

SYNTHESE ET PROPRIETES CHIMIQUES DE DEUX DIAZOALCANES α -THIOPHOSPHORES. OBSERVATION D'UN COUPLAGE $^4J_{PP}^a$

B. DIVISIA

Laboratoire d'Electrochimie Organique et Analytique, ERA(CNRS) 675, Département de Recherche Fondamentale, Centre d'Etudes Nucléaires de Grenoble, 85X, 38041 Grenoble Cedex et Université Scientifique et Médicale de Grenoble, France

(Received in France 23 December 1977)

Résumé—Le groupe $\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})$ des thiophosphoranes **1** ($\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{CH}_2\text{R}$) active suffisamment le méthylène en α du phosphore pour que le transfert d'une fonction diazo et/ou azide conduisant aux diazoalcanes **2** ($\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{CN}_2\text{R}$) et/ou azide **3** ($\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{CHN}_3\text{R}$) s'effectue avec un bon rendement. Les décompositions thermiques et/ou photochimiques des diazoalcanes **2b** et **2c** dans des milieux variés sont étudiées. Les fonctions diazo sont faiblement réactives. Lors de la thermolyse de **2c** en présence de *trans*-dibenzoyléthylène ou de fumarate d'éthyle, l'addition dipolaire-1,3 est suivie d'une migration de l'un des groupes thiophosphorés. Les carbènes issus des diazoalcanes **2b** et **2c** donnent lieu à des réactions complexes provoquant en particulier la rupture de la liaison phosphore-carbone. Des couplages $^4J_{PP}$ et J_{PC} originaux ont été observés.

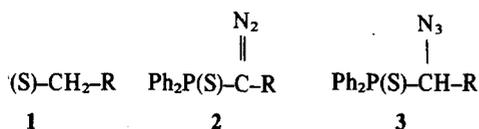
Abstract—Transfer of diazo and/or azide groups to the methylene of phosphine sulfides **1** $\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{CH}_2\text{R}$, leads to the diazoalkanes $\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{CN}_2\text{R}$ **2b** and **2c** and azides $\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{CHN}_3\text{R}$ **3a** and **3c** in good yields. Thermolysis and photolysis in various media are studied. The 1,3-dipolar addition of **2c** on *trans* dibenzoyléthylène and ethylfumarate is followed by $\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})$ group migration. The corresponding carbenes give very complex reactions causing P-C bond breaking. New coupling constants $^4J_{PP}$ and J_{PC} are observed.

De nombreux travaux concernent la synthèse et la réactivité de diazoalcanes substitués par des groupes oxygénés^{1a} azotés^{1b} et phosphorylés² dont la nature modifie les modes de réactions de la fonction diazo. Par contre, l'influence d'un atome de phosphore doublement lié à un atome de soufre n'était, à notre connaissance, pas connue. Dans ce mémoire sont rapportés la synthèse et les modes de réactions de diazoalcanes substitués par un groupe diphenylthiophosphoranyle $\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})$.

Ces synthèses ont été tentées en étendant à quelques dérivés **1** du diphenylthiophosphorane la méthode de transfert du groupe diazo décrite par Regitz³ à propos d'autres substrats. Cette méthode qui consiste en l'action du *p*-toluène sulfonylazide sur un méthylène actif en milieu basique a bien conduit au transfert de la fonction diazo sur les composés **1b** et **1c**, mais aussi au transfert de la fonction azide sur **1a** et **1c**.^b

L'étude de la décomposition thermique et photochimique du bis - (diphénylthiophosphoranyl) diazomethane **2c** et du benzoyl (diphénylthiophosphoranyl) diazomethane **2b** dans des milieux variés ont permis de mettre en évidence plusieurs modes de réactions.

Dans le cas du diazoalcane diphosphoré **2c**, seules les réactions de sa fonction dipolaire avec quelques réactifs fortement nucléophile et quelques composés éthyléniques ont donné naissance à des produits de condensation définis. Les additions dipolaire-1,3 ont été suivies de la migration d'un groupe thiophosphoré. Lorsque ce diazoalcane **2c** ne réagit pas par l'intermédiaire de sa fonction dipolaire, il donne naissance au carbène correspondant dont les réactions, très complexes, conduisent en particulier à des produits de fragmentation. Dans le cas du diazoalcane benzoylé **2b** qui possède un groupe carbonyle stabilisant, des réactions caractéristiques des carbènes ont été mises en évidence. Mais elles restent toujours minoritaires par rapport aux fragmentations. Enfin, la détermination de structure des composés issus des thermolyses de **2c** a donné lieu à une intéressante utilisation simultanée des RMN du proton, du carbone 13 et du phosphore. Celle-ci nous a permis en particulier, d'observer plusieurs types de couplage phosphore-carbone et phosphore-phosphore à longue distance qui, à notre connaissance, sont originaux.



- a : R = Ph-
 b : R = PhCO-
 c : R = $\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})$ -

^aTravail réalisé dans le laboratoire du Prof. G. Cauquis que nous remercions pour les moyens qu'il a mis à notre disposition et l'intérêt qu'il a porté à ce travail.

^bLa synthèse et les propriétés de l'azide **3a** sont examinées par ailleurs.⁴

Transfert des fonctions diazo et azide en α d'un groupe diphenylthiophosphoranyle

Les conditions et les résultats de ces différentes synthèses sont rassemblés dans le Tableau 1.

Tableau 1. Conditions et rendements de la réaction de transfert des fonctions diazo et azide sur quelques dérivés du diphenylthiophosphorane 1

1 R	Solvant	Base	Rendement 2	Rendement 3
a Ph	THF	PhLi	0	45
b PhCO	PhH	Piperidine	67	0
c† Ph ₂ P(S)	EtOEt	PhLi	33	15
	THF	PhLi	55	0

†Le phénacyldiphénylthiophosphorane **1b** n'était pas connu. Sa synthèse a été réalisée par action du soufre sur la phénacyldiphénylphosphine. Celle-ci a été obtenue par l'action du sodium sur le bromure de phénacyltriphénylphosphonium selon la méthode décrite par Horner *et al.* pour d'autres phosphines.⁵

Si l'on admet le mécanisme décrit par Regitz,^{6,7} le facteur qui favorise le transfert de la fonction diazo par rapport à celui de la fonction azide est la labilité des deux protons situés en α du phosphore. Ainsi, dans le cas du composé **1b**, la présence du groupe carbonyle rend ces deux hydrogènes très mobiles. Il suffit donc de la pipéridine, base plus faible que le phényllithium, pour provoquer la réaction et l'on n'observe que le transfert du groupe diazo. Par contre, dans le cas du dérivé **1a**, une seule déprotonation a lieu et l'on n'isole que l'azide. Le cas du dérivé dithiophosphoré **1c** permet de mettre en évidence l'influence du solvant sur ces déprotonations. Dans l'éther, une compétition a lieu entre la formation de la fonction azide et celle de la fonction diazo. Par contre, le tétrahydrofurane, plus basique, favorise la formation du diazoalcane qui est obtenu, seul, avec un fort rendement.

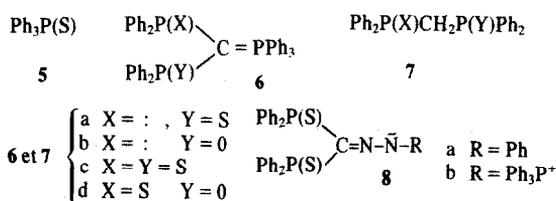
Les modes de réactions du diazoalcane dithiophosphoré **2c**

Les réactions de la fonction diazo. L'action du phényllithium à la température ordinaire sur une solution benzénique de diazoalcane **2c** suivie d'une hydrolyse conduit à la phénylhydrazone **4** avec un rendement de 89%.



La thermolyse pendant cinq jours du diazoalcane **2c** en solution dans le benzène au reflux et en présence d'une quantité équimoléculaire de triphénylphosphine permet d'isoler à côté de 34% du dérivé diazo non transformé et de 14% de phosphine résiduels, 54% de triphénylthiophosphorane **5**, 16% de méthylène phosphorane monosoufré **6a**, 2% de méthylène phosphorane monoxygéné **6b**, 0.5% de méthylène phosphorane disoufré **6c** et une résine dont on extrait seulement des traces de thiophosphorane **7d**. Les méthylène phosphoranes **6** n'ont pas pu être séparés les uns des autres par chromatographie sur couche mince (CCM) et leurs rendements respectifs ont été évalués par spectrographie de masse. La présence de ces méthylène phosphoranes **6** après la thermolyse et leur absence après la photolyse d'une solution identique de diazoalcane et de triphénylphosphine montrent qu'ils résultent vraisemblablement d'une réaction du groupe diazo et non pas du carbène correspondant.

*La RMN ³¹P {¹H} montre que ce mélange est formé non seulement des isomères *cis* et *trans* de **10b** mais aussi de certains des isomères correspondant aux structures A, B, etc. (voir plus bas). Cette RMN montre que l'un des isomères de **10b** est nettement plus abondant que l'autre et la RMN ¹H suggère qu'il s'agit de l'isomère *cis*.



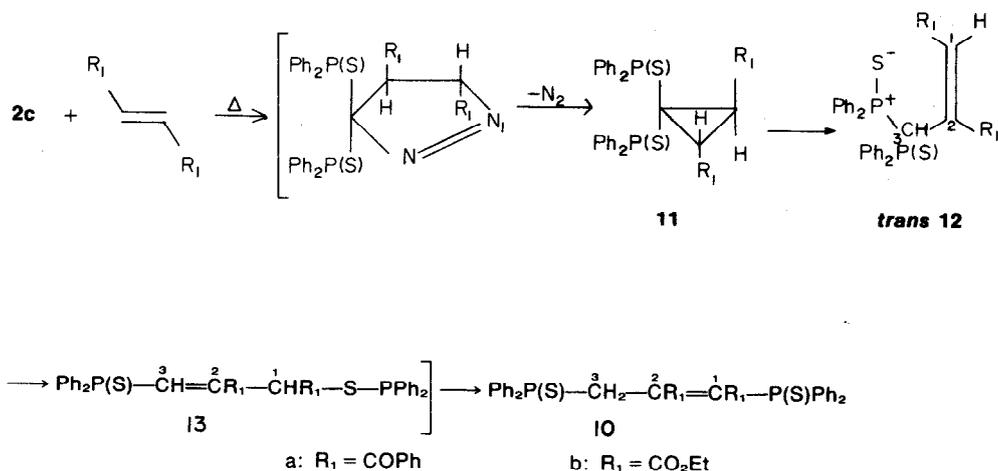
Dans ces deux réactions, le centre nucléophile de chaque réactif attaque l'azote terminal de la fonction diazo pour donner les intermédiaires de type **8**. L'action de l'eau sur **8a**, dans le cas du phényllithium, conduit à l'hydrazone **4** tandis que **8b** élimine une molécule d'azote⁸ pour donner le méthylène phosphorane **6c**. Dans le cas de la triphénylphosphine, celle-ci attaque aussi l'atome de soufre des groupes P=S pour donner le thiophosphorane **5** et les composés possédant un atome de phosphore trivalent **6a** et **6b**. Cet atome est susceptible de s'oxyder au cours des traitements du mélange réactionnel pour donner les composés oxygénés **6b** et **7d**.

La thermolyse du diazoalcane **2c** a été également conduite en présence de composés éthyléniques substitués par des groupes attracteurs d'électrons tels que le *trans*-dibenzoyléthylène, le fumarate et le maléate d'éthyle, la méthyl-3 butène-3 one -2, la benzylidène acétone, l'acrylonitrile et par des groupes donneurs d'électrons, tels que le cyclohexène et le *n*-butoxyéthylène et aussi dans le styrène. Seules, les thermolyses en présence du *trans*-dibenzoyléthylène et du fumarate d'éthyle ont conduit à des produits de condensation.

Ainsi, la thermolyse d'une solution benzénique 10⁻¹ M en diazoalcane **2c** et en *trans*-dibenzoyléthylène conduit aux isomères *cis* (20%) et *trans* (10%) du bis-(diphénylthiophosphoranyl)-1,3 dibenzoyl-1,2 propène-**10a** à côté du diazoalcane **2c** (6.5%) et du *trans*-dibenzoyléthylène (35%) résiduels. Dans le cas de la thermolyse en présence de fumarate d'éthyle effectuée dans les mêmes conditions de concentration que la précédente, les différents isomères possibles du propène **10b** dont le mélange est obtenu avec un rendement de 27% n'ont pu être séparés⁹.

Ce qui est remarquable dans la structure des propènes **10a** et **10b**, c'est la position des deux atomes de phosphore qui ne sont plus geminés mais liés respectivement aux deux extrémités du propène.

La formation de ces composés peut s'expliquer de la façon suivante : l'addition dipolaire-1,3 du diazoalcane sur les composés éthyléniques *trans* donne naissance aux pyrazolines de configuration *trans*. Celles-ci éliminent une molécule d'azote pour donner les cyclopropanes **11** dont l'ouverture conduit aux propènes *trans* **12** dans lesquels les deux atomes de phosphore sont en position allylique. L'attaque nucléophile d'un atome de soufre de l'un des groupes P=S sur le carbone éthylénique



en position 1 du propène conduit aux deux isomères *cis* et *trans* du propène 13 du fait de la libre rotation existant dans la liaison C₃-C₂ du propène 12.

Le groupe thiophosphoré qui a subi la migration posséderait ainsi une configuration thiophosphinite. Les composés 13 doivent subir ensuite deux réarrangements pour donner naissance aux deux isomères 10. D'une part, le réarrangement d'Arbusov sur le groupe thiophosphinite produit à nouveau le groupe diphenylthiophosphoranyle et d'autre part, la migration d'un hydrogène provoque l'isomérisation de l'oléfine.

Divers arguments sont en faveur de ce mécanisme. L'addition dipolaire-1,3 conduisant à la formation du propène 12 est une réaction classique des diazoalcanes. En outre, ceux-ci sont connus pour être particulièrement réactifs avec les doubles liaisons pauvres en électron comme celles du *trans*-dibenzoyléthylène et du fumarate d'éthyle.⁹ Par ailleurs, des réarrangements thiophosphorane-thiophosphinite allyliques analogues au réarrangement 12→13 ont déjà été mis en évidence, notamment par Arbusov et Nikonorov.¹⁰ Farnham et coll.¹¹ expliquent également par un réarrangement de ce type la racémisation de l'allylméthylphénylthiophosphorane de configuration S. A la température à laquelle sont réalisées les thermolyses, le groupe thiophosphinite des propènes 13 se réarrange sans doute spontanément en un groupe diphenylthiophosphoranyle. En effet, il a été montré que le diphenylthiophosphinite de phényle en solution dans l'éther éthylique au reflux conduit au produit de réarrangement d'Arbusov, à savoir le triphénylthiophosphorane 5.¹² Enfin, la littérature rapporte plusieurs exemples d'isomérisation de propènes^{13,14} et d'énamines¹⁵ substitués par divers groupes phosphorés dans lesquels l'atome de phosphore en position allylique devient vinylique et inversement.

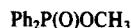
Les autres modes de réaction du diazoalcanes dithiophosphoré 2c. La photolyse et/ou la thermolyse du diazoalcanes 2c ont aussi été conduites en présence d'hydrocarbures variés et de substrats présentant des fonctions diverses telles que les fonctions éther, alcool, thiol, amine et aldéhyde. De toutes ces décompositions, aucun produit de réaction du diazoalcanes lui-même ou de son carbène avec le substrat n'a été isolé ou même mis en évidence.

Le traitement des mélanges réactionnels s'est révélé difficile et a conduit à d'importantes masses résineuses qui n'ont pu être résolues. A côté de celles-ci, quelques

composés ont pu être identifiés dont la structure montre que le diazoalcanes 2c a subi une rupture phosphore-carbone.¹⁶ Par exemple, la photolyse et la thermolyse du diazoalcanes 2c en présence de méthanol ont conduit, en particulier, au méthylthiométhyl-diphénylthiophosphorane 14 et au diphenylphosphinate de méthyle 15 dont les rendements sont respectivement de 25% et 35.5% pour la photolyse et de 8.5% et 19.5% pour la thermolyse. Dans cette dernière décomposition, 22% de diazoalcanes résiduels sont retrouvés.



14



15

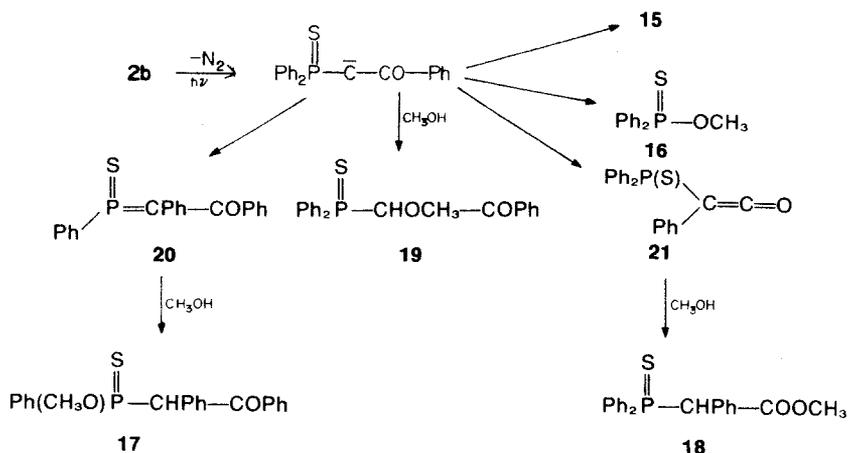
Ces résultats, joints à ceux du paragraphe précédent relatifs aux réactions de la fonction diazo elle-même, conduisent à penser que lorsque cette fonction ne réagit pas en tant que telle, elle élimine une molécule d'azote pour donner naissance à un carbène. Celui-ci, insuffisamment stable pour se condenser avec les substrats présents, subirait diverses dégradations comportant en particulier cette rupture de la liaison phosphore-carbone.

Les modes de réactions du diazoalcanes 2b

Contrairement au carbène issu de 2c, celui qui provient du diazoalcanes 2b est suffisamment stable pour que l'on observe son insertion dans la liaison O-H du méthanol et ses réarrangements. Cette stabilisation due à la présence du groupe carbonyle n'exclut cependant pas les réactions de fragmentations qui restent majoritaires.

Ainsi, la photolyse de 10⁻³ mole de diazoalcanes 2b en solution dans un mélange méthanol-benzène 1:2, a conduit au diphenylthiophosphinate de O-méthyle 16 (18%), au (benzoyl- α -benzyl) phénylthiophosphinate de O-méthyle 17 (18%), au phényldiphénylthiophosphoranylacétate de méthyle 18 (9%), au (méthoxy- α -phénacyl)diphénylthiophosphorane 19 (6%) et au diphenylphosphinate de méthyle 15 (34%).

Le manque de reproductibilité des différents rendements observés lors de plusieurs photolyses réalisées dans les mêmes conditions montre l'instabilité des espèces formées au cours de ces réactions. En particulier, le composé 19 n'a été isolé qu'une seule fois. Par ailleurs, le diazoalcanes 2b est retrouvé inchangé lorsque sa solution dans le mélange méthanol-benzène est conservée plusieurs jours à l'abri de la lumière. Les



phosphinates **15** et **16** résultent donc bien de réactions mettant en jeu la décomposition photochimique de la fonction diazo. Leurs rendements relativement élevés soulignent de nouveau l'importance de la rupture de la liaison phosphore-carbone.

La formation des composés **17**, **18** et **19** s'explique bien si l'on admet que le carbène issu de l'élimination de l'azote subit une compétition de réactions comportant l'insertion dans la liaison OH du méthanol qui fournit l'éther **19** et deux types de réarrangements; à savoir, d'une part, le réarrangement de Wolff conduisant au cétène **21** qui réagit avec le méthanol pour donner l'acétate **18** et, d'autre part, un réarrangement analogue à celui de Wolff mais concernant cette fois le groupe phosphoré. Ce second réarrangement donne naissance à l'intermédiaire **20** qui réagit sur le méthanol et conduit au thiophosphinate **17**.

Cette insertion et ces réarrangements sont analogues à ceux qui ont été observés par Regitz pour le dérivé phosphorylé du diazoalcane **2b**;¹⁷ mais leurs rendements beaucoup plus faibles traduisent le fait que le groupe P=S stabilise beaucoup moins le carbène correspondant que le groupe P=O.

Le carbène qui initie ces réactions est vraisemblablement dans son état singulet. En effet, les réactions d'insertion et les réarrangements des carbènes s'expliquent mieux en faisant intervenir cet état de multiplicité.¹⁸

La photolyse du diazoalcane **2b** en présence de méthanol ayant mis en évidence l'insertion du carbène dans la liaison OH, l'addition de ce carbène sur la double liaison carbone-carbone pouvait aussi éventuellement s'observer. En fait, ni les thermolyses de **2b** en présence de composés éthyléniques substitués par des groupes attracteurs ou donneurs d'électrons comme le *trans*-dibenzoyléthylène et le *trans*-méthyl-4-pentène-2, ni la photolyse dans cette dernière oléfine n'ont permis d'obtenir des composés définis. Cette absence de réaction intermoléculaire montre que la fonction diazo de **2b** élimine une molécule d'azote plus facilement qu'elle ne donne l'addition dipolaire-1,3 et, de nouveau, que le carbène issu de cette élimination est trop instable pour s'additionner sur la double liaison.

Détermination de la structure des deux propènes **10a**

La structure linéaire de ces composés est mise en évidence par la présence dans leur spectre RMN ¹³C {¹H}

Tableau 2. RMN ¹³C, ³¹P et ¹H des isomères **10a**

Isomère 10a		cis		trans	
		δ	nom J Hz	δ	nom J Hz
¹³ C { ¹ H}	C ₁	dd	142,36 ¹ J _{PC} = 60 ³ J _{PC} = 10	dd	38,20 ¹ J _{PC} = 52 ³ J _{PC} = 10
	C ₂	dd	147,05 ² J _{PC} = 7 ² J _{PC} = 6	dd	150,01 ² J _{PC} = 6 ² J _{PC} = 1
	C ₃	dd	41,61 ¹ J _{PC} = 50 ³ J _{PC} = 12	dd	143,47 ¹ J _{PC} = 11
	2CO	m	193,61 *	m	194,11 *
³¹ P { ¹ H}	P	d	35,4 ⁴ J _{PP} = 5	d	33,3 ⁴ J _{PP} = 5
	P	d	37,9		
¹ H	2H	d	3,75 ² J _{PH} = 15	m	4,47 *

* couplages non résolus

des résultats microanalytiques à $\pm 0.3\%$ de la théorie pour les éléments C, H, N, P, S.

Les synthèses du *p*-toluènesulfonylazide³² et du thiophosphorane **1c**¹⁶ ont été reproduites.

Le phénacyldiphénylthiophosphorane 1b. Le bromure de triphénylphosphonium (3.71 g) et le sodium (395 mg) sont mis en suspension dans 10 ml de toluène et portés au reflux pendant 4 h. Après refroidissement, on détruit le sodium en excès en ajoutant 10 ml d'un mélange méthanol—eau 6:4, extrait au benzène, sèche sur CaCl₂, filtre, ajoute le soufre (300 mg), porte à nouveau au reflux pendant 12 h, refroidit, évapore à sec, chromatographie sur colonne de silice Merck, 0.06–0.2 mm avec élution au benzène. On récupère le soufre en excès, la triphénylphosphine (405 mg) et le thiophosphorane **1b** 993 mg (37%) recristallisé dans l'éther éthylique. Cristaux incolores. F_{inst} : 82°C, C₂₀H₁₇OPS, IR(cm⁻¹) 3050 (=C-H); 2920 (C-H), 1680 (C=O), 1440 (P-Ph), RMN: 2H: (d, ²J_{PH} = 15 Hz) à δ = 4.30 ppm, 15 H aromatiques (m) de δ = 7.10 à 8.10 ppm. SM: voir réf. 31a.

Le bis-(diphénylthiophosphoranyl) diazométhane 2c et le bis-(diphénylthiophosphoranyl) méthylazide 3c

A une suspension de thiophosphorane **1c** (4.58 g) dans 50 ml d'éther éthylique, on ajoute doucement la solution étherée de phényllithium puis celle de toluènes-*p* sulfonylazide (1.97 g). On agite pendant une heure, traite par l'eau, extrait au benzène, lave jusqu'à neutralité, sèche sur CaCl₂, évapore sous pression réduite, chromatographie sur colonne de silice Merck 0.05–0.02 mm avec élution au benzène. On obtient le *p* toluène sulfonylazide (0.4 g) le diazoalcane **2c** (1.55 g, 33%), l'azide **3c** (0.51 g, 10%) et le thiophosphorane **1c** (2 g). Le diazoalcane **2c** est recristallisé dans un mélange benzène-cyclohexane 1:4. Cristaux jaunes pâles. $F_{\text{décomp}}$: 170°C, C₂₅H₂₀N₂P₂S₂, IR(cm⁻¹) 3070 (=C-H); 2095 (C=N₂); 1445 (P-Ph); UV(C₆H₁₂): λ_{max} nm (log ϵ) 268 (3.88). RMN: 20H aromatiques de δ = 7.01 à 8.01 ppm. SM voir réf. 31b. L'azide **3c** est recristallisé dans un mélange benzène-cyclohexane 1:3. Cristaux incolores. $F_{\text{décomp}}$: 175°C, C₂₅H₂₁N₃P₂S₂, IR(cm⁻¹): 3070 (=C-H); 2920 (C-H); 2130 (N₃); 1450 (P-Ph). RMN: 1H (t: ²J_{PH} = 10.5 Hz) à δ = 5.27 ppm; 20 H aromatiques (m) de δ = 7.08 à 8.25 ppm. Spectre de masse M⁺ m/e 489.

Le benzoyldiphénylthiophosphoranyldiazométhane 2b

On dissout le phénacyldiphénylthiophorane **1b** (2.9 g) dans 30 ml de benzène, refroidit à 8°C, ajoute goutte à goutte une solution de pipéridine (1 g) dans 10 cm³ de benzène, puis une solution de toluène-*p* sulfonylazide (1.7 g) dans 5 ml de benzène, laisse sous agitation à 8°C pendant 1 h puis à température ambiante 15 h, traite par l'eau, extrait au benzène, sèche sur CaCl₂, évapore sous pression réduite et chromatographie sur colonne de silice Merck 0.05–0.2 mm avec élution au benzène. On obtient le diazoalcane **2b** (2.1 g, 67%) recristallisé dans l'éther éthylique. Cristaux incolores, $F_{\text{décomp}}$: 123°C, C₂₀H₁₅ON₂PS, IR(cm⁻¹) 3070 (=C-H); 2120 (C=N₂); 1640 (C=O); 1450 (P-Ph). RMN: 15 H aromatiques de δ = 7.20 à 8.20 ppm. SM: voir réf. 31b.

La phénylhydrazone du bis-(diphénylthiophosphoranyl) cétone 4

A 49 mg de diazoalcane en suspension dans l'éther éthylique sont ajoutés une quantité équimoléculaire de phényllithium dans 1 ml d'éther. Au bout d'une heure, on traite par l'eau, puis extrait à l'éther, évapore sous pression réduite et isole l'hydrazone **4** (47 mg, 89%). Cristaux jaunes pâles, F = 190–195°C, C₃₁H₂₆N₂P₂S₂; IR(cm⁻¹) 3200 (N-H); 3065 (=C-H); 1615 (C=N), 1430 (P-Ph). RMN: 25 H aromatiques et 1 H (m) de δ = 6.30 à 8.10 ppm. SM: M⁺ m/e 552, Ph₂PS⁺ m/e 217.

Le (diphénylthiophosphoranyl) (diphénylphosphino) méthylène-triphénylphosphorane 6a

On dissout le diazoalcane **2c** (158 mg) et la triphénylphosphine (88 mg) dans 4 ml de benzène, porte au reflux pendant 5 jours. Après CCM éluee au benzène, on isole la triphénylphosphine (12 mg, 14%), le diazoalcane **2c** (52 mg, 34%) le triphénylthiophosphorane (53 mg, 54%), les méthylène-phosphoranes **6** (41 mg, 18%) et une résine dont on extrait par lavage au méthanol le phosphorane **7d** (10 mg). Les méthylène-phosphoranes **6** sont

chromatographiés seuls puis recristallisés dans l'acétone. Cristaux incolores. F 310–315°C. IR(cm⁻¹): 3070 (=C-H) 1460: P-Ph. SM: **6a** M⁺, C₄₃H₃₅P₃S⁺ m/e 676; **6b** C₄₃H₃₅P₃O⁺ m/e 660 (2% de M⁺) **6c** C₄₃H₃₅P₃O⁺ m/e 708 (0.5% de M⁺).

Le cis et le trans bis-(diphénylthiophosphoranyl)-1,3 dibenzoyl-1,2 propène-1 10a

On dissout le diazoalcane **2c** (478 mg) et le trans-dibenzoyl-1,2 éthyène dans 10 ml de benzène, porte au reflux pendant 2 jours, évapore sous pression réduite, sèche, lave plusieurs fois avec un mélange benzène-pentane 4:1 puis avec l'éther, et isole l'isomère cis **10a** (88 mg, 12%). On évapore sous pression réduite les solutions de lavage, traite par CCM et élution au benzène, isole ainsi le diazoalcane (31 mg, 6.5%), le trans dibenzoyl 1,2-éthyène (81 mg, 35%), l'isomère trans **10a** 61 mg, 10%) et l'isomère cis **10a** (52 mg, 8%). Isomère cis **10a**: cristaux incolores. F: 216–217°C. C₄₁H₃₂O₂P₂S₂ IR(cm⁻¹) 3070 (=C-H); 1685, 1665 (C=O); 1610 (C=C); 1450 (P-Ph). RMN: ¹H: 2H (d ²J_{P-H} = 15 Hz) à δ = 3.75 ppm et 30 H aromatiques (m) de δ = 6.82 à 8.05 ppm. ³¹P{¹H} = 1P (d) à δ = 35.4 ppm; 1P (d) à δ = 37.9 ppm. ⁴J_{P-P} = 5 Hz; ¹³C{¹H}: 1C allylique (dd, ¹J_{PC} = 50 Hz, ³J_{PC} = 12 Hz) à δ = 41.61 ppm, 1C éthyénique (dd, ²J_{PC} = 7 et 6 Hz) à δ = 147.05 ppm, 1C éthyénique (dd, ¹J_{PC} = 60 Hz, ³J_{PC} = 10 Hz) à δ = 142.36 ppm, 2C carbonyles (m) à δ = 193.61 ppm, 36C aromatiques (m) de δ = 126.8 à 136.2 ppm. SM: M⁺ m/e 682, Ph₂P(S)⁺ m/e 217, PhCO⁺ m/e 105. Isomère trans **10a**: Cristaux incolores. F_{inst} : 210–212°C; C₄₁H₃₂O₂P₂S₂, IR(cm⁻¹): 3065 (=C-H); 1665 (C=O); 1605 (C=C); 1445 (P-Ph). RMN: ¹H: 2H (m) à δ = 4.47 ppm et 30 H aromatiques de δ = 6.88 à 8.20 ppm. ³¹P{¹H}: 1P (d) à δ = 33.3 ppm et 1P à δ = 36.8 ppm: J_{P-P} = 5 Hz. ¹³C{¹H}: 1C allylique (dd, ¹J_{PC} = 52 Hz, ³J_{PC} = 10 Hz) à δ = 38.20 ppm, 1C éthyénique (dd, ²J_{PC} = 6 Hz et 1 Hz) à δ = 150.01 ppm, 1C éthyénique (dd, ¹J_{PC} = 60 Hz, ³J_{PC} = 11 Hz) à δ = 143.47 ppm, 2C carbonyles (m) à δ = 194.11 ppm et 36C aromatiques (m) de δ = 127.2 à 136.2 ppm. SM: M⁺ m/e 682, Ph₂P(S)⁺ m/e 217, PhCO⁺ m/e 105.

Le bis (diphénylthiophosphoranyl)-1,3 diéthoxycarbonyl-1,2 propène-1 10b

On dissout le diazoalcane **2c** (474 mg) et le fumarate d'éthyle (0.1 cm³) dans 10 ml de benzène, porte au reflux pendant un jour, isole par CCM et élution deux fois au benzène le diazoalcane (52 mg, 11%), une résine non identifiée (22 mg) et un mélange (207 mg) dont on extrait par une nouvelle CCM et élution avec un mélange benzène—chloroforme (100:5), le propène **10b** (166 mg) non cristallisé. Incolore. C₃₃H₃₂O₄P₂S₂, IR(cm⁻¹): 3060 (=C-H); 2990, 2920 (C-H); 1600 (C=O); 1440 (P-Ph). RMN: ¹H, 6H méthyliques (m) à δ = 1.08 ppm, 6H méthyléniques (m) de δ = 3.3 à 4.5 ppm, 20 H aromatiques (m) de δ = 7.00 à 8.30 ppm. A 250 MHz, le découplage partiel des protons méthyliques permet d'observer un doublet ²J_{PH} = 16 Hz à δ = 4.33 ppm. ³¹P{¹H}: 1P (d) à δ = 31 ppm; 1P (d) à δ = 41 ppm, ⁴J_{PP} = 4.6 Hz, ¹³C{¹H} (accumulation). 2C méthyliques à δ = 13.5 ppm; 2C méthyléniques à δ = 62 ppm; 1C allylique (m) à δ = 30 ppm; 24C aromatiques (m) de δ = 127 ppm à 134 ppm (2C éthyéniques et 2C carbonyles non sortis). SM: M⁺ m/e 618, M–217⁺ m/e 401, Ph₂PS⁺ m/e 217.

Thermolyse du diazoalcane 2c en présence de méthanol

On dissout le diazoalcane **2c** (160 mg) dans un mélange de benzène (2 ml) et de méthanol (5 ml), porte au reflux pendant 8 jours, traite par CCM éluee au benzène, isole le diazoalcane **2c** (35 mg, 22%), le (méthylthiométhyl) diphénylthiophosphorane **14** (16 mg, 8.5%) identifié par RMN³³ et SM (voir réf. 31a), puis le diphénylphosphinate de méthyle **15** (30 mg, 19%) identifié par RMN³⁴ et SM.³⁵

Photolyse du diazoalcane 2c

En présence de méthanol. Une solution de diazoalcane **2c** (470 mg) dans un mélange méthanol (20 ml)—benzène (10 ml) est irradié pendant une heure. Par CCM éluee on isole, en particulier, le (méthylthiométhyl) diphénylthiophosphorane **14** (137 mg, 25%) et le diphénylphosphinate de méthyle **15** (183 mg, 35.5%).

En présence de triphénylphosphine. On dissout le diazoalcane 2c (158 mg) et la triphénylphosphine (97 mg) dans le benzène (7 ml), irradie pendant 15 min, traite par CCM éluee au benzène, isole la triphénylphosphine (62 mg, 68%), le diazoalcane 2c (13 mg, 8%), le thiophosphorane 5 (20 mg, 20%) et une résine incolore non identifié (120 mg).

Photolyse du diazoalcane 2b

En présence de méthanol: Le (benzoyl- α benzyl) phénylthiophosphinate de O-méthyle 17, le phényldiphénylthiophosphoranylacétate de méthyle 18, le (méthoxy- α -phénacyl) diphénylthiophosphorane 19. On dissout le diazoalcane 2b (360 mg) dans un mélange benzène (10 ml)-méthanol (20 ml), irradie pendant 6 h, traite par CCM éluee au benzène, isole le diphénylthiophosphinate de O-méthyle 16 (47 mg, 18%) identifié par RMN,³⁶ le thiophosphinate 17 (45 mg, 12%), l'acétate 18 (33 mg, 9%), le thiophosphorane 19 (22 mg, 6%) et le phosphinate 15 (80 mg, 34%).

Le thiophosphinate 17: Cristaux incolores. F = 155°C. C₂₁H₁₉O₂PS. IR(cm⁻¹): 3060 (=C-H); 2940, 2840 (C-H); 1680 (C=O); 1440 (Ph-P); 1020 (POC). RMN: 1H en α du phosphore (d ²J_{PH} = 15 et 17 Hz) à 5.58 et 5.69 ppm; 3H méthyliques (d ³J_{PH} = 14 Hz) à 3.75 et 3.63 ppm et 15 H aromatiques (m) de 7.20 à 8.00 ppm. SM: M⁺ m/e 366, PhP(S)OCH₃⁺ m/e 171, PhCO⁺ m/e 105 L'acétate 18: (litt 37). Cristaux incolores. F = 120°C. C₂₁H₁₉O₂PS. IR(cm⁻¹): 3075 (=C-H); 2930, 2970 (C-H); 1750 (C=O); 1455 (P-Ph); 1145 (C-O-C=O). RMN: 1H en α du phosphore (d, ²J_{PH} = 13 Hz) à δ = 5.02 ppm; 3H méthyliques (s) à δ = 3.57 ppm et 15H aromatiques (m) de δ = 7.15 à 8.33 ppm. SM: M⁺ m/e 366, Ph₂PS⁺ m/e 217, M-CO₂CH₃⁺ m/e 307. Le thiophosphorane 19: Liquide incolore. IR(cm⁻¹) (Fenêtres KBr): 3060 (=C-H); 2910, 2960 (C-H); 1690 (C=O) 1090 (C-O-C). RMN: 1H en α du phosphore (d, ²J_{PH} = 25.5 Hz) à δ = 3.79; 3H méthyliques (s) à δ = 4.22 ppm et 15 H aromatiques (m) de δ = 7.15 ppm à 8.20 ppm. SM: M⁺ m/e 366.422; Ph₂PS⁺: m/e 217; PhCO⁺: m/e 105.

Remerciements—Nous remercions M. J.-B. Robert, Maître de Conférences à l'Université Scientifique et Médicale de Grenoble, pour ses fructueux conseils en résonance magnétique nucléaire et M. R. Nardin pour sa collaboration technique.

BIBLIOGRAPHIE

- ¹W. J. Baron, M. R. DeCamp, M. E. Hendrick, M. Jones, Jr., R. H. Levin et M. B. Sohn dans *Carbènes* (éd. M. Jones, Jr. et R. A. Moss), vol. 1. Wiley Interscience, New York (1973); ^ap. 95 et p. 128; ^b*Ibid.* p. 130.
- ²M. Regitz, *Angew. Chem. Internat. Edit.* **14**, 222 (1975).
- ³M. Regitz et W. Anschutz, *Chem. Ber.* **102**, 2216 (1969).
- ⁴G. Cauquis et B. Divisia, *Bull. Soc. Chim. Fr.* deux mémoires à paraître.
- ⁵L. Horner, P. Beck et H. Hoffmann, *Chem. Ber.* **92**, 2088 (1959).
- ⁶M. Regitz, *Ber.* **97**, 2742 (1964).
- ⁷M. Regitz, *Angew. Chem. Internat. Edit.* **6**, 733 (1967).
- ⁸R. F. Hudson, *Structure and Mechanism in Organophosphorus Chemistry*, (éd. A. T. Blomquist), p. 198. Academic Press, New York (1965).
- ⁹R. Huisgen, R. Grashey et J. Saver dans *The Chemistry of Alkenes Group* (éd. S. Patai), p. 826. Interscience, Londres (1964); ^bR. Huisgen, *J. Org. Chem.* **41**, 403 (1976).
- ¹⁰A. E. Arbusov et K. V. Nikonorov, *Zh. Obshch. khim.* **18**, 2008 (1948).
- ¹¹W. B. Farnham, A. W. Herriott et K. Mislow, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 6878 (1969).
- ¹²R. A. N. McLean, *Inorg. Nucl. Chem. Letters* **5**, 745 (1969).
- ¹³L. Horner, I. Ertel, H. D. Ruprecht et O. Belovsky, *Chem. Ber.* **103**, 1582 (1970).
- ¹⁴G. Mavel, R. Mankowski-Favelier, G. Lavielle et G. Sturtz, *J. Chim. Phys.* **64**, 1968 (1967).
- ¹⁵E. E. Schweizer, S. de VoeGoff et W. P. Murray, *J. Org. Chem.* **42**, 200 (1977).
- ¹⁶B. Divisia, Thèse d'Etat, Grenoble (1977).
- ¹⁷M. Regitz, A. Liedhegener, W. Anschutz et H. Eckes, *Chem. Ber.* **104**, 2177 (1971).
- ¹⁸D. Bethell dans *Organic Reactive Intermediates* (éd. S. P. Manus), p. 113. Academic Press, New York (1973).
- ¹⁹C. Symmes et L. D. Quin, *J. Org. Chem.* **41**, 1548 (1976).
- ^{20a}T. A. Albright, W. J. Freeman et E. E. Schweizer, *J. Org. Chem.* **40**, 3437 (1975); ^bM. D. Gordon et L. D. Quin, *Ibid.* **41**, 1690 (1976).
- ^{21a}T. A. Albright, W. J. Freeman et E. E. Schweizer, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 2942 (1975); ^b*Ibid.* 2946.
- ^{22a}T. A. Albright, M. D. Gordon, W. J. Freeman et E. E. Schweizer, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 940 (1975); ^b*Ibid.* **98**, 6249 (1976).
- ²³L. Maier, *Phosphorus* **2**, 229 (1973).
- ²⁴O. T. Quimby, W. A. Cilley, J. B. Prentice et D. A. Nicholson, *J. Org. Chem.* **38**, 1867 (1973).
- ²⁵S. V. Kruglov, B. I. Ionin et A. A. Petrov, *J. Gen. Chem. (USSR)* **44**, 2606 (1974).
- ²⁶G. Mavel dans *Progress in NMR Spectroscopy* (éd. J. W. Emsley), vol. 1, p. 266. Pergamon Press, Oxford (1966).
- ²⁷C. Cardenas, *Tetrahedron Letters* 4013 (1969).
- ²⁸G. Cauquis, B. Divisia, M. Rastoldo et G. Reverdy, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 3022 (1971).
- ²⁹C. N. R. Rao, *Chemical applications of infrared spectroscopy*, p. 201. Academic Press, New York (1963).
- ^{30a}A. M. Aguiar et J. R. S. Ireland, *J. Org. Chem.* **34**, 4030 (1969); ^bA. M. Aguiar, J. R. S. Ireland et N. S. Bhacca, *Ibid.* **34**, 3349 (1969); ^cG. L. Kenyon et F. H. Westheimer, *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 3557 (1966).
- ^{31a}G. Cauquis, B. Divisia et J. Ulrich, *Org. Mass Spectrom.* **10**, 770 (1975); ^b*Ibid.* 1021.
- ³²W. Van E. Doering et Ch. De Puy, *J. Am. Chem. Soc.* **75**, 5955 (1953).
- ³³D. J. Peterson, *J. Org. Chem.* **32**, 1717 (1967).
- ³⁴K. D. Berlin, T. H. Austin et M. Nagabhushanam, *J. Org. Chem.* **30**, 1267 (1965).
- ³⁵P. Haake, M. J. Frearson et C. E. Diebert, *J. Org. Chem.* **34**, 788 (1969).
- ³⁶T. A. Mastryukova, T. A. Melent'eva et M. I. Kabachnick, *Zh. Obshch. Khim.* **35**, 1197 (1965); *Chem. Abs.* **63**, 11605f (1965).
- ³⁷F. F. Blicke et S. Raines, *J. Org. Chem.* **29**, 204 (1964).