

COMPOSES ORGANIQUES DU PHOSPHORE - X (*). NOUVEAU P-YLURE HETEROCYCLIQUE A CARACTERE AROMATIQUE. (Tétraphényl 2,4,4,6 P^V phospho-4 pyridine).

Mohamed Habib MEBAZAA et Michel SIMALTY

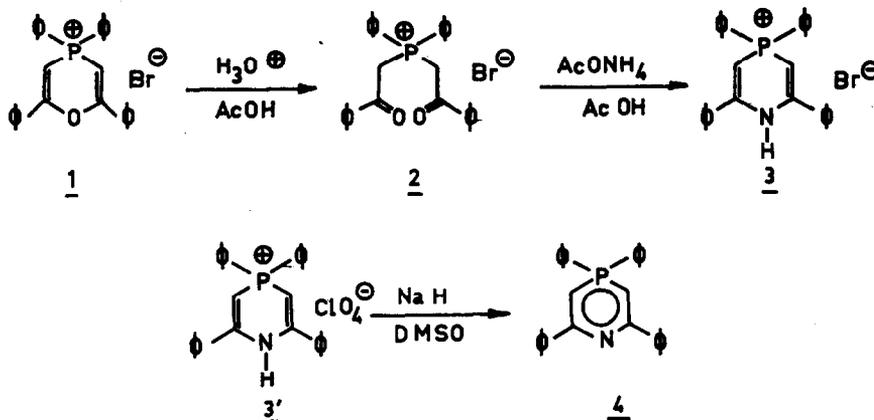
C.N.R.S., Groupe de Recherche N° 12, 2, rue Henri Dunant, 94 - THIAIS, FRANCE

(Received in France 15 September 1972; received in UK for publication 19 September 1972)

Nous avons montré que les cations des sels de phosphonia-4 pyranne tels que 1 ne possèdent pas le caractère aromatique (phosphapyrilium) et que leur charge est localisée sur l'atome de phosphore (1).

Nous voulions étudier la nature d'un cation analogue dans lequel l'oxygène hétérocyclique serait remplacé par un groupement NH 3 (phosphonium ou phosphapyridinium) ainsi que la nature de sa base 4 formée par arrachement d'un proton. Le composé 4 serait comparable au diphényl 1,1 phosphorinne-4 et à quelques uns de ses dérivés décrits par MARKL qui a montré le caractère aromatique de ces ylures stabilisés par la mésomérie (2).

Nous décrivons la synthèse et les propriétés des hétérocycles 3 et 4 à partir de 1



(*) IX : M. SIMALTY et M. H. MEBAZAA, Bull. Soc. Chim., 1972, 3532.

Nous avons effectué l'hydrolyse acide du sel 1 et obtenu l'ouverture du cycle au niveau de l'oxygène. Le cation 1 est un éther divinyle et ce type d'hydrolyse est bien connu (3). Le bromure de diphényldiphénacylphosphonium 2 ($F = 223^\circ$) est caractérisé par son analyse élémentaire et ses propriétés spectrales IR et RMN ($\delta_{\text{CH}_2} = 6,07$ ppm; $^2J_{\text{P-H}} = 13$ Hz).

Le bromure 2 est traité par l'acétate d'ammonium dans l'acide acétique, selon la méthode déjà décrite pour le passage des δ dicétones aux dihydropyridines (4). Nous venons de décrire de telles cyclisations concernant les oxydes de phosphine dicétoniques (3c).

Le bromure 3 est transformé en perchlorate dont la purification est aisée. L'analyse élémentaire et les propriétés spectrales sont en accord avec la formule 3' ($F = 216,5^\circ$).

RMN * : $\delta_{\text{CH}} = 5,57$ ppm; $^2J_{\text{P-H}} = 10$ Hz (sel de départ 1 : $\delta_{\text{CH}} > 7$ ppm).

UV (CH_3CN) : $\lambda_{\text{max.}} = 247$ nm (sel de départ 1 : $\lambda_{\text{max.}} = 260$ nm).

On peut remarquer, en RMN, le déplacement vers les champs forts des signaux des protons en 3 et 5 quand on remplace l'oxygène de 1 par un NH (composé 3'). On peut attribuer ce déplacement à l'effet électro-donneur plus grand de l'azote, comparé à celui de l'oxygène, d'où une augmentation de la densité électronique autour des carbones en 3 et 5.

Le cation 3' peut être considéré comme l'acide conjugué du composé 4. En effet, l'action de l'hydrure de sodium dans le DMSO conduit au composé 4, caractérisé par ses propriétés spectrales et son analyse élémentaire ($F = 189,5^\circ$).

RMN : $\delta_{\text{CH}} = 5,10$ ppm; $^2J_{\text{P-H}} = 12$ Hz.

$\delta_{\text{P}31} = -1,5$ ppm par rapport à H_3PO_4 pris comme repère externe.

UV (CH_3CN) : $\lambda_{\text{max.}}/\epsilon$: 247 nm/ $26,8 \cdot 10^3$; 380 nm/ $2,8 \cdot 10^3$

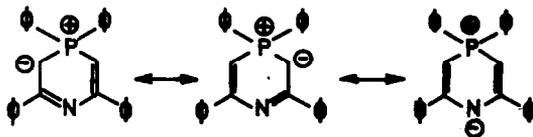
Nous pouvons noter un déplacement vers les champs forts des signaux des protons en 3 et 5 quand on passe du composé 3' au composé 4.

Si l'examen du modèle moléculaire de ces deux composés ne permet pas de conclure à une différence de l'influence de l'anisotropie des phényles portés par le phosphore

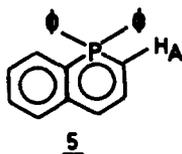
(*) : les spectres RMN ont été enregistrés sur un appareil "Varian", A 60, étalon interne:

TMS, solvant : CDCl_3 .

quand on passe de 3' à 4, on peut par contre attribuer ce déplacement à la contribution des formes ylures du produit 4 dans la mésomérie du système :



Dans le cas d'un ylure aromatique 5 décrit par MARKL (2), le déplacement chimique $\delta_{\text{CH}_A} = 5,54 \text{ ppm}$ ($^2J_{\text{P-H}_A} = 9 \text{ Hz}$) est comparable à celui que nous trouvons pour le composé 4 :



Il est à remarquer, qu'en UV, la bande d'absorption la plus proche du visible est à 301 nm pour la 2,6 diphénylpyridine (CH_3CN), et que le diphénylphosphabenzène décrit par MARKL absorbe à 409 nm en solution dans l'éther, le chloroforme ou le méthanol (2)(5). La bande à 380 nm correspondant au composé 4 serait due à l'aromaticité du système. Sa position varie avec la nature du solvant :

MeOH : 360 nm, CH_3CN : 380 nm, cyclohexane : 385 nm.

Il s'agirait donc de la transition $n \rightarrow \pi^*$. Cette bande disparaît par addition d'une goutte d'acide acétique dans l'acétonitrile et le spectre UV obtenu est alors comparable à celui du composé 3' (disparition de l'aromaticité). Ceci indique que le cation 3 possède la charge localisée sur l'atome de phosphore contrairement aux sels de pyridinium.

Nous poursuivons l'étude de cette nouvelle classe de P-ylures stabilisés par la mésomérie de l'hétérocycle.

B I B L I O G R A P H I E

- (1). a) M. SIMALTY et H. CHAHINE, Bull. Soc. Chim., 1968, 4938.
b) M.L. FILLEUX-BLANCHARD, M. SIMALTY, M. BERRY, H. CHAHINE et M.H. MEBAZAA, Bull. Soc. Chim., 1970, 3549.
c) M. SIMALTY et M.H. MEBAZAA, Bull. Soc. Chim., 1972, 3532.
- (2). G. MARKL, Angew. Chem., (Inter. ed.), 1965, 4, 1023.
- (3). a) E. STAUDE et F. PATAT, Cleavage of the C-O-C bond, S. PATAI Ed., 1967, The chemistry of the ether linkage, Interscience publishers.
b) M. SIMALTY et M.H. MEBAZAA, Tetrahedron, 1972, 28, 3343.
c) R. FUGNITTO, M.H. MEBAZAA et M. SIMALTY, C.R. Acad. Sci., 1972, (C), 274, 2206.
- (4). U. EISNER et J. KUTHAN, Chem. Rev., 1972, 72, 18.
- (5). G. MARKL, Angew. Chem. (Inter. ed.), 1963, 2, 479 et G. MARKL, ibid., 1964, 3, 147.