukova, Kh. A. Suerbaev, P. V. Petrovskii, E. I. Matrosov et M. I. Kabachnik, *Proc. Acad. Sci. U.S.S.R.*, **202**, 41 (1972).
19. Schweizer et coll.⁵ ont montré par deutérialion que le méthanol est capable de provoquer l'isomérisation de propargylphosphonium en allénylphosphonium.
20. E. E. Schweizer et R. D. Bach, *J. Org. Chem.*, **29**, 1746 (1964).
21. R. J. Pariza et P. L. Fuchs, *J. Org. Chem.*, **48**, 2304 (1983).
22. H. J. Cristau, L. Chiche et F. Plénat, soumis pour publication.
23. S. Samaan, *Liebigs Ann. Chem.*, **1979**, 43.