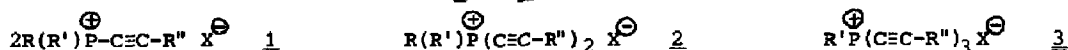


COMPOSES ORGANIQUES DU PHOSPHORE XIII (1)  
 APERCU SUR LES SELS DE PHOSPHONIUM DI- ET TRI-ACÉTYLÉNIQUES.  
 NOUVELLE METHODE DE SYNTHÈSE DE SELS DE PHOSPHONIA-4-PYRANES.

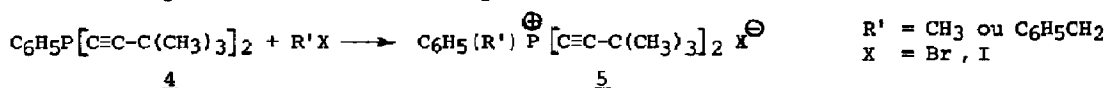
J. SKOLIMOWSKI\* et M. SIMALTY  
 Equipe CNRS-IRCHA, 2-8 rue Henry Dunant 94320 THIAIS, France

**Abstract :** In opposition to the di- and tri-acetylenic phosphonium salts bearing phenyl-ethynyl groups which are readily hydrolyzed, phosphonium salts bearing two *tert*-butylethynyl groups are quite stable in the presence of water. With acetic acid in presence of ammonium acetate, these cations add one molecule of water and yield the 4-phosphoniapyrane salts instead of the corresponding nitrogen heterocycles.

Alors que les sels de phosphonium monoacétyléniques 1 sont décrits dans la littérature depuis longtemps (2) et présentent une bonne stabilité, on ne trouve pas, à notre connaissance, des références concernant des sels du type 2 et 3.



Les composés 1, 2 et 3 possèdent des centres électrophiles d'une part sur l'atome de phosphore et d'autre part sur les carbones acétyléniques en 3 de l'hétéroatome. Les composés du type 2 3 semblent être beaucoup moins stables à l'hydrolyse et en particulier ceux où R'' = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>. Ces composés, très sensibles à l'humidité de l'air, à la suite d'hydrolyse, permettent de caractériser le phénylacétylène et l'oxyde de phosphine correspondant. Par exemple, le sel 3 où R' = CH<sub>3</sub>, R'' = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> et X = I : l'hydrolyse instantanée permet de caractériser le phénylacétylène, l'oxyde de méthyldiphényléthynylphosphine et HBr avec un rendement de 80% (3). Cette hydrolysabilité des sels 2 et 3 où R'' = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> rend difficile leur étude et expliquerait le mutisme de la littérature à leur sujet. La situation change pour les sels 2 où R = *t*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> 5. Nous avons obtenu les sels de ce type par quaternisation de la phényldi*tert*-butyléthynylphosphine 4 avec l'iodure de méthyle et le bromure de benzyle.



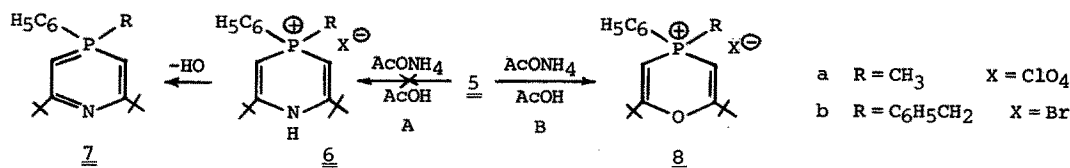
La stabilité des sels 5 à l'hydrolyse est si bonne qu'il était possible d'obtenir des perchlorates correspondants par action des solutions aqueuses de NaClO<sub>4</sub>. Le tableau I groupe les constantes de 4 sels obtenus.

TABLEAU I

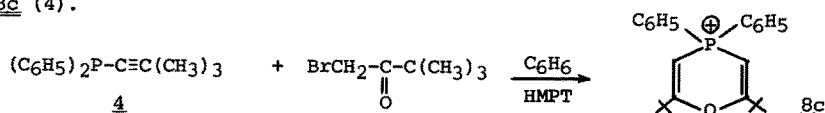
	R	X <sup>⊖</sup>	F. C°	RMN (CDCl <sub>3</sub> ) δppm		IR (KBr) cm <sup>-1</sup>
				<sup>31</sup> P a)	<sup>1</sup> H b)	
<u>5a</u>	CH <sub>3</sub>	I	182-183	-22,3	{ 8,3-7,3(m,5H), 2,95(d, J = 14Hz,3H) 1,3(s,18H) 8,4-7(m,10H), 4,75(d, J=15Hz,2H) 1,5(s,18H)	{ 2180(f), 1440(f), 1250(f) 905(f), 750(f) 1120-1050(l) 625 2190(f) 1140, 885(f) 755(f)
<u>5b</u>	CH <sub>3</sub>	ClO <sub>4</sub>	165-166	-		
<u>5c</u>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub>	Br	237-238	-16,0		
<u>5d</u>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub>	ClO <sub>4</sub>	239-240,5	-15,7		

a) à 36,443 MHz réf. externe H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 85% b) à 60 MHz. TMS externe.

Une nouvelle méthode d'hétérocyclisation des oxydes de phosphines di- et tri-acétyléniques, par action d'acétate d'ammonium dans l'acide acétique et qui conduit aux oxo-4-dihydro-1,4, P<sup>V</sup>-azaphosphorines-1,4 trisubstitués en 2,4,6, a été décrite récemment (1). Intéressés par la synthèse de sels de dihydroazaphosphorinium 1,4 substitués en 2 et 6 par les groupements *tert*-Bu 6 et les P<sup>V</sup> azaphosphorines-1,4 correspondantes 7 (4) nous pensions accéder à ces composés à partir des sels 5 en utilisant la technique d'hétérocyclisation directe décrite pour les oxydes de phosphine. Nous avons été surpris de constater que l'action de l'acétate d'ammonium ne suit pas la voie A pour conduire aux hétérocycles azotés 6 mais la voie B par l'addition d'eau conduit aux sels de phosphonia-4-pyranes 8 (oxa-1-phosphonia-4-cyclohexadiène-2,5) (6).



L'action de l'acide acétique cristallisable sur les sels 5 conduit à des mélanges complexes dans lesquels on peut détecter les produits d'addition d'une ou deux molécules d'acide. En revanche, la formation d'hétérocycles 8a et 8b 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 de synthèse de sels de phosphonia-4-pyranes qui permet de faire varier un substituant sur le phosphore. Pour obtenir les composés du type 5 et 7 nous étions amenés à utiliser l'ancienne stratégie à partir de 8c (4).



Le tableau II groupe les constantes des sels 8 obtenus par deux méthodes.

TABLEAU II

Produit	X <sup>-</sup>	F C°	RMN δppm		
			Solvant	<sup>1</sup> H (60 MHz) TMS externe	<sup>31</sup> P(CDCl <sub>3</sub> ) a)
<u>8a</u>	ClO <sub>4</sub>	152-153	CDCl <sub>3</sub>	8,3 - 7,4 (m, 5H) ; 5,85 (d, J <sub>P-CH</sub> = 8 Hz, 2H) ; 2,95 (d, J <sub>P-CH</sub> = 14 Hz, 3H) 1,4 (s, 18H)	- 13,0
<u>8b</u>	Br	~310	CDCl <sub>3</sub> / DMSO-6D	8,4 - 7 (m, 10H) ; 6,25 (d, J <sub>P-CH</sub> = 7 Hz, 2H) ; 4,5 (d, J <sub>P-CH</sub> = 15 Hz, 2H) ; 1,2 (s, 18H)	- 7,4
<u>8c</u>	Br	269	CDCl <sub>3</sub>	8,3 - 7,3 (m, 10H) ; 6,1 (d, J <sub>P-CH</sub> = 7 Hz, 2H) ; 1,3 (s, 18H)	+ 10,8

a) à 36,443 MHz, réf. externe H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 85%.

Il est facile de constater que les produits du type 8a et 8b pourraient subir les mêmes transformations que 8c pour conduire aux espèces 6, mais nous ne désespérons pas de trouver les conditions pour le passage direct 5 → 6.

La différence de réactivité entre les sels de phosphonium et les oxydes de phosphine au même nombre de groupements acétyléniques, est remarquable et surprenante : 1°) Instabilité relative en présence d'eau ; 2°) Action d'acétate d'ammonium qui dans un cas réagit par addition de NH<sub>3</sub> et dans l'autre d'AcOH pour aboutir à l'addition d'une molécule d'eau.

Cette réactivité déshydratante des sels 5 permet d'espérer l'utilisation de ces composés comme agents de déshydratation dans les réactions de couplage.

Les produits nouveaux ont été caractérisés par leurs spectres et par leurs analyses élémentaires. Les propriétés spectrales des produits 8 sont comparables avec celles des produits de la même série (5d).

## BIBLIOGRAPHIE et NOTES

\* Adress perm. Instytut Chemii, Uniwersytet Łódzki, Narutowicza 68, 9013 ŁÓDŹ, Pologne.

- XII partie, J. SKOLIMOWSKI et M. SIMALTY ; *Synthesis* 1979, p. 109.
- a) H.G. VIEHE et E. FRANCHIMONT ; *Chem. Ber.* 1962, 95, 319. b) C. CHARRIER, W. CHODKIEWICZ et P. CADIOT, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1966, 1002. c) J.J. DICKSTEIN, S.J. MILLER, *J. Org. Chem.* 1972, 37, 2168. d) H.J. BESTMANN et W. KLOESTERS, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1977, p. 45.
- 3 où R=CH<sub>3</sub> ; R' = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> X = I aiguilles brunes. CH<sub>3</sub>P(O)(C≡C-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> F. 103-1040C (AcOEt/pentane) RMN CDCl<sub>3</sub> δppm : <sup>1</sup>H ; 7,6-7,2 (m, 10H) ; 2,05 'd, J<sub>PH</sub> = 16 Hz, 3H) ; <sup>31</sup>P : -18,8.
- M.H. MEBAZAA et M. SIMALTY ; *Tetrahedron Letters*, 1972, p. 4363.
- a) M. SIMALTY et H. CHAHINE ; *C.R. Acad. Sc.* 1968, 166c, p. 1098. b) les mêmes, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1968, p. 4938. c) M. SIMALTY et M.H. MEBAZAA, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1972, p. 3532 d) M-L. FILLEUX-BLANCHARD, M. SIMALTY et *Coll. Bull. Soc. Chim. Fr.* 1970, p. 3549.

(Received in France 3 March 1980)