

NOUVELLE SYNTHÈSE STERÉOSELECTIVE DE DISELS DE
BUTADIÈNE-1,3 YLENE-1,4 BISPHOSPHONIUMS (*)

H.J. CRISTAU*, F. PLENAT*, G. DUC et A. BENNAMARA

Laboratoire de Chimie Organique, U.A. 358. E.N.S.
Chimie, 8, rue de l'Ecole Normale - 34075 - Montpellier Cédex, France

(Received in France 28 June 1984)

Abstract - A new way to 1,4 butadienylene bisphosphonium salts **2** is given, using a base-catalyzed double isomerization process on acetylenic precursors **3**. The precursor can be synthesized by nucleophilic substitution of 1,4-diiodo 2-butyne with triphenylphosphine. The selection of the 1,4-dihalo 2-butyne has a strong influence on the course of the reaction which, besides that, can lead to exclusive formation of a new stabilized ylid-disalt **5**.

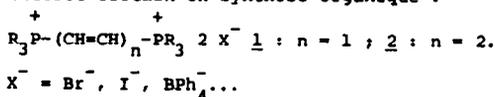
The stereoselectivity of the t.butylamine induced double isomerization allows the isolation of the kinetic product, the (Z, E) 1,4-butadienylene bisphosphonium salt, which is then readily converted into the more stable (E, E) isomer.

Résumé - Une nouvelle voie d'accès aux disels de butadiénylène-1,4 bisphosphoniums **2**, basée sur le principe d'une double isomérisation basocatalysée de précurseurs acétyléniques **3**, a été mise au point. Le précurseur peut être synthétisé de façon univoque, par substitution nucléophile du diiodo-1,4 butyne-2 sur la triphénylphosphine ; en fait, le choix du dihalogéno-1,4 butyne-2 influence fortement le cours de la réaction qui peut être orientée par ailleurs, vers la formation unique d'un nouveau disel-ylure stabilisé.

La stéréosélectivité de la double isomérisation par la t.butylamine permet l'isolement du produit cinétique de la réaction, le butadiénylène-1,4 bisphosphonium à enchaînement diénique Z, E, qui peut être ensuite facilement transformé en produit thermodynamique E,E.

INTRODUCTION

L'acylation de phosphine tertiaires par le bromure d'acétyle¹ ou de vinylacétyle² a permis d'accéder à deux nouvelles classes de composés, les sels de vinylène-1,2 ou de butadiénylène-1,4 bis phosphonioms **1** et **2**, qui présentent un intérêt certain en synthèse organique :



En effet, des méthodes de formyloléfination d'aldéhydes³ et de synthèse d'éthers vinyliques⁴ ont été mises au point à partir des composés vinyliques **1** ainsi que des réactifs de Wittig qui en découlent⁵. Les disels **2**, susceptibles de permettre une greffe ultérieure de synthons comportant quatre atomes de carbone sur une molécule organique, devraient trouver, de la même façon, un champ d'applications

étendu. Par ailleurs, le clivage sélectif de l'enchaînement alkénylène $\omega-\omega'$ bisphosphonio^{2b} des disels **1** et **2** fait de ces composés des précurseurs intéressants de phosphines dissymétriques ou fonctionnelles.

Nous décrivons ici une nouvelle voie d'accès aux structures de type **2**, basée sur le principe de l'isomérisation prototropique, basocatalysée, des systèmes acétyléniques.

PRINCIPE DE LA SYNTHÈSE PAR DOUBLE ISOMERISATION

Les isomérisations basocatalysées de systèmes insaturés, connues depuis fort longtemps⁶, ont vu leurs premières applications aux sels de phosphonioms au cours des années 60 : différents travaux concernant ou faisant intervenir l'isomérisation propargyle-allényle^{7,8,9,10}

ou allyle-vinyle⁹⁻²⁰ dans des sels de phosphoniums insaturés peuvent être relevés dans la littérature. Les agents basiques utilisés n'ont fait l'objet d'aucune étude systématique ; ceci est dû au fait que, la plupart du temps, les sels transposés étaient générés *in situ* pour réaction ultérieure. Il ressort toutefois qu'une simple catalyse basique est généralement suffisante pour atteindre l'isomérisation, du fait de l'acidité marquée des hydrogènes méthyléniques en α du groupe triphénylphosphonio, très fortement attracteur. Les nouveaux sels de phosphoniums α-β insaturés ainsi formés se trouvent alors stabilisés énergétiquement par délocalisation des électrons π de l'insaturation dans les orbitales d de l'atome de phosphore voisin²¹.

Dans le cas des sels de bisphosphonium 2 qui nous concerne, nous avons envisagé un processus s'inspirant de ce type de prototropie et qui implique une double isomérisation des sels de butyne-2 ylène-1,4 bisphosphoniums (schéma 1).

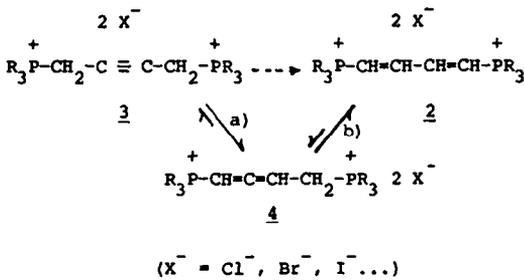


Schéma 1 : Principe de la double isomérisation

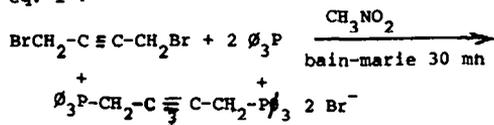
Dans l'étape a) la partie propargylphosphonium est susceptible de s'isomériser en allénylphosphonium 4. Dans l'étape b), ce disel 4 qui comporte aussi, un motif structural allylphosphonium, devrait d'autant mieux s'isomériser en bis vinylphosphonium qu'il y aurait alors formation d'un système diénique conjugué dans le produit final.

SYNTHÈSE DU PRODUIT INITIAL : DIODURE DE

BUTYNE-2 YLENE-1,4 BIS TRIPHENYLPHOSPHONIUM

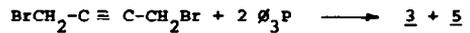
Le seul composé à enchaînement P-C-C≡C-C-P décrit dans la littérature est le disel 3, obtenu à partir de triphénylphosphine et du dibromo-1,4 butyne-2²² (eq. 1).

eq. 1 :



Résultats

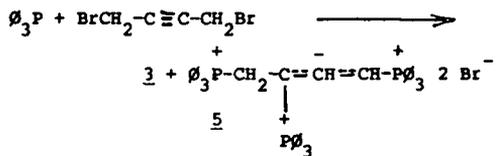
Cependant, cette réaction ne nous a permis d'isoler le disel 3 attendu qu'avec un rendement de 56 % (contre 95 % annoncés), mais en mélange avec un nouveau composé 5, dont la proportion augmente d'autant plus que les conditions réactionnelles sont plus dures (Cf. Tableau 1).



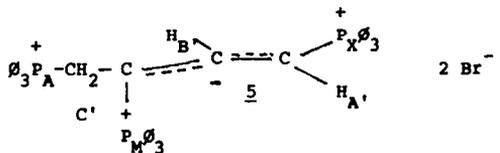
- Identification du sous-produit 5

L'analyse élémentaire de ce composé indiquant un rapport de trois phosphores pour deux halogènes, et la présence de trois groupes distincts de signaux en RMN ³¹P permettent de lui supposer une structure disel-ylure qui résulterait de la condensation de trois moles de triphénylphosphine sur un équivalent de dibromo-1,4 butyne-2. L'analyse exacte des différents spectres du composé isolé permet de lui attribuer effectivement la structure 5 (eq. 2).

eq. 2 :



En RMN ³¹P, l'analyse au premier ordre du système (assimilé à un système AMX) des signaux donnés par le composé isolé correspond bien à la formule proposée (Cf. Tableau 2). Les deux doublets dédoublés centrés à



26,2 et 20,2 ppm présentent une constante de couplage mutuel de 15,6 Hz compatible avec un ³J_{P-P}. Les deux autres constantes égales à 5,4 et 4,1 Hz (respectivement pour les signaux à 26,2 et 20,2 ppm) sont en accord avec des couplages longue distance ⁵J_{P-P} et ⁴J_{P-P}. Elles se retrouvent dans le signal à 19,6 ppm que l'on peut ainsi attribuer à P_X. Il ne semble pas possible de proposer une localisation précise de

P_A et P_M .

L'analyse du spectre RMN 1H du composé 5 isolé montre que le produit 6, composé normalement attendu de l'addition de ϕ_3P sur la triple liaison, a en réalité subi une prototropie pour conduire au composé isolé 5. De fait, celui-ci est plus stable que ses deux tautomères 6 et 7 par suite de la meilleure délocalisation de la charge négative illustrée par les formes mésomères 5a-d (schéma 2).

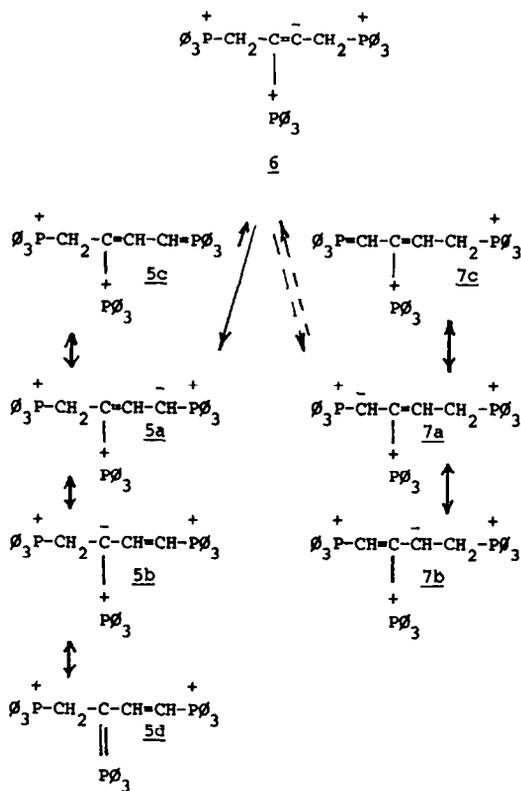


Schéma 2 : Prototropie du composé 6

En effet, trois signaux de résonance : triplet dédoublé à 6,25 ppm, doublet dédoublé à 5,0 ppm et doublet dédoublé à 4,15 ppm, d'intégration respective 1:2:1, caractérisent le composé 5 (Cf. Tableau 2). Seules les formes 5 s'accordent avec le spectre observé : une constante de couplage mutuel de 19 Hz, telle qu'elle peut être déduite d'expérience de double résonance visant à simplifier les signaux correspondants à un seul proton, ne peut appartenir qu'à des protons vicinaux *trans*. Les autres valeurs de couplage observées (≈ 15 , 12 et 9 Hz) sont tout à fait compatibles avec des $^3J_{P-H}$ et $^2J_{P-H}$.

- Mécanisme

L'obtention simultanée des deux composés 3 et 5, compte-tenu du rapport stoechiométrique initial (deux moles de $2 \phi_3P$ pour une mole de $Br-CH_2-C\equiv C-CH_2-Br$), implique l'intervention de réactions de substitution et d'addition concurrentes qu'il nous importait de savoir maîtriser. La formation des composés 3 et 5 débute vraisemblablement par une substitution nucléophile de la triphénylphosphine sur le dibromo-1,4 butyne-2, qui conduirait au sel intermédiaire 8²³ (Cf. schéma 3). Ce composé qui possède une triple liaison plus activée peut théoriquement réagir suivant deux modes concurrentiels : substitution nucléophile du brome propargylique par la triphénylphosphine (voie a) ou addition nucléophile de cette même phosphine sur la triple liaison activée (voie b) : ce dernier type d'addition d'un nucléophile mou (ϕ_3P) sur un électrophile mou (triple liaison) a déjà été observé si l'on se réfère

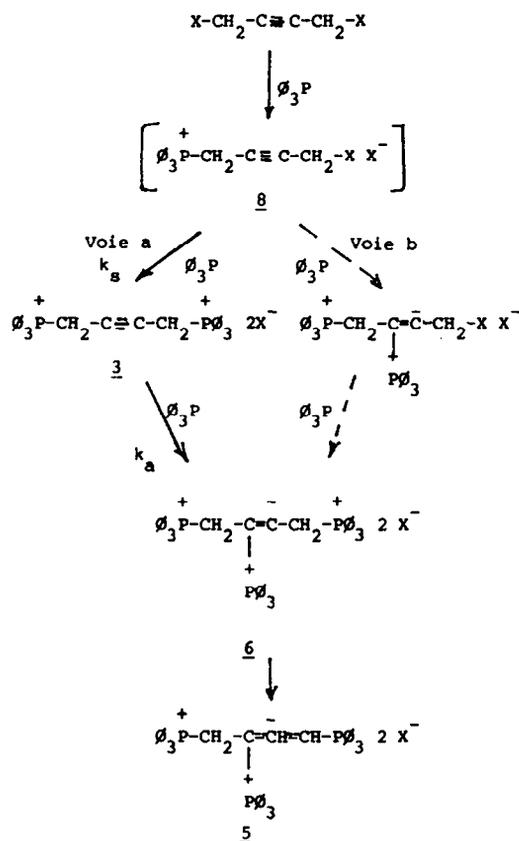
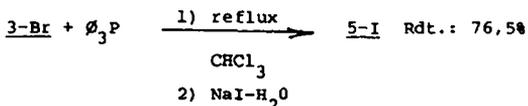


Schéma 3 : Mécanismes possibles de formation des composés 3 et 5

aux résultats de HOFFMANN et DIEHR²⁴ ou de TEBBY et Coll.²⁵ concernant des composés acétyléniques activés. Sans que l'on puisse éliminer totalement l'intervention de la voie b), le fait que le disel-ylure 5 ait été obtenu lorsqu'un équivalent de disel 3 et de triphénylphosphine sont portés au reflux du chloroforme (eq. 3) rend la voie a) vraisemblable.

eq. 3 :



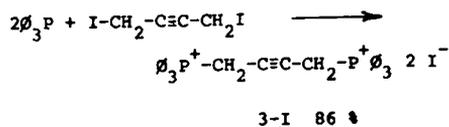
Dans ce cas, puisque deux réactions successives interviennent très vraisemblablement en concurrence à partir du monosel 3, l'évolution de la réaction vers la formation unique du disel 3 nécessite donc de provoquer un accroissement du rapport k_g/k_a des vitesses de substitution et d'addition (cf. schéma 3). (En corollaire, l'obtention du composé 5 devrait être favorisée par une faible valeur de k_g/k_a). Comme pour les divers dihalogéno-1,4 butynes-2 envisageables, la vitesse de la réaction d'addition doit être pratiquement indépendante de la nature de l'halogène, tandis que les réactions de substitution sont étroitement liées à son aptitude nucléofuge, il paraît possible de maîtriser la formation sélective des composés 3 ou 5 par un choix judicieux des halogènes : d'après l'échelle de l'aptitude nucléofuge des ions halogénures $\text{I}^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^-$, l'utilisation du diodo-1,4 butyne-2, à la place de l'analogue dibromé, devrait favoriser l'obtention du disel 3 ; alors que celle du dichloro-1,4 butyne-2 devrait conduire principalement au disel-ylure 5.

SYNTHÈSE UNIVOQUE DES COMPOSÉS 3 ET 5

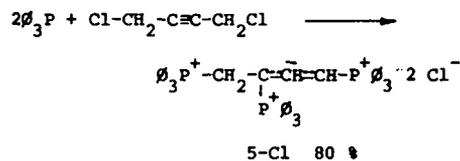
La réaction du diiodo-1,4 butyne-2 et de la triphénylphosphine dans le rapport molaire 1/2, à 20°C, fournit le seul diiodure de butyne-2 ylène-1,4 bis triphénylphosphonium 3-I, (Rdt. 86 %), exempt de disel-ylure 5-I. Par contre, la réaction du dichloro-1,4 butyne-2 et de la triphénylphosphine, dans le même rapport molaire, à 60°C, conduit après échange d'halogène au moyen d'iodure de sodium, au disel-ylure 5-I (Rdt. 80 %) exempt de disel 3-I²⁶.

Le diiodo-1,4 butyne-2 étant issu de l'action de l'iodure de sodium sur le dichloro-1,4 butyne-2, nous sommes donc en mesure, dorénavant, à partir du seul composé dichloré, d'orienter la synthèse "à la demande", soit vers le disel de butyne-2 ylène-1,4 bis triphénylphosphonium 3, dans des conditions douces, soit vers le disel-ylure 5, dans des conditions plus sévères, et ce avec des rendements tout à fait convenables. De ce fait, la maîtrise de la synthèse des disels de type 3 paraît acquise (eq. 4 et 5).

Eq. 4 :



Eq. 5 :

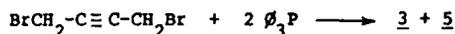


ISOMÉRISEMENT DU DIODURE DE BUTYNE-2 YLENE-1,4 BIS TRIPHENYLPHOSPHONIUM

Compte-tenu des éléments bibliographiques antérieurs, nous avons choisi comme éventuels agents basiques de double isomérisation ceux communs aux deux types de prototropie impliqués : propargylphosphonium-allényl phosphonium et allylphosphonium-vinylphosphonium ; et, parmi ceux-ci, ceux susceptibles de rester inertes vis-à-vis du produit final attendu : il s'agit des anions halogénures d'une part, et des amines d'autre part.

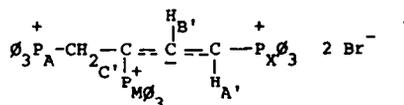
L'anion chlorure déjà proposé comme agent basique d'isomérisation¹⁶ pouvait être d'autant mieux envisagé que, lors de la synthèse "one pot" du disel 3-I, on observait, dès lors que l'on ne prenait pas la précaution d'éliminer le chlorure de sodium dès sa formation, l'obtention de 2-I²⁶, avec des rendements pouvant atteindre 25 %. Cependant, bien qu'il nous ait été effectivement possible de constater la double isomérisation du disel 3 en dérivé butadiénique 2 en présence de chlorure de tétraméthyl ammonium ou de KCl [18-C-6] dans le benzène, nous n'avons pu maîtriser suffisamment les paramètres expérimentaux pour atteindre une réaction quantitative et reproductible.

Tableau I : Formations concurrentes des sels 3 et 5



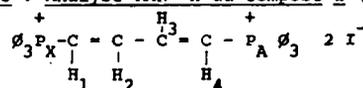
Essai	Solvant	Température	Temps	Rdt* en 3	Rdt* en 5
1	CH ₃ NO ₂	bain-marie bouillant	30 mn	55,9	30,5
2	CH ₃ NO ₂	101°C	30 mn	12,6	52,5
3	CHCl ₃	61°C	20 h	56,6	14,5

* Rendements exprimés par rapport au dibromo -1,4 butyne 2.

Tableau 2 : Analyse RMN (CDCl₃) du composé 5

RMN ³¹ P			RMN ¹ H					
	δ (ppm)	multi- plicité	n _{J_{P-P}} (Hz)		δ (ppm)	multi- plicité	n _{J_{P-H}} (Hz)	n _{J_{H-H}} (Hz)
P _A (ou P _M)	20,2	dd	³ J : 15,6 ⁴ J : 4,1	H _{A'}	4,15	dd	² J : 15,0	³ J : 19
P _M (ou P _A)	26,2	dd	³ J : 15,6 ⁵ J : 5,4	H _{B'}	6,25	dt	³ J ≈ ³ J' ≈ 15,5	³ J : 19
P _X	19,6	dd	⁴ J : 4,1 ⁵ J : 5,4	H _{C'}	5,0	dd	² J : 9 ^a ³ J : 12 ^a	

a) L'attribution des constantes est interchangeable.

Tableau 3 : Analyse RMN ¹H du composé 2 (Z,E)

Proton	δ (ppm)	Multiplicité ^{a)}	n _{J_{P-H}} (Hz)	³ J _{H-H} (Hz)
H ₁	7,25	dd	² J : 19	J _{H₁-H₂} : 12
H ₂	8,9	td	³ J : 42	J _{H₁-H₂} : 12 J _{H₂-H₃} : 12
H ₃	6,3	ddd	³ J : 18	J _{H₂-H₃} : 12 J _{H₃-H₄} : 16
H ₄	8,7	dd	² J : 19	J _{H₃-H₄} : 16

a) Toutes les composantes sont élargies par couplage ⁴J_{H-H} et ⁴ ou ⁵J_{P-H}

notamment vis-à-vis de mêmes agents nucléophiles, qui pourraient déboucher sur des synthèses spécifiques de synthons tétracarbonés de structures voisines. Des travaux préliminaires dans ce domaine nous ont apporté des résultats encourageants.

PARTIE EXPERIMENTALE

Les points de fusion de tous les sels de phosphoniums ont été pris à l'aide d'une platine chauffante à microscope LERITZ modèle 350. Les analyses élémentaires (C, H, P, halogènes) ont été effectuées par les laboratoires de Micro-analyse du C.N.R.S. Les composés dont la seule formule brute est donnée ont des résultats d'analyse à $\pm 0,3$ de la théorie pour les éléments indiqués entre parenthèses.

Les spectres IR ont été enregistrés sur un spectrophotomètre PERKIN-ELMER 377. Les abréviations FF, F, m.f. et ff signifient respectivement intensité très forte, forte, moyenne, faible et très faible; ep pour épaulement, d pour doublet et l pour bande large. Les spectres UV ont été pris sur BECKMAN DK 1 et UVIKON 810.

Les spectres RMN ^1H ont été enregistrés à température ambiante sur VARIAN A 60, EM-360 L. Les doubles irradiations ont été effectuées sur EM-390, HA-100 et BRUCKER WM 360 WB. Les spectres RMN ^{13}C et ^{31}P ont été établis sur BRUCKER WP 80 DS et JEOL PFT 100 L avec irradiation des hydrogènes. Les valeurs des déplacements chimiques δ (référence interne TMS pour le proton et le carbone, externe H_3PO_4 pour le phosphore) sont exprimées en ppm; celles des constantes de couplage en Hz. Les signaux sont décrits par les lettres: s. (singulet), d. (doublet), t. (triplet), q. (quadruplet), Q. (quintuplet), m. (massif), et mu. (multiplet).

Les manipulations sont effectuées sous atmosphère d'azote très pur ^{31}P . L'échange d'anion au niveau des sels de phosphoniums est effectué par lavage répété d'une solution chloroformique de sel par des solutions aqueuses de NaI. Les identifications à des échantillons authentiques ont été réalisées par point de fusion en mélange, et par comparaison des spectres IR.

I-SYNTHESE DU DIODURE DE BUTYNE-2 YLENE-1,4 BIS TRIPHENYLPHOSPHONIUM 3-I

I-1 - Synthèse selon K. SCHLOEGL et H. EGGER²² (Tableau I, essai 1)

La réaction est conduite sur 2,17 g (10,24 mmoles) de dibromo-1,4 butyne-2³². Après refroidissement, on isole 4,42 g de dibromure de butyne-2 ylène-1,4 bistriphénylphosphonium-3-Br. Rdt = 55,9 %. F = 220-1°C (CHCl₃-AcOEt). RMN ^1H (CDCl₃-CD₃OD): m (30 H) de 7,6 à 8,3 ppm; H_{Ar} ; d (4 H) à composantes élargies; $^2\text{J}_{\text{P-H}} = 10 \text{ Hz}$; $\text{CH}_2\text{-P}^+$. RMN ^{31}P (CDCl₃) 21,0.

Isolement du disel-ylure 5-X :

Le filtrat est précipité dans 700 ml d'éther. Le précipité obtenu est essoré et séché. On obtient 3,12 g de dibromure ylure-2 de butène-3 triyl-1,2,4 tris triphénylphosphonium 5-Br, Rdt = 30,5 %, identifié sous forme de diiodure 5-I. F = 245-7°C (CHCl₃-AcOEt).

I-2 - Formation concurrente des sels 3 et 5

I-2-1 - (Tableau I; essai 2) :

A une solution de 2,15 g de dibromo-1,4 butyne-2 (10,1 mmoles) dans 5 ml de nitrométhane anhydre, une suspension de 6,1 g de triphénylphosphine sèche (23,2 mmoles) dans 30 ml de nitrométhane anhydre est ajoutée rapidement. Après 30 mn de reflux, le mélange réactionnel est laissé au repos 18h à 0°C. On essore le solide déposé et collecte 0,950 g de dibromure de butyne-2 ylène-1,4 bis triphénylphosphonium 3-Br. Rdt = 12,6 %. Le filtrat est précipité dans 1 l d'éther. On filtre le précipité obtenu et isole 5,8 g de disel-ylure 5-Br identifié sous la forme du diiodure 5-I. Rdt = 52,5 %.

I-2-2 - (Tableau I; essai 3)

A une solution de 2,1 g de dibromo-1,4 butyne-2 (9,9 mmoles) dans 5 ml de CHCl₃ anhydre, on ajoute une solution de 5,2 g de triphénylphosphine sèche (20 mmoles) dans 30 ml de CHCl₃ anhydre. Après 16h de reflux, on refroidit, essore le solide formé. On isole 4,17 g de disel 3-Br. Rdt = 56,6 %. Le filtrat est précipité dans 1 l d'éther. Le précipité obtenu est filtré. On isole, sous la forme de diiodure 1,58 g de disel-ylure 5-I. Rdt = 14,5 %.

I-2-3 - Synthèse du disel-ylure 5-I à partir du disel 3-Br (eq. 3)

0,28 g de triphénylphosphine sèche (1,07 mmoles) est ajouté à une suspension de 0,710 g de disel 3-Br (0,96 mmole) dans 50 ml de chloroforme anhydre. On porte au reflux 4h. Après refroidissement on essore la fraction solide et isole 0,360 g de disel 3-Br. Rdt = 50,7 %. Le filtrat, lavé par une solution de NaI, est séché sur Na₂SO₄ et concentré. Par recristallisation du résidu (CHCl₃-AcOEt), on isole 0,390 g de disel-ylure 5-I. Rdt = 37,5 %.

I-3 - Synthèse univoque des disels 3 et 5

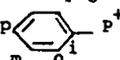
I-3-1 - Synthèse du diiodure de butyne-2 ylène-1,4 bis triphénylphosphonium 3-I

I-3-1-1 - Formation du diiodure de butyne-2 ylène-1,4 bis triphénylphosphonium 3-I (eq. 4)

A une solution de 0,66 g (5,37 mmoles) de dichloro-1,4 butyne-2³³ dans 4 ml d'acétone anhydre, on ajoute, en une seule fois, une solution de 1,69 g, d'iodure de sodium (11,26 mmoles) dans 8 ml d'acétone anhydre. Après une demi-heure d'agitation, on ajoute, en une seule fois, une solution de 2,81 g de triphénylphosphine sèche (10,74 mmoles) dans 14 ml d'acétone anhydre. Après 7h d'agitation à 20°C, on laisse au repos 12h. Le sel blanc formé est filtré. On isole ainsi 4,36 g de solide que l'on débarasse de toute trace de chlorure de sodium par lavage avec une faible quantité d'eau distillée. Il reste 3,82 g de disel 3-I. Rdt = 86 %. F = 228-30°C (CHCl₃-AcOEt). C₄₀H₃₄P₂I₂ (C, H, P). IR (KBr): 1589 m,

1485 m, 1438 FF, 1390 f, 1340 f, 1315 ff, 1235 f, 1190 f, 1175 f, 1165 d, 1115 FF, 1030 ff, 999 m, 985 ff, 965 ff, 930 ff, 845 m, 750 F, 740 ep, 722 FF, 689 FF, 660 f, 617 ff, 600 ff, 525 FF, 505 f, 418 F et 470 F cm⁻¹.

RMN ^1H (DMSO-d₆): m (30 H) de 7,6 à 8,2 ppm; H_{Ar} ; d (4 H) à composantes élargies ($\text{W}/2 \approx 11 \text{ Hz}$) à 5,5 ppm; $^2\text{J}_{\text{P-H}} = 10 \text{ Hz}$; $\text{CH}_2\text{-P}^+$.

RMN ^{31}P (DMSO) : + 21,0 ppm. RMN ^{13}C (CDCl_3) : d à 136,0 ppm ; $^4\text{J}_{\text{P-C}} \approx 2 \text{ Hz}$: Cp. Q à 134,1 ppm ; C_O . Q à 131,1 ppm ; C_m . d à 117,1 ppm ; $^1\text{J}_{\text{P-C}_1} = 89,0 \text{ Hz}$; C_1 . dd à 18,5 ppm ; $^1\text{J}_{\text{P-C}} = 58,7 \text{ Hz}$; $^4\text{J}_{\text{P-C}} = 4,6 \text{ Hz}$; $\text{CH}_2\text{-P}^+$; 

1-3-1-2 - Synthèse du diiodure ylure-2 butène-3 triyl-1,2 triphénylphosphonium 5-I (eq. 5)

Une solution de 10,5 g de triphénylphosphine sèche (40 mmoles) et de 2 ml (2,5 g) de dichloro-1,4 butyne-2 (20 mmoles) dans 60 ml de chloroforme est portée 16h à reflux. Le mélange réactionnel refroidi est ajouté goutte à goutte à 1 l d'éther. Le précipité orangé formé est filtré et repris par 200 ml de chloroforme. La phase chloroformique est lavée avec 2 x 50 ml d'une solution aqueuse de NaI 0,8 M, séchée sur Na_2SO_4 , filtrée et concentrée. L'huile rouge obtenue est cristallisée par MeOH-AcOEt. On isole ainsi 13 g de solide dont la recristallisation (MeOH-AcOEt) fournit 11,6 g de diel-ylure 5-I, sous forme de cristaux jaunes. Rdt = 80 %. $F = 245\text{-}7^\circ\text{C}$ ($\text{CHCl}_3\text{-AcOEt}$). $\text{C}_{58}\text{H}_{50}\text{I}_2\text{P}_3$ (C, H, P, I). IR (KBr) 1587 f, 1530 (1), 1483 m, 1436 F, 1332 l, 1315 ep., 1230 f, 1190 l, 1060 f, 998 f, 890 m, 835 f, 768 ep., 758 ep., 745 F, 735 ep., 720 F, 690 F, 556 F, 527 F et 518 F cm^{-1} . RMN ^1H (CDCl_3) Cf. Partie théorique et m (45 H) de 7 3 à 8,2 ppm : H_{Ar} .

II - ISOMERISATION DU DIODURE DE BUTYNE-2

YLÈNE-1,4 BIS TRIPHENYLPHOSPHONIUM 3-I

II-1 - Par la triéthylamine (eq. 6)

A une suspension de 2 g de diiodure de butyne-2 ylène-1,4 bistriphénylphosphonium 3-I, (2,4 mmoles) dans 10 ml de chloroforme anhydre, on ajoute 0,350 ml de triéthylamine redistillée sur potasse (2,52 mmoles). Le mélange réactionnel devient rapidement homogène et prend une coloration violacée. Après 48h à température ambiante, la solution est versée pour précipitation dans 300 ml d'éther, le solide orange obtenu est filtré : RMN

^{31}P (CHCl_3) : + 19,0 ppm. Après recristallisation ($\text{CHCl}_3\text{-AcOEt}$), on isole 1,2 g de diiodure de butadiène-1,3 ylène-1,4 bistriphénylphosphonium 2-I (EE). $F = 260\text{-}2^\circ\text{C}$. (Pas d'abaissement de point de fusion avec un échantillon authentique obtenu par échange d'anion sur le dibromure correspondant²). Rdt. = 60 % : $\text{C}_{40}\text{H}_{34}\text{P}_2\text{I}_2$, 2 CHCl_3 (C, H). IR (KBr) : 1622 f, 1585 m, 1578 ep., 1558 m, 1482 m, 1435 F, 1338 f, 1311 m, 1240 m, 1195 ep, 1184 m, 1162 d, 1112 Fl, 1175 ep, 1025 f, 1010 ep., 1000 F, 980 m, 806 F, 784 ff, 753 F, 742 F, 726 F, 690 F, 660 m, 618 f, 590 ff, 558 F, 513 F et 500 F cm^{-1} . UV (EtOH). λ_{max} . (e) = 267 nm (36000).

RMN ^1H (DMSO- d_6) à 60 MHz : m. de 7,7 à 8,2 ppm ; à 360 MHz : m (30 H) de 7,65 à 7,85 ppm : H_{Ar} ; mu (2 H) de 8,14 à 8,29 ppm : partie AA' d'un système AA' MM' XX' : cinq raies à 8,14-8,17-8,21-8,25 et 8,28 ppm ; nu (2 H) de 9,00 à 9,14 ppm : partie MM' du système AA' MM' XX' : six raies à : 8,99-9,02-9,06-9,07-

9,11 et 9,13 ppm.

II-2 - Par la t.butylamine (eq. 6)

- Catalytique : A une suspension de 2 g de diel 3-I (2,4 mmoles) dans 10 ml de chloroforme anhydre, on ajoute 0,026 ml de t.butylamine redistillée sur potasse (0,24 mmole). Après 48h d'agitation à température ambiante, la solution rouge foncée est précipitée dans 150 ml d'éther. Le précipité filtré est recristallisé ($\text{CHCl}_3\text{-AcOEt}$). On isole 1,1 g de diiodure de butadiène-1,3 ylène-1,4 bistriphénylphosphonium 2-I (Z,E). $F = 215^\circ\text{C}$.

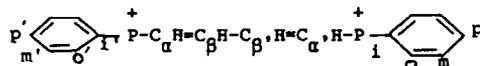
Rdt. = 60 %. $\text{C}_{40}\text{H}_{34}\text{P}_2\text{I}_2$, CHCl_3 (C, H). IR (KBr) : 1584 m, 1567 f, 1545 f, 1481 m, 1435 F, 1337 f, 1315 m, 1240 m, 1200 ep., 1186 m, 1163 d, 1112 Fl, 1175 ep., 1025 f, 1000 F, 969 ff, 840 fl, 810 m, 786 ff, 750 F, 730 ep., 722 F, 690 F, 660 f, 620 f, 559 m, 553 F, 521 m, 512 m et 498 m cm^{-1} .

UV (EtOH) : λ_{max} . (e) = 268,7 nm. (29600).

RMN ^1H (60 MHz) (CDCl_3) : m (de 6 à 9,6 ppm ;

RMN ^{31}P (CHCl_3) : $\delta_{\text{A}} = 19,7$; $\delta_{\text{B}} = 11,3$ ppm.

RMN ^{13}C (CDCl_3) :



d : 152,0 ppm, $^2\text{J}_{\text{P-C}} = 20$: C_β ou C_γ ; d : 145,7 ppm, $^2\text{J}_{\text{P-C}} = 16$: C_β ou C_γ ; s : 135,4 ppm : C_P ; d : 133,5 ppm, $^2\text{J}_{\text{P-C}} = 10,6$: C_O ou C_O ; d : 132,6 ppm, $^2\text{J}_{\text{P-C}} = 10,6$: C_O ou C_O ; d : 130,8 ppm, $^3\text{J}_{\text{P-C}} = 11,9$: C_m ou C_m ; d : 130,4 ppm, $^3\text{J}_{\text{P-C}} = 13,3$: C_m ou C_m ; d : 124,0 ppm, $^1\text{J}_{\text{P-C}} = 83,6$: C_α ou C_α ; d : 115,9 ppm, $^1\text{J}_{\text{P-C}} = 79,6$. C_α ou C_α ; d : 117,1 ppm, $^1\text{J}_{\text{P-C}} = 90,2$: C_1 ou C_1 ; d : 115,5 ppm, $^1\text{J}_{\text{P-C}} = 90,2$: C_1 ou C_1 .

- En excès : A une suspension de 2 g de diel 3-I (2,4 mmoles) dans 10 ml de chloroforme anhydre, on ajoute 0,503 ml de t.butylamine redistillée sur potasse (4,8 mm). Le mélange devient homogène après 24h d'agitation à température ambiante. Après 48h d'agitation, on filtre le précipité jaune qui s'est formé ; on isole 1,22 g de diel 2-I (E,E). La phase organique est précipitée dans 200 ml d'éther. Par recristallisation du précipité ($\text{CHCl}_3\text{-AcOEt}$), on isole encore 0,325 g de diel 2-I (E,E) : F, spectres IR et RMN ^{31}P identiques à ceux d'un échantillon authentique. Rdt. = 77 %.

III - ISOMERISATION DU DIESEL 2-I (Z,E) EN

DIESEL 2-I (E,E) (eq. 6)

- A une solution de 1 g de diel 2-I (Z,E) (1,2 mmole) dans 10 ml de chloroforme anhydre, on ajoute 0,250 ml de t.butylamine redistillée sur potasse (2,4 mmole). Après 16h à 20°C, la solution qui donne une raie unique en RMN ^{31}P : 18,9 ppm, est précipitée dans 130 ml d'éther. On isole un solide $F = 258^\circ\text{C}$ (pas d'abaissement du point de fusion avec un échantillon de 2-I (E,E). Rdt. quantitatif.

- Une solution de 0,8 g de diel 2-I (Z,E) dans 4 ml de chloroforme anhydre est portée au

reflux pendant 12h ; après refroidissement, une aliquote de 2 ml est soumise à la RMN ³¹P, 19,7, 18,9 et 11,4 ppm, (intégrations respectives : 11-3-11).

BIBLIOGRAPHIE et NOTES

- (*) Note préliminaire : H.J. Cristau, G. Duc, L. Labaudinière, F. Pietrasanta et F. Plénat, *Phosphorus and Sulfur*, 1983, 18 (-1,3), p. 113.
- 1 H. Christol, H.J. Cristau et J.P. Joubert, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1421, 2263 (1974).
 - 2 ^a H.J. Cristau, G. Duc et H. Christol, *Synthesis* 374 (1983) ;
^b H.J. Cristau, L. Labaudinière et H. Christol, *Phosphorus and Sulfur* 15, 359 (1983).
 - 3 H.J. Cristau, H. Christol et D. Bottaro, *Synthesis* 826 (1978).
 - 4 H.J. Cristau, H. Christol et M. Soleiman, *Phosphorus and Sulfur* 4, 287 (1978).
 - 5 H.J. Cristau, D. Bottaro, F. Plénat, F. Pietrasanta et H. Christol, *Phosphorus and Sulfur* 14, 63 (1982).
 - 6 W. Smadja, *Ann. Chim. (Paris)*, 10, 105 (1965) et références incluses.
 - 7 E.E. Schweizer, C.S. Kim, C.S. Labaw et W.P. Murray, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* 7 (1973).
 - 8 E.J. Corey et R.A. Ruden, *Tetrahedron Letters* 1495 (1973).
 - 9 E.E. Schweizer et S. De Voe Goff, *J. Org. Chem.* 40, 144 (1975) ;
E.E. Schweizer et M.A. Calcagno, *J. Org. Chem.* 42, 2641 (1977) ;
E.E. Schweizer, S. De Voe Goff et W.P. Murray, *J. Org. Chem.* 42, 200 (1977) ;
T.A. Albright, S. De Voe Goff, C.S. Kim, C.S. Labaw, A.B. Russiello et E.E. Schweizer, *J. Org. Chem.* 42, 3691 (1977) ;
E.E. Schweizer et S. De Voe Goff, *J. Org. Chem.* 43, 2972 (1978) ;
M.A. Calcagno et E.E. Schweizer, *J. Org. Chem.* 43, 4207 (1978).
 - 10 R.A. Kachatryan, A.M. Torqomyan, M. Zh. Ovakimyan et M.G. Indzhikyan, *Chem. Abstr.* 83, 28334z (1975).
 - 11 P.T. Keough et M. Grayson, *J. Org. Chem.* 29, 631 (1964).
 - 12 E.E. Schweizer, E.T. Shaffer, C.T. Hughes et C.F. Berninger, *J. Org. Chem.* 31, 2907 (1966).
 - 13 L. Horner, I. Ertel, H.D. Ruprecht et O. Belovsky, *Chem. Ber.* 103, 1582 (1970).
 - 14 G. Büchi et H. West, *Helv. Chim. Acta* 54, 1767 (1971).
 - 15 J.M. Swan et S.H.B. Wright, *Austr. J. Chem.* 24, 777 (1971).
 - 16 J.M. Mc Intosh, H.B. Goodbrand et G.M. Masse, *J. Org. Chem.* 39, 202 (1974) ;
J.M. Mc Intosh et R.S. Steevensz, *Canad. J. Chem.* 52, 1934 (1974).
 - 17 S. Samaan, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 43, (1979), et références incluses.
 - 18 E. Öhler et E. Zbiral, *Chem. Ber.* 113, 2326 (1980).
 - 19 J.A. Kampmeier, S.H. Harris et R.M. Rodehorst, *J. Amer. Chem. Soc.* 103, 1478 (1981).
 - 20 M. Zh. Ovakimyan, R. Lulukyan et M.G. Indzhikyan, *Chem. Abstr.* 94, 84302b (1981).
 - 21 Une intéressante comparaison de la stabilisation relative d'une double liaison par des groupes phosphonio et carbonyle a été réalisée par E. Zbiral dans le cas des sels de γ -acylpropénylphosphoniums : E. Zbiral et L. Berner-Penz, *Tetrahedron* 24, 1363 (1968).
 - 22 K. Schlöegl et H. Egger, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 676, 76 (1964).
 - 23 L'intervention de mécanismes de type SN¹ paraît peu vraisemblable dans la mesure² où l'on n'isole aucun des composés disubstitués sur les carbones-2 et -3 de la chaîne hydrocarbonée qui en auraient résulté.
 - 24 H. Hoffmann et H.J. Diehr, *Chem. Ber.* 98, 363 (1965), résultats contredits par G. Pattenden et B.J. Walker, *J. Chem. Soc. (C)* 531 (1969).
 - 25 J.C. Tebby, I.F. Wilson et D.G. Griffiths, *J. Chem. Soc. Perkin I*, 2133 (1979).
 - 26 Celui-ci a été identifié comme tel par comparaison avec un échantillon authentique préparé, par échange d'anion, à partir du dibromure de butadiénylène-1,4 bistriphénylphosphonium².
 - 27 S. Samaan, *Chem. Ber.* 111, 579 (1978).
 - 28 Ceci confirme encore l'arrangement E,E de l'isomère thermodynamique, dont la résonance unique se situe à 19 ppm. Cette stéréochimie avait été auparavant proposée sur la simple base de considérations stériques².
 - 29 Une structure dissymétrique Z,E cisoidé pourrait présenter des caractéristiques spectrographiques voisines en RMN ¹H, ³¹P et ¹³C. Des arguments d'interactions stériques défavorables permettent de l'écartier.
 - 30 On ne peut cependant exclure absolument une stéréosélectivité initiée, dans une prototropie non concertée, par une simple attraction électrostatique entre le groupe phosphonio porté par le carbone C₁ et le lobe le moins encombré de l'orbitale π du carbone 3 ; l'espèce de type phosphatane ainsi formée conditionnerait une évolution ultérieure vers un produit cinétique également E,Z.

- 31 "Methoden der Organische Chemie" Ed.
HOUBEN-WEYL, G. THIEM VERLAG, Stuttgart,
4^e édition, 1959, Vol. 1/2 p. 327.
- 32 A.W. Johnson, J. Chem. Soc., 1009 (1946).
- 33 W. Reppe, Ann. Chem., 1955, 596, 78 cité
par L. Brandsma et H.D. Verkruijsse,
Synthesis of Acetylenes, Allenes and
Cumulenes, (Elsevier 1981) p. 220.