

This article was downloaded by:

On: 30 January 2011

Access details: *Access Details: Free Access*

Publisher *Taylor & Francis*

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713618290>

REACTIONS DE L'OZONE SUR DES MOLECULES PHOSPHOREES: OZONIDES

A. M. Caminade^a; F. El Khatib^a; M. Koenig^a

^a ERA du CNRS no. 926, Université P. Sabatier, Toulouse Cédex

To cite this Article Caminade, A. M. , Khatib, F. El and Koenig, M.(1983) 'REACTIONS DE L'OZONE SUR DES MOLECULES PHOSPHOREES: OZONIDES', *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 14: 3, 381 — 383

To link to this Article: DOI: 10.1080/03086648308073271

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/03086648308073271>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

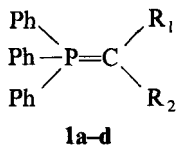
REACTIONS DE L'OZONE SUR DES MOLECULES PHOSPHOREES: OZONIDES

A. M. CAMINADE, F. EL KHATIB et M. KOENIG

ERA du CNRS no. 926, Université P. Sabatier, 31062 Toulouse Cédex

Ozone reacts very rapidly with alkylidenetriphenylphosphoranes **1a-d**. In all cases we observed the cleavage of the P=C bond and formation of triphenylphosphine oxide and the corresponding ketone **4a**, **4b** ($R_1 = \text{Ph}$) and alkene **4c** ($R_1 = \text{H}$). Ozone also reacts with substituted phosphites **5a-b** and gives the ozonides **7a-b**.

Nous avons entrepris l'étude de l'action de l'ozone sur les ylures du phosphore **1a-d** du type

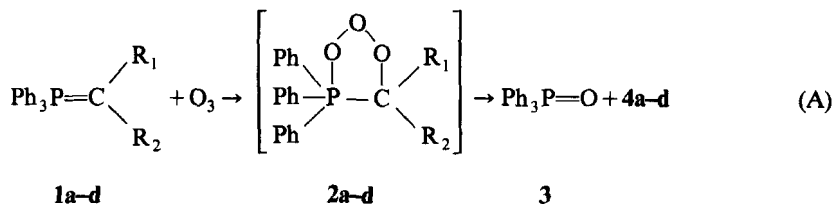


a: $R_1 = \text{Ph}$	$R_2 = \text{Ph}$	$\delta^{31}\text{P} = 6,6$ (THF)
b: $R_1 = \text{Ph}$	$R_2 = -\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_3$	$\delta^{31}\text{P} = 15,3$ (CH_2Cl_2)
c: $R_1 = \text{H}$	$R_2 = -\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_3$	$\delta^{31}\text{P} = 13,8$ (CH_2Cl_2)
d: $R_1 R_2 =$		$\delta^{31}\text{P} = 12$ (CH_2Cl_2)

Les réactions ont été faites à basse température ($-100 < T^\circ\text{C} < -80$) dans le THF pour **1a** et CH_2Cl_2 pour **1b**, **1c**, **1d** et ont été suivies à ces températures par RMN. Comme la réactivité des substrats et des produits formés vis-à-vis de l'ozone est grande, nous nous sommes limités à l'étude des composés résultant de l'addition d'ozone dans la stoechiométrie 1 : 1.

Dans tous les cas, l'addition d'ozone (réaction A) provoque la rupture de la liaison $\text{P}=\text{C}$ (**1**) (disparition des couplages $^1J_{\text{P}-\text{C}}$, $^nJ_{\text{P}-\text{H}}$ et des bandes d'absorption $\nu_{\text{P}=\text{C}}$) et entraîne la formation simultanée de l'oxyde de phosphine ($\nu_{\text{P}=\text{O}} = 1180 \text{ cm}^{-1}$; $23 < \delta^{31}\text{P} < 31$) et des produits d'oxydation du reste carboné.

Cette réaction est explicable à partir de la formation préalable de l'intermédiaire ozonide: le trioxophospholane **2a-d**. Toutefois nous n'avons pu détecter en RMN de ^{31}P même à -100°C la présence de cet intermédiaire à phosphore pentacoordiné.

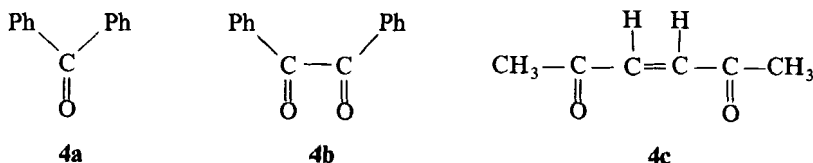


Les produits d'oxydation des restes carbonés pour **1a** et **1b** sont respectivement la diphenyl cétone **4a** et la phényl 1,2-propane dione **4b**. Dans le cas du composé **1c** pour un rapport $[\text{O}_3]/[\mathbf{1c}] < 1$ nous n'avons pu détecter même en faisant des additions progressives d'ozone la formation de l'aldéhyde pyruvique attendu: par contre l'ensemble des données spectrographiques est compatible avec la formation de la 3-héxène 2,5-dione **4c**.

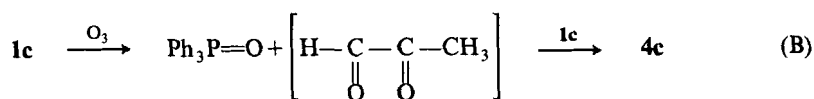
RMN: ^1H δ 2,29 (s, CH_3) 6,72 (s, $\text{H}-\text{C}=\text{C}-\text{H}$)
 ^{13}C δ 28,16 (s, CH_3) 138,07 (s, $\text{C}=\text{C}$) 198,7 (s, $\text{C}=\text{O}$)

$\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{C}=\text{C} \end{array}$

IR: $\nu_{\text{C}=\text{C}} = 1620 \text{ cm}^{-1}$; $\nu_{\text{C}=\text{O}} = 1685 \text{ cm}^{-1}$; solvant: CH_2Cl_2



Comme dans le cas de l'oxydation des ylures (2.3) la présence de **4c** résulte de la formation préalable de l'aldéhyde pyruvique qui aussitôt réagit sur l'ylure restant suivant la réaction classique de Wittig (réaction B)



Cette réaction n'a pas lieu lorsque le produit d'ozonolyse du reste carboné est une cétone **4a** ou une dicétone **4b**.

Dans les mêmes conditions expérimentales que Q. Thompson (4) nous avons étudié l'action de l'ozone sur des substrats du phosphore tricoordonné **5a-b**.

Nous n'observons pas la formation d'un ozonide à phosphore pentacoordonné **6** mais celle d'un adduit dans lequel l'atome de phosphore est hexacoordonné **7** (5) eq. C.

La décomposition de **7** conduit après dégagement d'oxygène singulet à la formation de l'ester phosphorique correspondant. Des applications de cette réaction seront discutées.



Nous remercions M. Le Corre (Université de Rennes) pour sa contribution à ce travail.

REFERENCES

1. F. Ramirez, R. B. Mitra et N. B. Desai, *J. Amer. Chem. Soc.*, **82**, 5763 (1960).
2. H. J. Bestmann et O. Kratzer, *Chem. Ber.*, **96**, 1899 (1963).
3. H. J. Bestmann, L. Kisielowski et W. Distler, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **15**, 298 (1976).
4. Q. Thompson, *J. Amer. Chem. Soc.*, **83**, 845 (1961).
5. M. Koenig, F. El Khatib, A. Munoz et R. Wolf, *Tetrahedron Letters*, 421 (1982).