

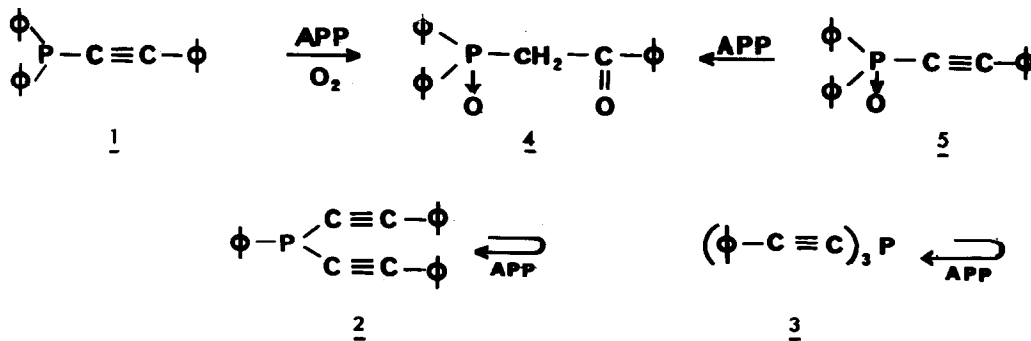
HYDRATATION D'UNE SERIE D'OXYDES DE PHOSPHINES ACÉTYLÉNIQUES
ACCES AUX OXO-4, OXA-1, P⁵ PHOSPHORINNES-4

par Michel SIMALTY et LE VAN CHAU

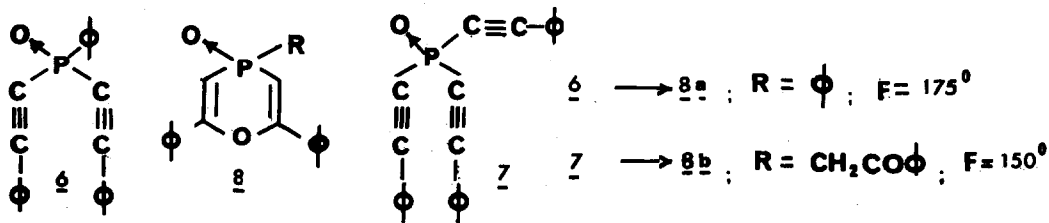
C.N.R.S., Groupe de Recherche N° 12, "Réactivité et mécanismes
en Chimie Organique", 2 rue Henry Dunant, 94 - THIAIS - FRANCE.

(Received in France 28 September 1970; received in UK for publication 30 September 1970)

Les phosphines acétyléniques telles que 1, 2, 3 (1), sont récupérées intactes après traitement à l'acide polyphosphorique (APP) (80°, 2 heures). Toutefois, en présence d'air, la phosphine 1 donne par traitement avec l'APP la cétone 4 correspondant à l'oxyde de phosphine 5: l'hydratation de 5 par l'APP donne la cétone 4 (2).



Les oxydes de phosphines correspondant à 2 et 3, 6 et 7, soumis à l'action de l'APP, donnent après hydrolyse, respectivement l'oxo-4 triphényl-2,4,6 oxa-1 P⁵ phosphorinne-4 8 a et l'oxo-4, diphényl-2,6 phénacyle-4 oxa-1 P⁵ phosphorinne-4 8 b.

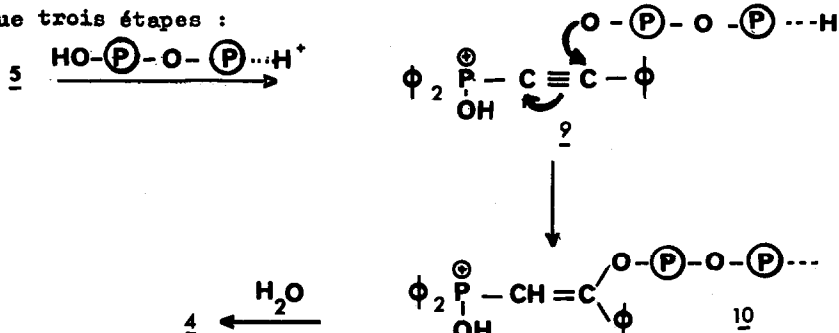


Le composé $\underline{8a}$ a été identifié à un échantillon préparé par une autre voie (3) ; l'oxyde $\underline{8b}$ a des propriétés spectrales et une analyse en accord avec la structure proposée.

Les rendements des trois produits d'hydratation $\underline{4}$, $\underline{8a}$ et $\underline{8b}$ sont voisins de 80%.

L'inertie des triples liaisons des trois phosphines étudiées $\underline{1}$, $\underline{2}$ et $\underline{3}$ vis à vis de l'APP est due probablement à la faible basicité de ces composés.

Lors de l'oxydation des phosphines en leurs oxydes, la nature des triples liaisons change. Elles deviennent électrophiles et ce caractère serait renforcé par la protonation de l'oxygène des composés $\underline{5}$, $\underline{6}$ et $\underline{7}$. L'hydratation d'une triple liaison, illustrée par l'exemple du composé $\underline{5}$, implique trois étapes :

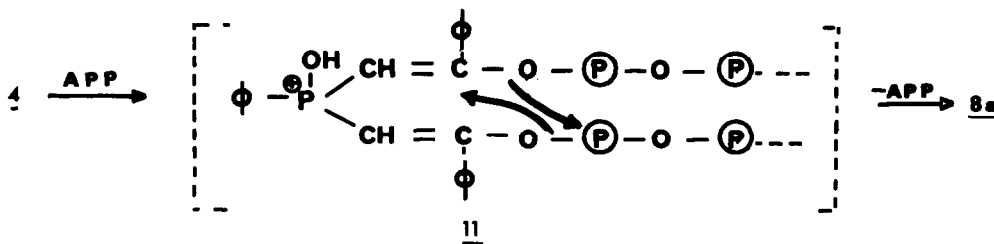


- 1) la protonation conduirait au cation $\underline{9}$ (sel d'oxyde)
- 2) l'addition nucléophile de l'anion polyphosphate sur la triple liaison conduirait à l'ester d'énol $\underline{10}$
- 3) l'hydrolyse acide de ce dernier conduirait enfin à la cétone $\underline{4}$

L'hypothèse de formation des hétérocycles $\underline{8a}$ et $\underline{8b}$ dans l'APP [même sans intervention de l'hydrolyse] a été confirmée par l'expérience. En effet, les spectres UV des oxydes $\underline{6}$ et $\underline{8a}$ ainsi que $\underline{7}$ et $\underline{8b}$ enregistrés dans l'APP au bout de 3 heures de chauffage présentent les mêmes maxima d'absorption et la même allure ($\underline{6}$ et $\underline{8a}$ λ_{max} vers 275 nm, $\underline{7}$ et $\underline{8b}$

vers 285 nm).

L'hétérocyclisation pourrait être schématisée comme suit sur l'exemple de l'oxyde 4 :



Le diphosphate de diénoyl 11, par l'élimination d'APP à chaîne plus longue, conduirait à l'oxyde 8a. Ce schéma n'implique pas la simultanéité de la rupture et de la formation de toutes les liaisons.

Nous continuons l'étude de la réactivité des oxydes de phosphine acétyléniques.

Nous remercions vivement Melle B. TCHOUBAR pour les discussions fructueuses concernant les mécanismes réactionnels.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) a) W. CHODKIEWICZ, P. CADIOT et A. WILLEMART, C.R. Acad. Sci., 1960, 250, 866.
- b) C. CHARRIER, W. CHODKIEWICZ et P. CADIOT, Bull.Soc.Chim., 1966, p. 1002.
- (2) a) M. SANDERS et G. BURCHMAN, Tetrahedron Letters, 1959, 1, 8.
- b) J.J. RICHARDS et C.V. BANKS, J.org.Chem., 1963, 28, 123.
- c) E.A. ARBOUZOV, N.A. POLEZHOVA, V.S. VINOGRADOVA et A.K. SHAMSUTDINOVA, Izv. Akad. Nauk SSSR Ser. Khim. 1965 (4) 669-78 (Russ.)
- (3) M. SIMALTY et M.H. MEBAZAA, travail non publié.