

YLURES SANS SEL, EVOLUTION EN PHOSPHORANES ET EQUILIBRE YLURE $\rightleftharpoons$ PHOSPHORANE. I* SYNTHÈSE ET STRUCTURE

R. BURGADA, Y.O. EL KHOSHNIH et Y. LEROUX

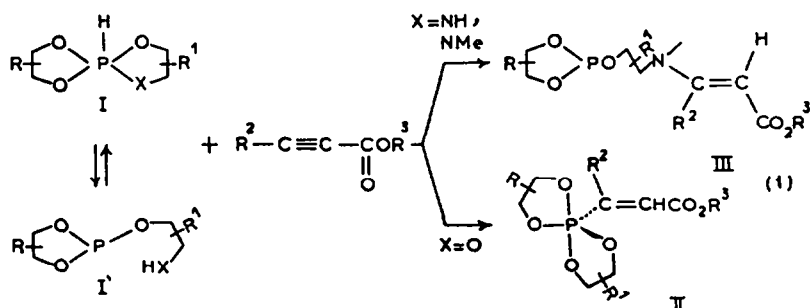
Laboratoire de Chimie des Organo-éléments, E.R.A. 825
 Tour 44, 4 place Jussieu, 75230 PARIS Cédex 05, France

(Received in France 2 May 1984)

Abstract - Synthesis of new salt-free ylids 9, 12 to 16, 19, 20, 22, 27 and 29 and phosphoranes 10, 17, 18, 21, 23, 30 to 33 by addition of a trivalent phosphorus compound (phosphites and amino-phosphines) 1 to 7 with dimethyl acetylenedicarboxylate in presence of a protic trapping reagent are described. The results are consistent with trapping of carbanionic species. In relation with the cyclic or acyclic structure of the trivalent phosphorus compound and the protic trapping reagent ie : methanol, phenol, carboxylic acid, etc., several pathways are involved. Clearly, three phenomena are shown : one can obtain an ylid via a phosphorane or conversely a phosphorane via an ylid or an equilibrium Phosphorane $\rightleftharpoons$ Ylid. Results are dealing with thermodynamic or kinetically controlled reactions.

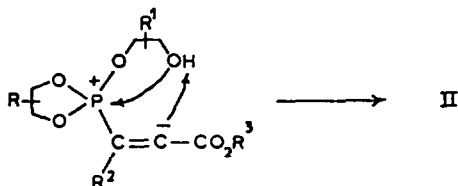
INTRODUCTION -

Dans un précédent travail¹ nous avons étudié la synthèse et la structure de nouveaux vinyl phosphoranes obtenus par addition des spirophosphoranes à liaison P-H sur les composés acétyléniques mono et dicarbonylés.



* L'article I décrit la synthèse et la structure d'ylures et de phosphoranes.
 L'article II est consacré à la stéréochimie et au mécanisme de formation de ces composés.

Le mécanisme proposé pour cette réaction fait intervenir une attaque soit de l'atome de phosphore, soit de l'atome d'azote provenant de la forme tautomère tricoordinée I' du phosphorane de départ I sur l'atome de carbone de l'acétylénique, ce qui conduit transitoirement à la formation d'un dipôle 1-3 :



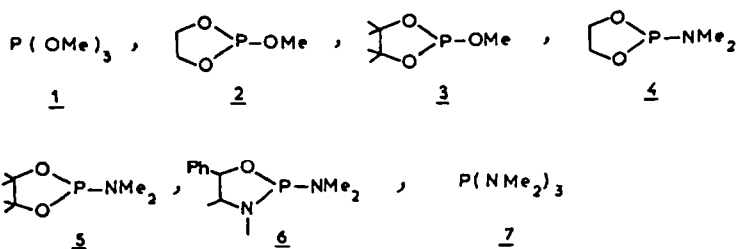
Ce dipôle se stabilise ensuite par piégeage du proton de la fonction OH libre et cyclisation. Dans le cas où l'équilibre I ↔ I' libère une fonction azotée en bout de chaîne il y a, comme dans le cas de l'oxygène, compétition entre attaque de P et de N sur l'atome de carbone électrophile de l'acétylénique ; il est clair que l'attaque de N est beaucoup plus rapide que celle de P et le produit obtenu est une énamine phosphorée III.

Le présent travail² repose sur cette observation et a pour objectif l'étude des propriétés du dipôle 1-3 postulé ci-dessus comme intermédiaire.

RESULTATS -

Dans le travail évoqué ci-dessus¹, la molécule de réactif phosphoré comporte à la fois deux centres nucléophiles P et O ou P et N et une fonction protique OH ou NH, ceci sous la forme tautomère tricoordinée I' ; la forme carbanionique résultant de l'attaque sur l'acétylénique est donc immédiatement piégée par protonation.

Le présent travail repose sur l'utilisation d'un système à trois réactifs : molécule phosphorée tricoordinée + acétylénique + réactif de piégeage. Ce système permet une plus large ouverture, en effet, le réactif de piégeage peut être à priori n'importe quel composé à hydrogène mobile ; d'autre part, il est possible d'envisager comme réactif de piégeage un électrophile aprotique quelconque. Nous étudions ici le cas des réactifs de piégeage protiques. Soit : le méthanol, le phénol, l'acide benzoïque et le phthalimide ; par souci de comparaison, nous utilisons un seul acétylénique : l'acétylène dicarboxylate de méthyle et comme réactifs phosphorés tricoordinés les composés 1 à 7.



Les composés 1 à 7 sont sensiblement classés par ordre de nucléophilie croissante.

A₁ COMPOSES DU PHOSPHORE TRICOORDINE ACYCLIQUE 1 et 7

1/ REACTION DU TRIMETHYL PHOSPHITE

1a- Méthanol comme réactif de piégeage

A une solution de triméthylphosphite dans le chlorure de méthylène on ajoute, à -50°, un équivalent d'acétylène dicarboxylate de méthyle dissout dans un excès de méthanol dilué par du chlorure de méthylène.

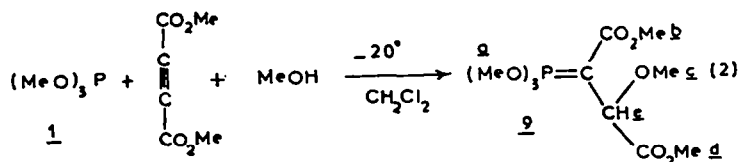
A cette température, la réaction évolue très lentement, ainsi, après 2h de contact des réactifs, le mélange analysé par RMN de ^{31}P à -50° présente la composition suivante :

26% de phosphite n'ayant pas réagi à δ 140ppm

62% d'une forme ylure à δ 56,5 à 63ppm (8 pics) 9

12% d'une forme pentacoordinée à δ -55,7ppm 10

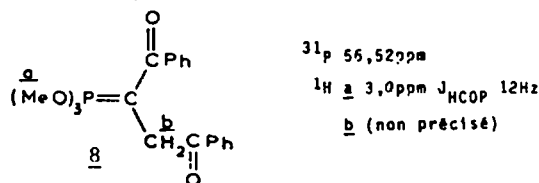
En laissant le mélange revenir à -20° le signal à 140ppm disparaît presque entièrement (environ 3,5%) et il ne reste que la forme ylure (69%) et la forme P_V (27,5%). Enfin, après quelques minutes à la température de -20° seule la forme ylure subsiste et peut être isolée par distillation avec un rendement de 80%.



a δ ^1H 3,9ppm $J_{\text{HCO-P}}$ 11,25Kz(d) ; b 3,63ppm(s) ; c 3,98ppm(s) ;

d 3,72ppm(s) ; e 3,9ppm $J_{\text{HCC-P}}$ 30Hz d (CCl_4).

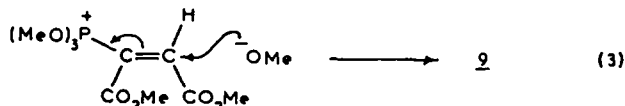
L'ylure 9 présente un déplacement chimique en ^{31}P de 57,5ppm (CDCl_3) dans la zone de déplacement prévue pour cette structure. En effet, les ylures de type $\text{X}_3\text{P}=\text{C}$ avec $\text{X}=\text{OR}$ sont très peu connus¹¹. Le composé 8 par exemple⁸ est comparable à ceux que nous étudions ici.



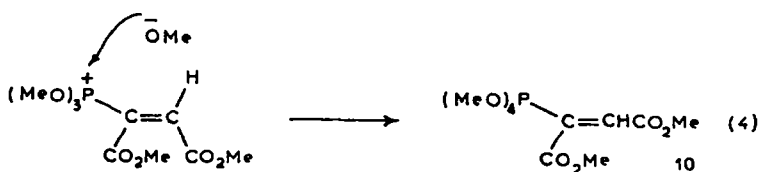
Par ailleurs, l'ylure 9 présente en I.R. des bandes $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ à 1730cm^{-1} et $\nu_{\text{P}=\text{C}}$ à 1260cm^{-1} .

Enfin, la structure est confirmée par le spectre RMN de ^1H dans lequel les signaux sont bien séparés et parfaitement identifiables.

La formation de cet ylure s'explique bien à partir d'un intermédiaire protoné par une attaque de MeO^- sur l'atome de carbone insaturé :



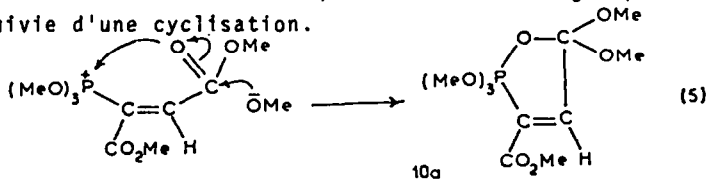
Comme nous l'avons vu, il se forme dans la réaction de synthèse de l'ylure 9 un composé pentacoordiné qui disparaît ensuite au profit de l'ylure 9 ; il est logique de penser que ce composé pentacoordiné peut résulter d'une attaque de l'oxanion MeO^- non plus sur le carbone insaturé, mais sur l'atome de phosphore chargé positivement.



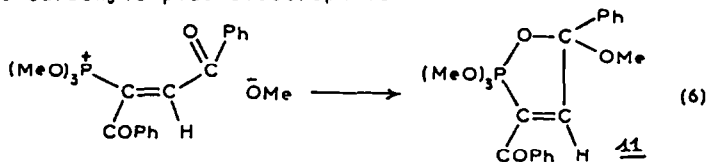
Ce phosphorane 10 instable se réarrangerait ensuite en ylure 9.

Dans les conditions où se réalise cette réaction, il est possible d'imaginer deux autres structures pour le phosphorane 10 :

La première résulterait d'une attaque de MeO^- sur le groupe carbonyle terminal suivie d'une cyclisation.

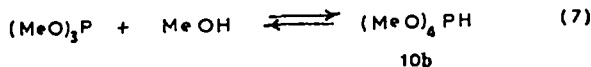


Nous savons en effet qu'une telle réattaque est possible dans le cas d'un groupe carbonyle plus électrophile⁴ :



Le phosphorane 11, très voisin de 10a, est assez stable pour être analysé; nous voyons que son déplacement chimique en ^{31}P est de -35ppm, valeur incompatible avec le déplacement chimique de -55,7 trouvé pour 10 ; donc la structure 10a est à rejeter.

La dernière structure imaginable pour 10 résulterait d'une réaction secondaire, en l'occurrence l'addition à basse température du méthanol directement sur le triméthylphosphite.

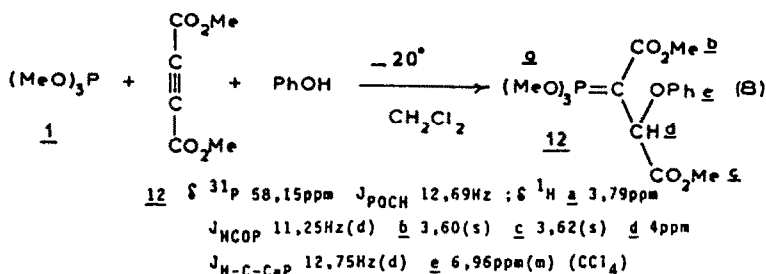


Une addition de ce genre est réalisable à partir de phosphites cycliques et de méthanol^{4,12}. Cependant un phosphorane comme 10b à liaison P-H directe doit donner un signal constitué par 13 pics avec un J_{HCOP} de l'ordre de 13Hz dédoublé par un J_{HP} de l'ordre de 750Hz, de sorte que les deux massifs de 13 pics doivent apparaître bien séparés. Ceci n'ayant pas été observé, la structure 10b est également à rejeter. Notons que le phosphorane 10 doit également donner un massif de 13 pics dédoublé cette fois par un couplage $J_{\text{HC=CP}}$ d'environ 25Hz dans le cas de l'isomère cis, et d'environ 45Hz dans le cas de l'isomère trans. (La présence d'un seul pic à -55,7ppm indique que nous sommes en présence de l'un ou de l'autre de ces deux isomères cis-trans).

La structure 10 a donc été retenue sur la base de cette argumentation, cependant l'instabilité du produit ne nous a pas permis d'obtenir par RMN de ^{31}P une structure fine bien résolue.

1b- Phénol comme réactif de piégeage :

Dans les mêmes conditions que précédemment, le phénol agit comme le méthanol et le produit de la réaction est un ylure 12.



Nous remarquons qu'il n'y a pas formation de phosphorane quand le méthanol est remplacé par le phénol comme réactif de piégeage et ceci même à basse température.

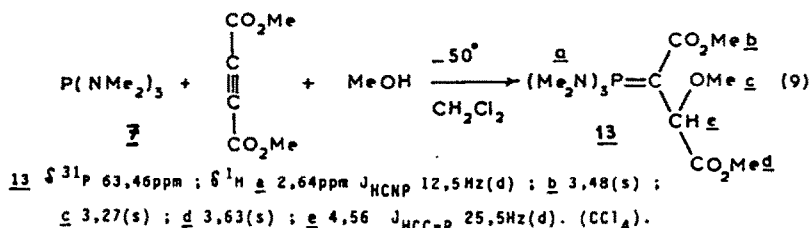
2/ REACTION DE LA TRIS DIMETHYLAMINO PHOSPHINE 7

Nous avons utilisé ici le méthanol comme réactif de piégeage.

Le méthanol est susceptible d'alkoolyser la tris diméthylaminophosphine avec formation de phosphite et de diméthylamine⁵.

A son tour, la diméthylamine libérée peut attaquer l'acétylénique très rapidement pour conduire à l'énamine correspondante^{6,7}.

Nous avons cependant évité ces réactions parasites car la réaction d'alkoolyse de $\text{P}(\text{NMe}_2)_3$ est lente devant la réaction d'attaque de l'aminophosphine sur l'acétylénique,

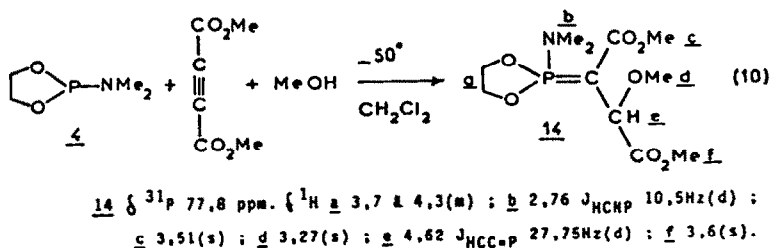


de telle sorte que le rendement de la réaction en ylure est pratiquement quantitatif, le produit brut obtenu ne nécessite pas de purification ultérieure. Il est d'ailleurs partiellement décomposé à la distillation.

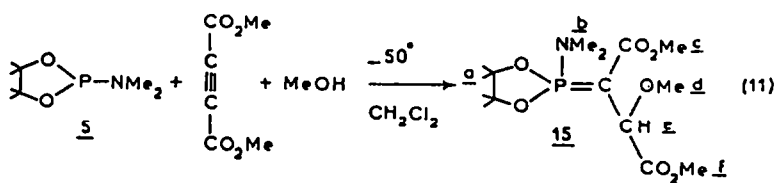
A₂ HETEROCYCLES PHOSPHORES

1/ REACTION DES DIMETHYLAMINO DIOXAPHOSPHOLANES 4 et 5

Cette réaction s'effectue dans les mêmes conditions que la précédente, le rendement est également quantitatif et le produit obtenu est l'ylure $\underline{14}$.



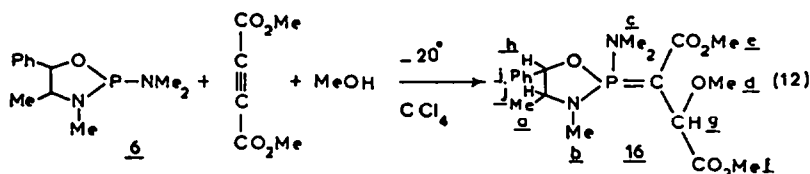
De la même manière que précédemment, l'ylure 15 est obtenu avec un rendement quantitatif.



15 $\delta^{31}\text{P}$ 66,96 ; J_{PNCH} 10,74Hz, $J_{\text{P-C-CH}}$ 28,5Hz (doublet d'heptuplet) (CDCl_3). $\delta^1\text{H}$ a 1,38(s) et 1,5(s), b 2,73 J_{HCNP} 10,5Hz(d), c 3,45(s), d 3,21(s), e 4,65 $J_{\text{HC=Cp}}$ 28,6Hz(d) f 3,54(CCl_4).

2/ REACTION DU DIMETHYLAMINO-2, DIMETHYL 3-4,PHENYL-5,OXAZAPHOSPHOLANE 1-3-2 6

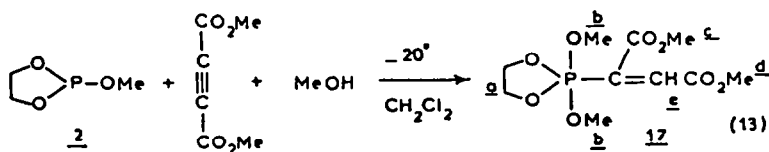
Dans ce cas encore l'ylure a été obtenu avec un rendement élevé ; cet ylure 16 est très sensible à l'hydrolyse et thermiquement instable.



16 $\delta^{31}\text{P}$ 65,48 ppm et 64,88 ppm (81-19%). $\delta^1\text{H}$ a 0,79 ppm J_{HCCH} 6Hz(d), b 2,78 J_{HCNP} 10Hz(d), c 2,25 J_{HCNP} 10,5Hz(d), d 3,46(s), e 3,55(s), f 3,63(s), g 4,65 $J_{\text{HC=Cp}}$ 18Hz(d), h 5,53 $J_{\text{H-C-C-H}}$ 6Hz(d), i 7,26ppm(s), j 3,5-3,7(m).

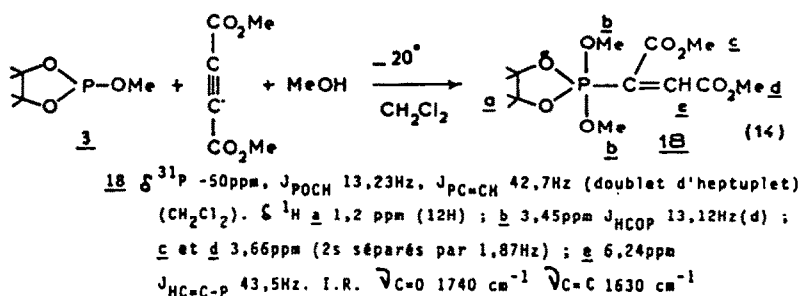
3/ REACTION DES METHOXY DIOXAPHOSPHOLANES 2 et 3

Nous allons examiner maintenant le cas des méthoxy dioxaphospholanes 2 $\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagup \end{smallmatrix} \text{POMe}$ et surtout 3 $\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagup \end{smallmatrix} \text{POMe}$; en effet, la réactivité de 2 et 3 est très voisine, les ylures et phosphoranes dérivant de 3 étant sensiblement plus stables que ceux de 2. La particularité de ces composés est de conduire, non plus à des ylures, mais à des phosphoranes



17 $\delta^{31}\text{P}$ - 34,93ppm. $\delta^1\text{H}$ a 3,84, 3,73ppm ; c et d 3,73 et 3,69ppm (2s) ; b 3,42ppm J_{HCOP} 12,75Hz(d) ; e 6,22ppm $J_{\text{HC=C-P}}$ 45,6Hz(d) (CCl_4). I.R. $\nu_{\text{C=O}}$ 1730 cm^{-1} $\nu_{\text{C=C}}$ 1630 cm^{-1}

Ce produit est obtenu distillé avec un rendement de 91%. La valeur du couplage P-C=C-H montre que le proton est en position trans par rapport au phosphore¹, l'isomère cis n'est pas décelable.



Ces deux dernières réactions sont effectuées en présence d'un excès de méthanol, comme dans le cas précédent seul l'isomère trans est obtenu ici. Les réactions effectuées en présence de quantités équimoléculaires de méthanol donnent des mélanges complexes qui seront décrits avec l'étude du mécanisme et de la stéréochimie dans l'article suivant.

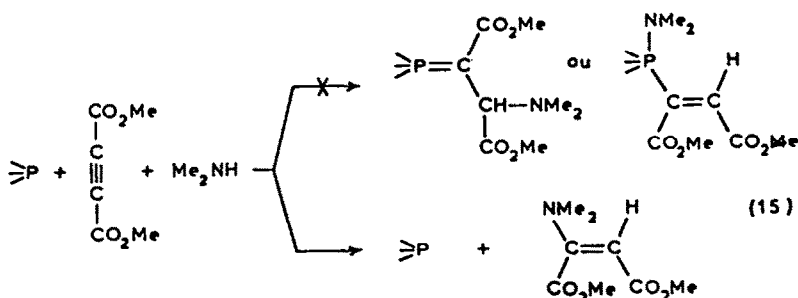
Comme nous l'avons signalé plus haut, il paraît clair que, dans le cas de l'acétylène dicarboxylate de méthyle, deux mécanismes sont en compétition à partir du moment où le dipôle 1-3 est piégé par protonation :

- 1/ une attaque de l'anion sur l'atome de carbone insaturé qui conduit à la formation d'un ylure ;
- 2/ une attaque de l'anion sur l'atome de phosphore avec formation d'un phosphorane.

Les composés du phosphore non cycliques 1 et 7 ainsi que les composés cycliques aminés 4 5 6 conduisent à des ylures, tandis que seuls les composés cycliques entièrement oxygénés 2 et 3 conduisent à des phosphoranes.

Dans le cas du triméthyl phosphite 1, la formation intermédiaire d'un phosphorane 10 qui disparaît ensuite au profit de l'ylure 9 laisse supposer que les réactions envisagées ci-dessus s'effectuent sous contrôle cinétique avec ensuite un éventuel réarrangement du phosphorane en ylure ou de l'ylure en phosphorane thermodynamiquement plus stable. Nous avons donc cherché à mettre en évidence les facteurs qui favorisent l'un ou l'autre de ces processus.

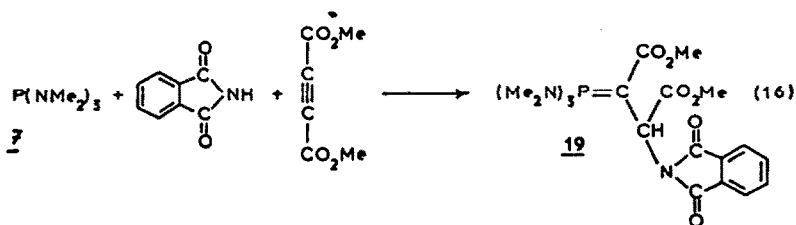
Par exemple, en utilisant un réactif dont le proton est beaucoup moins acide que celui du méthanol comme la diméthylamine, nous n'avons pu obtenir ni l'ylure, ni le phosphorane car ce réactif réagit plus vite que le composé phosphoré avec l'acétylénique :



Ceci est en bon accord avec l'observation faite au sujet des spirophosphoranes azotés (schéma 1).

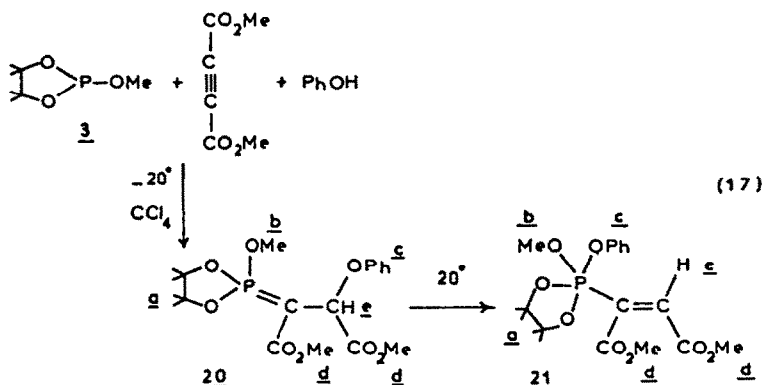
Par contre, en conservant un réactif de piégeage azoté, mais de caractère plus acide que basique, la réaction s'effectue normalement comme dans le cas du

phthalimide.



19 $\delta^{31}\text{P}$ 63,6 et 64,8 ppm

Le phthalimide donne une réaction analogue à partir du phosphite 3 avec formation d'un ylure⁸ alors que jusqu'à présent le phosphite 3 ne conduisait qu'à des phosphoranes, ceci nous a incité à faire varier le pK du réactif de piégeage, ainsi avec le phénol nous obtenons :



20 $\delta^{31}\text{P}$ 69,5ppm J_{POCH} 13,23Hz $J_{\text{P=C-CH}}$ 29,57Hz (doublet de quadruplet) (CH_2Cl_2)

$\delta^1\text{H}$ a 1,20 et 1,41ppm(s) ; b 3,63ppm J_{HCOP} 12,75Hz(d) ;

c 6,83 et 7,14ppm(m) ; d 3,63 et 3,81ppm(s) ; e 5,58ppm

$J_{\text{H-C=C-P}}$ 29,62Hz(d) (CCl_4)

21 $\delta^{31}\text{P}$ -51,81ppm J_{POCH} 14,7Hz $J_{\text{P=C=CH}}$ 23,5Hz (doublet de quadruplet) (CCl_4)

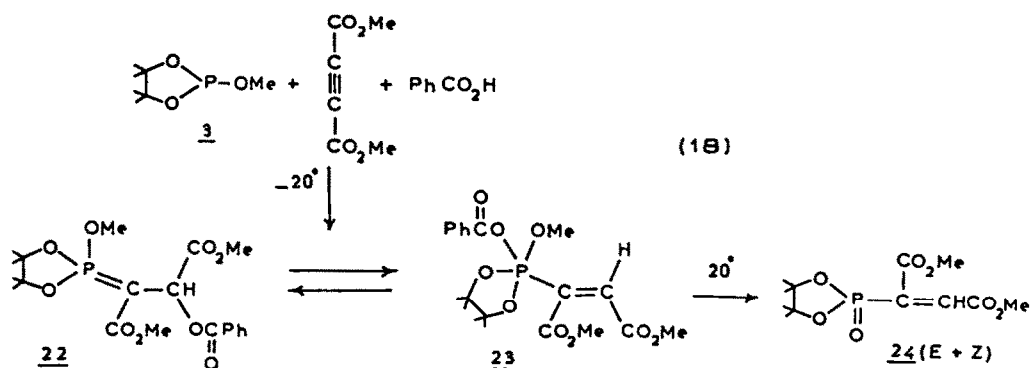
$\delta^1\text{H}$ a 1,19ppm(s) ; b 3,55ppm J_{HCOP} 13,13Hz(d) ; c 6,60 et

6,87ppm(m) ; d 3,56 et 3,60(s) ; e 6,30ppm $J_{\text{H-C=C-P}}$ 23,75Hz

(d). (CCl_4).

La réaction (17) réalisée entre -20 et 20° donne quantitativement l'ylure 20, à température ordinaire cet ylure évolue rapidement pour former quantitativement le phosphorane 21 dans lequel le proton e occupe une position cis par rapport au phosphore.

Il est donc démontré dans le schéma (17) que l'ylure 20 est le produit cinétique tandis que le phosphorane 21 est le produit thermodynamique de cette réaction. De plus, le schéma (17) montre également que dans ce cas la différence d'énergie entre les formes ylure et phosphorane est relativement faible. A la limite il est donc possible d'observer simultanément les deux formes et éventuellement un équilibre entre celles-ci. Nous avons effectivement obtenu ce résultat en utilisant l'acide benzoïque comme réactif de piégeage⁹.



Le système $22 \rightleftharpoons 23$ en équilibre évolue lentement dans CCl_4 (plusieurs heures) plus rapidement dans CH_2Cl_2 pour conduire à la formation quantitative du phosphonate 24 et de benzoate de méthyle⁹.

L'utilisation comme réactif phosphoré du triméthyl phosphite 1 ne nous a jamais permis d'observer la formation d'un phosphorane, ceci même à -50° .

Seul l'ylure 25 $(\text{MeO})_3\text{P}=\text{C} \begin{matrix} \text{CO}_2\text{Me} \\ \text{CH} \\ \text{OC-Ph} \end{matrix}$ a pu être observé, mais il se

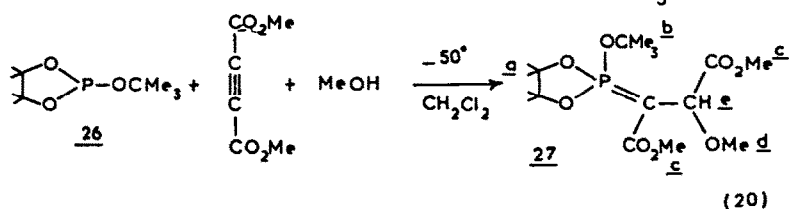
décompose rapidement en phosphonates et benzoate de méthyle.

L'ensemble de ces résultats nous amène, en première approximation, à prendre en considération, d'une part le pK du réactif de piégeage, et, d'autre part, l'encombrement stérique du dérivé phosphoré de départ, la structure cyclique de ce dernier favorisant la forme pentacoordinée¹⁰. Cette notion d'encombrement stérique est en accord avec le fait que le dioxaphospholane 5



conduit à un ylure (schéma 11) et non à un phosphorane comme

c'est le cas pour le dioxaphospholane 3 (schéma 14) ; cependant dans le passage de 3 à 5 il y a eu également variation de l'électro-négativité des atomes directement liés au phosphore et, par conséquent, de ses propriétés ($\text{O}_3\text{P} \rightarrow \text{O}_2\text{PN}$) ; pour lever cette ambiguïté nous avons utilisé le dioxaphospholane 26 qui ne se distingue de 3 que par le remplacement d'un groupe OMe par un groupe Ot_{er}Bu, donc conservation de l'environnement O_3P

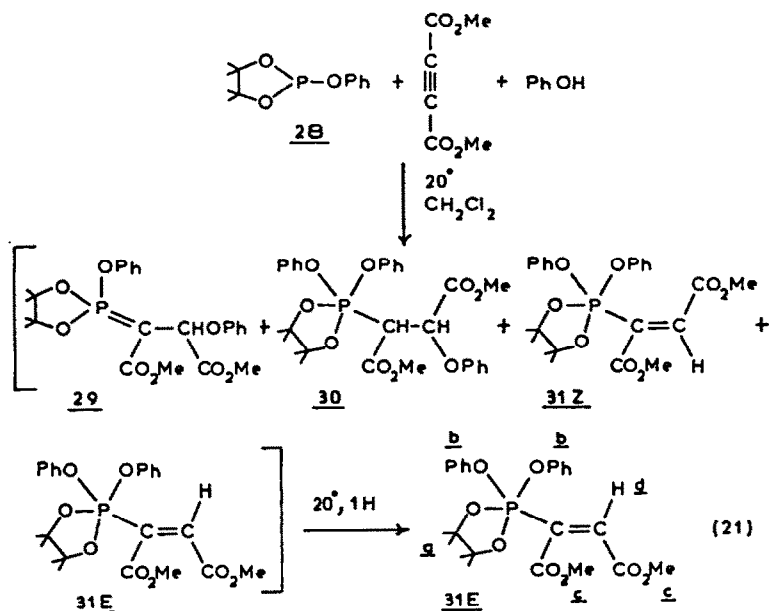


27 $\delta^{31}\text{P}$ 57ppm $J_{\text{P}=\text{C}-\text{CH}}$ 22,5Hz(d). $\delta^1\text{H}$ a + b 1,22, 1,38 et 1,47ppm ; c 3,48 et 3,63ppm(s) ; d 3,27ppm(s) ; e 4,50ppm $J_{\text{HC}=\text{C}=\text{P}}$ 22,5Hz(d) (CCl_4).

Dans cette réaction nous n'avons pas pu observer la formation, même comme intermédiaire, d'un composé pentacoordiné ; il nous paraît en conséquence logique d'attribuer ce résultat à une augmentation de l'encombrement stérique du produit de départ.

Afin de disposer de plus d'informations pour l'étude générale du mécanisme

de ces réactions, nous décrivons maintenant les réactions d'un dioxaphosphorane rendu moins nucléophile par le remplacement d'un reste OR par OAr, soit le composé 28 avec comme réactifs de piégeage le phénol et le méthanol.

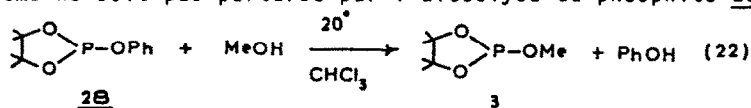


29 $\delta^{31}\text{P}$ 62,59ppm $J_{\text{P}=\text{C}-\text{CH}}$ 26,8Hz(d) ; 30 $\delta^{31}\text{P}$ -47,48ppm
 J_{PCH} 22,59Hz J_{HH} 5,64Hz(dd)
31Z δ -52,09ppm $J_{\text{P}-\text{C}=\text{CH}}$ 49,43Hz(d)
31E δ -55,45ppm $J_{\text{P}-\text{C}=\text{CH}}$ 24,65Hz(d). (CDCl_3). $\delta^1\text{H}$ $\underline{a}$ 1,17ppm(s) ;
 $\underline{b}$ 6,98ppm(m) ; $\underline{c}$ 3,72 et 3,91ppm(s) ; $\underline{d}$ 6,78ppm(d) ;
 $J_{\text{HC}=\text{CP}}$ 23,5Hz (CCl_4).

La réaction est réalisée à 20° et au bout d'une heure le phosphorane 31E est présent à 90% dans le milieu réactionnel. Un prélèvement juste après la fin de l'addition du réactif nous a permis de mettre en évidence les espèces intermédiaires comme l'ylure 29, le phosphorane saturé 30 et les phosphoranes vinyliques 31E et Z en proportions sensiblement équivalentes. Il est donc vraisemblable que, par analogie avec les cas précédents (schéma 17), l'ylure 29 est le précurseur des phosphoranes 31E et Z.

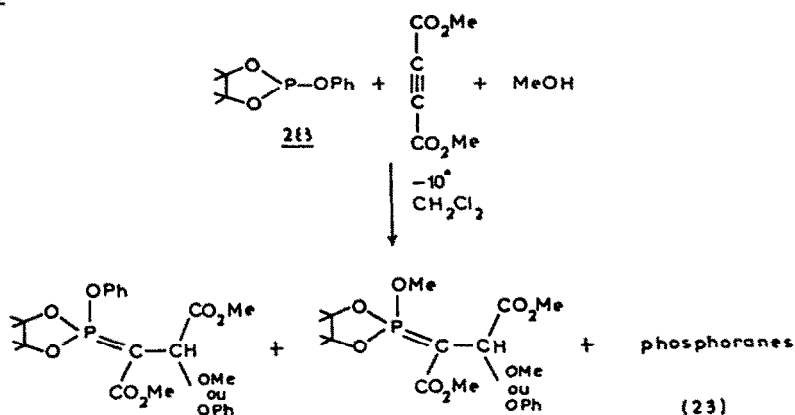
De même, le phosphorane saturé 30 provenant de l'addition de phénol sur l'ylure 29 est également un précurseur des phosphoranes 31E et Z ; 30 conduit à 31 avec élimination de PhOH qui permet au cycle de transformation de se poursuivre jusqu'à la formation exclusive de 31E. 29 et 30 ne peuvent être isolés par suite de leur instabilité.

Le piégeage par le méthanol à la place du phénol dans le schéma (21) implique que le système ne soit pas perturbé par l'alcoolyse du phosphite 28.



En effet, si la réaction (22) est plus rapide que l'attaque de 28 sur l'acétylénique, nous serions ramenés aux conditions de la réaction (17) soit l'obtention quantitative dans une première étape de l'ylure 20. La réaction

(22) étant quantitative à température ordinaire (environ 10mn à 20° sur 5/1000 de mol), nous avons néanmoins effectué un essai de réaction à -10° dans CH_2Cl_2 .

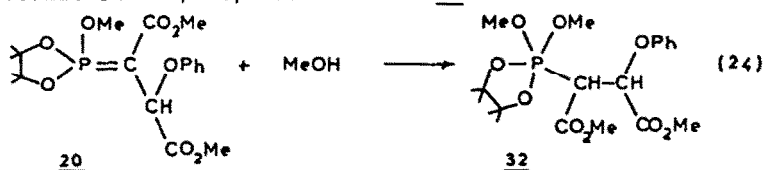


On observe très rapidement la formation de deux ylures, l'un à 62,59ppm $J_{\text{P}=\text{C}-\text{CH}}$ 26,2Hz doublet correspondant à l'environnement $\text{O}_2\text{P}(\text{OPh})=\text{C}$ et l'autre à 69,45ppm $J_{\text{P}=\text{C}-\text{CH}}$ 27Hz (doublet de quadruplet) correspondant à l'environnement $\text{O}_2\text{P}(\text{OMe})=\text{C}$; la formation de ce dernier ylure montre que la réaction de transestérification du schéma (22) se réalise également à basse température pour produire le phosphite 3 nécessaire à la formation de cet ylure, avec libération du phénol. Dans ces conditions, nous n'avons pas cherché à identifier le groupe des phosphoranes formés qui résultent de :

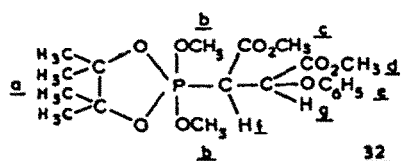
1°/ évolution des ylures et addition de méthanol et de phénol sur les ylures ;

2°/ d'éventuelles réactions de trans estérification de phosphoranes (voir plus loin schéma (26)).

Si nous reprenons le schéma (17) et que dès que l'ylure 20 est formé quantitativement on additionne du méthanol dans le produit de la réaction, on observe la formation du phosphorane saturé 32



Le phosphorane 32 a été identifié : par analyse de son spectre RMN de ^{31}P δ -47,99ppm (CCl_4) (la structure fine trop complexe et mal résolue n'a pu être interprétée) ; par analyse du spectre de RMN ^1H à 100 et à 250 MHz et par irradiation sélective :



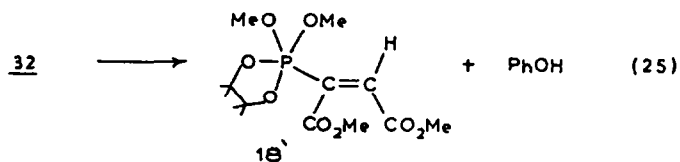
- ^1H 250 MHz
- a centré à $\delta = 1,2\text{ppm}$
 - b deux doublets $\delta = 3,64\text{ppm}$
 $\delta = 3,53\text{ppm}$ $^3J_{\text{P-O-C-H}} = 13,32\text{Hz}$
 - c et d deux singulets $\delta = 3,50\text{ppm}$
 $\delta = 3,67\text{ppm}$
 - e massif complexe compris entre 6,7 et 7,1ppm
 - f doublet de doublet $\delta = 3,43\text{ppm}$
 $J_{\text{P-C-H}} = 21,11\text{Hz}$
 $J_{\text{Hf}} \text{---} \text{C-C} \text{---} \text{Hg} = 10,55\text{Hz}$
 - g doublet de doublet $\delta = 5,06\text{ppm}$
 $J_{\text{P-C-C-H}} = 3,89\text{Hz}$
 $J_{\text{Hf}} \text{---} \text{C-C} \text{---} \text{Hg} = 10,61\text{Hz}$

^1H 100 MHz Une irradiation du proton H_f a permis de simplifier le spectre du proton H_g sous forme d'un doublet.

Par ailleurs, le spectre étant beaucoup moins simple à 100 MHz il n'a pas été possible de voir une profonde modification du massif où se cache le doublet de doublet du proton H_f par irradiation du proton H_g . C'est la raison pour laquelle nous avons eu recours au spectre de ^1H 250 MHz.

Enfin, le spectre ^1H 250 MHz, tout en confirmant parfaitement la structure proposée, fait apparaître un second doublet de doublet (d'intensité très faible) très proche du proton H_g . Nous attribuons ce second doublet de doublet à la présence d'un composé diastéréoisomère du précédent. La structure proposée présente en effet deux atomes de carbone asymétriques.

Le phosphorane saturé 32 bien que suffisamment stable pour être analysé ne peut être isolé ; il évolue en quelques jours à température ordinaire, plus rapidement par élévation de température, pour former un nouveau phosphorane vinylique 18'.

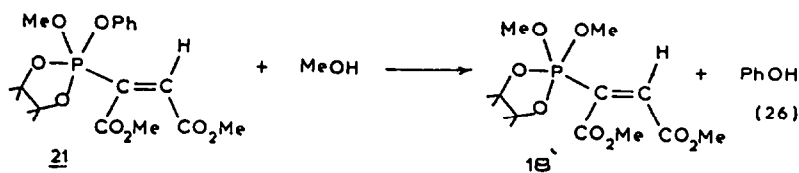


18' $\delta^{31\text{P}}$ -52,6ppm $J_{\text{POCH}} 13,2\text{Hz}$ $J_{\text{P-C=CH}} 20,87\text{Hz}$ (doublet d'heptuplet) RMN ^1H 3,57ppm $J_{\text{HCOP}} 13,5\text{Hz(d)}$ 6,16ppm $J_{\text{HC=C-P}} 21,75\text{Hz(d)}$.

18' ne diffère du phosphorane 18 obtenu dans le schéma (14) que par sa structure PC=CH Z alors que 18 présentait la structure P-C=CH E .

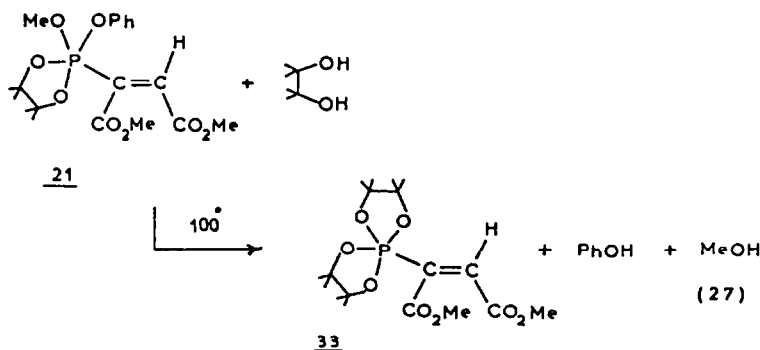
Dans la réaction (25) les signaux de 32 disparaissent alors que les signaux de 18' apparaissent pour être seuls présents à la fin de la réaction d'élimination.

La réaction d'alcoolyse des phosphoranes est démontrée sans ambiguïté à partir du phosphorane 21 (schéma 26 ci-dessous) obtenu pur par réarrangement de l'ylure 20 (cf. schéma 17).



Le rendement de l'alcoolyse est pratiquement quantitatif.

De la même manière, le phosphorane 21 peut être dialcoolysé, par exemple par un diol.



Le phosphorane 33 ($\delta^{31}\text{P}$ -41ppm $J_{\text{PC}=\text{CH}}$ 22Hz) a été identifié par comparaison avec un échantillon de référence¹.

La stéréochimie et le mécanisme de ces réactions sont discutés dans l'article suivant.

PARTIE EXPERIMENTALE -

Les spectres de ^{31}P ont été enregistrés sur un appareil Jeol FX 90Q équipé d'un dispositif à variation de température, avec ou sans découplage des protons. Les déplacements chimiques sont indiqués par rapport à H_3PO_4 à 85% introduit sous forme de référence électronique dans le programme de l'appareil ; ceci permet l'utilisation de tubes de 5 mm de diamètre en rotation sans introduction de capillaire.

Les spectres de ^1H ont été enregistrés sur un appareil Jeol MH100 à 100MHz avec le T.M.S. comme référence interne, les spectres I.R. sur Perkin Elmer 157G.

Les points de fusion ont été pris au banc Kofler (instantané).

Les analyses ont été effectuées par le Service Central de Microanalyse du C.N.R.S.

Le spectre ^1H à 250 MHz du phosphorane saturé 32 est dû à l'obligeance de Madame N. Platzer du Service de Spectroscopie du Laboratoire du Pr J.J. Basselier.

$(\text{MeO}_3)\text{P}=\text{C}(\text{CP}_2\text{Me})\text{XHOMECO}_2\text{Me}$, 9 :

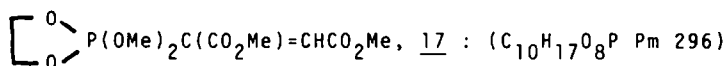
A une solution de 1.24g (0.01mole) de triméthyle phosphite dans 10ml de chlorure de méthylène on ajoute, goutte à goutte, à -50°C , un mélange d'une solution de 1.42g (0.01 mole) d'acétylène dicarboxylate de méthyle dans 10ml de chlorure de méthylène et 5 ml de méthanol (large excès) en agitant sous courant d'azote sec. Dès la mise en contact des réactifs le mélange réactionnel devient jaune et l'évolution de la réaction est suivie en R.M.N. du ^{31}P (voir partie théorique). Après retour à température ambiante, l'excès de méthanol et le solvant sont chassés sous vide et le résidu est distillé sous vide. Rdt : 82% ; $E_b 0.01$: 148°C .

Analyse : $\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{O}_8\text{P}$ (298)

calc. %	C	40.27	H	6.38	O	42.95	P	10.40
exp. %		40.57		6.30				9.42
		40.72		6.31				9.18

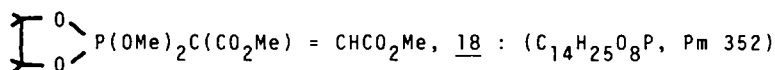
L'ylure 12 est préparé de la même manière, le réactif de piégeage PhOH étant présent en quantité équimoléculaire. Les ylures 13, 14 et 15 comportant une liaison P-N sont également préparés de la même manière avec 2 équivalents de méthanol comme réactif de piégeage (et non un excès). A la fin de la réaction, l'excédent de méthanol est rapidement éliminé sous vide poussé de manière à éviter les réactions secondaires. C'est en opérant de cette manière que nous

avons obtenu des produits bruts avec des rendements pratiquement quantitatifs. L'ylure 16 est également préparé par la même méthode ; contrairement aux ylures précédents, il se décompose lentement à température ordinaire en phosphonates.



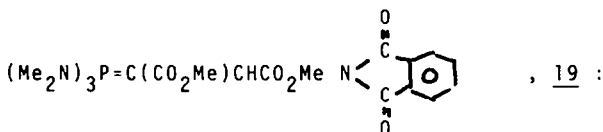
A une solution de 1.22g (0.01 mole) de méthoxy-2 dioxaphospholane-1,3,2 dans 10 ml de chlorure de méthylène, on ajoute goutte à goutte à -50°C un mélange d'une solution de 1.42g (0.01 mole) d'acétylène dicarboxylate de méthyle dans 10ml de chlorure de méthylène et 5ml de méthanol en agitant sous atmosphère d'azote sec. Dès la mise en contact des réactifs le mélange réactionnel devient jaune et après retour à température ambiante le spectre de R.M.N. de ^{31}P indique un seul signal à -34.93ppm . L'excès de méthanol et le solvant sont chassés sous vide et le résidu est recristallisé dans l'éther. On isole 2.7g de cristaux jaune clair. Rdt : 91%. f : 54°C (Kofler).

I.R. : dispersé dans KBr $\nu_{\text{C=O}} = 1730 \text{ cm}^{-1}$ $\nu_{\text{C=C}} = 1630 \text{ cm}^{-1}$ $\nu_{\text{POCH}_3} = 1040 \text{ cm}^{-1}$



A une solution de 1.78g (0.01 mole) de méthoxy-2 tétraméthyl-4,4,5,5 dioxaphospholane-1,3,2 dans 10ml de chlorure de méthylène on ajoute goutte à goutte, à -50°C , un mélange d'une solution de 1.42g (0.01 mole) d'acétylène dicarboxylate de méthyle dans 10ml de chlorure de méthylène et 5ml de méthanol en agitant sous atmosphère d'azote sec. Dès la mise en contact des réactifs le mélange réactionnel devient jaune et après retour à température ambiante le spectre de R.M.N. de ^{31}P indique un seul signal à -50ppm . L'excès de méthanol et le solvant sont chassés sous vide et on obtient (3.5g) d'une huile jaune. Rdt : 92.7%. I.R. : $\nu_{\text{C=C}} = 1630 \text{ cm}^{-1}$.

Nous n'avons pas pu cristalliser ce composé qui se décompose à la distillation.



Dans 1.63g de $\text{P}(\text{NMe}_2)_3$ dissout dans 10ml de THF et refroidi à -40°C on ajoute, goutte à goutte, une solution de 1.47g de phthalimide et 1.42g d'acétylène dicarboxylate de méthyle dans 40ml de THF. L'addition est faite avec agitation magnétique et sous atmosphère d'azote sec. Après la fin de l'addition, le solvant est chassé sous vide ; il reste un résidu rouge dans lequel on ajoute 10ml d'éther sous agitation ; le précipité obtenu, 3,3g, est filtré et séché sous vide. F : 147° .

^{31}P 63,6 et 64,8ppm. ^1H 2,69ppm, $J_{\text{HCNP}} 10,5\text{Hz}$ (d) ; 3,66 et 3,75ppm (s) H_3COC ; 5,19ppm $J_{\text{HC=CP}} 18\text{Hz}$ (d) ; 7,82ppm (m) (H arom.).

I.R. $\nu_{\text{C=O}} 1640 \text{ cm}^{-1}$ $\nu_{\text{C-N}} 1720 \text{ et } 1750 \text{ cm}^{-1}$ $\nu_{\text{C-O}} 1720 \text{ et } 1750 \text{ cm}^{-1}$

Ylure 20 $\rightarrow$ Phosphorane 21 : $(\text{C}_{19}\text{H}_{27}\text{O}_8\text{P} \text{ Pm } 414)$

a/ A une solution de 1.78g (0.01 mole) de méthoxy-2 tétraméthyl-4,4,5,5 dioxaphospholane-1,3,2 dans 10ml de chlorure de méthylène, on ajoute, goutte à goutte, à -50°C , un mélange d'une solution de 1.42g (0.01 mole) d'acétylène dicarboxylate de méthyle dans 10 ml de chlorure de méthylène et 0.94g (0.01 mole) de phénol en agitant sous atmosphère d'azote sec. A la fin de l'addition, le mélange réactionnel devient jaune. A partir de -50° et pendant 2 jours l'évolution de la réaction est suivie par RMN de ^{31}P (voir tableau). Après 48h à température ordinaire le solvant est chassé sous vide et on obtient (4.14g) d'une huile orange. Les essais de purification du résidu par distillation conduisent à la dégradation du phosphorane.

b/ Cette réaction peut être réalisée en utilisant le tétrachlorure de carbone comme solvant, dans ce cas l'évolution de la réaction à partir de -20°C est moins rapide que dans le chlorure de méthylène. A 0°C l'ylure pur peut être obtenu en solution et conservé exempt d'impuretés pendant plusieurs heures.

Température	% de l'ylure		Z	%	de Pv E
	=68.5ppm	=69.5ppm			
-50°	31.5 %	68.5 %	-	-	-
-30°	-	-	-	-	-
20°	-	63 %	24 %	13 %	
retour -45°	7.5 %	27 %	41 %	24.5 %	
retour 20°	-	21 %	48.5 %	30 %	
à 20° (5mn)	-	15.5 %	41 %	43.5 %	
20° (2h)	-	-	28.5 %	71 %	
20° (4h)	-	-	25 %	75 %	
20° (48h)	-	-	-	100 %	

Ylure 22 $\rightleftharpoons$ Phosphorane 23 $\rightarrow$ Phosphonate 24 : voir réf.⁹

A une solution de 1.78g (0.01mole) de méthoxy-2 tétraméthyl-4,4,5,5 dioxaphospholane-1,3,2 dans 10 ml de chlorure de méthylène, on ajoute, goutte à goutte, à -50°C, un mélange d'une solution de 1.42g (0.01 mole) d'acétylène dicarboxylate de méthyle dans 10 ml de chlorure de méthylène et 1.22g (0.01 mole) d'acide benzoïque en agitant sous atmosphère d'azote sec. A la fin de l'addition, le mélange réactionnel devient jaune et après retour à température ordinaire le spectre de RMN du ³¹P montre la composition suivante: un ylure 22 δ = +69ppm (41.5%) et un phosphorane 23 δ = -48.96ppm (58.5%). L'évaporation rapide et à froid sous vide du solvant et son remplacement par CCl₄ provoque une variation des proportions de 22 et 23, soit 22 18% et 23 82%.

L'addition de CH₂Cl₂ dans ce dernier mélange fait régresser le système : 22 37% ; 23 63%. Au bout d'un jour à température ordinaire dans CH₂Cl₂ 22 et 23 ont pratiquement disparu au profit des phosphonates 24E (50%), δ ³¹P 19.8ppm et 24Z (50%) δ ³¹P 19.1ppm. Le solvant est chassé sous vide et on ajoute de l'éther sur le résidu ; le précipité obtenu est filtré et recristallisé dans CCl₄ ; on obtient 2.3g de composé 24E (75%). F : 120° (le point de fusion mélangé avec un échantillon de référence n'accuse pas de dépression). L'éther du filtrat évaporé et le résidu distillé sous vide E 0,1 48° permet d'obtenir 1,1g de benzoate de méthyle.

L'isomère 24Z ne peut être isolé ; il s'isomérise en 24E soit par chauffage de sa solution (à 100° en tube scellé dans CH₂Cl₂ . On a 24Z 32% 24E 68%) soit par isolement de 24E par cristallisation qui déplace l'équilibre.

Ylure 27 : (C₁₇H₃₁O₈P Pm 394)

Ce composé est préparé d'une manière analogue à celle qui est décrite précédemment. Ce produit est obtenu quantitativement mais se décompose en phosphonates au cours des tentatives d'isolement.

Phosphorane 31

A une solution de 2.4g (0.01 mole) de phénoxy-2 tétraméthyl-4,4,5,5 dioxaphospholane-1,3,2 dans 10 ml de chlorure de méthylène, on ajoute, goutte à goutte, à 20°, un mélange d'une solution de 1.42g (0.01 mole) d'acétylène dicarboxylate de méthyle dans 10 ml de chlorure de méthylène et 0.94g (0.01 mole) de phénol. Le solvant et l'excès de méthanol sont chassés sous vide et on obtient une huile jaune. Les essais de purification du résidu par distillation conduisent à la dégradation du produit.

Ylure 20 $\rightarrow$ Phosphorane saturé 32 : (C₂₀H₃₁O₉P Pm 446)

A une solution de 4.14g (0.01 mole) de l'ylure 20 préparé dans CCl₄ (voir précédemment protocole b) et refroidie à -30° on ajoute, goutte à goutte, une solution de 0.32g (0.01 mole) de méthanol dans 10 ml de CCl₄ en agitant et sous atmosphère d'azote sec. Juste après l'addition un spectre de ³¹P montre que le phosphorane 32 est formé à environ 82% (l'ylure de départ a disparu) ; après 2h à température ordinaire le phosphorane 32 est présent à 86%. Les spectres de RMN à 100 et 250 MHz ont été enregistrés à ce moment. Après 21h à température ordinaire, le pourcentage de 32 est tombé à 67% ; tandis que le phosphorane 18 s'est formé à 33%.

BIBLIOGRAPHIE -

1. R. Burgada et A. Mohri, Phosphorus and Sulfur, 1981, 9, 285
2. R. Burgada, Y. Leroux et Y.O. El Khoshnief, Tetrahedron Letters, 1980, 21, 295
3. F. Ramirez, O.P. Madan et C.P. Smith, J. Org. Chem. 1965 p. 2284
4. D. El Manouni, Y. Leroux et R. Burgada, C.R. Acad. Sci., 1981, 293, 1065
5. R. Burgada, Ann. Chim. 1963, 8, 347
6. E. Winterfeldt et Prenos, Angew. Chem. 1965, 77, 15, 679
7. K. Herbig, R. Huisgen et H. Huber, Chem. Ber. 1966, 99, 2546
8. B. Ben Jaafar, travail en cours.
9. R. Burgada, Y. Leroux et Y.O. El Khoshnief, Phosphorus and Sulfur, 1981, 10, 181
10. R. Burgada, Bull. Soc. Chim. Fr. 1975, 407
11. O.I. Kolodiazhnii et V.P. Kukhar, Russian. Chem. Rev., 1983, 52, 1096
12. M.T. Boisdon, C. Malavand, F. Mathis et J. Barrans, Tetrahedron Letters 1977, 3, 501.