

**UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI BOLOGNA**

---

---

**FACOLTÀ DI CHIMICA INDUSTRIALE**

**Dipartimento di Chimica Organica 'A. Mangini'**

**RISULTATI INASPETTATI SULLA  
FOSFORILAZIONE DEGLI ANISOLI E NUOVE  
SINTESI DI FOSFINE CICLICHE**

**TESI DI LAUREA SPERIMENTALE**

**RIASSUNTO**

Presentata da:  
**Umberto Negri**

Relatore:  
**Prof. Graziano Baccolini**

PAROLE CHIAVE: Tricloruro di Fosforo- Metil Fosforilazione- Diarilmetilfosfonati-  
Benzooxadifosfolo- 1-alcilfosforinani

**Sessione terza  
Anno Accademico 1997-1998**

## INTRODUZIONE<sup>1</sup>

Solo negli ultimi anni sono stati sintetizzati e studiati un numero incalcolabile di composti contenenti il fosforo<sup>1a</sup>. Le ragioni di questo sviluppo sono da ricercarsi nella versatilità del fosforo nei diversi campi della chimica: inorganica, organica, organometallica, farmaceutica ed industriale. Il ruolo svolto dal fosforo in tutti i processi biochimici è di tale importanza da renderlo indispensabile per la vita.

Sempre più spesso nello studio del meccanismo dei processi biochimici vengono invocati intermedi o stati di transizione coinvolgenti fosforo ipervalente (penta ed esacoordinato).

Un forte impulso allo sviluppo della chimica del fosforo è stato dato dall'utilizzo del <sup>31</sup>P-NMR.

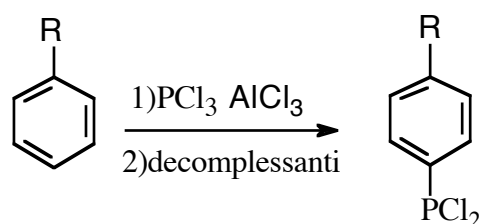
Lo scopo di questa tesi è stato quello di rivisitare, alla luce dei nostri precedenti risultati, la classica reazione di fosfonilazione di Friedel Crafts sugli anisoli che finora ha dato, per oltre un secolo, risultati contrastanti e bassissime rese nei prodotti desiderati di fosfonilazione in anello; per spiegarne i motivi ed eventualmente trovare risultati nuovi.

Il secondo obiettivo è stato quello di sintetizzare eterocicli del fosforo usando un nuovo reagente fosfonilante da noi scoperto.

### Fosfonilazione di Friedel-Crafts<sup>6,7,8,9</sup>

La reazione di Friedel-Crafts tra substrati aromatici,  $\text{PCl}_3$  e  $\text{AlCl}_3$  come catalizzatore è in uso da oltre un secolo per la sintesi di semplici derivati fosfonilati come le arildiclorofosfine (Schema 14).

#### Schema 14



R=Alchili, alogeni ecc.

In tempi più recenti sono state apportate modifiche alle procedure sperimentali note per ovviare ad alcuni inconvenienti, cambiando il tipo di decompressante.

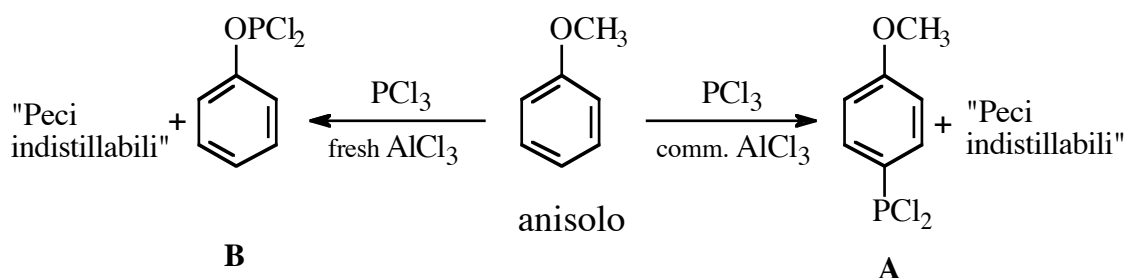
Quando l'anello aromatico è sostituito da un gruppo orto- o para- orientante (alchili, alogeni, ecc.) la reazione procede in direzione dei corrispondenti dicloruri arilfosfonosi.

Quando l'anello aromatico è sostituito da gruppi meta- orientanti (NO<sub>2</sub>, C(=O)R, ecc.) la reazione "fallisce completamente", mentre se l'anello è sostituito da gruppi fortemente attivanti (NR<sub>2</sub>), la reazione procede anche in assenza di catalizzatore.

Tuttavia, nei casi in cui l'anello è attivato da gruppi -OR, i risultati della reazione non sono ben definiti. La reazione di diaril eteri con PCl<sub>3</sub> in presenza di AlCl<sub>3</sub> fornisce esclusivamente i dicloruri fosfonosi para- sostituiti.

Quando il substrato è un alchil aril etere, tuttavia, in letteratura sono riportati risultati contraddittori e sempre grosse quantità di prodotti indistillabili. Michaelis e Kunz<sup>8</sup> hanno entrambi riportato che l'anisolo, dopo trattamento con PCl<sub>3</sub> e AlCl<sub>3</sub> "commerciale", fornisce il dicloruro p-anisilfosfonoso (**A**). Ripetendo la reazione con AlCl<sub>3</sub> sublimato di fresco si ottiene invece il fenilfosforodichloridato (**B**) ma sempre con basse rese e molti sottoprodotti (Schema 15). Tali reazioni sono però spesso non riscontrate da altri autori.

### Schema 15



Altri gruppi di ricerca<sup>9</sup> hanno tentato di sfruttare questa reazione apparentemente semplice per la preparazione di vari dicloruri p-anisilfosfonosi avendo però sempre scarsi risultati, nei prodotti di tipo **A**, e produzione di grosse quantità di residui non distillabili e non identificati. Rimane inspiegato perché l'esito della reazione è così dipendente dalla natura dell'AlCl<sub>3</sub> e perché le rese sono così basse. Per eliminare tali inconvenienti

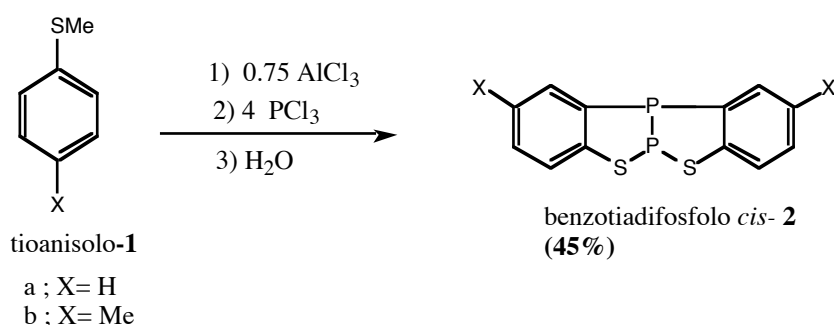
Miles e Beeny<sup>9a</sup> hanno usato come acidi di Lewis FeCl<sub>3</sub>, ZnCl<sub>2</sub>. In particolare, sono state ottenute buone rese e minimizzazione dei sottoprodotti di reazione con l'impiego di SnCl<sub>4</sub> come catalizzatore. Recentemente Siméon<sup>9c</sup> ed altri hanno rincontrato di nuovo gli stessi problemi con AlCl<sub>3</sub> e quindi hanno utilizzato come acidi di Lewis BiCl<sub>3</sub> e Bi(OTf)<sub>3</sub>, i quali sono risultati essere catalizzatori molto forti e selettivi.

Tuttavia, la fosfonilazione di Friedel-Crafts, con AlCl<sub>3</sub> su altri substrati diversi dall'anisolo, riveste a tutt'oggi un ruolo importantissimo a livello sintetico industriale. Infatti vengono continuamente brevettate nuove procedure con lo scopo di minimizzare i prodotti collaterali e migliorare la purezza dei prodotti desiderati, che trovano diverse applicazioni.

### Derivati eterociclici contenenti l'unità P-P(S)<sub>2</sub> : Sintesi e meccanismo di formazione di benzotiadifosfoli

Poiché in letteratura non era mai stato riportato alcun esempio in cui tale reazione di Friedel-Crafts fosse applicata ad aril alchil solfuri, alcuni anni fa, nel nostro laboratorio<sup>10</sup> si è compiuta la reazione fra tioanisoli, PCl<sub>3</sub> e AlCl<sub>3</sub> e si è scoperta l'insolita formazione del sistema 1,2,3- benzotiadifosfolo fuso *cis*- **2b**, nuovo sistema eterociclico. La metodologia che porta alla sua formazione è stata migliorata nel corso degli studi successivi ed è ora possibile ottenere l'eterociclo in buone rese grazie ad un procedimento one-pot.

#### Schema 17



L' isomero può presentare forma *cis* o *trans* rispetto ai doppietti elettronici solitari sui due fosfori. Non sono mai state osservate apprezzabili quantità della forma *trans* -**2**. L'analisi ai raggi X ha, infatti, permesso di definire che la struttura *cis* - **2** adotta un arrangiamento a "farfalla" con i doppietti dei

fosfori in una conformazione completamente eclissata. La reazione di ciclizzazione, che porta alla formazione del 1,2,3-benzotiadifosfolo fuso cis-2b, coinvolge la rottura di due legami S-Me, la formazione di due legami C-P, due legami P-S ed un legame P-P; il percorso di reazione deve essere interpretato attraverso un processo multistep, in cui per ogni passaggio è coinvolta la rottura o la formazione di tali legami.

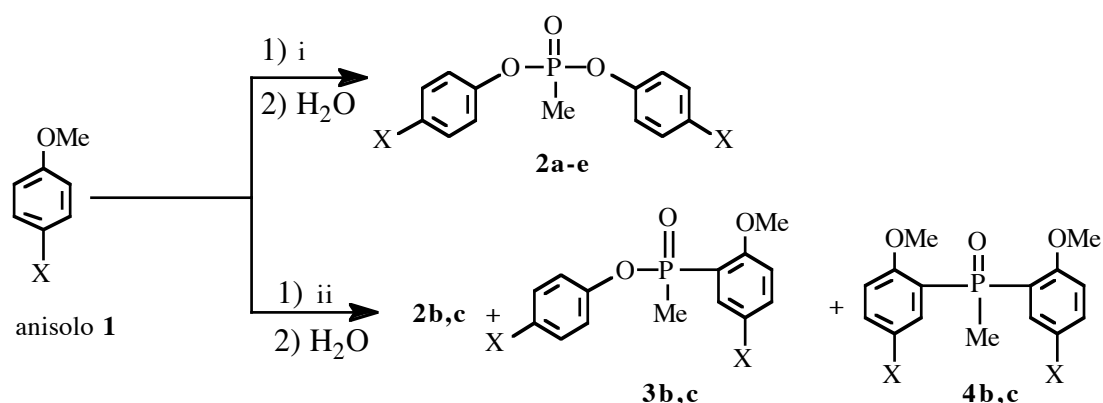
Recentemente<sup>12</sup>, è stato determinato il corso di questa reazione di difosfonazione, e si è visto che questa reazione segue un percorso multistadi che a priori non era facilmente ipotizzabile (vedi tesi). La reazione dipende molto dal rapporto dei reagenti e dalla buona qualità dell'AlCl<sub>3</sub> (sublimato prima dell'uso) che in questa reazione è un vero reagente e non un catalizzatore.

## **RISULTATI INASPETTATI SULLA FOSFORILAZIONE DEGLI ANISOLI**

I precedenti risultati ottenuti sui tioanisoli ci hanno spinto a studiare nuovamente la reazione degli anisoli 1 con AlCl<sub>3</sub> e PCl<sub>3</sub>, allo scopo di trovare altri risultati inaspettati che potessero spiegare anche gli insuccessi finora ottenuti.

Sono state eseguite diverse reazioni con diversi anisoli **1**, variando i rapporti molari dei reagenti, usando differenti condizioni di reazione e controllando le corrispondenti quantità dei prodotti ottenuti. La miscela di reazione è effettivamente molto complessa e contiene diversi prodotti le cui quantità relative dipendono dal rapporto dei reagenti, dal tempo di reazione e dalla qualità dell'AlCl<sub>3</sub> (granulare sublimato di fresco o commerciale polverulento). Tuttavia, quando la reazione è condotta usando **1b** e un appropriato rapporto dei reagenti (le moli di AlCl<sub>3</sub> sono circa la metà di quelle dell'anisolo **1**) si nota la formazione di una miscela contenente come maggiori prodotti i corrispondenti diarilmetilfosforil derivati **2b**, **3b** e **4b** derivanti da una inaspettata *in situ* metilfosforilazione come riportato nello (schema 1)

### **Schema 1**



- a) X=H; b) X=Me  
 c) X=OMe; d) X=Cl  
 e) X=Br

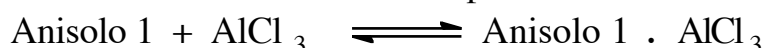
- i) **1** :  $\text{AlCl}_3$  :  $\text{PCl}_3$  = 1 : (0.6) : 1  
 ii) **1** :  $\text{AlCl}_3$  :  $\text{PCl}_3$  = 1 : (0.3) : 1

Dopo diversi ripetuti tentativi nei quali si é variato un gran numero di volte il rapporto dei reagenti e le condizioni di reazione abbiamo trovato anche il modo di controllare la regiochimica di questa reazione di metilfosforilazione ottenendo una miscela finale che contiene principalmente i corrispondenti diarilmetilfosfonati **2a-e**. I migliori risultati si ottengono con un rapporto finale di **1**:  $\text{AlCl}_3$ :  $\text{PCl}_3$  pari a 1:(0.6):1, a 70-80°C in atmosfera inerte di azoto e senza solvente. Nel caso di **1c** la reazione giunge a completezza in 6-7 ore mentre negli altri casi occorrono circa 10-15 ore.

L'eccesso stechiometrico di  $\text{PCl}_3$  (aggiunto in due stadi) é usato per diminuire la viscosità della miscela di reazione. Alla fine la miscela di reazione appare come un solido oleoso il quale viene trattato con una miscela di ghiaccio e diclorometano; la fase organica viene lavata due o tre volte con acqua basica. Il solvente viene rimosso e i composti **2** sono distillati ottenendo una resa del 50-70%. I composti **2** sono stati caratterizzati principalmente mediante  $^1\text{H}$ , e  $^{31}\text{P}$ -NMR (vedi parte sperimentale) e i dati spettroscopici di **2a,b,c,d** sono confrontati con i dati esistenti in letteratura<sup>14</sup>. Il composto **2e** (p-bromo derivato) non noto in letteratura non si può separare per distillazione perchè decompone già a 150°C.

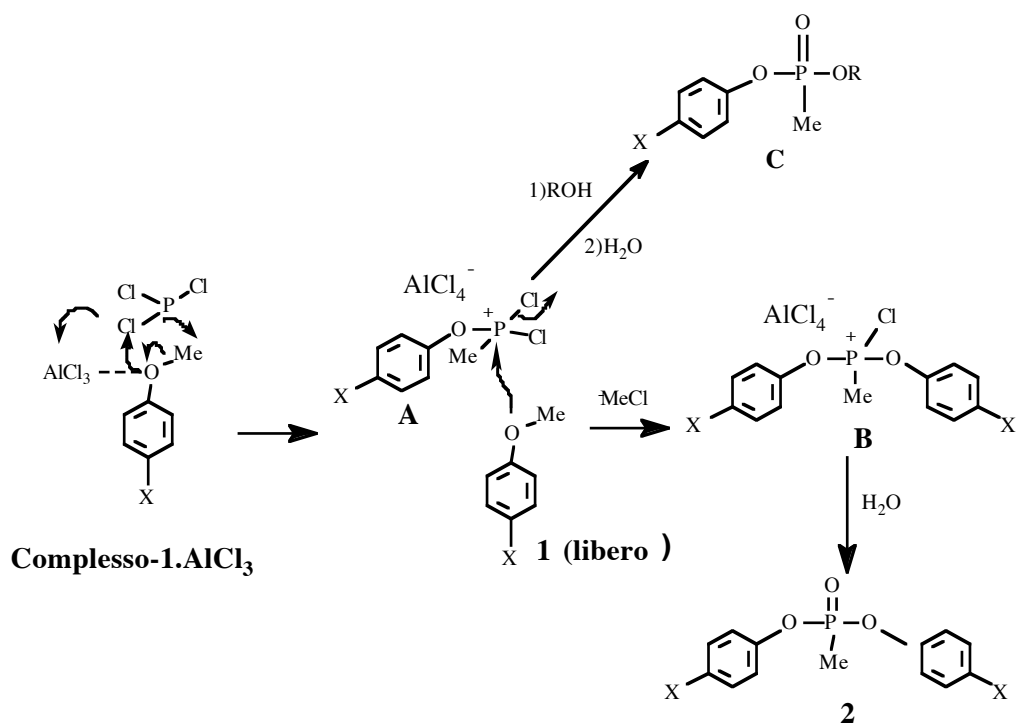
Quando la reazione é condotta sugli anisoli **1b,c** con una quantità minore di  $\text{AlCl}_3$  (rapporto Anisolo,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{PCl}_3$ =1: 0.3: 1) i prodotti formati in maggiori quantità sono rispettivamente i metilfosfinati **3b,c** e i metilfosfinossidi **4b,c**, accanto a piccole quantità degli attesi **2b,c** per una resa totale di circa il 60%.

Invece, quando la reazione é condotta su **1a,d,e** con gli stessi rapporti il prodotto presente in maggiori quantità é sempre il corrispondente metilfosfinato **2a,d,e** ma in basse rese, e non si riscontrano apprezzabili quantità dei prodotti di sostituzione in anello **3** e **4**. I prodotti **3b,c** e **4b,c** sono stati separati su colonna cromatografica in gel di silice ed essendo composti sconosciuti sono stati totalmente caratterizzati. Da questi risultati si vede come é importante il rapporto Anisolo: AlCl<sub>3</sub> (1: 0.6) che permette di avere in soluzione un rapporto circa 1: 1 di Anisolo complessato rispetto ad Anisolo libero, favorendo la formazione dei prodotti **2**.



Si é cercato anche di proporre un possibile percorso di reazione per la formazione di **2** riportato in schema 2.

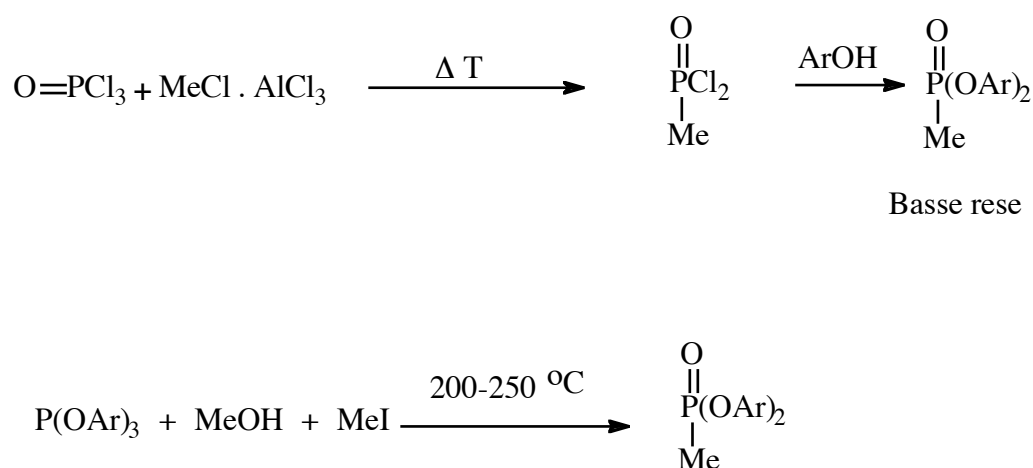
### Schema 2



La presenza del complesso **A** è confermata spettroscopicamente e i dati sono riportati all'interno della tesi. Comunque altri dati sono necessari per dare una esatta formulazione al percorso di reazione. A conferma della formazione dell'intermedio **A**, risultati preliminari, mostrano che trattando tale intermedio con ROH e successivamente idrolizzando con H<sub>2</sub>O si ottengono gli arilalchilmetilfosfonati **C**. Tale lavoro è in corso di studio per una prossima

tesi. I diarilmetilfosfonati **2** sono composti noti usati come fungicidi<sup>16</sup> e come intermedi<sup>17</sup>. La letteratura descrive due fondamentali percorsi per la loro preparazione. Uno coinvolge la condensazione di un dicloruro dell'acido metilfosfonico con l'appropriato sostituito fenolico<sup>18</sup>. La seconda procedura consiste nella reazione di un triarilfosfito con metilioduro in metanolo<sup>14,19</sup> (Schema 3).

### Schema 3



La nostra reazione è migliore della prima citata perchè essendo monostadio ha meno difficoltà. Rispetto alla seconda, non usando temperature così elevate (200-250 °C), nel nostro caso è possibile ottenere anche derivati alogenati in anello (**2d,e**) che altrimenti tenderebbero a decomporsi alle alte temperature di reazione usate nel secondo metodo con il quale non è possibile ottenere il p-Bromo (**2e**) derivato o ottenere con basse rese il p-Cloro derivato<sup>19</sup> (**2d**).

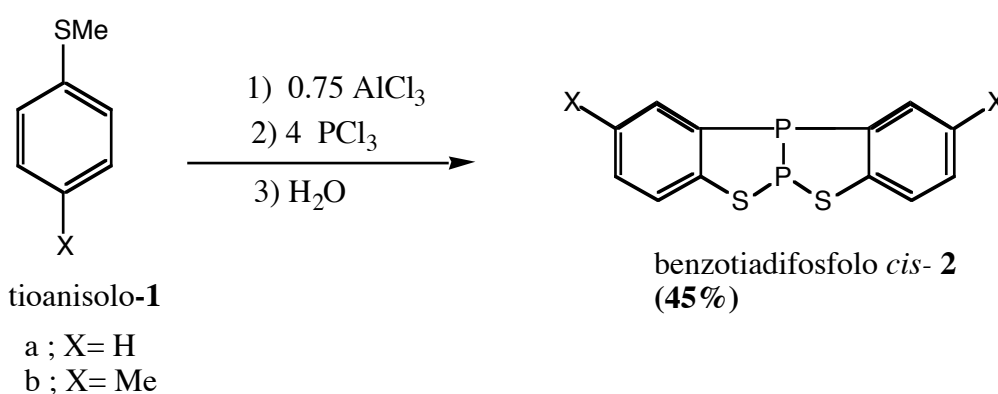
In conclusione, abbiamo trovato che la reazione degli anisoli **1** con  $\text{AlCl}_3$  e  $\text{PCl}_3$ , con gli adeguati rapporti tra i reagenti e dopo spegnimento con acqua dà i diarilmetilfosfonati **2** o i metilfosfinati **3b,c** e i metilfosfinossidi **4b,c** con buone rese: la loro formazione è dovuta ad una nuova ed inaspettata metilfosforilazione *in situ* che potrebbe essere usata per ottenere altri nuovi composti P-metil sostituiti e dare una spiegazione circa i limiti riscontrati per oltre un secolo su tale reazione. Infatti tali prodotti **2**, **3**, **4**, che sono oli densi distillabili solo ad alto vuoto ed alta temperatura, sono probabilmente le



grosse quantità di prodotti indistillabili riscontrate da altri autori anche recentemente.

Si é inoltre notato che la reazione é fortemente influenzata non solo dalle quantità di  $\text{AlCl}_3$  ma anche dalle quantità relative di  $\text{PCl}_3$  e dalla sua modalità di aggiunta.

### SINTESI DI 1,2,3-BENZOOXADIFOSFOLO FUSO: UN NUOVO SISTEMA ETEROCICCLICO

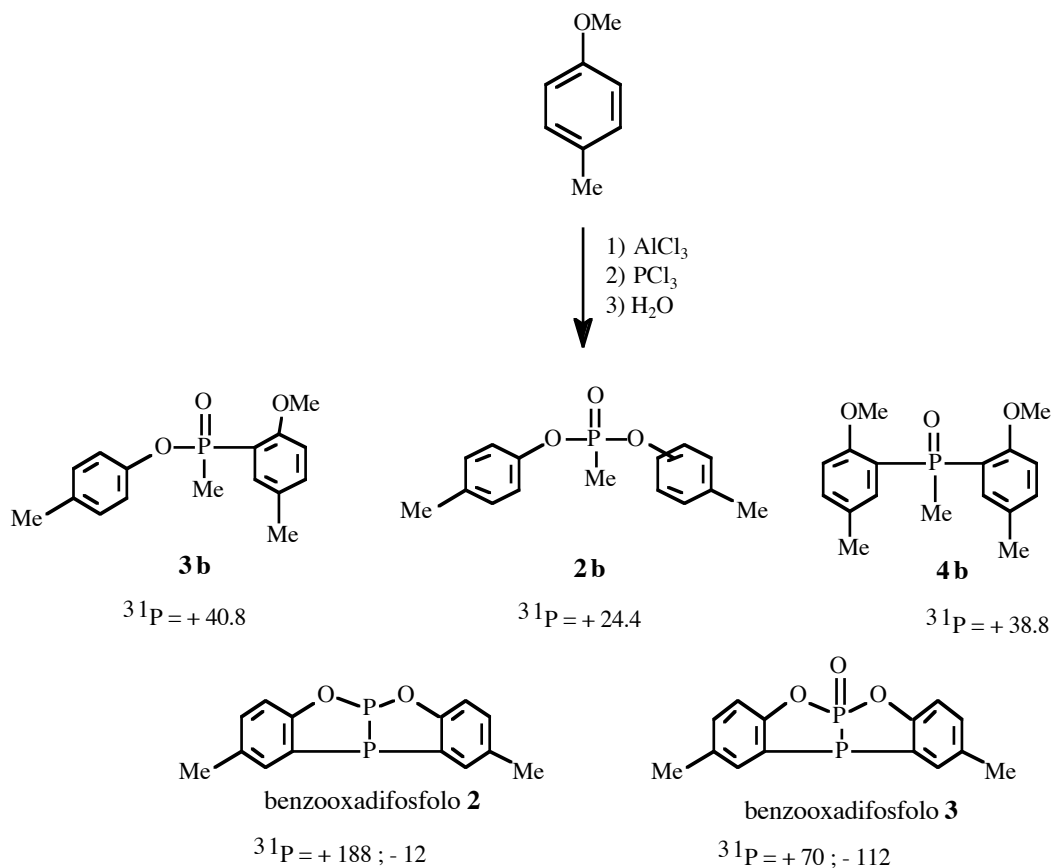


Gli incoraggianti risultati ottenuti nella sintesi del 1,2,3-benzotiadifosfоло fuso *Cis-2* e la comprensione del percorso meccanicistico che porta a questo sistema eterociclico, hanno spinto il nostro interesse verso la possibilità di scoprire se nella reazione tra anisoli e  $\text{PCl}_3$   $\text{AlCl}_3$  fosse possibile ottenere anche i corrispondenti eterocicli contenenti l'ossigeno (benzooxadifosfоло 2, schema 5).

Come abbiamo visto in precedenza quando la reazione è condotta nei rapporti 1:0.6:1 si ottengono i composti metilfosfonati 2, invece 3, 4 si ottengono con rapprti 1:0.3:1. In alcuni casi, quando la reazione andava in modo diverso si é notato una miscela più complessa che conteneva nuovi derivati oltre ai previsti .

Sin dall'inizio é apparso evidente come le miscele di reazione ottenute contenessero all'interno della miscela piccole quantità dell'eterociclo benzooxadifosfоло 2 oltre al suo derivato ossidato benzooxadifosfоло 3. La caratterizzazione del benzooxadifosfоло 2 é facilitata dalla comparazione delle fragmentazioni dei due spettri di massa: lo spettro del benzotiadifosfоло *cis*-2b con lo spettro del benzooxadifosfоло 2 che risultano essere simili.

## Schema 5



Successivamente, dopo ripetuti tentativi in cui si é variato il rapporto dei reagenti e le condizioni di reazione, siamo riusciti ad ottimizzare la composizione della miscela finale che contiene principalmente benzoxadifosfolo **2** e benzoxadifosfolo **3** la cui formazione dipende essenzialmente dal forte eccesso di  $\text{PCl}_3$  usato (rapporto Anisolo,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{PCl}_3=1: 0.6: 5$ ).

I composti benzoxadifosfolo **2** e benzoxadifosfolo **3** sono stati separati in miscela come prodotti cristallini e di essi possiamo fornire i relativi spettri  $^{31}\text{P}$ -NMR e la massa esatta. La struttura di benzoxadifosfolo **2** é supportata principalmente dai suoi dati NMR e di massa. Lo spettro  $^{31}\text{P}$  {H} conferma la presenza di due atomi di fosforo non equivalenti dando i due doppietti a  $\delta=188$  e  $\delta= -12$  ppm con  $J_{\text{pp}}=175$  Hz , indicando che i due atomi di fosforo sono legati direttamente tra loro. Il segnale a +187 ppm è assegnato al O-P-O , mentre il segnale a -11 ppm é assegnato all'altro fosforo. Una conferma di tale assegnazione è data dallo spettro  $^{31}\text{P}$  accoppiato al H. Il doppietto a -11

ppm diventa un doppietto di tripletti ( $J_{PH}=6\text{Hz}$ ) indicando che tale fosforo accoppia con i due protoni più vicini in anello. L'altro segnale non cambia.

Per quanto riguarda il prodotto benzoxadifosfolo **3** la sua struttura è confermata dal  $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$  che mostra due doppietti a  $\delta=70$  e  $\delta=-112$  ppm con  $J_{pp}=210$  Hz. Nello spettro  $^{31}\text{P}$  il doppietto a  $-112$  diventa un doppietto di tripletti con  $J_{pp}=7$  Hz indicando che tale fosforo può risentire dell'accoppiamento con i protoni in orto sugli anelli aromatici.

Riguardo la configurazione *cis* o *trans* del benzoxadifosfolo **2** e benzoxadifosfolo **3** pensiamo che sia preferita totalmente la configurazione *cis* come nel caso dei benzotiadifosfoli, anche se manca la struttura ai raggi X.

## SINTESI "ONE POT" DI 1-n-BUTILFOSFOLANI E 1-PENTILFOSFORINANI USANDO IL, 1,2,3-BENZOTIADIFOSFOLO COME REAGENTE DONATORE DI FOSFORO

Il *cis*-1,2,3-benzotiadifosfolo (*cis*-**2b**), nonostante la sua elevata stabilità allo stato solido, in soluzione presenta una notevole tendenza a cedere l'atomo di fosforo P compreso fra i due S, quando viene messo a contatto con opportuni reagenti.

Ora si è pensato di utilizzare il benzotiadifosfolo *cis*-**2b** come reagente donatore di fosforo per ottenere 1-butilfosfolani e 1-pentilfosforinani.

Gli eterocicli saturi a 5 atomi sono chiamati FOSFOLANI, quelli a 6 atomi sono chiamati FOSFORINANI e come la maggior parte dei composti del P a catena aperta sono prodotti non cristallini e sensibili all'aria<sup>22</sup>. In letteratura sono riportati numerosi metodi di sintesi di alchilfosforinani e di alchilfosfolani<sup>23,24,25</sup>.

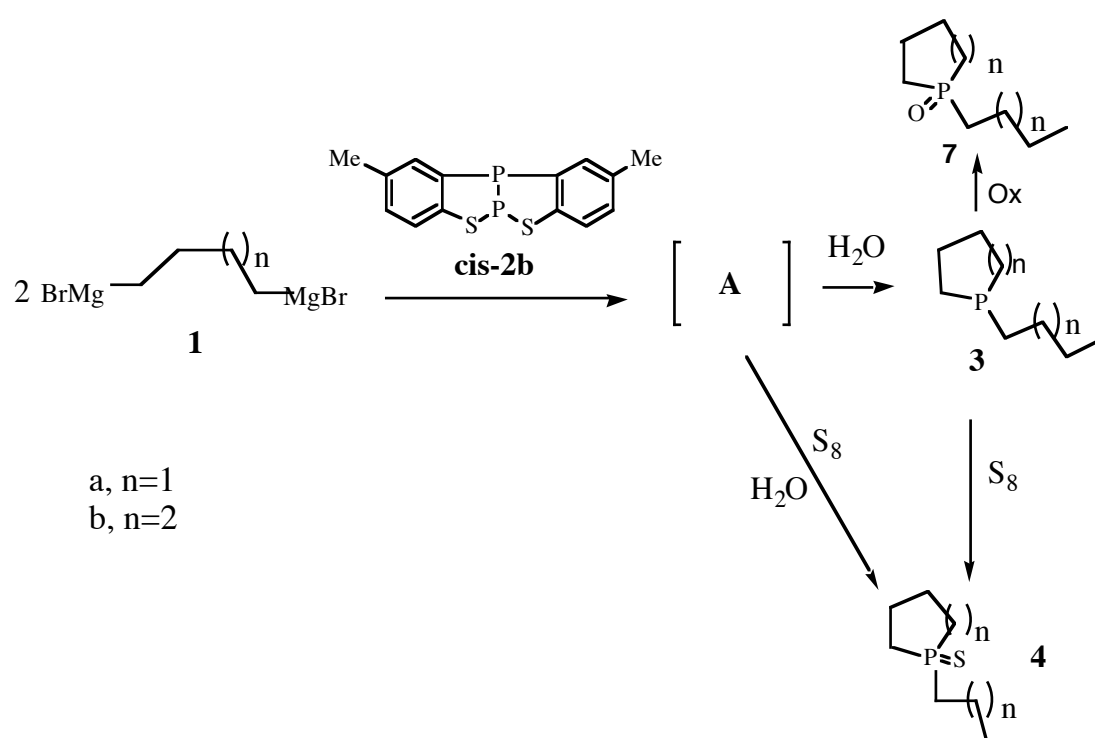
Tutte queste sintesi, per giungere al prodotto desiderato, richiedono più passaggi e risultano spesso operativamente complicate.

Abbiamo pensato quindi di fare reagire il benzotiadifosfolo *cis* -**2b** con reattivi di Grignard bidentati per la sintesi di 1-pentilfosforinani **3b** e 1-butilfosfolani **3a**, con una procedura one pot, secondo lo schema seguente.

Il fosfolano **3a** è stato separato mediante distillazione sotto vuoto come liquido trasparente ed è stato caratterizzato attraverso i dati spettroscopici e confrontato con i dati già noti in letteratura<sup>25</sup>.

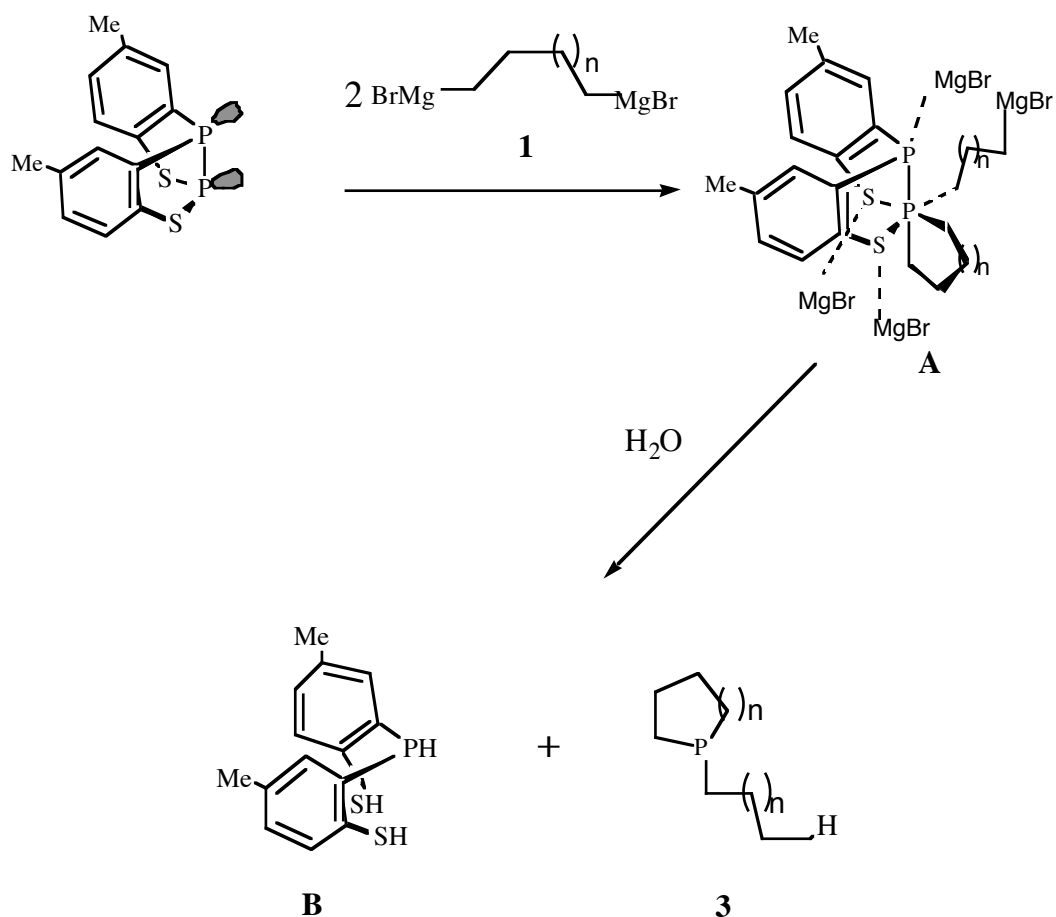
Il fosforinano **3b** è molto sensibile all'ossidazione quindi è stato caratterizzato come solfuro **4b**. E' da notare che la conversione a solfuro può essere fatta *in situ* direttamente sull'intermedio **A** con successivo trattamento con acqua, come mostrato in schema

### Schema



Una possibile formulazione dell'intermedio **A** é riportata nello schema dove rimane ancora il legame P-P ma si ha un incremento del numero di coordinazione dei due atomi di P; questo incremento può essere favorito dalla rigidità dell'arrangiamento a farfalla assunto dalla molecola.

### Schema



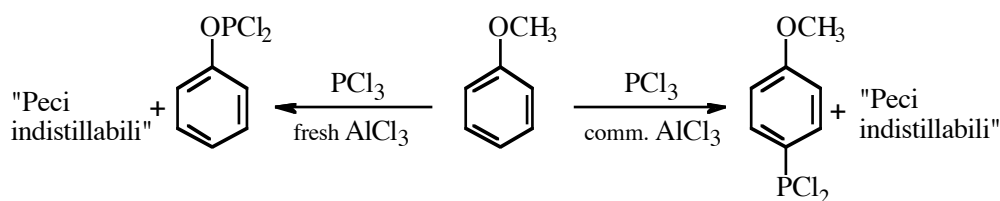
Una conferma di tale meccanismo ci é data dal fatto che nella miscela di reazione notiamo il prodotto B (rilevato alla GC.SM) come unico sottoprodotto dell'agente fosfonilante .

La sua estrema instabilità non ci ha permesso di isolarlo, viene però riportato il suo completo spettro di massa.

## *Conclusioni e Prospettive*

### **DATI DI LETTERATURA**

#### **Fosfonilazione di Friedel Crafts sugli anisoli**

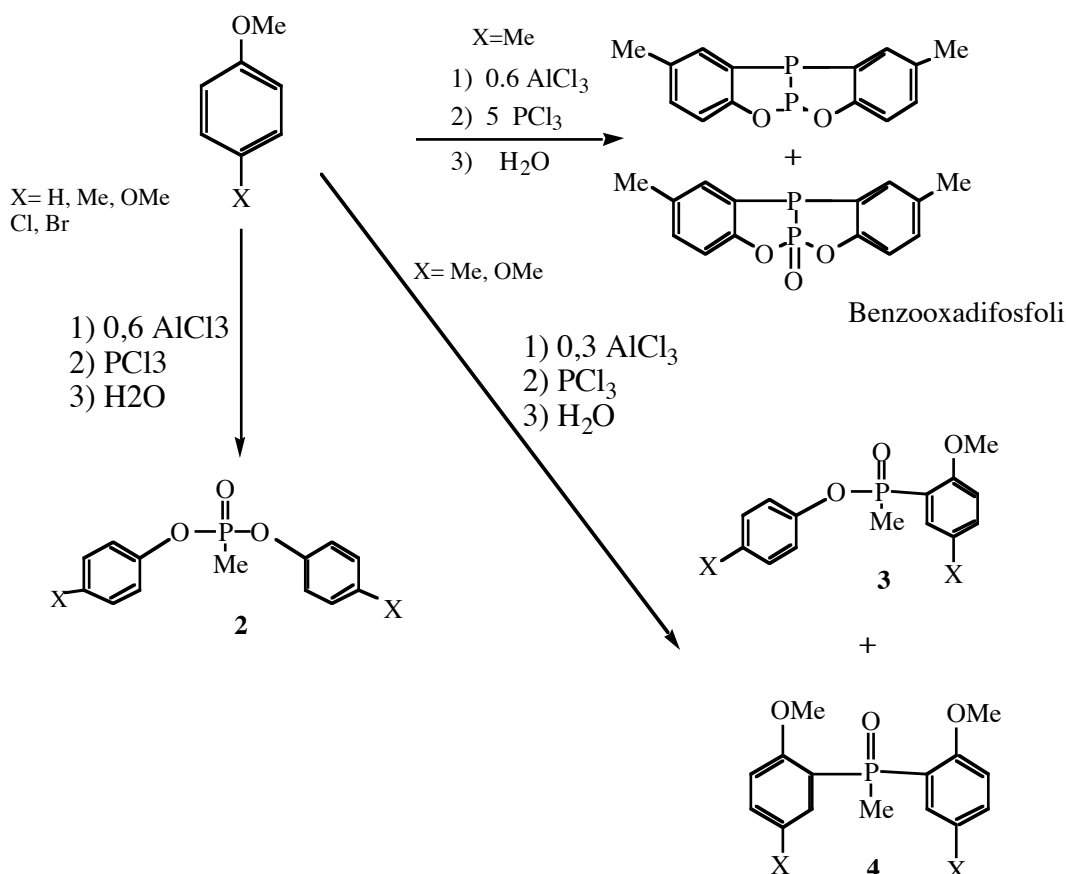


Non sempre riproducibili

Per quanto riguarda la fosfonazione di Friedel Crafts, i dati di letteratura come abbiamo visto non sono sempre riproducibili e spesso contrastanti fra loro dando basse rese nei prodotti desiderati e molte peci non identificate.

## NOSTRI RISULTATI

### Metilfosforilazione e formazione di nuovi eterocicli



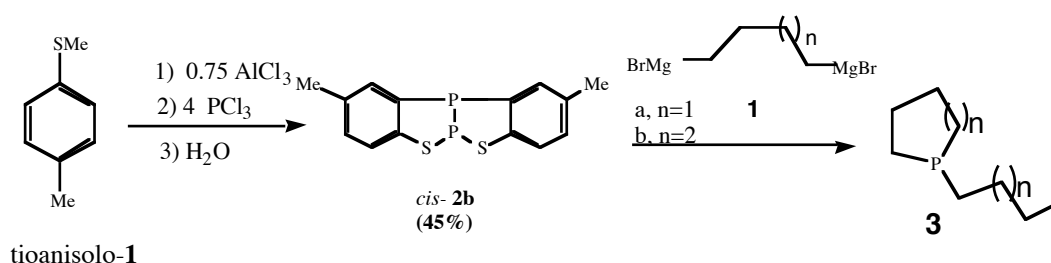
I nostri risultati ottenuti compiendo la stessa reazione con gli stessi reagenti ci fanno comprendere come sia importante la quantità relativa dei reagenti (Anisolo,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{PCl}_3$ ) e ci permettono di appurare che nel nostro caso l' $\text{AlCl}_3$  non è più un catalizzatore ma un vero reagente.

Infatti se compio le reazioni con i rapporti Anisolo,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{PCl}_3 = 1 : 0.6 : 1$  si ottiene la metilfosforilazione con ottime rese del composto **2**, che richiede

nella stechiometria 0.5 moli di  $\text{AlCl}_3$  rispetto ad 1 mole di anisolo. Diminuendo leggermente la quantità di  $\text{AlCl}_3$  (0.3 mol), abbiamo la formazione dei composti metilfosforilati **3** e **4**, che richiedono in effetti una quantità minore di  $\text{AlCl}_3$ . Tali composti **3** e **4**, sono nuovi e presumibilmente difficili da ottenere per altre vie.

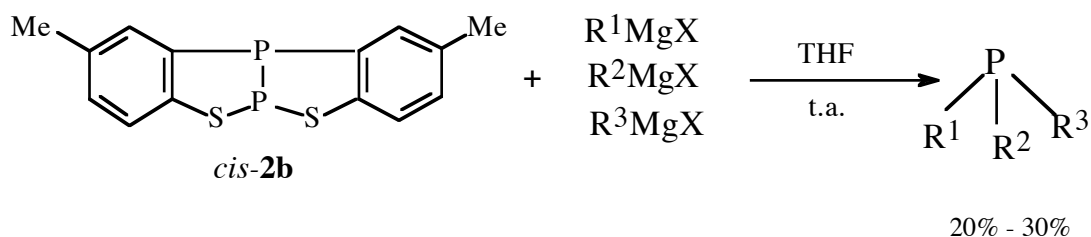
Al contrario, quando usiamo maggiori quantità di  $\text{PCl}_3$  (Anisolo,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{PCl}_3$  =1: 0.6: 5) diminuisce nettamente la metilfosforilazione ed abbiamo una doppia fosfonilazione con formazione quindi degli eterocicli benzooxadifosfoli. Presumibilmente le grosse quantità di pece riscontrate nei dati di letteratura, potevano essere in parte o totalmente formate dai nostri derivati. Inoltre solo l' $\text{AlCl}_3$  sublimato prima dell'uso permette di ottenere le nostre reazioni.

### Sintesi one-pot di fosfine cicliche



Per quanto riguarda la sintesi one-pot di fosfine cicliche la reazione riportata permette di sintetizzare a temperatura ambiente con una semplice reazione one-pot n-butilfosfolani e n-pentilfosforinani usando questo nuovo reagente donatore di P(*cis*-**2b**), la cui utilità come reagente é dovuta principalmente alla sua notevole stabilità allo stato solido (si mantiene per anni anche in presenza di ossigeno) mentre é estremamente reattivo in soluzione cedendo facilmente il P tra i due atomi di S. Studi sono in corso, in altre tesi, per ottenere fosfine trisostituite eventualmente chirali secondo il seguente schema.

## Schema



## BIBLIOGRAFIA

- [1] a- Robert R. Holmes *Pentacoordinated Phosphorus Vol 1 & 2 ACS Monograph* , **1980**.  
b- Robert R. Holmes *Chem. Rew.*, 96, 927-950, **1996**.
- [2] J. C. Bailar *Inorg. Nucl. Chem.*, 8, 165, **1958**.
- [3] P. Ray, N. K. Dutt *Ind. Chem. Soc.* , 20, 81, **1943**.
- [4] S.Kojima, K. Akiba, *Tetrahedron Lett.*, 38, 547, **1997**.
- [5] H. Cowley , R. A. Kemp *Chem. Rew.*, 85, 367 , **1985**.
- [6] Michaelis, A. *Chem.Ber.*, 12, 1009.,**1879**.
- [7] Fild, M. and Schmutzler, R. *Organic Phosphorus Compounds, Vol.4*, G. Kosolapoff and L.Maier eds., Wiley-Interscience,**1972: 79**.
- [8] a- Michaelis, A. *Justus Liebigs Ann.Chem.*, 294, 1, **1896**.  
b- Kunz, P. *Ber.*,27, 2559, **1894**.
- [9].a- Miles, J. A., Beeny, M. T., Ratts, K.W. *J.Org.Chem.*, 40, 343, **1975**.  
b- Engel, R. *Synthesis of Carbon-Phosphorus Bonds*, CRC Press, Inc. Boca Raton, Florida,**1988**, chap.5 and 6.  
c-Siméon, F., Jaffrès, P., Villemin, D. *Tetrahedron* , 54, 10111, **1998**.



- [10] a- G. Baccolini, E. Mezzina, P. E. Todesco, E. Foresti, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, 304, **1988**;  
 b- G. Baccolini, E. Mezzina, P. E. Todesco, *J. Chem. Soc. Perk. Trans* 1, 3281, **1988**.  
 c- G. Baccolini, E. Mezzina, P. E. Todesco, E. Foresti,, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* 122, **1989**.  
 d- G. Baccolini, E. Mezzina, P. E. Todesco, *Phosphorus, Sulfur and Silicon* 42, 37, **1989**.
- [11] Gang Wu , R. E. Wasylshen, W. P. Power, G. Baccolini, *Can. J.Chem.* , 72, 1229, **1992**.
- [12] Baccolini,G., Beghelli , M., Boga, C. *Heteroatom Chem.* ,551, **1997**.
- [13] Per simili cationi del fosforo dicoordinato contenenti due azoti vedi: M.G.Thomas, C.W. Schultz , R.W. Parry, *Inorg. Chem.*.. 16, 994, **1977**.
- [14] Honig , M.L., Weil, E.D. *J.Org.Chem.*, 42, 379, **1977**.
- [15] Symmes, C.Jr., Quin,L.D. *J.Org.Chem.*, 43, 1250, **1978**.
- [16] Roy, N.K., Nidiry, E.S., Vasu, K., Bedi, S., Lalljee, B., Singh, B. *J.Agric.Food Chem.*, 44, 3971, **1996**.
- [17] Coover Jr., H.W., McConnell , L.R. , McCall, M.A. *Ind.Eng.Chem.* , 52, 409, **1960**.
- [18] Hoskin, F.C. *Can. J. Chem.*, 35, 581, **1957**.
- [19] a- Michaelis, A., Kaehne, R. *Ber.*, 31, 1048, **1898**.  
 b-Behrman, E.J., Biallas, M.J., Brass, H.J., O'Edwards , J., Isaks, M. *J.Org.Chem.* , 35, 3063 **1970**.
- [20] G. Baccolini, E. Mezzina, *J. Chem. Soc. Perk. Trans* 1, 19, **1988**.
- [21] G. Baccolini, G. Orsolan e E. Mezzina, *Tetrahedron Lett.* , 36, 447, **1995**.
- [22] For a review on Phospholanes and phosphorinanes see: K.Dimroth,Heterocyclic Ring containing Phosphorus. In *Comprehensive Heterocyclic Chemistry*, Pergamon Press, New York **1984**, Vol 1 A.R. Katrinzky, C.W.Rees, Eds.; pp.494-523.
- [23] G.Gruttner; M.Wiernik, *Chem. Ber.* 48, 1473, **1915**; G.Gruttner; E.Krause, *Chem. Ber.* 49, 437, **1916**.
- [24] K.Issleib; S.Hausler, *Chem. Ber.* 94, 113, **1961**.
- [25] R.Emrich, P.W.Jolly, *Synthesis* , 39, **1993**.