

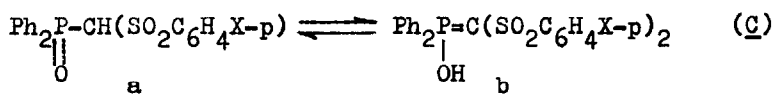
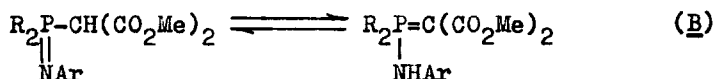
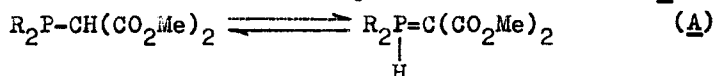
TAUTOMERIE OXYDE DE PHOSPHINO-YLURIQUE

O l e g I. K o l o d i a z h n y i

Institut de chimie organique de l'Académie des sciences d'Ukraine,
 rue Mourmanskaya, № 5, Kiev, 252094, U.S.S.R.

Abstract: Phosphine oxydes $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{CH}(\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{X})_2$ are reversibly izomerised to ylids with a P-OH group $\text{Ph}_2\text{P}(\text{OH})=\text{C}(\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{X})_2$. The phosphine oxyde-P-OH ylid equilibrium depends on the solvent nature, temperature and substituents X at the $\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{X}$ group.

Précédemment, nous avons décrit les équilibres tautomères A¹ et B²



Dans cette communication, nous cherchons à montrer la réalité de l'équilibre oxyde de phosphine $\rightleftharpoons$ ylure, sur le système C.

La tautométrie prototropique $\underline{a} \rightleftharpoons \underline{b}$ est une isométrie d'équilibre entre des formes $\text{P}-\text{CH} \rightleftharpoons \text{P}=\text{C}$, qui diffèrent par la position du proton et de la liaison multiple. Dans le cas des composés 1-4, des formes tautomères a et b sont présentes simultanément en mélange et peuvent être décelées spectroscopiquement.

Les composés 1-4 sont les substances solides, très stables.^{3,4} En état cristallin ils existent sous une forme d'oxyde de phosphine a. Leur spectres infrarouges enregistrés en phase solide dans KBr ne présentent que des bandes d'absorption correspondant aux oxydes de phosphines 1a - 4a

№	C o m p o s é	F (solvant)	$\nu_{\text{P=O}}$	$\nu_{\text{S}}\text{SO}_2$	$\nu_{\text{as}}\text{SO}_2$	$\nu_{\text{P-CH}}$
1a	$\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{CH}(\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl})_2$	207° C (CCl_4)	1210	1160, 1168	1340, 1352	2820
2a	$\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{CH}(\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2$	209 (C_6H_6)	1210	1160, 1170	1340, 1350	2820
3a	$\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{CH}(\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Me})_2$	181 (i-PrOH)	1200	1160, 1170	1340, 1350	2840
4a	$\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{CH}(\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OMe})_2$	219 (THF)	1200	1160, 1170	1335, 1345	2850

Malgré diverses tentatives une forme ylurique n'a pas été isolée à l'état pur. Nous n'avons réussi à obtenir qu'un mélange des deux formes 1a+1b par précipitation rapide du composé 1.⁵

1a+1b: substance amorphe, IR(KBr, cm^{-1}): 1120, 1130; 1280, 1290 ($\text{>P=CSO}_2\text{Ar}$); 2500-3500 (OH)- forme b; 1165; 1340, 1352 ($\text{>C-SO}_2\text{Ar}$); 1200 faible (P=O)- forme a. Le spectre IR de la solution chloroformique de ce mélange montre la décroissance de la forme 1b au profit de la tautomère 1a. La cristallisation du mélange 1a+1b dans CCl_4 donne l'oxyde de phosphine pur 1a.

En solution, les formes a et b se trouvent à l'équilibre tautomère. Les spectres de RMN ^{31}P et IR montrent qu'il s'agit en fait d'équilibre des formes a et b. En effet, dans les spectres de RMN on met en évidence deux signaux correspondant à déplacements chimiques du phosphore de la forme d'oxyde de phosphine a ($\delta_{\text{P}} + 23-24.5$ ppm) et du phosphore de la forme ylurique b ($\delta_{\text{P}} + 47-49.5$ ppm). La proportion de ces signaux varie avec la température et la nature du solvant (figure). De même, en infrarouge on observe la présence des bandes d'absorption dues à la forme a ($\nu \text{P=O}$ 1200 cm^{-1} , νSO_2 1170; 1350 cm^{-1}) et à la forme b (νSO_2 1130 et 1290 cm^{-1}).

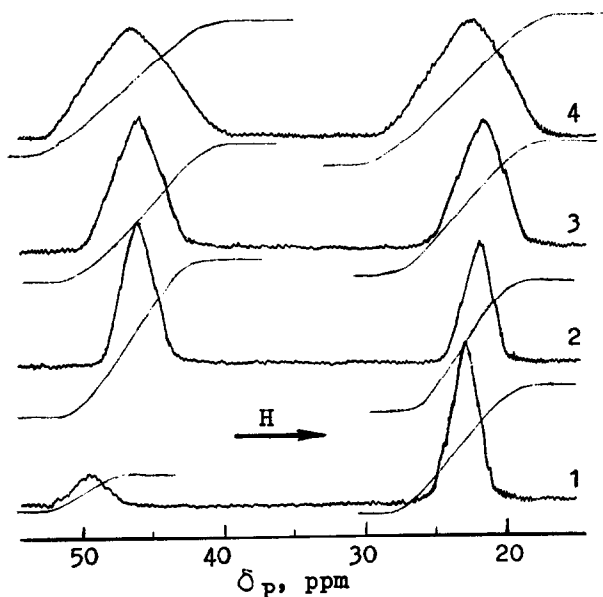


Figure. Spectres de RMN ^{31}P (81.026 MHz) du composé 1:

- 1 - en solution dans CCl_4 à $+25^\circ \text{C}$;
- 2 - dans le THF à $+20^\circ$;
- 3 - dans le THF à $+35^\circ$;
- 4 - dans le THF à $+55^\circ$

L'équilibre $\text{a} \rightleftharpoons \text{b}$ a été étudié par RMN ^{31}P en fonction des facteurs suivants:

- température;
- nature du solvant;
- nature des substituants X en 4 sur

le noyau aromatique de $\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{X}$.

Le tableau résume l'ensemble des résultats observés. Son examen permet de faire quelques constatations immédiates.

1) Une élévation de la température déplace la position de l'équilibre tautomère vers la forme a. On observe un déplacement de l'équilibre vers la forme b lorsque l'on refroidit un mélange tautomère.

2) Une élévation de la température conduit à l'élargissement des signaux de RMN. Cette observation met en évidence la grande vitesse d'interconversion entre deux tautomères (figure).

3) L'équilibre tautomère $\text{a} \rightleftharpoons \text{b}$ varie fortement avec la nature du milieu. Le pourcentage de la forme ylurique b décroît en fonction du solvant selon la séquence: $\text{CH}_2\text{Cl}_2 < \text{CHCl}_3 < \text{CCl}_4 < \text{THF}$.

4) La proportion des formes tautomères dépend essentiellement des substituants X en 4 sur le noyau aromatique de $\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{X}$: le substituant électroattracteur (Cl)

Les composés 1-4 sont solubles dans une solution aqueuse de soude. Ils forment avec Et_3N des sels de triéthylammonium 6. L'alcoylation de ces composés à l'aide de CH_2N_2 fournit des produits O-méthylés 8; l'analyse RMN du mélange brut réactionnel ne montre pas la présence des produits C-méthylés. De même des produits 8 prennent naissance si l'on effectue l'alcoylation de l'anion 7 avec MeI .¹⁰ L'action de PCl_5 sur les composés 1-4 conduit à la formation des P-Cl ylures 2.⁹

REFERENCES ET NOTES

- 1 - O.I. Kolodiazny, Tetrahedron Lett., 21, 2269 (1980).
- 2 - O.I. Kolodiazny, Zh.Obshch.Khim., 45, 546 (1975); O.I. Kolodiazny, V.P. Koukhar, Ibid., 49, 1992 (1979).
L'équilibre prototropique $\text{RCH}_2-\text{P}=\text{CHR} \rightleftharpoons \text{RCH}=\text{P}-\text{CH}_2\text{R}$ a été également montré: H.Schmidbaur, W. Tronich, Chem.Ber., 101, 604 (1968); M. Jacquemart, M.H. Mebazaa, C.r.Acad.Sci., 272 C, 655 (1974).
- 3 - Les composés 1-5 sont préparés selon ⁴ par hydrolyse des P-Cl ylures (Rdt 85-95%). 5: F 159° (C_6H_6). RMN ¹H (δ , ppm, CDCl_3): 4.8, d ²J(PH) 11 Hz, 2H(PCH_2); 8, m, 10H (C_6H_5). RMN ³¹P, δ_P 20 ppm. Les P-Cl ylures ont été obtenus selon ⁴ par action Ph_2PCl_3 sur les $\text{CH}_2(\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{X})_2$ dans le THF, en présence de triéthylamine. $\text{Ph}_2\text{P}(\text{Cl})=\text{C}(\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{X})_2$: X=OMe, Rdt 72%, F 219° C (THF); X=Me, Rdt 70%, F 233° (C_6H_6); X=Cl, Rdt 69%, F 238° (C_6H_6); X=H, référence.⁴
- 4 - O.I. Kolodiazny, Zh.Obshch.Khim., 47, 2390 (1977); O.I. Kolodiazny, V.P. Koukhar, Zh.Org.Khim., 13, 275 (1977).
- 5 - Un mélange 1a+1b a été obtenu par action de la solution étherée de HCl sur le sel de sodium du composé 1 dans l'éther de pétrole à -70° C.
- 6 - Les spectres IR ont été enregistrés sur un appareil "UR-20" (VEB Carl Zeiss Jena); les spectres de RMN ³¹P sur un appareil "Bruker WP-200", à 81.026 MHz, référence externe H_3PO_4 à 85%.
- 7 - Le déplacement chimique de la forme ylurique δ_P 50 ppm est compatible avec les valeurs de $\delta^{31}\text{P}$ des composés à motif $\text{Ph}_2\text{P}(\text{OR})=\text{C}<:$ a) F. Ramirez, O.P. Madan, C.P. Smith, J.Am.Chem.Soc., 86, 5339 (1964); Tetrahedron, 22, 567 (1966); b) référence.⁹
- 8 - Les constantes de dissociation pK_a ont été déterminées par voie potentiométrique. Les valeurs du pK_a dépendent du contenu de l'eau en alcool:

com- posé	MeOH à				
	90%	80%	60%	50%	30%
1	3.10	3.50	3.60	3.55	3.45
2	3.18	3.52	3.62	3.60	3.47
3	3.25	3.55	3.66	3.62	3.52
4	3.58	3.68	3.72	3.68	3.57
- 9 -

N°	Composé	Rdt %	F° C(solv.)	δ_P	IR (ν_{SO_2} , cm^{-1} , KBr)
6:	$\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})-\text{C}^-(\text{SO}_2\text{Ph})_2 \text{Et}_3\text{NH}^+$	100	172	26	1130, 1143; 1265, 1280
7:	$\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})-\text{C}^-(\text{SO}_2\text{Ph})_2 \text{Na}^+$	100	-	29	1130, 1145; 1262, 1277
8:	$\text{Ph}_2\text{P}(\text{OMe})=\text{C}(\text{SO}_2\text{Ph})_2$ [⊖]	75	185(C_6H_6) ⁴	53	1120, 1140; 1290, 1300
9:	$\text{Ph}_2\text{P}(\text{Cl})=\text{C}(\text{SO}_2\text{Ph})_2$	60	191(C_6H_6) ⁴	55	1135, 1140; 1275, 1290
⊖8:	RMN ¹ H (δ , ppm, CDCl_3): 3.95, d ² J(PH) 13 Hz, 3H (OCH_3); 8, m, 20H (C_6H_5).				
- 10- Les oxydes de 2-hydro-phosphorines fournissent avec $\text{Et}_3\text{O}^+\text{BF}_4^-$ des produits O- et C-alcoylés. Cependant, la forme OH (1-hydroxy- λ^5 phosphorine) n'a pas été décelée par les méthodes spectroscopiques: K. Dimroth, Fortschr. Chem. Forsch., 38, 86, 138 (1973).