

COMPOSES ORGANIQUES DU PHOSPHORE—VI*

HYDROLYSE BASIQUE DES SELS DE PHOSPHONIA-4 PYRANNE ACCÈS AUX OXO-4, OXA-1, P^V PHOSPHORINNE-4

M. SIMALTY et M. H. MEBAZAA

C.N.R.S., Groupe de Recherche n° 12, 2 rue Henri Dunant, 94, Thiais, France

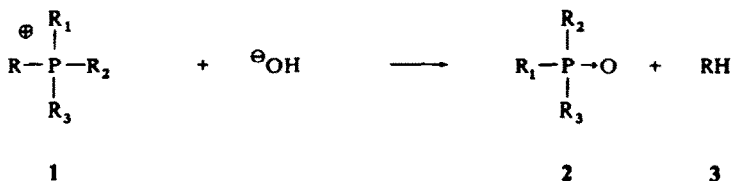
(Received in France 10 December 1971; Received in the UK for publication 3 March 1972)

Résumé—L'hydrolyse basique des sels de phosphonia-4 pyranne conduit aux oxydes de phosphine avec le départ de l'un des groupements portés par le phosphore tétracoordonné. Cette hydrolyse se fait, à une exception près, avec conservation de l'hétérocycle: il en résulte une nouvelle série d'oxydes de phosphine hétérocycliques où l'atome de phosphore fait partie du noyau.

Une classification de l'ordre des groupements partants liés au phosphore tétracoordonné est établie en parallèle avec celles déjà décrites.

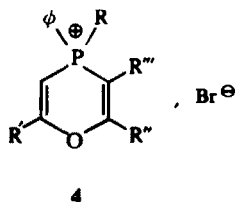
INTRODUCTION

L'HYDROLYSE basique des sels de phosphonium 1 conduit à l'oxyde de phosphine 2 et au carbure 3 correspondant au départ d'un groupement aryle ou alcoyle porté par l'atome de phosphore du cation 1:¹



Il était intéressant de savoir si le traitement des sels de phosphonia-4 pyranne 4² par une base minérale (Ag₂O, KOH ou NaOH) conduirait aux oxydes de phosphine avec conservation du cycle. Une telle conservation donnerait accès à une série d'hétérocycles oxo-4, oxa-1, P^V phosphorinne-4, dont deux représentants seulement ont été préparés par une méthode différente.^{3a}

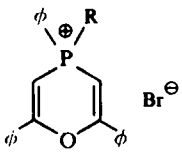
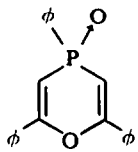
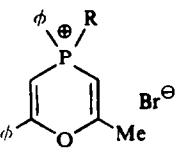
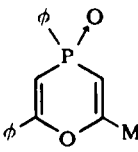
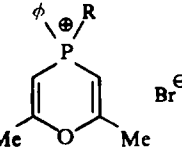
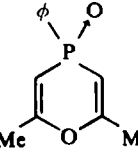
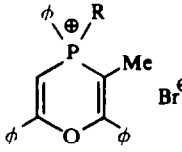
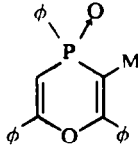
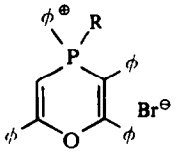
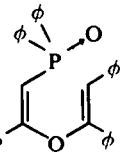
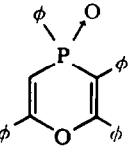
Par ailleurs, cette étude doit nous permettre de connaître la mobilité des groupements partants liés au phosphore tétracoordonné au cours de l'hydrolyse basique.



* IV: M. L. Filleux-Blanchard, M. Simalty, M. Berry, H. Chahine et M. H. Mebazaa, *Bull. Soc. Chim.* 3549 (1970).

V: M. Simalty et Le Van Chau, *Tetrahedron Letters* 4371 (1970)

TABLEAU I

sel de départ	oxyde de phosphine	F° (solvant recryst.)	Analyse Calc./Trouvé			UV λ_{\max} n.m./ log ϵ
			C	H	P	
 5 (a, b)	 6	176.1 cyclohexane	76.7 76.64	4.9 5.20	9.0 9.19	249/4.275 (MeCN)
 7 (a, b, c)	 8	194.6 cyclohexane	72.1 72.32	5.3 5.54		225/4.140 257/4.108 (EtOH)
 9 (a, c)	 10	178.1 cyclohexane	65.4 65.60	5.9 5.94	14.1 13.28	260/3.350 265/3.382 272/3.340 (EtOH)
 11 (a, b)	 12	205.9 (CH ₃ CO ₂ Et + pentane)	77.0 76.97	5.3 5.44		242/4.245 (EtOH)
 13	 14	174.5 (C ₆ H ₆ + pentane)	81.6 81.66	5.4 5.59		266/4.257 (EtOH)
	 15	203.5 (C ₆ H ₆ + pentane)	80.0 80.44	5.0 5.41	7.38 7.14	248/4.232 (EtOH)

a: R = ϕ b: R = C \equiv C - ϕ c: R = C \equiv C - Me

RESULTATS

Nous avons effectué l'hydrolyse de deux types de sels de phosphonia-4 pyranne :

(1) les sels portant en 4 deux groupements phényle: ces sels sont obtenus par interaction de phosphines monoacétyléniques ($\phi_2PC\equiv CR'$, $R' = Me, \phi$) et de cétones α -bromées.²

(2) Les sels portant en 4 un groupement phényle et un groupement acétylénique (propynyl ou phényléthynyl): ces sels sont obtenus par interaction de phosphines diacétyléniques ($\phi P(C\equiv CR')_2$, $R' = Me, \phi$) et de cétones α -bromées.²

Pour hydrolyser les sels de phosphonia-4 pyranne, nous avons utilisé indifféremment trois techniques, à savoir, la soude ou la potasse dans l'éthanol aqueux à froid ou à chaud, ou l'oxyde d'argent dans le même solvant à froid (voir partie expérimentale). Dans tous les cas, nous avons obtenu l'oxyde de phosphine avec un rendement proche de la théorie (supérieur ou égal à 90%).

Le Tableau 1 résume l'ensemble de nos résultats.

Il comporte les points de fusion ainsi que les solvants de recristallisation des oxydes obtenus, les résultats de l'analyse, les valeurs des longueurs d'ondes des spectres U.V. et des coefficients d'absorption moléculaire.

TABLEAU 2

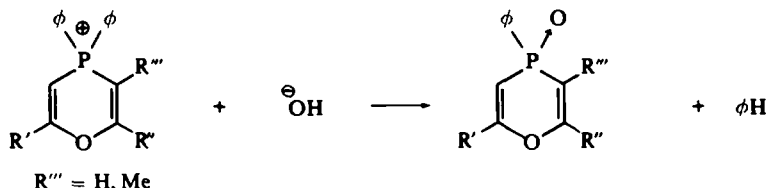
Compound	$\delta_{ppm} \pm 0.05$	J_{Hz}
6	$\delta_{H_{1,5}} = 6.10$	${}^2J_{P-H_{1,5}} = 3$
8	$\delta_{Me} = 2.31$ $\delta_{H_3} = 5.49$ $\delta_{H_5} = 6.01$	triplet } ${}^2J_{P-H_{1,5}} = 3.5$ triplet }
10	$\delta_{H_{1,5}} = 5.36$ $\delta_{Me} = 2.18$	${}^2J_{P-H_{1,5}} = 4$
12	$\delta_{Me} = 1.91$ $\delta_{H_3} = 6.06$	${}^3J_{P-H_3} = 12$ ${}^2J_{P-H_5} = 2.5$
14	$\delta_{H_3} = 5.61$ $\delta_{H_5} = 6.18$	${}^2J_{P-H_5} = 10.5$
15	$\delta_{H_3} = 6.23$	${}^2J_{P-H_3} = 4$

Les paramètres RMN des oxydes de phosphine décrits dans le Tableau 1 sont portés dans le Tableau 2.

Sels portant en 4 deux groupements phényle

L'hydrolyse basique des sels de phosphonia-4 pyranne de ce type ($R = \phi$) conduit aux oxydes de phosphine hétérocycliques lorsque le substituant en 3 est un hydrogène ou un méthyle ($R''' = H, Me$).

Il y a toujours départ, au cours de l'hydrolyse, de l'un des deux groupements phényle porté par le phosphore tétracoordonné: le benzène formé^{1c} a été mis en évidence par chromatographie en phase gazeuse.



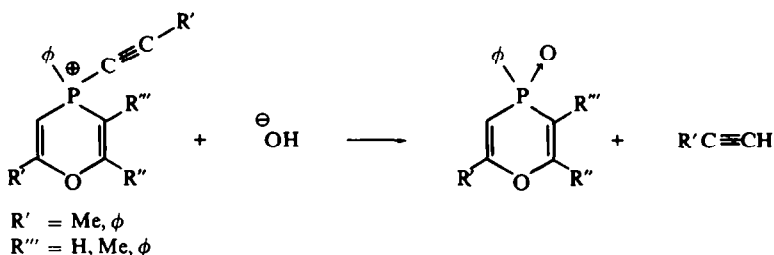
Les oxydes de phosphine (Tableau I) sont caractérisés par leur spectre IR: apparition de la bande $\nu_{\text{P}=\text{O}} = 1180 \text{ cm}^{-1}$ très forte, absente dans le spectre IR du sel de départ; conservation de la bande attribuée à l'éther vinylique des hétérocycles étudiés: $\nu_{\text{C}=\text{O}-\text{C}} = 1290 \text{ cm}^{-1}$ très forte.^{2a}

L'étude spectrale en résonance magnétique nucléaire permet de confirmer la structure de ces produits (Tableau 2).

Lorsque le substituant en 3 est un phényle ($R''' = \phi$, sel 13a), l'hydrolyse conduit à un oxyde de phosphine non cyclique: nous parlerons plus loin de ce cas.

Sels portant en 4 un groupement acétylénique

Tous les sels de phosphonia-4 pyranne de ce type ($R = \text{C}\equiv\text{CMe}$, $\text{C}\equiv\text{C}\phi$) conduisent par hydrolyse basique aux oxydes de phosphine hétérocycliques:

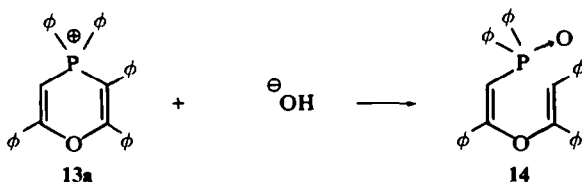


Il y a toujours dans ce cas départ du groupement acétylénique avec formation de phénylacétylène lorsque $R' = \phi$ (mis en évidence par CPV: colonne TEGS 30% 5 m/1/8''), ou de propyne lorsque $R' = \text{Me}$ (mis en évidence par son odeur caractéristique et mesure du volume de gaz dégagé).

Sauf l'oxyde de phosphine 15 qui a été caractérisé comme précédemment (analyse, IR, RMN), tous les autres oxydes obtenus par hydrolyse des sels acétyléniques ont été identifiés avec ceux obtenus à partir des sels du premier type ($R = \phi$).

Ouverture du cycle

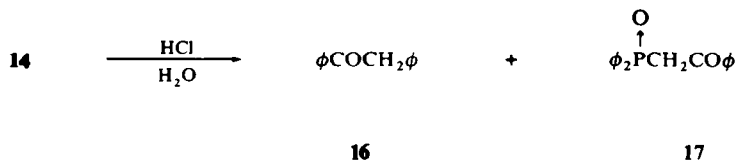
Comme nous l'avons signalé plus haut, l'hydrolyse basique du bromure 13a ne conduit pas à l'hétérocycle attendu 15, obtenu à partir du bromure acétylénique 13b, mais à l'oxyde ouvert 14:



L'analyse élémentaire du produit **14** indique qu'il n'y a pas eu départ de groupement au cours de l'hydrolyse (conservation de tous les carbones de **13a**). Les deux groupements phényle restant sur l'atome de phosphore, il nous fallait préciser si l'ouverture du cycle au niveau de cet atome se fait entre les positions 3 et 4, ou 4 et 5.

Le spectre RMN de **14** montre la présence de 2 protons vinyliques dont un seul est couplé avec l'atome de phosphore (Tableau 2).

L'hydrolyse acide de **14** donne, après coupure au niveau de l'éther vinylique⁴ deux nouveaux produits qui ont été identifiés (chromatographie sur plaque d'alumine) à la désoxybenzoïne **16** et à l'oxyde de phosphine **17**:³



L'ouverture du cycle a donc eu lieu entre les positions 3 et 4 au cours de l'hydrolyse basique.

L'étude du spectre IR de l'oxyde de phosphine **14** montre un déplacement de la bande attribuée aux éthers vinyliques des sels de phosphonia-4 pyranne^{2a} vers les basses fréquences: 1290 → 1270 cm⁻¹. Ce déplacement pourrait être attribué au passage d'un éther divinyle cyclique à un tel oxyde linéaire.

L'ouverture du cycle que nous venons de décrire est en accord avec les résultats décrits par Bergesen^{1f} d'une part, et Schweizer et Wehman¹ⁱ d'autre part, qui ont étudié l'hydrolyse basique de sels de phosphonium vinyliques portant un phényle en α du phosphore.

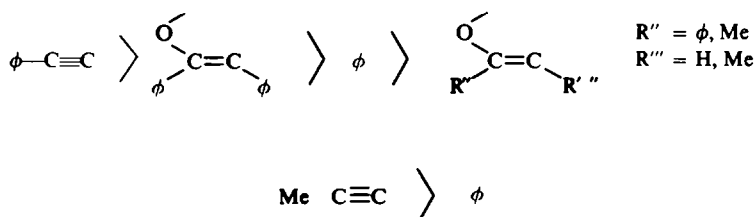
CONCLUSION

Nous avons constaté au cours de cette étude que:

—l'hydrolyse basique des sels de phosphonia-4 pyranne se fait en général avec conservation du cycle. Il en résulte une série d'oxydes de phosphine hétérocycliques où l'atome de phosphore fait partie du noyau oxo-4 oxa-1 P^V phosphorinane-4.

—Quel que soit l'agent basique utilisé (Ag₂O, KOH, NaOH) dans le milieu contenant de l'eau, il en résulte les oxydes de phosphine avec rupture d'une liaison P—C. Les rendements de ces réactions sont sensiblement quantitatifs.

Enfin, notre étude sur l'hydrolyse basique nous permet de donner une classification de l'ordre de départ des groupements liés au phosphore tétracoordonné:



Cette classification complète celles données par Ingold, Hoffmann et Bergesen.^{1a, 1b, 1f}

PARTIE EXPERIMENTALE

Avec la collaboration technique de Mme R. Fugnitto.

Les points de fusion ont été déterminés avec un appareil Mettler FPI. Les spectres IR ont été enregistrés sur spectrographe Hitachi en pastilles de KBr. Les spectres ultra-violet ont été enregistrés sur spectrographe Perkin-Elmer 137-UV. Les spectres RMN ont été enregistrés sur un appareil Varian A-60 (repère interne: TMS; solvant: CDCl_3 ; concentrations: 5 à 10%). Les microanalyses ont été effectuées au Laboratoire de Microanalyse de la Faculté des Sciences de Paris, pour la responsabilité de M. Dorme. Les dosages du phosphore ont été effectués au Service Central de Microanalyse du CNRS à Thiais.

Hydrolyse basique: mode opératoire général

Les trois techniques citées en exemples conduisent à des résultats équivalents.

On peut suivre l'évolution de la réaction par chromatographie sur plaque (silicagel, F_{254} de Merck; 0.25 mm; éluant: méthanol).

Utilisation de NaOH à froid: oxyde de diméthyl-2,6 phényl-4 oxa 1 P^v phosphorin-4 (produit 10). 3.6 g (10^{-2} M) du bromure de phosphonium 9a sont dissous dans 10 ml d'eau. 1 g de soude en pastilles (150% d'excès) est ajouté à la solution qui est agitée. Le benzène formé est décelable dès le début de la réaction à son odeur caractéristique. La réaction est arrêtée au bout de 24 hr. Les solvants sont évaporés à sec sous pression réduite et le résidu est repris au benzène bouillant (où les sels minéraux, et éventuellement le sel de départ n'ayant pas réagi, sont insolubles). La solution benzénique est filtrée. Le benzène du filtrat est évaporé. Le résidu d'oxyde de phosphine, de couleur jaunâtre, un peu visqueux (2.2 g) est recristallisé à chaud dans le cyclohexane (cristaux incolores, $F = 178.1^\circ$).

Utilisation de Ag_2O à froid: oxyde ouvert (produit 14). 1.15 g ($2 \cdot 10^{-3}$ M) du bromure 13a sont dissous dans 5 ml EtOH à 95%. 0.6 g (50% d'excès) d'oxyde d'argent (préparé par action de la soude sur le nitrate d'argent) sont mis en suspension dans la solution alcoolique sous agitation à la température ambiante. Au bout de 16 hr, la réaction est arrêtée et l'oxyde de phosphine est extrait au benzène bouillant comme précédemment. Cet oxyde (0.9 g) est chromatographié sur une colonne d'alumine neutre ou basique. L'éluion se fait avec EtOAc. L'impureté colorée (jaune-marron), élue avec le MeOH, a un poids négligeable mais rend la recristallisation de l'oxyde difficile. L'oxyde de phosphine 14 est recristallisé à froid dans le mélange benzène-éther de pétrole ($E_b = 35-50^\circ$). Celle-ci est très lente (plusieurs jours); aiguilles très fines; $F = 174.5^\circ$. Les réactions à l'oxyde d'argent ont été faites à l'abri de la lumière.

Utilisation de KOH à chaud: oxyde de méthyl-3-triphényl-2,4,6 oxa-1 P^v phosphorin-4 (produit 12). 1.2 g ($2.5 \cdot 10^{-3}$ M) de bromure 11a et 0.3 g de potasse (150% d'excès) sont dissous dans 10 ml EtOH aqueux. La solution hydro-alcoolique est portée à l'ébullition pendant 2 hr. L'oxyde de phosphine 12 est extrait comme indiqué précédemment (0.8 g). Il est recristallisé à froid dans le mélange EtOAc/pentane; $F = 205.9$.

Hydrolyse acide du produit 14

Quelques mg d'oxyde de phosphine 14 sont dissous dans AcOH auquel on ajoute de HCl concentré. La solution est portée à l'ébullition pendant 3 hr. Cette solution est ensuite diluée dans l'eau et portée à un pH neutre par addition de soude. Les produits organiques sont alors extraits au CHCl_3 . La solution chloroformique est lavée à l'eau, séchée sur CaCl_2 et concentrée. La chromatographie sur plaque de gel de silice (de Merck, F_{254} , 0.25 mm; éluant: acétone) de cette solution montre la formation, au cours de l'hydrolyse acide du produit 14, de désoxybenzoin 16 et d'oxyde de diphenyl phénacyl phosphine 17 (comparaison avec des échantillons originaux).

BIBLIOGRAPHIE

- ¹ a G. W. Fenton et C. Ingold, *J. Chem. Soc. C*, 2342 (1929); b H. Hoffmann, *Ann. Chem B*, 634 (1960); c G. Aksnes, *Acta Chem. Scand.* 15, 438 (1961); d G. Aksnes et J. Songstad, *Ibid.*, 16, 1426 (1962); e G. Aksnes et L. J. Brudvik, *Ibid.*, 17, 1616 (1963); f K. Bergesen, *Ibid.*, 20, 899 (1966); g G. Wittig, *Bull. Soc. Chim.* 1162 (1966); h D. W. Allen et I. T. Millar, *J. Chem. Soc. C*, 252 (1969); i E. E. Schweizer et A. T. Wehman, *Ibid. C*, 1901 (1970)
- ² a M. Simalty et H. Chahine, *Bull. Soc. Chim.* 4938 (1968); b M. Simalty et H. Chahine, *C.R. Acad. Sc.* 266, 1098 (1968); c L. Strzelecki, B. Maric et M. Simalty, *Ibid.* 269, 382 (1969); d M. L. Filleux-Blanchard, M. Simalty, M. Berry, H. Chahine et M. H. Mebazaa, *Bull. Soc. Chim.* 3549 (1970); e M. Simalty et M. H. Mebazaa, *Ibid.*, (1972).

- ³ ^a M. Sanders et G. Burchman, *Tetrahedron Letters* 8 (1959); ^b J. J. Richards et C. V. Banks, *J. Org. Chem.* **28**, 123 (1963); ^c E. A. Arbousov, N. A. Polezhova, V. S. Vinogradova et A. K. Shamsutdinova, *Izv. Acad. Nauk. SSSR Ser. Khim.* **4**, 669–78 (1965); ^d M. Simalty et Le Van Chau, *Tetrahedron Letters* 4371 (1970)
- ⁴ E. Staude et E. Patat, Cleavage of the C—O—C bond. Patai Editeur, (1967) (The Chemistry of the ether linkage)
- ⁵ L. J. Bellamy, *The Infra-Red Spectra of Complex Molecules*. Methuen (1962)