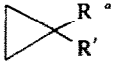

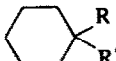



Tableau 1. Sels de phosphonium cycliques 2

	Rdt ^a (%)	F ^c (°C)	Spectre IR $\nu_{\text{C=O}}^d$	Spectre de RMN ^e		
				$\delta_{\text{P-H}}$	$^2J_{\text{P-H}}$	$^4J_{\text{P-H}}$
2a 	65	240	1515	3.74	20	
2b 	61	260	1515	4.07	21.5	
2c 	46	270	1523	4.03	23	2
2d 	62	215	1530	4.00	21	

^a R = $\overset{\oplus}{\text{P}}\text{Ph}_3\text{Br}^-$, R' = CO-CH- $\overset{\oplus}{\text{P}}\text{Ph}_3$.

^b En produit isolé par rapport à la théorie.

^c Fusion instantanée après recristallisation dans l'éthanol.

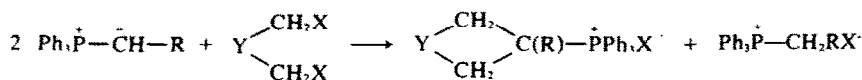
^d ν en cm^{-1} en suspension dans le Nujol.

^e δ en ppm, J en Hz.

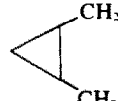
phosphonium, cette valeur est plus faible et voisine en général de 12 Hz).

Précisons que la séparation du sel de phosphonium cyclique 2 et du sel 3 résultant de la réaction de transyluration, peut être réalisée sans difficulté en raison de la différence de la vitesse d'hydrolyse de ces deux composés: l'action d'une solution de soude hydroalcoolique diluée sur le mélange transforme le sel 3 en acétylméthylènetriphénylphosphorane et oxyde de triphénylphosphine facilement séparés du sel 2 inattaqué, par un traitement au benzène.

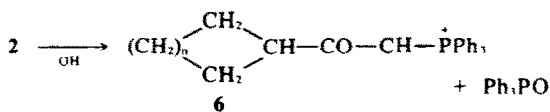
En résumé on obtient donc dans le cas de l'acétone-1,3 diphosphorane, malgré la présence de deux fonctions ylures, une condensation du même type que celles mises en évidence par Bestmann et coll avec les monophosphoranes porteurs d'un substituant R = H⁶ R = alkyl⁷ et R = phényl:⁷



X = Br, I, Tos O

Y = (CH₂)_n, CH₂-O-CH₂, CH₂-S-CH₂, , etc.

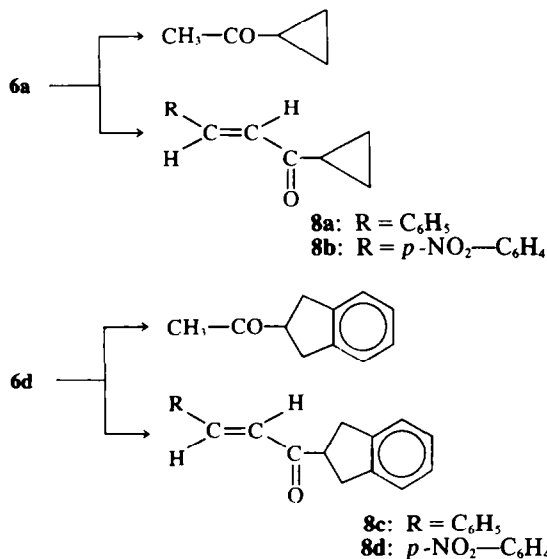
L'étude des sels de phosphonium 2 confirme leur structure: ils conduisent facilement par hydrolyse aux monophosphoranes 6:



Il suffit pour réaliser celle-ci d'abandonner pendant quelques heures à température ordinaire leur solution dans de la soude hydrométhanolique 5N environ. Après extraction au chloroforme et agitation avec une solution d'acide chlorhydrique, le sel de phosphonium formé est séparé sans difficulté de l'oxyde de triphénylphosphine par un lavage au benzène ou au diméthoxy-1,2 éthane. Le passage à l'ylure est ensuite réalisé de la manière habituelle par action de la soude.

Les ylures cycliques **6** présentent les caractéristiques habituelles des phosphoranes β -cétoniques: présence en infrarouge d'un groupement carbonyle fortement déplacé vers 1550 cm^{-1} et en RMN d'un doublet dû au groupement $\text{CH}=\text{P}$ vers 3.8 ppm avec une constante de couplage de $26\text{--}27\text{ Hz}$ (voir Tableau 2).

Deux d'entre eux (**6a** et **6d**) ont été engagés dans des réactions d'hydrolyse et de Wittig; dans les deux cas les dérivés attendus ont été isolés avec d'excellents rendements ($62\text{--}85\%$):



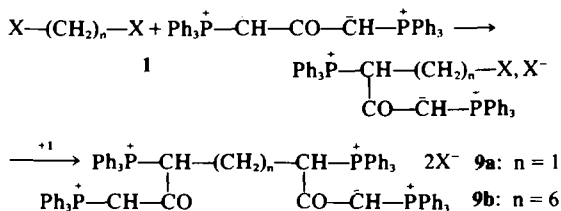
Précisons que les cétones éthyléniques ainsi obtenues ont la configuration *trans* $^3J_{\text{H-H}}$ environ 16 Hz .

Condensation sans réaction de transyluration. Synthèse de δ -dicétones

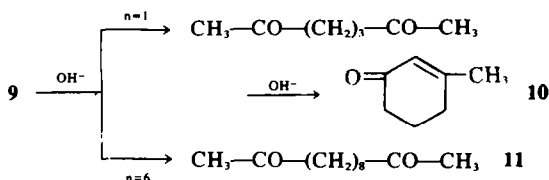
Le diiodométhane et le dibromo-1,6 hexane se condensent, à raison également d'une mole de phosphorane pour une demi-mole de dérivé dihalogéné, en donnant un nouveau sel de phosphonium, mais, contrairement à ce que l'on observait précédemment, il n'y a pas de transyluration.

La nature des produits obtenus lors de l'hydrolyse totale de ce nouveau sel conduit à admettre une

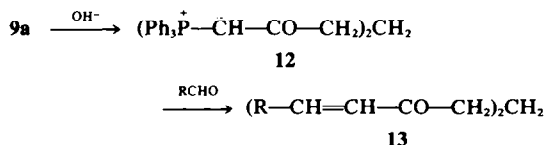
dialkylation de type intermoléculaire:



On isole en effet (après quelques heures de reflux du sel en solution hydrométhanolique légèrement basique) une dicétone ($n=6$) ou son produit de cyclisation (cas de $n=1$), l'heptadione-2,6 attendue dans ce dernier cas se cyclisant très facilement en milieu alcalin:⁸



Lorsque $n=1$, il est également possible de réaliser une hydrolyse ménagée du sel **9a**, et d'obtenir le diphosphorane **12** qui, par condensation de Wittig, mène aux dicétones diéthyléniques:



Les composés **9a**, **12** et **13** présentent, en raison de la symétrie de leur molécule un spectre de RMN simplifié: un seul doublet pour les protons de $\text{CH}=\text{P}$ dans le cas de **9a** et **12a**, un seul système AB pour les cétones éthyléniques **13** (voir Tableau 3). Leur structure a été confirmée par le spectre de masse de la cétone ($p\text{-NO}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CH=CH-CO-CH}_2)_2\text{CH}_2$: $m/e = 394$ (M^+), 218 ($p\text{-NO}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CH=CH-CO-(CH}_2)_3$)⁺ et 176 ($p\text{-NO}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CH=CH-CO}^+$).

Tableau 2. $\text{R-CO-}\overset{\ominus}{\text{C}}\text{H-P}^+(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ ^a

	R	Rdt ^b (%)	F(°C)	Spectre ^c IR $\nu_{\text{C=O}}$	Spectre de RMN ^d $\delta_{\text{CH-P}}$ $^2\delta_{\text{P-H}}$
6a		70	181-183	1553	3.82 26
6b		57	162-163	1525	3.74 27
6c		60	163-165	1525	3.70 27
6d		82	153-155	1525	3.83 26.5

^aTous les ylures ci-dessus ont donné une analyse centésimale correcte.

^bEn produit isolé.

^c ν en cm^{-1} , en suspension dans le Nujol.

^d δ en ppm, J en Hz.

Tableau 3. (R-CO-CH₂)₂-CH₂

R	Rdt (%)	F(°C)	IR ^a ν _{C=O}	RMN ^b δ _{P-CH}	² J _{P-H}	δ _{CH-CH}	J
12 (C ₆ H ₅) ₃ P=CH	76	182-184	1537	3.79	27		
13a C ₆ H ₅ -CH=CH	31	79-80	1668			6.74-7.60	16.5
13b p-NO ₂ -C ₆ H ₄ -CH=CH	76	156-157	1689			6.88-7.65	16.5

^aν en cm⁻¹, en suspension dans le Nujol.

^bδ en ppm, J en Hz.

PARTIE EXPERIMENTALE

Spectres de RMN en solution dans CDCl₃ (sauf indication contraire) déplacements chimiques en ppm par rapport au TMS. **Spectre IR**, ν en cm⁻¹.

Acétone-1,3 diphosphorane

On peut l'obtenir soit à partir de la dichloro-1,3 acétone en utilisant un mode opératoire décrit par Denney et Song,² Condensation au sein du chloroforme de deux moles de triphénylphosphine avec une mole de dichloroacétone (Rdt en sel 86%), soit à partir de la dibromo-1,3 acétone, il est alors préférable d'effectuer la condensation en deux étapes suivant le mode opératoire ci-dessous.

Bromoacétylméthylènetriphénylphosphorane Ph₃P⁺-CH-CO-CH₂Br.⁹ On ajoute goutte à goutte une solution de 22,6 g de dibromo-1,3 propanone dans 100 cm³ de benzène sec à une solution bien agitée de 27,4 g de triphénylphosphine dans 100 cm³ du même solvant. Après 1 h d'agitation à température ordinaire, le sel de phosphonium est filtré, lavé au benzène, séché et dissous dans le minimum de méthanol à 50%; l'addition de carbonate de sodium suivie d'une dilution par l'eau, précipite l'ylure que l'on filtre et sèche. Rdt = 80%; F = 185° avec décomposition (inchangée après recristallisation dans l'acétate d'éthyle).

Bromure de triphénylphosphoranylidèneacétyltri-phénylphosphonium 3 Ph₃P⁺-CH-CO-CH₂-PPh₃Br⁻. A une solution de 32 g de bromoacétylméthylènetriphénylphosphorane dans 500 cm³ de benzène sec, on ajoute 22 g de triphénylphosphine, porte 3 h à 80° et filtre le sel de phosphonium formé. Le produit brut est directement utilisable pour les synthèses ultérieures. Rdt = 95%; F_(eau-méthanol) = 248-250°, IR (Nujol): ν_{C=O} = 1547, RMN: δ_{CH₂} = 4.86, ²J_{P-H} = 13.5 Hz; δ_{CH} = 4.41, ²J_{P-H} = 23 Hz.

Préparation du di-ylure. A une suspension bien agitée de 0.1 mole de sel dans 500 cm³ de toluène sec, on ajoute sous atmosphère d'azote la quantité théorique d'une solution environ N de t-amylate de sodium¹⁰ dans le toluène et porte à ébullition pendant 30 min. L'acétone-1,3 diphosphorane, peu soluble dans le toluène, précipite sous la forme d'un solide jaune. Toutes les réactions ultérieures ont été réalisées à partir de cette suspension, sans élimination du bromure de sodium formé.

Sels de phosphonium 2

A une suspension de 0.05 mole de di-ylure 1 dans 200 cm³ de toluène, on ajoute 0.025 mole de dérivé dihalogéné et porte à reflux jusqu'à disparition de la coloration jaune (10 à 90 min environ). Le mélange de sels obtenu par filtration est dissous dans le minimum de méthanol et traité par 500 cm³ de soude N. Après 30 min d'agitation, on verse dans 1000 cm³ d'eau, extrait au chloroforme et obtient par évaporation de la solution chloroformique un mélange d'acétylméthylènetriphénylphosphorane, d'oxyde de triphénylphosphine et de sel attendu. Un traitement au benzène bouillant qui solubilise l'ylure et l'oxyde de triphénylphosphine permet d'isoler le sel attendu à l'état pur par filtration. Caractéristiques physiques: voir Tableau 1.

Phosphoranes cycliques 6

A une solution de 10 g de sel de phosphonium 2 dans le minimum de méthanol, on ajoute 100 cm³ de soude concentrée. Après 20 min d'agitation à température ordinaire, (15 min à reflux dans le cas de 6c), on dilue avec 1000 cm³ d'eau, sature la solution de chlorure de sodium, extrait trois fois au chloroforme et agite la

solution chloroformique avec de l'acide chlorhydrique N. L'addition d'eau au mélange de sel de phosphonium et d'oxyde de triphénylphosphine obtenu par évaporation du chloroforme permet d'éliminer l'oxyde de phosphine par simple filtration; le phosphorane est ensuite précipité de la solution aqueuse par addition de soude et filtré.

Caractéristiques physiques, voir Tableau 2.

Méthylcycloalkylcétone 7

Cyclopropylméthylcétone. A une solution de 9 g d'ylure 6a dans un mélange de 45 cm³ de méthanol et de 9 cm³ d'eau on ajoute 1.8 g de soude concentrée et porte à reflux pendant 6 h. La cétone très soluble dans le milieu réactionnel est isolée par extraction en continu au pentane. Rdt = 62%; E₇₆₀ = 108-110°, Litt.¹² E₇₆₀ = 110-112°; IR (CCl₄) ν_{C=O} = 1704.

Acétyl-2 indane. Mode opératoire identique. Extraction à l'hexane. Rdt = 80%; E₇₆₀ = 178-180°, Litt.¹³ E₇₆₀ = 175-177°; IR (CCl₄) ν_{C=O} = 1707.

cétone α-éthyléniques 8

Elles ont été obtenues en portant à reflux pendant une ou plusieurs heures une solution de 0.01 M d'ylure 6 et de 0.01 M d'aldéhyde dans 20 à 30 cm³ de benzène. Après évaporation du solvant, la cétone est séparée de l'oxyde de triphénylphosphine par un traitement à l'éthanol bouillant (la cétone précipite au refroidissement) ou à l'hexane dans le cas du cinnamoylcyclopropane; toutes ces cétones ont été purifiées par recristallisation dans l'éthanol. 8a Rdt = 69%, F = 51-52°, Litt.¹⁴ = 51.3-51.7°; RMN: protons éthyléniques à 6.98 et 7.71 ppm, J = 16 Hz; IR (Nujol) ν_{C=O} = 1675. 8b Rdt = 85%, F = 120-121°, Litt.¹⁵ = 118-118°5; RMN: protons éthyléniques à 7.07 et 7.71 ppm, J = 16 Hz; IR (CH₂Cl₂) ν_{C=O} = 1680. 8c Rdt = 65%, F = 138-139°; RMN: protons éthyléniques à 6.98 et 7.68 ppm, J = 16 Hz; IR (CH₂Cl₂) ν_{C=O} = 1691.

Dérivés 8-dicétoniques

Sel de phosphonium 9a. A une suspension de 0.05 mole d'ylure 1 dans 200 cm³ de toluène on ajoute 0.025 mole de CH₂I₂ et porte à 80° pendant 1 h. Le mélange de sels obtenu par filtration (bromure de sodium et sel de phosphonium) conduit, après un traitement au chloroforme suivi d'une filtration, puis d'une évaporation au sel attendu que l'on purifie par recristallisation dans l'éthanol à -20°. Rdt (après recristallisation) = 59%, F_(éthanol) = 270° avec décomposition. IR (Nujol): ν_{C=O} = 1562; RMN: δ_{CH} = 4.07, ²J_{P-H} = 22 Hz.

Bis (triphénylphosphoranylidène) - 1,7 heptadione - 2,6 12. A une solution de 10 g de sel de phosphonium 9a dans le minimum de méthanol, on ajoute 100 cm³ de soude concentrée. Après 20 min d'agitation à température ordinaire, on dilue avec 1000 cm³ d'eau, extrait 3 fois au chloroforme et agite la solution chloroformique avec de l'acide chlorhydrique N. Au mélange de sel de phosphonium et d'oxyde de triphénylphosphine obtenu par évaporation du chloroforme, on ajoute 250 cm³ d'eau, élimine l'oxyde de triphénylphosphine par filtration et précipite le phosphorane de la solution aqueuse de sel de phosphonium par addition de soude. Rdt = 76%; F_(CH₃CN) = 182-184°; IR (Nujol): ν_{C=O} = 1537; RMN: δ_{CH} = 3.79, J = 27 Hz.

Diphényl-1,9 nonadiène-1,8 dione-3,7 13a. On porte pendant 2 h à 145° un mélange de 0.01 mole d'ylure 12 et de 0.1 mole de benzaldéhyde. Après élimination de l'excès d'aldéhyde, le résidu est dissous dans le minimum d'éthanol et la solution refroidie à

-30°; la dicétone qui précipite est filtrée et recristallisée dans le même solvant. Rdt = 31%; $F_{\text{(éthanol)}} = 79-80^\circ$; IR (Nujol): $\nu_{\text{C=O}} = 1668$; RMN: protons éthyléniques $\delta = 6.74$ et 7.60 , $J = 16.5$ Hz.

Bis-(*p*-nitrophényl)-1,9 nonadiène-1,8 dione-3,7 13b. On porte à reflux pendant 30 min une solution de 0.01 mole d'ylure 12 et 0.02 mole de *p*-nitrobenzaldéhyde dans 30 cm³ de benzène. Après évaporation du solvant, la cétone est isolée par un traitement à l'éthanol, dans lequel elle est insoluble, suivi d'une recristallisation dans le benzène. Rdt = 76%; $F_{\text{(benzène)}} = 156-157^\circ$; IR (Nujol): $\nu_{\text{C=O}} = 1689$; RMN: protons éthyléniques, $\delta = 6.88$ et 7.65 , $J = 16.5$ Hz; spectre de masse: $m/e = 394$ (M^+), 218 ($p\text{-NO}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CH=CH-CO(CH}_2\text{)}_2^+$), 176 ($p\text{-NO}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CH=CH-CO}^+$).

Méthyl-3 cyclohexène-2 one-1 10

Après 14 h de reflux d'une solution de 12.8 g d'ylure 12 dans un mélange de 50 cm³ de méthanol, 30 cm³ d'eau et 2 cm³ de soude concentrée, on évapore le méthanol et extrait à l'hexane. Le résidu d'évaporation de l'hexane (cétone attendue mélangée à un peu d'oxyde de triphénylphosphine) est chromatographié sur colonne d'acide silicique (éluant hexane-chloroforme 1/2) et distillé. Rdt = 43%; $E_{760} = 197^\circ$, Litt.⁸ = 198-199°; IR (CCl₄): $\nu_{\text{C=O}} = 1675$; RMN: $\delta_{\text{CH}_3} = 2.0$, proton éthylénique $\delta = 5.95$.

Action du dibromo-1,6 hexane sur le di-ylure 1

A une suspension de 0.05 mole d'ylure 1 dans 200 cm³ de toluène, on ajoute 0.025 mole de dibromo-1,6 hexane et porte à reflux pendant 6.5 h. Au mélange de sels obtenu après filtration (bromure de sodium et sel de phosphonium), on ajoute 250 cm³ de méthanol à 50%, 12 cm³ de soude concentrée, et porte à reflux pendant 24 h. Après distillation du méthanol et extraction de la

solution aqueuse au chloroforme, on sépare (après évaporation du solvant) l'oxyde de triphénylphosphine de la dicétone attendue par un traitement à l'éther (trois fois 50 cm³). Après évaporation de l'éther la dodécadione-2,11 est distillée sous pression réduite. Rdt = 59%, $E_s = 136-138^\circ$, $F = 67-68^\circ$, Litt.¹⁶ = 137°, $F = 68^\circ$.

RÉFÉRENCES

- ¹A. Hercouet et M. le Corre, *Tetrahedron Letters* 825 (1976).
- ²D. B. Denney et J. Song, *J. Org. Chem.* 29, 495 (1964).
- ³Une partie du travail décrit dans ce mémoire a déjà fait l'objet d'une communication antérieure.⁴
- ⁴A. Hercouet et M. le Corre, *Tetrahedron Letters* 2491 (1974).
- ⁵H. J. Bestmann, *Chem. Ber.*, 95, 58 (1962).
- ⁶H. J. Bestmann et E. Kranz, *Chem. Ber.* 102, 1802 (1969).
- ^{7a}H. J. Bestmann et D. R. Zimmermann, *Fortschr. Chem. Forsch.* 20, 48 (1971); ^bG. Hofmann, *Thèse Erlangen*, (1972).
- ⁸C. Harries, *Ber.* 47, 790 (1914).
- ⁹M. le Corre, *Bull. Soc. Chim.* 1954 (1974).
- ¹⁰Cette base, dont l'utilisation pour la préparation d'un alkylidènephosphorane a été signalée pour la première fois par J. M. Conia *et al.*,¹¹ peut être remplacée par le *t*-butylate de potassium.
- ¹¹J. M. Conia et J. C. Limasset, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1936 (1967).
- ¹²W. H. Perkin, *J. Chem. Soc.* 835 (1885).
- ¹³W. H. Perkin et G. Revay, *Ibid.* 228 (1894).
- ¹⁴B. P. Mariella et R. R. Raube, *J. Am. Chem. Soc.* 74, 518 (1952).
- ¹⁵S. C. Brunce, H. F. Dorsman et F. D. Popp, *J. Chem. Soc.* 303 (1963).
- ¹⁶J. Cason et F. S. Prout, *J. Am. Chem. Soc.* 66, 48 (1944).