

REACTIONS DES CETONES ACETYLENIQUES AVEC LES PHOSPHITES ET LES
 AMINOPHOSPHITES EN PRESENCE DE REACTIFS DE PIEGEAGE PROTIQUES. SYNTHÈSE,
 MÉCANISME DE FORMATION ET STÉREOCHIMIE D'YLURES DE PHOSPHORANES
 MONOCYCLIQUES ET DE SPIROPHOSPHORANES.

D. EL MANDUNI, Y. LEROUX, R. BURGADA

Laboratoire de Chimie des Organo-éléments, tour 44-45
 4 place Jussieu 75230 PARIS Cédex 05 France

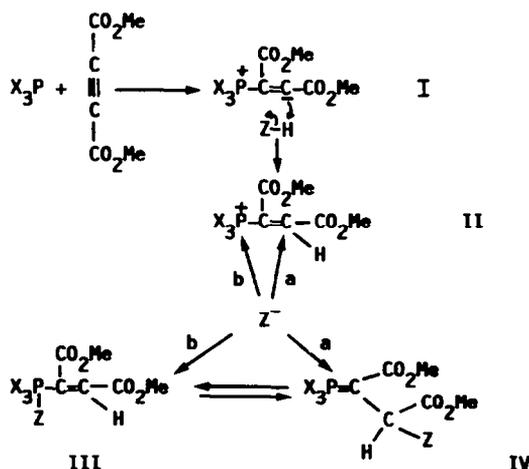
(Received in France 15 January 1986)

Abstract - Cyclic and acyclic trivalent phosphorus compounds (1, 2, 3, 4) were reacted with activated carbonyl acetylenic compounds as 1-4-diphenyl-2 butyne-1,4-dione ; 1-Methoxy-phenyl-4-Phenyl-2-Butyne-1,4-dione ; 4-oxo-4-phenyl-Methyl-2-butynoate and 1,3-diphenyl-1-propyne-2-one. All these reactions were performed in presence of protic trapping reagents ZH such as methanol a, phenol b or phthalimid c. All these reactions lead to a very unstable 1,3 dipolar species like $\geq P^+ - C(R) = C(O) - R$ which is not detected even at low temperature. This species is protonated instantaneously with the protic trapping reagent ZH giving the following intermediate $\geq P^+ - C(R) = CH - C(O)R, Z^-$. Further, Z^- may attack the phosphorus atom with formation of a vinylic phosphorane : compounds series A and C, or Z^- may attack the electrophilic center of the keto group leading either to ylid formation i.e. compounds serie B or to spirophosphoranes formation i.e. compounds serie D. Mechanisms involved in these reactions are studied.

INTRODUCTION -

En 1972, Wilson et Tebby ont décrit la réaction de Ph_3P avec l'acétylène dicarboxylate de méthyle en présence d'alcool qui conduit à un ylure¹.

Dans une série de travaux antérieurs² nous avons étudié les réactions de l'acétylène dicarboxylate de méthyle avec les phosphites et les aminophosphites en présence d'un réactif de piégeage protique ZH (méthanol, phénol, acide benzoïque, phthalimide)



Il y a d'abord formation d'un dipôle 1-3 I qui est protoné par ZH pour conduire à l'intermédiaire II². Le produit final de la réaction dépend du site de réattaque de Z⁻ qui est soit le phosphore, voie b, soit l'atome de carbone en β du phosphore, voie a. Selon la nature de X et de Z on obtient soit un ylure IV, soit un phosphorane III, soit un équilibre ylure ⇌ phosphorane. Dans certaines conditions, il peut y avoir formation directe du phosphorane III sans passage par les structures intermédiaires I, II ou IV³. Dans tous les cas étudiés, les phosphoranes de structure III, obtenus à partir d'un composé du phosphore tricovalent comportant un cycle, sont monocycliques. Il est clair que le site de réattaque de Z⁻ peut être changé en modifiant la répartition des charges dans l'intermédiaire II et, en particulier, en faisant varier le caractère électrophile des groupes carbonyle, c'est pourquoi nous étudions dans le présent travail le remplacement des fonctions ester de l'acétylénique par des fonctions cétone.

Résultats -

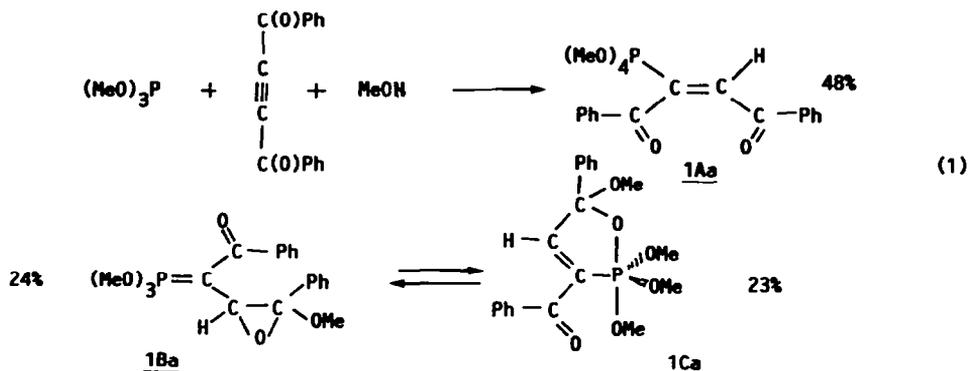
Les composés du phosphore tricoordinés étudiés dans ce travail sont



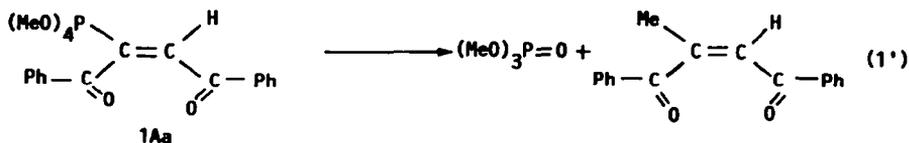
avec comme réactifs de piégeage le méthanol a, le phénol b et le phtalimide c ; trois acétyléniques ont été utilisés : PhC(O)C≡CC(O)Ph, PhC(O)C≡CC(O)OMe (noté ') et Ph-C≡C-C(O)Ph (noté '')

- Réactions du dibenzoyl acétylène

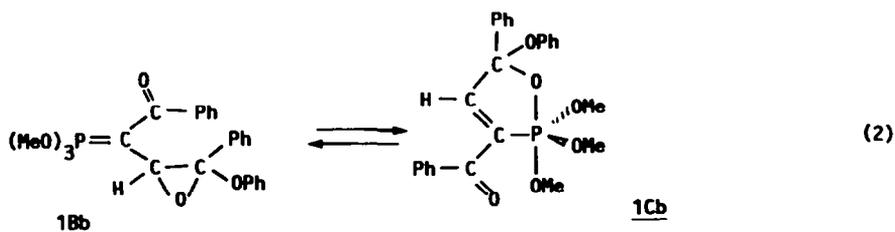
Avec le triméthyl phosphite 1 et le méthanol comme réactif de piégeage Z⁻ = MeO⁻ attaque le phosphore et un groupe carbonyle.



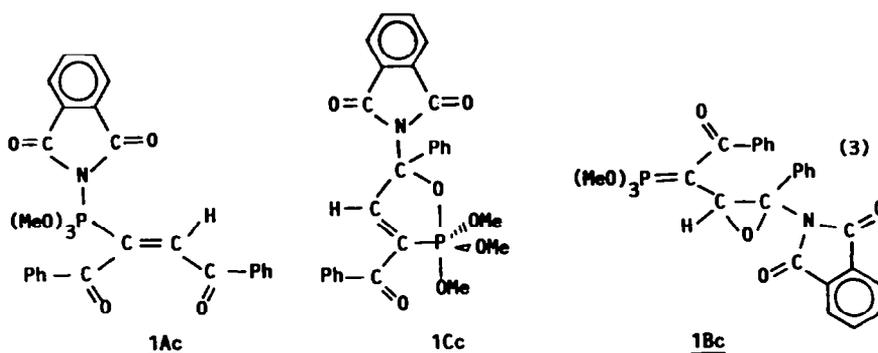
Les pourcentages indiqués dans le schéma (1) sont mesurés 30mn après retour à température ambiante du mélange réactionnel. Le système évolue ensuite à température ambiante sans qu'il soit possible d'isoler les composés 1Aa, 1Ca, 1Ba. Cette évolution se traduit par une dégradation assez rapide (1h30 à 20° sur 1/10 de mol) du vinyl phosphorane* 1Aa



Cette dégradation n'interfère pas avec les composés 1Ca et 1Ba plus stables qui conservent leurs proportions relatives au cours du temps. L'équilibre ylure 1Ba ⇌ phosphorane 1Ca est prouvé par le fait que les proportions relatives de 1Ca et 1Ba varient d'une manière réversible en fonction des solvants (la diminution de polarité du solvant favorisent la forme pentacoordinée). L'utilisation de phénol b comme réactif de piégeage conduit à un résultat voisin à ceci près qu'il n'y a pas formation de vinyl phosphorane et que seul l'équilibre ylure ⇌ phosphorane cyclique est observé.



Une fois encore l'équilibre $1Bb \rightleftharpoons 1Cb$ est étayé par l'effet de solvant ainsi dans CH_2Cl_2 on a $1Cb$ 37% et $1Bb$ 63%, l'élimination de CH_2Cl_2 et le remplacement par CCl_4 fait apparaître : $1Cb$ 74,5% et $1Bb$ 25,5%, le retour à CH_2Cl_2 donne : $1Cb$ 40% et $1Bb$ 60%. L'utilisation du phthalimide c comme réactif de piégeage permet de retrouver les conditions du schéma (1) soit :



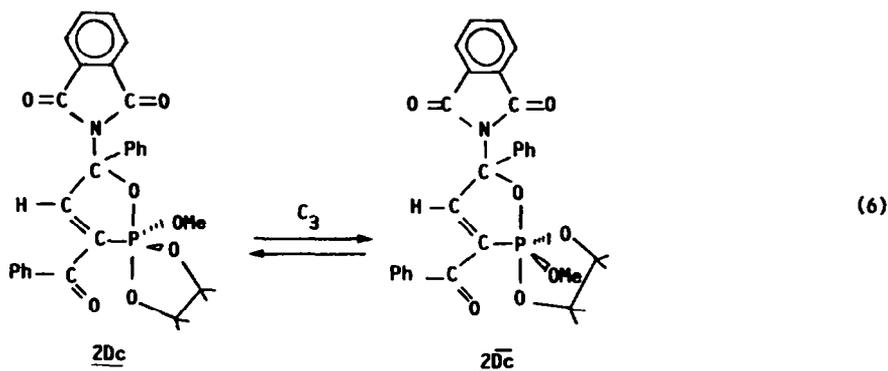
Deux observations ont retenu notre attention, d'une part l'équilibre ylure-phosphorane cyclique et, d'autre part, la variation des proportions phosphorane vinylique-phosphorane cyclique en fonction de la nature du réactif de piégeage :

Tableau 1

Structure	Réactif de piégeage					
	Méthanol		Phtalimide		Phénol	
	%	N°	%	N°	%	N°
P_v vinylique	48	<u>1Aa</u>	20	<u>1Ac</u>	0	
P_v cyclique	23	<u>1Ca</u>	62	<u>1Cc</u>	37	<u>1Cb</u>
Ylure	24	<u>1Ba</u>	18	<u>1Bc</u>	63	<u>1Bb</u>
Solvant	CH_2Cl_2		THF		CH_2Cl_2	

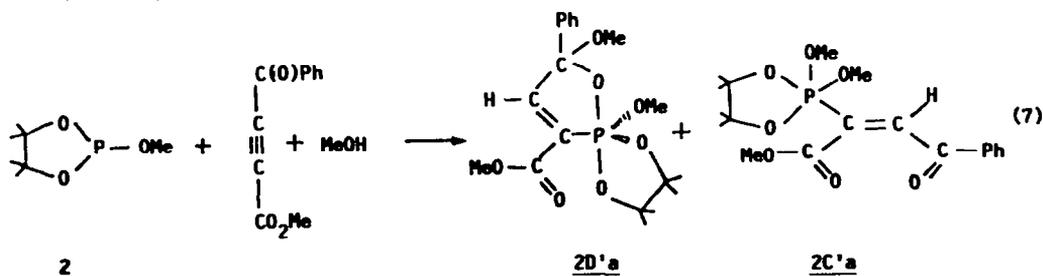
* Pour simplifier la discussion le terme vinylphosphorane est utilisé pour désigner les composés pentacoordinés dans lesquels la chaîne carbonée est linéaire (série A) ; lorsqu'il y a cyclisation de celle-ci on utilise le terme phosphorane monocyclique (série C) ou spiro-phosphorane quand le produit phosphoré de départ comporte un cycle et qu'il y a cyclisation de la chaîne carbonée (série D). La lettre B désignera toujours un ylure et la lettre E un phosphonate. La lettre minuscule a rappelle que le méthanol a été utilisé comme réactif de piégeage, on utilise b pour le phénol et c pour le phtalimide ; ex : 1Ba réactif phosphoré 1, le produit est un ylure, le réactif de piégeage utilisé est le méthanol ; 1B'a indique la même structure obtenue à partir du benzoyle propiolate de méthyle à la place du dibenzoyle acétylène.

avec celles qui ont été trouvées antérieurement^{2,3} pour des structures voisines soutient cette argumentation. Les ylures 1Ba et 1Bb présentent pour chacun d'eux deux signaux d'intensités inéquivalentes, la forme présentant le plus grand déplacement chimique en ³¹P étant la plus abondante. Chacun des ylures comporte deux atomes de carbone asymétriques, ils doivent donc exister sous forme de deux diastéréoisomères. Tous les phosphoranes de la série D, sont des spirophosphoranes comportant deux centres asymétriques, l'atome de phosphore et l'atome de carbone du fragment POCPh. En conséquence, ces produits existent sous forme de deux diastéréoisomères d'où l'observation de deux signaux distincts pour chacun d'eux. Leurs déplacements chimiques en ³¹P sont situés entre -22 et -30ppm. Pour justifier les structures proposées, nous développerons un exemple détaillé dans chaque série. Par exemple, le phosphorane monocyclique 1Cb montre en ³¹P une structure fine constituée d'un doublet J=55Hz dont chaque branche présente 8 pics sur les 10 attendus J=environ 13Hz. Ceci correspond bien à 3 groupes méthoxy liés au phosphore et dédoublés avec une grande constante de couplage par un proton qui ne peut être qu'en position trans par rapport au phosphore. De plus, la distinction entre phosphorane de la série A et phosphorane cyclique de la série C est établie sur la base du déplacement chimique en ³¹P sachant que le déblindage croît dans l'ordre P_V A < P_V C < P_V D. Un résultat récent d'analyse⁴ par diffraction de rayons X permet de confirmer la structure 2Da. En ce qui concerne la stéréochimie des spirophosphoranes, il est possible de dire que les deux diastéréoisomères sont interconvertibles par épimérisation de l'atome de phosphore (classe de permutation C₃). Cet équilibre se reflète dans la variation de proportion des isomères présents. De plus, l'isolement par cristallisation de l'un des diastéréoisomères montre pour le composé 2Dc, dès la mise en solution dans CDCl₃ la présence d'un seul signal en RMN ³¹P-22ppm ; au bout de deux heures le signal du second diastéréoisomère atteint son intensité maximum indiquant que le système est à l'équilibre.

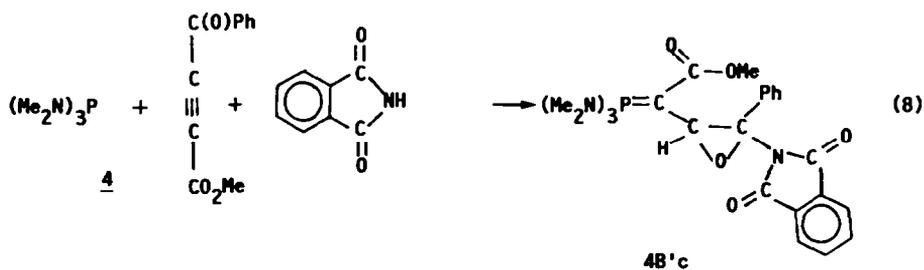


Réactions de PhC(O)C≡CC(O)OMe

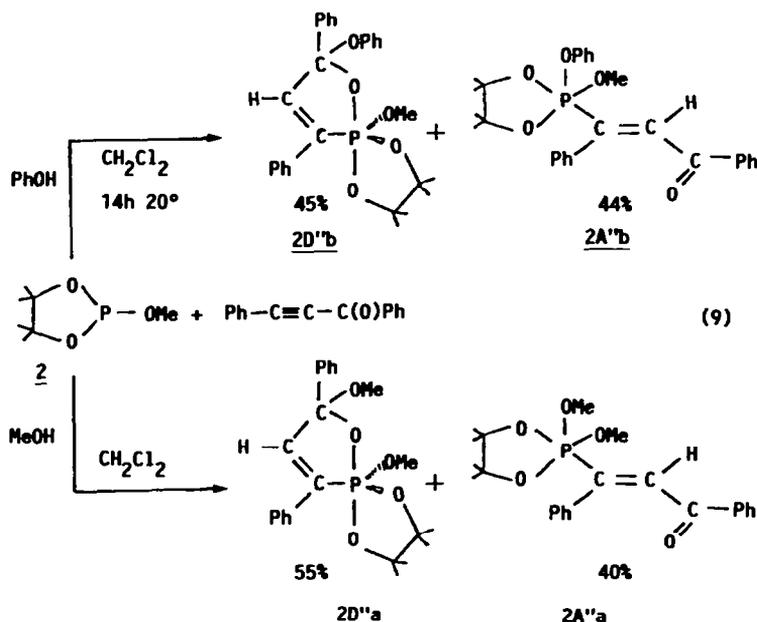
Nous avons vu précédemment que les réactions de l'acétylène dicarboxylate de méthyle se distinguaient des réactions du dibenzoyl acétylène essentiellement par le site d'attaque de X⁻ qui est l'atome de carbone en β de P ou une fonction C=O. Ceci nous a incité à étudier un acétylénique "mixte" possédant la fonction ester des carboxylates et la fonction cétonique du dibenzoyl acétylène.



En fait, comme cela était prévisible, on accède sélectivement aux composés homologues des produits obtenus avec le dibenzoyl acétylène. Les conclusions et observations développées pour les dérivés du dibenzoyl acétylène sont également applicables ici, c'est pourquoi nous nous limiterons pour cette série à quelques observations qui lui sont propres. En ce qui concerne les structures des produits obtenus, il est déjà possible de dire que celles-ci correspondent logiquement aux électrophilites relatives des fonctions $-C(O)OMe$ et $-C(O)Ph$. Les deux signaux observés en RMN de ^{31}P pour le composé 2D'a correspondent bien à des diastéréoisomères, ceci étant fondé sur la base des mêmes arguments développés schéma (6) pour l'interconversion $2Dc \rightleftharpoons 2Dc$. Par ailleurs, en RMN ^{31}P la structure fine des deux diastéréoisomères de 2D'a se révèle sous la forme d'un doublet de quadruplet, $J_{POCH} 13,6Hz$ et $J_{P-C=CH} 51Hz$ pour le second, de telle sorte que l'ensemble doit donner 16 pics dont 12 seulement sont observables par suite de recouvrement. L'irradiation du proton $H-C=C-P$ permet effectivement d'observer deux quadruplets bien séparés $J_{POCH} 13,6Hz$ correspondant aux deux diastéréoisomères. Comme dans la série précédente, la tris diméthylaminophosphine conduit exclusivement à la formation d'un ylure :



Réactions de $Ph-C\equiv C-C(O)Ph$

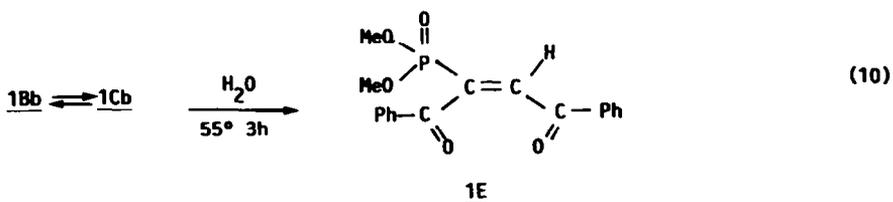


La particularité de cet acétylénique réside dans sa plus faible réactivité. Contrairement aux réactions précédentes qui étaient exothermiques et réalisées à basse température, les réactions de cet acétylénique exigent la température ordinaire ou un chauffage modéré. Le dioxaphospholane 2 attaque le phénylbenzoyl acétylène sur le carbone porteur du groupe Ph ; nous ne reviendrons pas sur le principe de cette attaque sélective résultant des effets électroniques qui a été développée dans la série précédente (schéma 7). Contrairement aux réactions précédentes réalisées à partir d'un composé du phosphore tricoordiné cyclique et soit le dibenzoyl

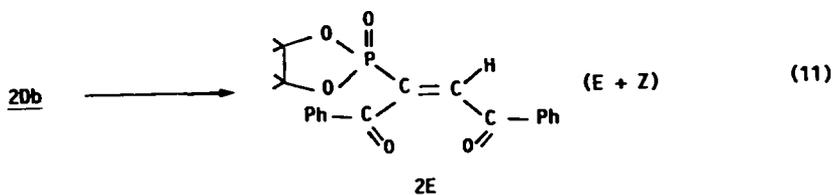
acétylène, soit le benzoyle propiolate de méthyle, les réactions du schéma (9) conduisent à la formation à peu près égale des deux structures spirophosphoraniques 2D'a, 2D'b et monocycliques 2A'a, 2A'b. Cette proportion ne varie pas au cours du temps.

Réactions d'hydrolyse et d'alcoolyse -

Dans ce paragraphe, nous allons présenter quelques réactions d'alcoolyse et d'hydrolyse des structures étudiées précédemment, par exemple l'addition d'eau dans le système équilibré ylure 36% 1Cb ⇌ phosphorane 64% 1Bb montre avant toute réaction une variation de proportion des formes 1Cb (44%) et 1Bb (56%). L'augmentation de polarité du solvant ayant naturellement favorisé la forme ylure. Le chauffage à 55° pendant 3h conduit à la formation de vinyl phosphonate :



De la même manière, l'hydrolyse des spirophosphoranes 2Da, 2Db et 3Da (ou de leurs homologues 2D'b et 3D'b) conduit à des vinylphosphonates cycliques :



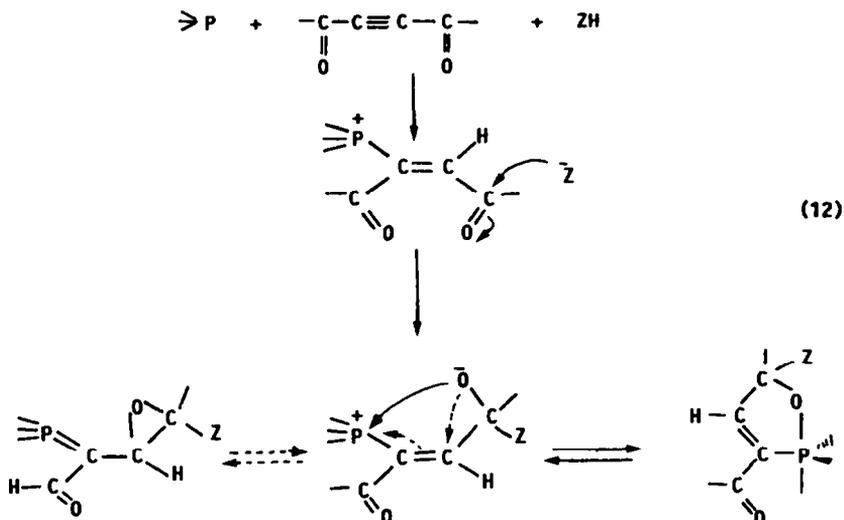
Les réactions d'alcoolyse permettent une approche plus fine du mécanisme des réactions qui conduisent à la formation de phosphonates vinyliques ; on observe en effet une différence importante entre la méthanolyse et la phénolyse d'une même structure en l'occurrence celle du système ylure 1Ba ⇌ phosphorane 1Ca ; (voir schéma (1) la réaction de synthèse). Ainsi, l'addition de méthanol dans le système 1Ba ⇌ 1Ca au moment où le vinylphosphorane 1Aa est entièrement dégradé en $(\text{MeO})_3\text{PO}$ n'apporte pratiquement pas de perturbation, seulement une légère modification des proportions au bout de 25mn. Dans les mêmes conditions et au bout du même temps, par addition de phénol, on a : ylure 1Ba : 21%, phosphorane 1Ca : 0%, vinylphosphonate 1E : 39,5% Z uniquement. Dans ce dernier cas, à température ordinaire et en 20h de contact on a : ylure 1Ba : 13,5%, phosphorane 1Ca : 0%, vinylphosphonate 1E : 44%. (Le bilan d'évolution 1Ca ⇌ 1Ba → 1E concerne environ 60% du phosphore total, les 40% restant sont constitués par du triméthyl phosphate provenant de la dégradation indépendante du vinylphosphorane 1Aa, voir schéma (1')). Comme on le voit, le phosphonate 1E résulte indifféremment d'une réaction d'hydrolyse ou d'alcoolyse. Dans les réactions de phénolyse, le phosphonate 1E (isomère Z uniquement) est formé en même temps que de l'anisole (qui a été identifié) et du méthanol.

DISCUSSION -

Si nous comparons les résultats décrits ici avec le schéma général indiqué dans l'introduction et qui concerne les réactions de l'acétylène dicarboxylate de méthyle, nous voyons que les résultats sont tout à fait différents à ceci près que nous retrouvons ici la formation de vinylphosphoranes de la série A qui sont analogue au vinylphosphorane III du schéma général.

Il est donc vraisemblable de penser que les phosphoranes de la série A se forment selon un mécanisme analogue à celui qui a été décrit pour l'acétylène dicarboxylate de méthyle, mécanisme dans lequel la fonction carboxyle n'intervient pas directement³.

La structure des phosphoranes cycliques de la série C, des spirophosphoranes de la série D et des ylures de la série B, à l'inverse, font clairement intervenir le groupe carbonyle.

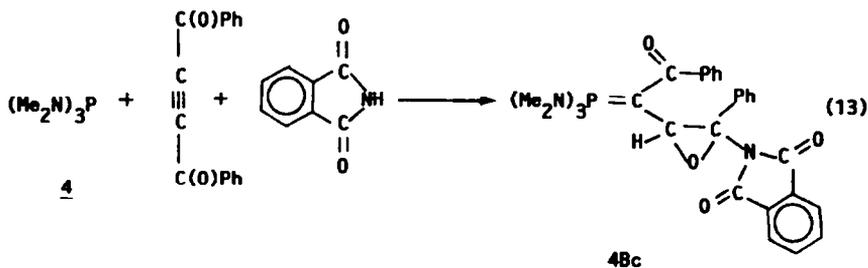


La formation de vinylphosphorane série A résulte de l'attaque de Z^- sur l'atome de phosphore. Toutes les autres réactions observées ici sont déterminées par l'attaque de Z^- sur la fonction C=O qui est beaucoup plus électrophile que dans le cas des acétylènes dicarboxylates. L'équilibre ylure \rightleftharpoons phosphorane n'est observé que dans le cas des dérivés du triméthylphosphite 1. Par contre, à partir des phosphites cycliques 2 et 3 on observe la formation quasi exclusive d'un spirophosphorane quel que soit le réactif de piégeage. Ceci résulte du fait bien connu que la forme pentacoordinée est favorisée par la structure bicyclique, le gain en stabilité pouvant être grossièrement évalué selon la séquence⁵ :



Ce raisonnement est étayé par les arguments suivants :

a/ le schéma (1) nous montre que le triméthylphosphite conduit à un système dans lequel on a un équilibre entre ylure et phosphorane, ce qui reflète une stabilité relative de la structure pentacoordinée par rapport à la structure tétracoordinée, quel que soit le réactif de piégeage. Une augmentation de l'encombrement stérique du dérivé phosphoré de départ suffit pour modifier cet équilibre :

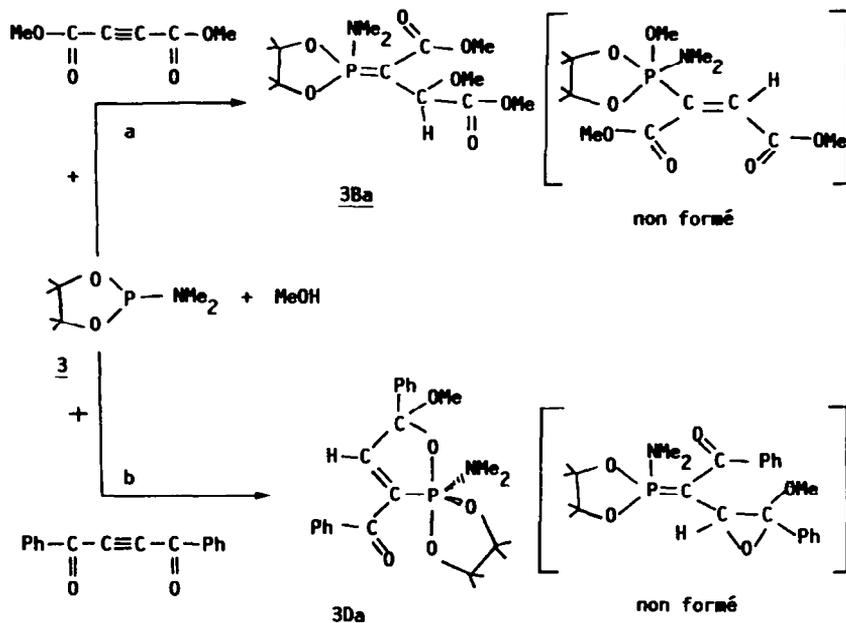


Dans cette réaction, l'ylure est obtenu à l'exclusion de toute forme pentacoordinée.

b/ Un autre exemple est fourni par les réactions de l'aminophosphite 3 avec, d'une part, l'acétylène dicarboxylate de méthyle et, d'autre part, avec le dibenzoyl acétylène, avec le même réactif de piégeage dans les deux cas. Dans ces deux systèmes, il y a possibilité de formation soit d'un ylure, soit d'un phosphorane :

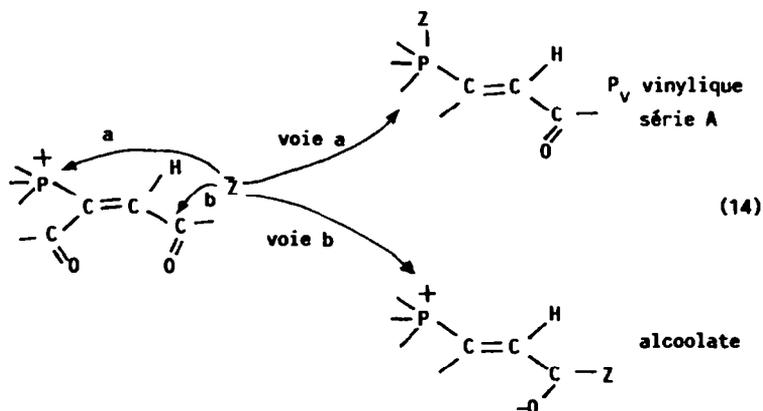
Dans le premier système a, le phosphorane correspondant à l'ylure est monocyclique, sa

formation n'est pas observée. Dans le deuxième système b, le phosphorane est de structure spiranique, ce qui représente un gain de stabilité par rapport à l'ylure correspondant, qui n'est effectivement pas formé.



Il est intéressant de considérer maintenant l'influence de la nature du réactif de piégeage ZH dans les deux types de réactions qui suivent la réaction de protonation du dipôle 1-3. En effet, à ce stade existent deux possibilités d'attaque de Z^- : soit sur l'atome de phosphore, le produit obtenu étant le phosphorane vinylique, soit sur une fonction carbonyle, le produit obtenu étant dans ce cas un alcoolate (schéma 12). Il faudra envisager ensuite l'influence de la nature de Z sur l'évolution de cet alcoolate vers le phosphorane cyclique ou l'ylure.

Facteurs d'orientation de la réaction d'attaque de Z^- sur l'atome de phosphore ou sur le carbonyle -



Comment rationaliser ce choix de Z^- ? C'est évidemment l'interaction la plus favorable $Z^- \cdots -P^{\oplus}$ ou $Z^- \cdots >C=O$ qui l'emportera. Si nous choisissons deux agents de piégeage, ZH, MeOH et PhOH par exemple, avec évidemment le même P^{III} de départ, nous sommes amenés à comparer l'interaction du schéma (9) où $Z^- = MeO^-$ ou PhO^- . Nous savons déjà que MeO^- est une base dure⁶ par rapport à PhO^- . Un centre chargé est en général un centre plus dur qu'un centre non chargé. Dans notre cas P^+ est dur par rapport à $C=O$. L'interaction la plus favorable est donc MeO^- avec $-P^{\oplus}$, ce qui aboutit

au phosphorane vinylique ou bien PhO^- avec $\text{C}=\text{O}$, ce qui aboutit à l'alcoolate, puis à l'équilibre ylure \rightleftharpoons phosphorane cyclique. Plusieurs exemples du travail confirment cette interprétation :

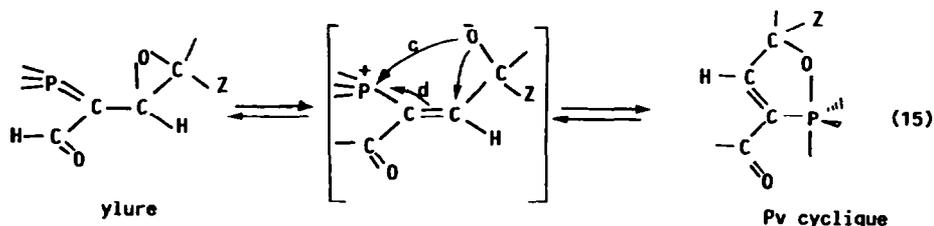
1/ Le tableau 1 montre bien que toutes choses égales par ailleurs, le phénol favorise à 100% la suite des réactions du type b (schéma 9) alors que le méthanol accepte de manière équivalente les deux voies possibles a et b du schéma (14).

2/ La réaction (4) fournit un exemple du même genre avec un autre P_{III} de départ. Le méthanol accepte les deux voies a et b (schéma 12) alors que le phénol choisit uniquement la voie b (produit 2Db). De même, avec un autre P_{III} cyclique, le vinyl phosphorane (voie a) n'apparaît en quantité appréciable que si l'agent de piégeage est le méthanol.

Il s'agit maintenant d'envisager la suite de la voie b (alcoolate) et d'examiner les :

Facteurs d'orientation de l'évolution de l'alcoolate (voie b)

Comment rationaliser l'évolution de l'alcoolate ? Nous connaissons les résultats expérimentaux. Il sont tout à fait logiques : ou bien l'alcoolate attaque le >P^{\pm} avec formation d'un phosphorane cyclique, ou bien l'alcoolate par un mécanisme de type $\text{SN2}'$ attaque le carbone en β du -P^{\pm} avec formation d'un ylure. Nous avons mis en évidence précédemment l'existence d'un équilibre thermodynamique ylure \rightleftharpoons phosphorane cyclique. Il s'agit donc de discuter de la stabilité relative de ces deux entités. Pour cela reprenons le schéma (12) C'est évidemment l'interaction la plus favorable $\text{O}^- \cdots \text{P}^{\pm}$ ou $\text{O}^- \cdots \text{C}=\text{C}$ qui l'emportera. Toutes choses égales par ailleurs, si nous rendons plus dur l'alcoolate, nous favorisons (interaction dure-dure entre espèces chargées) le phosphorane cyclique. Or, il est raisonnable de penser que l'alcoolate dérivant du méthanol est plus dur que celui dérivant du phénol. MeOH doit donc favoriser la voie c et non PhOH : c'est bien ce que nous constatons.



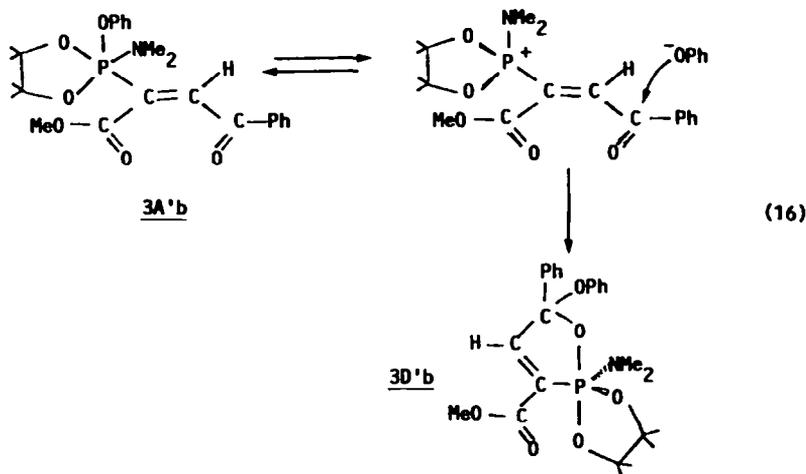
Exemple :

Reprenons le tableau 1. Avec le même solvant CH_2Cl_2 , PhOH favorise l'ylure à 63%, au détriment du P_v cyclique à 37%. De son côté, dans les mêmes conditions, MeOH donne le P_v cyclique à 50% avec l'ylure. A ce stade de la discussion, nous devons faire intervenir un autre phénomène qui provient de la stabilisation supplémentaire obtenue lors de la formation d'une structure spirannique. En effet, l'utilisation d'un P_{III} de départ cyclique favorise, toutes choses égales par ailleurs, la formation d'un P_v cyclique qui, cette fois, devient spirannique au détriment de l'ylure. Dans ces conditions, si nous reprenons l'exemple précédent mais cette fois avec le méthoxy dioxaphospholane comme P_{III} de départ au lieu de triméthyl phosphite, tout le reste étant inchangé (même solvant etc...), le méthanol favorise évidemment la voie c mais cette fois totalement au lieu des 50% obtenus précédemment, l'ylure n'est même pas détectable. Il en est de même pour le phénol qui, cette fois, réagit de la même manière que le méthanol (produit 2Db). Ce facteur de stabilisation apporté par la forme spirannique est donc particulièrement important.

Ainsi, pour favoriser à tout prix l'ylure doit-on s'entourer de précautions : d'une part ne pas prendre de P_{III} de départ cyclique, mais encore rendre le >P^{\pm} le plus mou possible afin que l'alcoolate prenne plutôt la voie d. Ceci est rendu possible avec la TDAP $\text{P}(\text{NMe}_2)_3$ qui est un des réactifs les plus nucléophiles et dont le dérivé phosphonium correspondant se comporte comme un acide très mou⁷ : c'est la réaction (13).

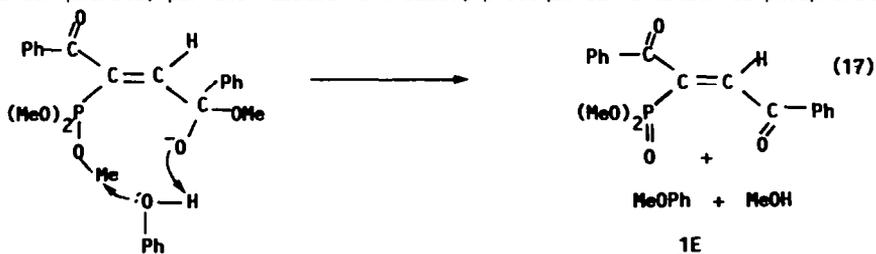
Exemple de transformation phosphorane vinylique (série A) \rightarrow spiroposphorane (série D). Nous avons vu que la réaction du phosphite 3 avec le dibenzoyl acétylène en présence de phénol comme réactif de piégeage conduisait presque exclusivement au spiroposphorane 3Db (tandis que le piégeage par le méthanol permettait la mise en évidence de vinylphosphorane 3Aa). Le même

phénomène est observable avec le benzoyle propiolate de méthyle. Cependant, le spiroposphorane homologue 3D'b obtenu ici avec le phénol comme réactif de piégeage est accompagné d'environ 20% de vinylphosphorane correspondant ; or, ce dernier régresse rapidement à environ 2% au profit de 3D'b (aucun produit tétracoordiné de dégradation de ce vinylphosphorane n'apparaît dans le spectre de ^{31}P , comme cela a été observé schéma (1') dans les réactions de $\text{P}(\text{OMe})_3$).



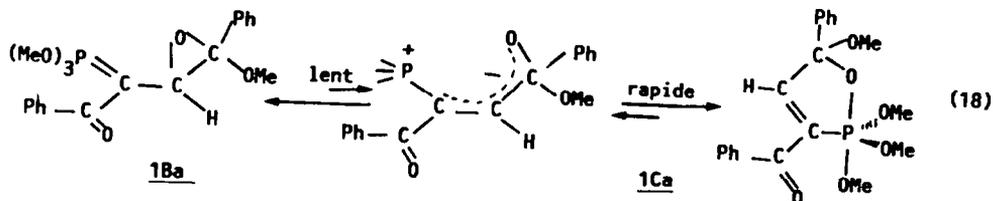
Le schéma (16) suggère un processus de transformation phosphorane série A \rightarrow spiroposphorane série D grâce au sel de quasi phosphonium que nous considérons comme l'intermédiaire universel de toutes les réactions décrites dans ce travail. Un certain nombre d'équilibres sel de phosphonium (P_{IV}) \rightleftharpoons Phosphoranes (P_{V}) sont déjà connus⁷. Il est naturel de penser que les réactions s'effectuent sous contrôle cinétique, le passage phosphorane A spiroposphorane D correspond à l'équilibration thermodynamique du système. Nous remarquons que ceci est en accord avec le gain de stabilité apporté par la structure spirannique. Dans le cadre de cette hypothèse, la non observation du phosphorane vinylique de série A dans les diverses synthèses décrites dans ce travail peut résulter soit de sa dégradation rapide en P_{IV} soit de sa transformation en spiroposphorane.

Arguments en faveur de l'existence d'un intermédiaire sel de quasi phosphonium : Au paragraphe réactions d'hydrolyse et d'alcoolyse, nous avons vu que la phénolyse du système 1Ba \rightleftharpoons 1Ca conduisait au phosphonate 1E isomère Z exclusivement (la forme E étant absente contrairement au cas de l'hydrolyse de 2Db par exemple). Ces réactions d'alcoolyse permettent de tirer quelques conclusions sur le mécanisme des réactions et en particulier sur l'existence de l'intermédiaire sel de quasi phosphonium dans l'équilibre ylure \rightleftharpoons phosphorane. En effet nous interprétons les résultats de la manière suivante : la faible réactivité du méthanol serait due au fait que l'oxanion dans l'intermédiaire sel de quasi phosphonium n'est pas assez basique pour capter le proton du méthanol mais suffisamment pour extraire rapidement le proton du phénol. Dans ce dernier cas, l'ion phénate, par une réaction d'Arbuzov, provoque la formation du phosphonate 1E.

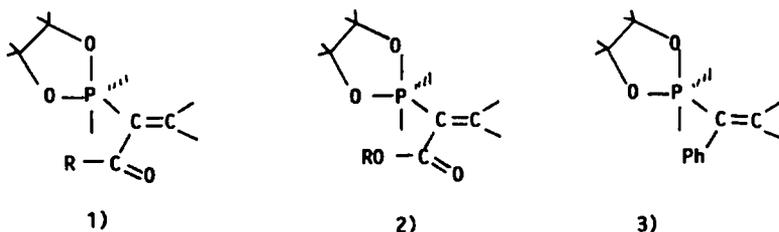


Nous avons identifié l'anisole également formé dans cette réaction qui démontre le mécanisme d'Arbuzov. Deux autres observations se dégagent des résultats :

- 1/ la formation unique de l'isomère 1E de structure 2 (la forme E étant absente, contrairement au cas des hydrolyses, schémas (10) et (11)). Cette stéréospécificité est en bon accord avec l'attaque concertée proposée dans le schéma (17) qui implique une stéréochimie imposée ;
- 2/ la disparition rapide de la forme pentacoordinée 1Ca alors que la forme ylure 1Ba est encore présente dans le milieu malgré l'équilibre $1Ca \rightleftharpoons 1Ba$, ce qui implique la nécessité d'un intermédiaire entre 1Ca et 1Ba avec des vitesses d'équilibration différentes. Un autre argument en faveur du mécanisme proposé pour les réactions d'alcoolyse (attaque sur le sel de phosphonium intermédiaire et non sur l'ylure) réside dans le fait que les composés comme 4Bc et 4B'c qui existent uniquement sous la forme ylure sont insensibles à l'attaque du phénol dans les mêmes conditions expérimentales que celles qui sont décrites ci-dessus.



En conclusion ceci nous amène à prendre en considération l'influence du substituant fixé sur l'atome de carbone directement lié au phosphore, toutes choses étant égales par ailleurs.



Dans le cas n° 1, le phosphorane vinylique linéaire n'est pratiquement pas présent, dans le cas n°2 le phosphorane vinylique linéaire est formé, mais se transforme rapidement en spiraphosphorane ; enfin, dans le troisième cas les deux structures spirannique et linéaire sont formées en proportions sensiblement équivalentes sans évolution ultérieure de l'une vers l'autre. Il se trouve que la séquence 1)→2)→3) correspond également à une variation des effets électroniques dans le même sens. Nous en déduisons que dans le cas n° 1 le phosphorane vinylique linéaire est formé mais très rapidement transformé en spiraphosphorane par l'intermédiaire du sel de quasi phosphonium. Dans le cas n° 2 la même transformation se réalise plus lentement ; enfin, dans le cas n° 3, cette évolution ne se produit pas ou est devenue extrêmement lente.

PARTIE EXPERIMENTALE

La structure des différents composés a été confirmée par :

- leurs spectres RMN du Phosphore enregistrés sur appareil Jeol FX90Q. Les déplacements chimiques sont comptés positivement vers les champs faibles par rapport à H_3PO_4 (85%) pris comme référence externe ;
- leurs spectres RMN du proton effectués sur un appareil Jeol MH100 (100MHz) avec l'échantillon solubilisé dans CCl_4 , $CDCl_3$ ou C_6D_6 , le TMS servant de référence interne ;
- leurs spectres RMN de carbone ^{13}C réalisés sur appareil Jeol FX90Q. Le produit est solubilisé dans $CDCl_3$ et les déplacements chimiques sont mesurés par rapport au TMS pris comme référence interne ;
- leurs points de fusion, pris par projection sur un banc Kofler ou leurs points d'ébullition et leurs indices de réfraction.

Tableau 2

N°	^{31}P ppm	J_{POCH} Hz	J_{PCCH} Hz	RMN ^1H			
				HCOP		HCCP	
				ppm	J Hz	ppm	J Hz
<u>1Ca</u>	-35,6	13,2	57,7	3,75	13,5	6,9	60
<u>1Ba</u>	53,7						
	54,31	11,7	44,8	3,54	11,7	6,95	45
<u>1Cb</u>	-32,9	13	58	3,85	13,5	7	58
<u>1Bb</u>	52,9						
	54,3	12	36	3,7	13	7,17	41
<u>2Da</u>	-26	13,8	55,5	3,84	14	6,65	56,7
	-30	13,3	51	3,7	13,5	6,4	52
<u>2Db</u>	-22,81	14	56,6	3,7	14,7	7,2	56,7
	-26	13,5	54	3,8	14	7	54,6
<u>2Dc</u>	-22	14	56	3,6	14	*	
	-26	13,5	53	3,4	13,8		
<u>2D'a</u>	-34,5	13,3	51	3,95	13,5	6,9	52
	-35,4	13,4	48	3,9	13	6,8	49

* Ce proton est masqué par les pics des noyaux benzéniques

Tableau 3

N°	^{31}P ppm	J_{PNCH} Hz	J_{PCCH} Hz	RMN ^1H			
				H C N P		H C C P	
				ppm	J z	ppm	Hz
<u>3Da</u>	-29,75	9,6	55	2,7	10,5	7	56
	-30	9	52	2,9	10	6,9	56
<u>3Db</u>	-27,7	10,5	56	2,6	11	7,25	56,5
	-29	10	54,7	2,8	10,5	7,18	55
<u>3Dc</u>	-29,4	9,98	53,46	2,65	10,5	7,56	54
	-30,35	9,9	51,27	3,1	10	*	
<u>3D'b</u>	-29,88	10,5	52	2,8	11	6,55	53
	-30,6	10,5	52	2,75	10,5	6,5	51

* Ce proton est masqué par les pics des noyaux benzéniques

Préparation des composés acétyléniques de départ^{8,9 et 10a}

Les acétyléniques utilisés dans ce travail ont été préparés selon des modes opératoires décrits. Synthèse des composés obtenus à partir de (MeO)₃P.

A une solution froide (t=-30°C) de 0,01 mole de triméthylphosphite dans 5 ml de CH₂Cl₂, on ajoute goutte à goutte une solution de 0,01 mole d'acétylénique et 0,01 mole de piègeant (méthanol ou phénol ou phtalimide) dans 10 ml de CH₂Cl₂ (dans le cas du phtalimide on utilise le THF comme solvant) en agitant sous une atmosphère d'azote sec. A la fin de l'addition et après retour à température ambiante, le mélange est analysé en RMN³¹P qui permet de déceler les différentes espèces.

Réactif de piégeage méthanol (1Aa, 1Ca, 1Ba) voir tableau n°2 et 3

1Aa δP = -54 ppm ; J_{POCH} = 12,8 Hz ; J_{PCCH} = 26 Hz. Produit de dégradation de 1Aa : phosphate (MeO)₃PO

δP = + 2,2 ppm, J_{POCH} = 11 Hz.

Réactif de piégeage phénol : voir tableau n°2 et 3

Réactif de piégeage phtalimide

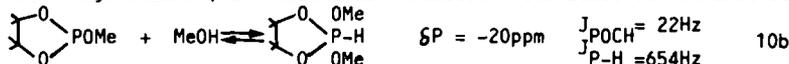
1Ac δP = -45 ppm ; J_{POCH} = 12 Hz ; J_{PCCH} = 25,6 Hz ; 1Cc δP = -35 ppm ; J_{POCH} = 13,4 Hz ; J_{PCCH} = 44 Hz ; 1Bc δP = +50 ppm ; J_{POCH} = 12 Hz ; J_{PCCH} = 36 Hz

Les paramètres R.M.N. indiqués ci-dessus ne figurent pas dans le tableau.

Synthèse des phosphoranes 2Da et 2Aa

Une solution de 5 ml de CH₂Cl₂ (ou de CCl₄) contenant 0,01 mole de dibenzyle acétylène et 0,01 mole ou un excès du méthanol est ajoutée goutte à goutte à une solution froide (t=-40°C) de 0,01 mole de méthoxy 2 tétraméthyl 4,4,5,5 dioxaphospholane 1.3.2 dans 5 ml de CH₂Cl₂ (ou de CCl₄), en agitant sous une atmosphère d'azote sec. Le mélange est analysé en RMN³¹P qui permet de déceler les différentes espèces 2Da (voir tableau n°2-3) et 2Aa P = -50 ppm. Nous n'avons pas essayé d'isoler ces phosphoranes qui sont relativement instables.

Note - La réaction décrite ci-dessus réalisée à -40° laisse apparaître une petite impureté à -20 ppm qui est un phosphorane à liaison P-H. Si la réaction est effectuée à -65° ce composé devient majoritaire ; il résulte de l'addition réversible de méthanol sur le dioxaphospholane.



car à très basse température la réaction du dioxaphospholane avec l'acétylénique est relativement lente. Cette réaction équilibrée parasite ne gêne en rien le déroulement normal de la réaction principale.

Méthode générale de synthèse des phosphoranes (série 2D, 2D', 3D)

Un mélange d'un équivalent d'acétylénique et d'un équivalent de piègeant (MeOH ou PhOH ou phtalimide) en solution dans CH₂Cl₂, CCl₄ ou THF est additionné goutte à goutte à une solution froide (T = -40°C) contenant un équivalent du composé du phosphore tricoordiné dans le solvant correspondant en agitant sous une atmosphère d'azote sec. Le spectre de RMN³¹P enregistré avant et après avoir chassé le solvant à température ambiante, ne montre que la présence des phosphoranes. Ces phosphoranes peuvent être séparés par cristallisation à l'abri de l'air, soit dans l'éther, soit dans le pentane.

- Réactif de piégeage phtalimide (solvant THF) voir tableau 2 et 3

2Dc recristallisé dans le pentane F=178° 1° diastéréoisomère (Rdt 40%)

2D'c " " " l'éther F=118° " " (Rdt 60%)

3Dc " " " " F=138° " " (Rdt 63%)

3D'c " " " " F=144° " " (Rdt 60%)

Les composés précédents sont constitués de deux diastéréoisomères. Les cristallisations indiquées ci-dessus conduisent à l'isolement de l'un deux, les eaux mères contenant toujours le mélange des deux.

Préparation des phosphoranes 2D'a, 2A'a, 2A'b et 2D'b

Un mélange contenant un équivalent de méthoxy 2 tétraméthyl 4,4,5,5 dioxaphospholane, un équivalent d'acétylénique et un équivalent de PhOH ou de méthanol dans CH₂Cl₂ ou THF est chauffé à reflux pendant 6 heures en agitant sous une atmosphère d'azote sec.

Réactif de piégeage méthanol : (solvant CH₂Cl₂)

2D'a δP = -28 ppm ; J_{POCH} = 13,8 Hz ; J_{PCCH} = 56 Hz et δP = 29,5 ppm ; J_{POCH} = 13,1 Hz ; J_{PCCH} = 51 Hz.

2D'b δP = -44 ppm ; J_{POCH} = 13,5 Hz ; J_{PCCH} = 27 Hz.

Les phosphoranes décrits ici n'ont pas été isolés.

Synthèse des ylures 4Bc et 4B'c à partir de (Me₃N)₃P

Un mélange de 0,01 mole de l'acétylénique, et 0,01 mole de phtalimide en solution dans 50 ml de THF est ajouté goutte à goutte à une solution froide (t=-50°C) de 0,01 mole de trisdiméthylaminophosphine dans 5 ml de THF, en agitant sous un courant d'azote sec. A la fin de l'addition et après retour à température ambiante, le spectre de RMN³¹P indique la présence de l'ylure avec un rendement quantitatif. Le solvant est chassé sous vide, et en ajoutant 15 ml d'éther sec sur le résidu, on obtient le précipité jaune qui est filtré et séché. Ces ylures sont 4Bc C₃₀H₃₃N₄O₄P δP = + 71,2 ppm et + 67 ppm, F = 140°C et 4B'c C₂₅H₃₁N₄O₅P δP = + 62,26 ppm et + 61 ppm. F = 180°C.

Hydrolyse des phosphoranes 2Da et 2Aa

L'hydrolyse des phosphoranes à température ambiante conduit à la formation des phosphonates vinyliques isomères 2E cis et trans, ces deux isomères sont séparés par cristallisation dans l'éther et le pentane.

2E cis cristallisé dans le pentane F = 200°C (rdt 60%)

δP = +21,7 ppm ; J_{PCCH} = 23,8 Hz ; (2s) = (1,3 et 1,6) ppm

2E trans cristallisé dans l'éther F = 186°C (Rdt 40%)

δP = +20,9 ppm ; J_{PCCH} = 44 Hz ; (2s) = (1,3 et 1,6) ppm

Hydrolyse des systèmes équilibrés 1Cb \rightleftharpoons 1Bb

L'hydrolyse de ces systèmes, obtenue par chauffage à $t = 55^{\circ}\text{C}$ pendant 3 h, conduit à la formation des deux isomères 1E cis $\delta\text{P} = +16,48$ ppm ; $J_{\text{PCCY}} = 23,4$ Hz ; $J_{\text{PCOH}} = 11,7$ Hz 60%
 1E trans $\delta\text{P} = +14,3$ ppm ; $J_{\text{PCCH}} = 44,6$ Hz ; $J_{\text{POCH}} = 11,4$ Hz.

BIBLIOGRAPHIE

1. J.F. Wilson et J.C. Tebby, J. Chem. Soc., Perkin I, 1972, 2830
2. R. Burgada, Y. Leroux et Y.O. El Khoshnieh, Tetrahedron Letters, 1980, p. 925., A.C.S. Symposium series N°171, 1981, p. 607
3. R. Burgada, Y.O. El Khoshnieh et Y. Leroux, Tetrahedron, 1985, 1207 et 1223
4. Structure rayons X : travail en cours avec Mme H. Gillier, Laboratoire de Chimie Structurale Biomoléculaire, C.H.U. Bobigny
5. F. Ramirez, Bull. Soc. Chim. Fr., 1970, 3491.
6. Hard and Soft Acid and Bases, R.G. Pearson Dowden, Hutchinson and Ross, Inc. 1973, Benchmark Papers in Inorganic Chemistry
7. R. Luckenbach "Dynamic Stereochemistry of pentacoordinated Phosphorus and related elements" p. 58, Georg Thieme, Stuttgart 1973 ; et références citées.
8. K. Borden, I.M. Heilbron, E.R.H. Jones and B.C. Weedon, J. Chem. Soc., 1946, 39.
9. A.W. Nineham and R.A. Raphael, J. Chem. Soc., 1949, 118.
- 10a. G. Dupont, Bull. Soc. Chem. 1914, 606.
- 10b. M.T. Boisdon, C. Malavaud, F. Mathis et J. Barrans, Tetrahedron Letters, 1977, 3501
11. D. El Manouni, Y. Leroux et R. Burgada, C.R. Acad. Sc. Paris, 1981, 293, 1065.