

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 DES DIOXAPHOSPHOLANES AVEC LES ETHYLENIQUES CARBONYLES ORIENTATION VERS LA FORMATION D'YLURES OU DE PHOSPHORANES

D. El Manouni^a, Y. Leroux^a, R. Burgada^a

^a Laboratoire de Chimie des Organo-éléments, PARIS Cédex, France

To cite this Article Manouni, D. El , Leroux, Y. and Burgada, R.(1985) 'REACTIONS DES DIOXAPHOSPHOLANES AVEC LES ETHYLENIQUES CARBONYLES ORIENTATION VERS LA FORMATION D'YLURES OU DE PHOSPHORANES', Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 25: 3, 319 – 338

To link to this Article: DOI: 10.1080/03086648508072748

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/03086648508072748>

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 DES DIOXAPHOSPHOLANES AVEC LES ETHYLENIQUES CARBONYLES ORIENTATION VERS LA FORMATION D'YLURES OU DE PHOSPHORANES

D. EL MANOUNI, Y. LEROUX et R. BURGADA

*Laboratoire de Chimie des Organo-éléments, tour 44 4 place Jussieu
75230 PARIS Cedex 05 (France)*

(Received January 28, 1985; in final form June 10, 1985)

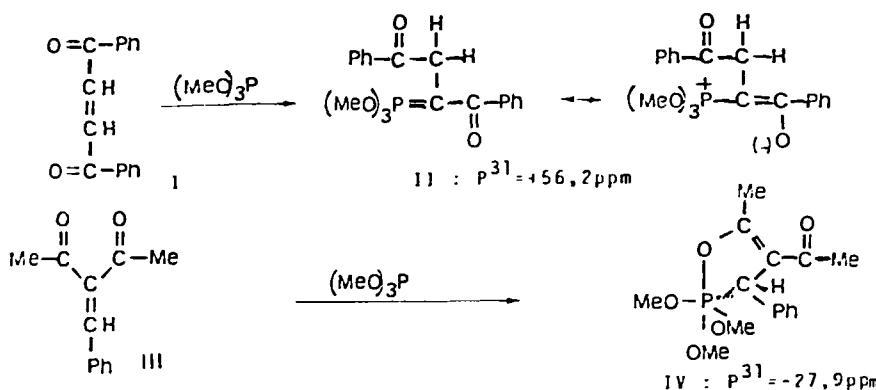
The reactions of cyclic phosphites and aminophosphines 1 to 4 with trans dibenzoylethylene, methylfumarate, benzalacetone, 2-pentenoicacid-4-one-methylester and benzalacetophenone has been investigated. These reactions lead either to ylid formation 23, 24 and 25 or to spirophosphoranes formation 5, 6, 15 to 20. Some of these phosphoranes behave only as intermediate species and undergo a rearrangement reaction with ring expansion from 5 to 7 bonds 8, 13, 22. Attempts to rationalize these reactions and mechanisms schemes are proposed.

INTRODUCTION

Les réactions des composés du phosphore tricoordiné sur les systèmes di insaturés ne comportant pas de protons susceptibles de prototropie ont été très largement étudiées; c'est le cas, par exemple, des α dicétones, des cétones α éthyléniques, des cétones imines etc...

Par contre, le cas des composés comportant un atome d'hydrogène sur le carbone insaturé a été beaucoup moins étudié que le précédent, les résultats décrits ne portent pratiquement que sur deux substrats organiques: le trans dibenzoyle éthylène (TDE) et la benzylidène 2-4 pentanedione (BPD).

Ces deux substances ont été condensées avec une grande variété de composés phosphorés tricoordinés: phosphines R_3P , phosphites $(RO)_3P$, aminophosphines $(R_2N)_3P$, phosphinites R_2POR , etc... La structure des produits de la réaction des cétones $\alpha\beta$ insaturées avec les composés du phosphore tricoordiné dépend essentiellement de la structure de la cétone. Par exemple la réaction du TDE I avec le



triméthylphosphite¹ donne un ylure II tandis que la réaction de la BPD III avec le même phosphite donne un oxyphosphorane cyclique IV². La formation de ces produits II et IV peut être expliquée comme une addition du phosphore sur le carbone α de la cétone insaturée, ce qui conduit à un ion dipolaire comme V et VI.



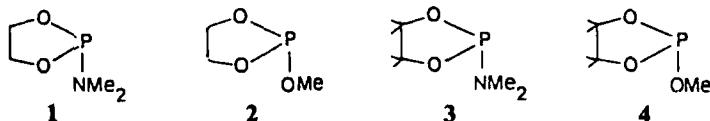
Dans le cas de V le proton adjacent à un groupe phosphonium migre sur le carbone pour donner la structure ylure II qui est plus stable que V. Dans l'autre cas, il n'y a pas de migration de proton et le zwitterion VI se cyclise en phosphorane IV. Ce phénomène de stabilisation de VI, comparé à V, pourrait être assimilé à la comparaison entre les énolates dérivant d'une dicétone (VI) et d'une cétone (V). La structure V correspond à une base plus forte. Cet ion se protone plus facilement que VI, ce qui conduit à l'ylure. Inversement, VI très fortement stabilisé correspond à une base plus faible. Cette base n'est pas suffisamment forte pour se protoner intramoléculairement. Ceci permet à l'énolate de donner la réaction de cyclisation en phosphorane. Si nous considérons les composés insaturés suivants: Ethyliène acétone, Ethyliène acétoacétate, Méthylène acetyl acétone, Méthyl vinyl cétone, ceux-ci réagissent avec le triméthyl phosphite pour conduire à des composés penta-coordinés.^{3,4}

Il semble donc que le TDE qui conduit toujours à un ylure constitue une exception. De tous les composés carbonés cités, le TDE est également le seul qui possède un proton sur chaque carbone de la fonction $\text{C}=\text{C}$.

RÉSULTATS

Sur cette base, nous avons pensé qu'il serait intéressant d'étudier:

a) le comportement du TDE avec des composés phosphorés tricoordinés favorisant la formation des phosphoranes. Nous avons choisi quatre structures tricoordinées:



b) l'influence de la structure du composé insaturé comportant un atome d'hydrogène sur le carbone en α de P dans l'ion intermédiaire. Nous avons choisi 5 substrats organiques: le TDE déjà cité, le fumarate de Méthyle $\text{MeO}_2\text{CCH}=\text{CHCO}_2\text{Me}$, la benzalacétone $\text{PhCH}=\text{CHC(O)Me}$, l'oxo-4 pen-

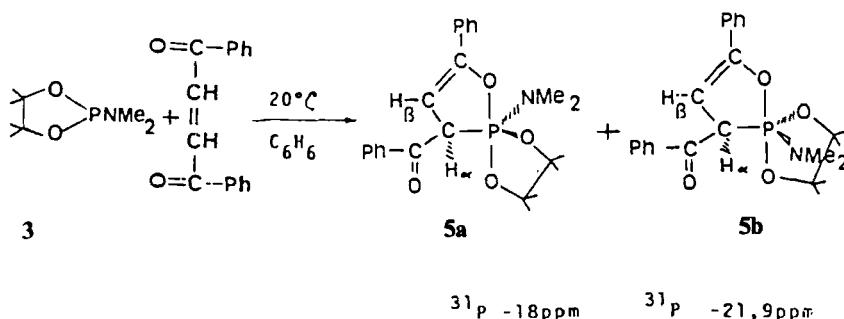
tène-2 oate de méthyle $\text{MeC(O)CH=CH-CO}_2\text{Me}$ et la Benzalacétophénone PhCH=CHC(O)Ph .

Réaction du TDE

1) Avec le tétraméthyl diméthyl amino dioxaphospholane 3

La réaction est réalisée à température ordinaire en solution benzénique, elle est suivie en RMN de ^{31}P et de ^1H . Le spectre de ^{31}P enregistré une heure après l'addition des réactifs montre deux pics à -18 et -21.9 ppm à peu près dans le rapport 2-1; ces deux signaux représentent environ 90% de la totalité des pics observés, les 10% restant étant représentés par un signal à $+73.4$ ppm environ 2% et un signal à $+141$ ppm (8%), correspondant au dioxaphospholane de départ 3 n'ayant pas réagi. Les composés correspondant aux pics -18 et -21.9 ppm ne peuvent être isolés, en effet, le mélange réactionnel évolue en solution benzénique, le remplacement du benzène par CHCl_3 accélère considérablement cette évolution, de même que toute tentative pour éliminer le solvant et obtenir un produit cristallisé. L'évolution du système se manifeste d'abord par une variation de proportion des signaux à -18 et -21.9 , ce dernier diminue d'intensité au profit du premier, puis un nouveau signal apparaît à -26 ppm, ceci avec diminution d'intensité des deux signaux précédents, enfin 60 h après, à température ordinaire, seul le produit correspondant au signal à -26 ppm est présent dans la solution. La même évolution a été observée en 3 h au cours d'autres essais.

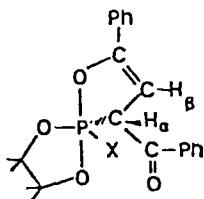
Sur la base du déplacement chimique en ^{31}P il est clair que les produits formés dans cette réaction sont pentacoordinés et nous avons formulé la réaction suivante:



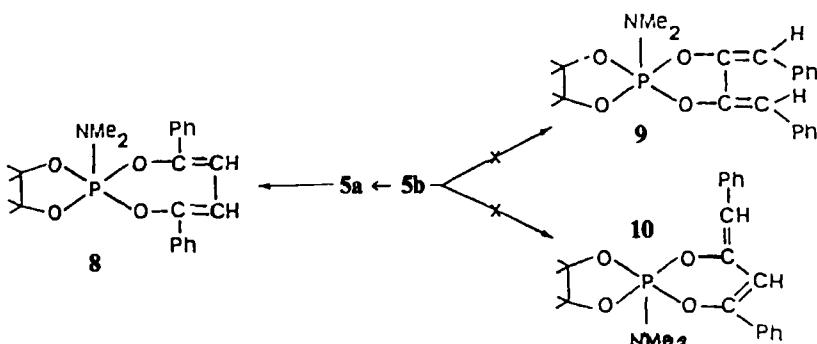
5a et **5b** sont diastéréoisomères, en effet le fait d'utiliser un composé de départ **3** cyclique conduit à un spirophosphorane dans lequel le carbone et le phosphore sont des centres chiraux. L'analyse RMN ^1H et la comparaison avec un composé décrit antérieurement dans notre laboratoire⁵ permet de justifier les structures de **5a** et **5b**.

A partir des résultats précédents, nous pensons que la structure proposée **5a-5b** est solidement étayée, de même que la transformation **5b** \rightarrow **5a**, transformation qui précède la conversion finale de **5a-5b** en un composé unique **8** qui est isolable et stable.¹⁴

TABLEAU I



RMN X	5a-5b		6a-6b	
	NMe ₂	OMe		
³¹ P ppm	-18.1	-21.92	-14.76	-18.1
¹ H ppm X	2.65	2.75	3.5	3.6
¹ H ppm H	(8)	(9)	(13)	(13)
¹ H ppm H	4.8	4.96	4.9	4.98
¹ H ppm H	(17)	(25.2)	(18)	(20)
¹ H ppm H	5.55	5.55	5.35	5.5
¹ H ppm H	(39.5)	(36)	(40)	(36)
¹ H ppm H	(3)	(3)	(3.5)	(3)
¹ H ppm Me	0.69; 0.74; 0.88 1.02; 1.11; 1.18 et 1.32	e.c 0.7	a.t 1 e.c 1.15 a.c 1.25	1.19
¹ H ppm Ph	8			



Les preuves de structure du composé **8** sont fondées, d'une part, sur les paramètres RMN, Tableau III, le $\Delta\delta$ de -8 ppm entre **5a** et **8** correspondant au remplacement d'une liaison P—C par une liaison P—O, la disparition dans le spectre ¹H du proton benzilique couplé au phosphore de **5** et l'apparition des protons éthyléniques sous forme de singulet dans **8**, d'autre part, la structure fine du signal de ³¹P est un heptuplet correspondant au couplage du phosphore avec les protons du groupe diméthylamino, ceci nous montre également qu'il n'y a pas de proton sur un éventuel atome de carbone situé soit en α , soit en β du phosphore, ce qui exclut toute structure comportant les motifs: P—O—CH, P—CH, P—C—C—H. Si cela était le cas, on observerait un dédoublement de l'heptuplet, comme cela est effectivement observé pour les composés **5a** et **5b**.

Un autre argument en faveur des structures proposées pour **5a**, **5b** et **8** est fourni par l'observation des signaux correspondant aux quatre groupes Me du cycle dioxaphospholane. Dans **5a-5b** les deux isomères présentent une série de signaux

dont un avec un δ de 0.69 ppm (Tableau I), valeur qui montre clairement l'effet anisotropique du groupement Ph—C=O fixé sur le carbone en α du phosphore alors que dans **8** les quatre groupes méthyle sont équivalents et donnent un singulet de $\delta = 1$ ppm excluant tout effet anisotropique et, par conséquent, l'absence du groupe PhCO sur un atome en α du P (seule géométrie dans laquelle cette interaction est possible) comme le montrent les valeurs observées dans le cas suivant:

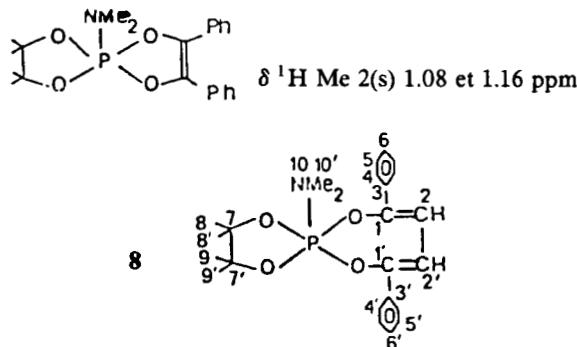
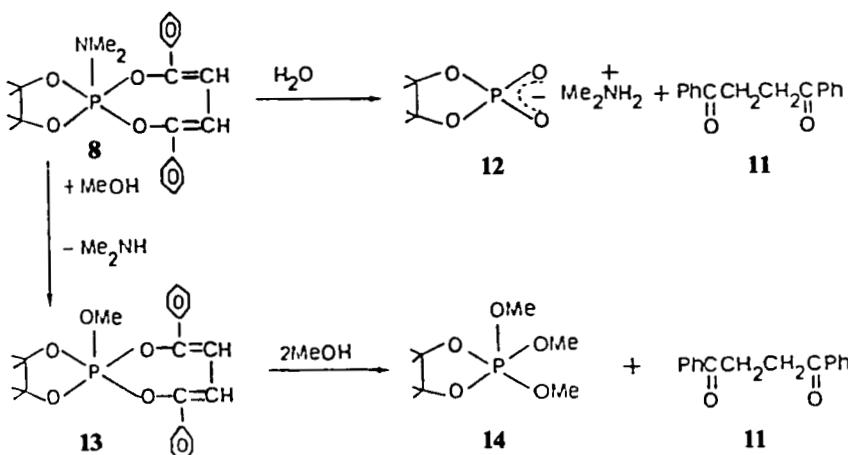


TABLEAU II

RMN ^{31}P	$\delta = -26$ ppm	Heptuplet	$J_{\text{PNCH}} 8.9$ Hz
RMN ^1H	δ_a (d) = 2.85 ppm		$J_{\text{HCNP}} 10$ Hz
	δ_b (s) = 6.25 ppm		
	δ_c (s) 4 Me = 1 ppm		
RMN ^{13}C	1,1'(s) = 150 ppm, 2,2'(d) = 107 ppm, 3,3'(s) = 137 ppm 4,4'(d) = 125 ppm, 5,5'(d) = 128 ppm, 6,6'(d) = 127 ppm 7,7'(s) = 77.79 ppm, 8,8',9,9'(q) = 23 ppm et 24 ppm 10,10'(q) = 42.743 ppm		

Les situations d'équivalence, de non équivalence, d'effet anisotropique et leur explication en ce qui concerne le signal des quatre groupes Me du cycle di-oxaphospholane inclus dans une structure pentacoordinée ont été étudiées dans notre laboratoire.⁶ Pour étayer plus solidement la structure proposée pour le composé **8** nous avons soumis ce dernier à une réaction d'hydrolyse et à une réaction d'alcoolysye:



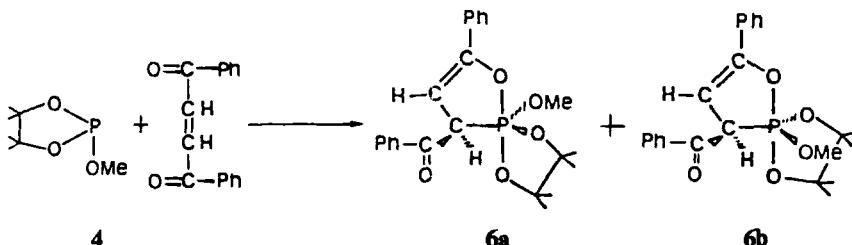
Le dibenzoyléthane **11** obtenu avec un rendement de 80% dans ces deux réactions a été identifié par analyse RMN, microanalyse pondérale, par son PF 145° et par comparaison avec un échantillon de référence.^{1c} Le sel de phosphate cyclique **12** a été identifié ($\delta^{31}\text{P}$ 12.6 ppm) par comparaison avec un échantillon authentique.⁷ Le phosphorane **14** a déjà été décrit,⁶ les paramètres RMN de ce composé observés dans la réaction d'alcoolysé ($\delta^{31}\text{P}$ – 54.6 ppm J_{POCH} 13 Hz, 8 raies sur 10 sont visibles) sont conformes aux données de la littérature.⁶

L'obtention de dibenzoyléthane **11** nous permet d'exclure des structures pentacoordonnées avec un cycle à 5 atomes comme **9** ou à 6 atomes comme **10**, comme produits d'évolution des isomères **5a**–**5b**. En effet, l'hydrolyse de **9** aurait conduit à une dicétone α PhCH₂C(=O)CCH₂Ph et **10** à une dicétone β PhCH₂C(=O)CCH₂CPh.

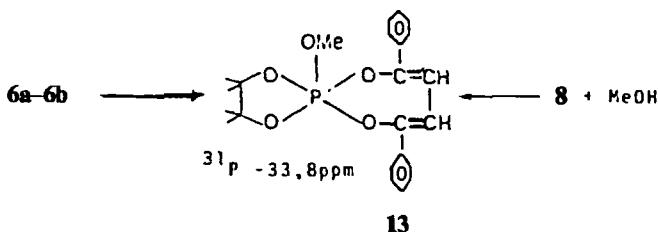


2) Avec le tétraméthyl méthoxy dioxaphospholane **4**

La réaction du dioxaphospholane **4** avec le TDE est plus lente qu'à partir du dioxaphospholane **3** utilisé ci-dessus, mais le système évolue de la même manière:

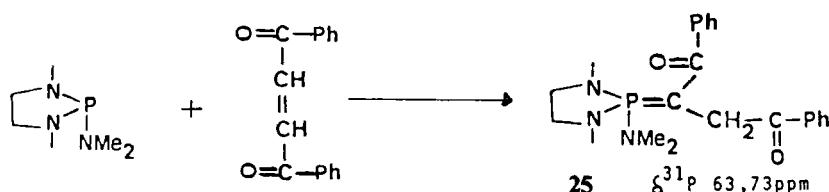


L'isomère **6a** est formé en quantité deux fois plus importante que **6b**. Les paramètres RMN de ces produits sont indiqués dans le Tableau II. Comme dans le cas précédent, on observe une évolution avec extension de cycle, mais la réaction n'est pas complète malgré un chauffage de plusieurs heures à 80°.



Néanmoins le composé formé* **13** est identique à celui qui est obtenu transitoirement dans la réaction d'alcoolysé de **8**. Un essai rapide nous a montré que les aminophosphines cycliques conduisaient comme leurs homologues linéaires à un ylure.

*Dans cette réaction nous avons observé la formation d'un troisième phosphorane $\delta^{31}\text{P}$ – 28 ppm qui n'a pas été identifié.



3) Avec le méthoxy dioxaphospholane 2 (Tableau III)

La réaction est identique à celle du phosphite **4** précédent; elle est cependant beaucoup plus lente, après 3 h à 60° on observe seulement une transformation de l'ordre de 60%. Les deux isomères $\delta = -8.06$ **7a** et -10.8 ppm **7b** sont formés dans la proportion 90 – 10. On observe également dans le spectre un signal faible à -20.52 ppm qui pourrait être attribué au produit d'extension de cycle.

4) Avec le diméthylamino dioxyphospholane 1 (Tableau III)

On observe ici une réaction du même type mais beaucoup plus rapide; elle est terminée en 1 h à température ordinaire et, fait remarquable, il n'y a formation que d'un seul isomère **15a** – 12.85 ppm.

TABLEAU III

RMN	15a	7a
	NMe ₂	OMe
³¹ P ppm	-12.63	-8
¹ H ppm X	2.36 (8)	3.15 (13)
¹ H ppm H	4.8 (17)	4.95 (17)
¹ H ppm H	5.5	5.45
¹ H ppm H	(40)	(42)
¹ H ppm H	(3)	(3)
¹ H ppm H	3.2-3.9	3.4-3.9
¹ H ppm Ph	(m)	(m)
¹ H ppm Ph	7.2-7.9	7.2-7.9

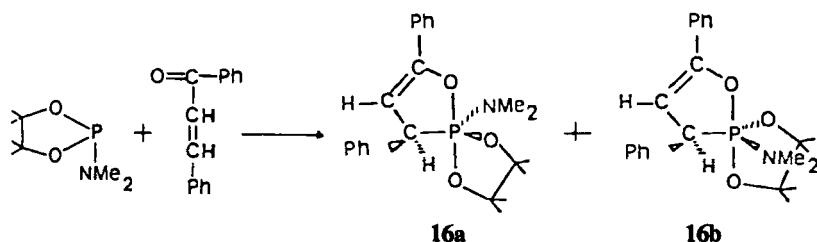
(**7b** présent à seulement 10% ne figure pas dans le tableau)

Réactions de la benzalacétophénone, de la benzalacétone, de CH₃C=CHCOOCH₃ et du fumarate de méthyle
 O

L'étude de la réaction de ces composés n'a été réalisée qu'avec un dérivé phosphoré cyclique; nous avons choisi le plus réactif parmi les quatre structures étudiées précédemment, soit 3

Réaction de la benzalacétophénone

La réaction est complète en 3 jours à température ordinaire et conduit, avec 81% de rendement, à des phosphoranes isomères **16a** et **16b** dans la proportion 80 – 20.



La structure de ces composés (Tableau IV) est étayée par leurs paramètres RMN sur la base des résultats précédents. L'absence de groupement C=O sur l'atome de carbone directement lié au phosphore exclue toute réaction d'extension de cycle. Le diastéréoisomère le plus important **16a** a été obtenu pur par cristallisation dans le pentane.

La benzalacétophénone ne réagit pas avec le triméthylphosphite, même après 6 h de contact à 140°. Par contre, après 4 h de chauffage à 100°, le méthoxy dioxaphospholane **4** conduit à la formation presque exclusive de l'un seulement des deux diastéréoisomères possibles.

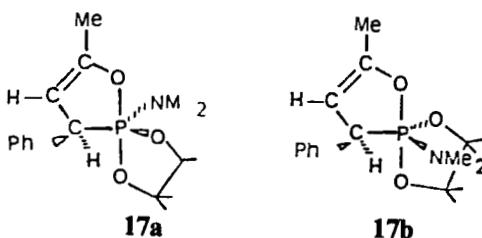
TABLEAU IV

RMN \	16a–16b NMe ₂		17a–17b NMe ₂		19a–19b NMe ₂		20a–20b NMe ₂	
³¹ P	-16.15	-21.4	-16.96	-21.73	-17.23	-22.34	-17.7	-22.47
¹ H ppm NMe ₂	2.8	2.5	2.55	2.75	2.85	2.48	2.49	2.7
<i>J</i> _{HCNP}	(9.5)	(8)	(8)	(9)	(9)	(12)	(9)	(9)
¹ H ppm H	4.85	4.15	3.7	4.05	3.68	3.68	3.7	3.9
<i>J</i> _{HCP}	(18)	(24)	(18)	(18)	(23)	(23)	(18)	(22)
¹ H ppm H	5.75	5.45	4.8	4.7	4.55	4.55	5.3	5.35
<i>J</i> _{HCCP}	(40)	(40)	(41)	(37)	(36)	(36)	(37)	(36)
<i>J</i> _{HCCCH}			(3)	(3)				
¹ H ppm Me et	0.24	•	0.3	*				
at	0.87		0.8				0.8 à	1.3
ec	1.2		1					
ac	1.3		1.15					
¹ H ppm R ₂					1.7	1.7		
¹ H ppm R ₁					3.45	3.4	3.4	3.45

*Coalescence.

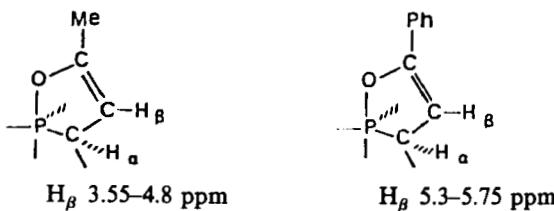
Réaction de la benzalacétone

La benzalacétone réagit dans les mêmes conditions que le composé précédent pour conduire aux deux isomères **17a** et **17b** (Tableau IV), l'isomère le plus déblindé de δ = 17 ppm est prépondérant, comme dans le cas précédent.

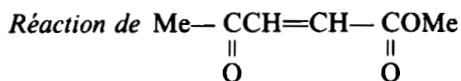
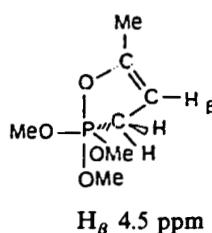


Remarque générale

Dans tous les composés étudiés jusqu'ici dans le présent travail, le proton éthylénique porté par le carbone en β de l'atome de phosphore (H_β) avait un déplacement chimique compris entre 5.3 et 5.75 ppm.

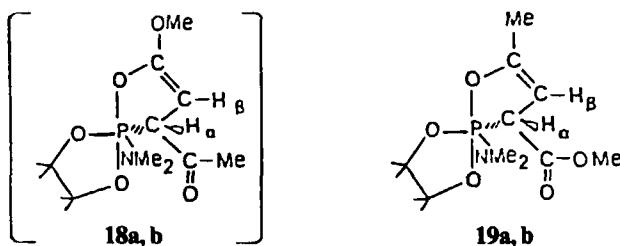


Nous remarquons également que dans tous ces composés l'atome de carbone pseudoapical est substitué par un noyau aromatique. Par contre, dans la structure, dans laquelle Ph est remplacé par Me (dérivés de la benzalacétone et de $\text{MeC(O)CH=CHCO}_2\text{Me}$), le déplacement chimique du proton H_β est compris entre 3.55 et 4.8 ppm, ce qui représente un $\Delta\delta$ moyen de 1.2 ppm vers les champs forts; ce résultat ne peut être dû qu'à l'effet du noyau aromatique. Ceci est clairement observé sur les dérivés **16** et **17** (Tableau IV) dérivant respectivement de la benzalacétophénone et de la benzalacétone, en effet **16** et **17** ne diffèrent que par la présence d'un Ph ou d'un Me sur le carbone pseudoapical. Les valeurs observées pour la structure B sont en bon accord avec le seul cas analogue décrit dans la littérature:⁴



Ce composé étant dissymétrique, il est théoriquement possible d'envisager une attaque sur le carbone en α de la fonction cétone ou sur le carbone en α de la

fonction ester, ce qui, dans le premier cas, conduirait au composé **18** et, dans le deuxième cas, au composé **19**. (Note *.)

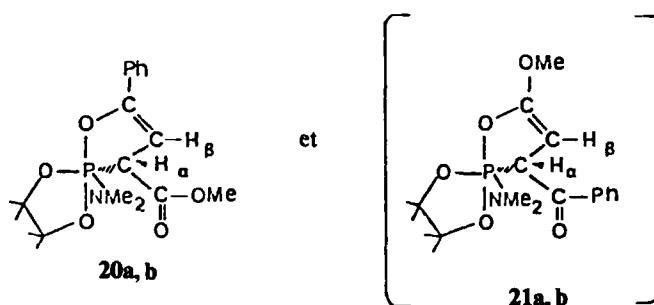


Les seules différences structurales entre **18** et **19** résident dans l'occupation du site pseudoapical soit MeO dans **18**, soit Me dans **19** et dans l'occupation du site pseudoéquatorial MeC=O dans **18** et MeOC=O dans **19** (Tableau IV).

Or, les déplacements chimiques de MeO—C(O)=C et Me—C(O)C d'une part, Me—C(O)=C et MeO—C(O) d'autre part, ne présentent guère de différence significative.

Par exemple: $\text{MeO} \begin{array}{c} \diagdown \\ \text{PO} \end{array} \begin{array}{c} \diagup \\ \text{H} \end{array} = \begin{array}{c} \diagup \\ \text{H} \end{array} \text{C}$ 3.9 ppm et MeOC(O)CH_3 3.7 à 3.9 ppm d'une part, et $\text{Me} \begin{array}{c} \diagdown \\ \text{O} \end{array} = \begin{array}{c} \diagup \\ \text{H} \end{array} \text{C}$ 1.7 à 2.38 ppm et MeC(O)CH_3 2.1 à 2.5 ppm d'autre part.

Il est donc difficile de faire un choix entre **18** et **19** uniquement sur la base des déplacements chimiques des protons de ces fonctions. Pour lever cette ambiguïté, nous nous sommes fondés sur les observations résultant de nos travaux précédents exposés dans la remarque générale. Le déplacement chimique du proton H_β , obligatoirement en position cis par rapport au substituant pseudoapical, est influencé par la nature de ce dernier. On observe notamment un $\Delta\delta$ moyen de 1.2 ppm vers les champs faibles quand un noyau aromatique remplace un substituant aliphatic sur le carbone pseudo apical, or dans **18** comme dans **19** le substituant qui occupe ce site est toujours aliphatic. Nous avons donc utilisé une cétone ester insaturée comportant un noyau aromatique sur le CO cétonique: Ph(O)C—CH=CHCO₂Me qui pourra, comme dans le cas de **18** et **19**, conduire à deux structures, soit **20a, b** soit **21a, b**.



*Note: **18** sans autre précision ou **18a, b** signifient **18a + 18b**.

Compte tenu de nos observations précédentes le δH_β de **20** devrait être compris entre 5.3 et 5.5 ppm, tandis que le δH_β de **21** devrait osciller entre 3.5 et 4.8 ppm.

Expérimentalement nous avons trouvé 5.45 ppm ce qui crédite les structures **20** et, par voie de filiation, **19**.

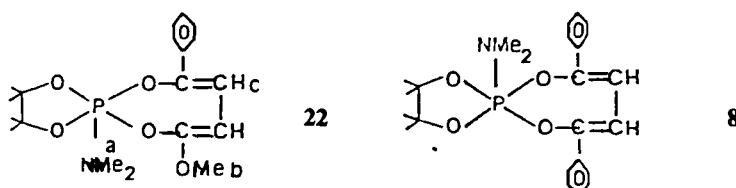
Les phosphoranes **19** et **20** qui possèdent un groupe C=O sur l'atome de carbone lié au phosphore devraient pouvoir conduire à une extension de cycle, comme cela est observé dans le phosphorane **5** dérivant du trans dibenzoyle éthylène.

En fait le phosphorane **19** n'évolue pas dans ce sens, il se décompose lentement à température ordinaire plus rapidement par chauffage pour donner une série de composés du phosphore tétracoordiné que nous n'avons pas identifiés.

Par contre, dans la synthèse du phosphorane **20** isomères a et b, $\delta^{31}P = -17.23$ et -22.24 , nous observons l'évolution suivante dans le temps:

^{31}P	1 h	8 h	24 h
- 17.23 ppm	75%	51.59%	30.64%
- 22.34 ppm	18.5%	34.82%	55.64%
- 25.77 ppm	5%	13.58%	13.71%

L'apparition d'un pic à -25.7 ppm pourrait correspondre à la structure **22** c'est-à-dire au résultat d'une réaction d'extension de cycle sur le phosphorane **20**.



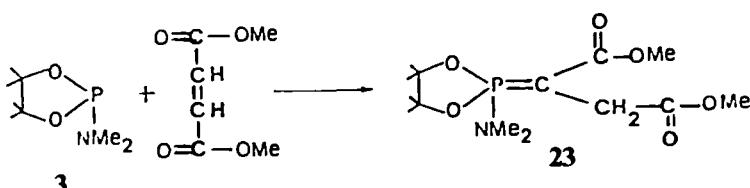
$^1H \delta H_a = 2.8$ ppm $J_{HCNP} = 8.5$ Hz
 $\delta H_b = 3.3$ ppm et $\delta H_c = 6.15$ ppm

Rappelons que la précédente réaction d'extension de cycle, observée dans le cas du trans dibenzoyle éthylène, conduisait au phosphorane **8**.

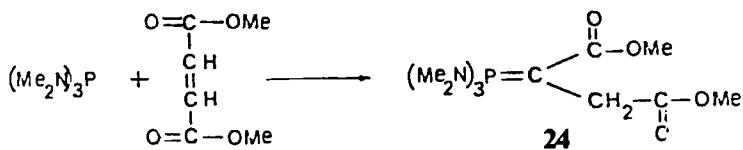
Cependant, tandis que la réaction qui conduisait à **8** était rapide et pratiquement quantitative, la réaction qui conduit à **22** est lente et partielle (# de 13%).

Réaction du Fumarate de méthyle MeOC(O)—CH=CHCO₂Me

Avec le diméthylaminodioxaphospholane **3** le fumarate conduit à la formation d'un ylure **23**, ceci par chauffage dans CH₂Cl₂ une vingtaine d'heures.



Un ylure homologue avait été obtenu dans notre laboratoire à partir de tris diméthylamino phosphine et de fumarate de méthyle ou d'éthyle.

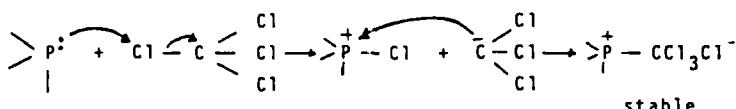


Les dérivés du phosphore trivalent moins nucléophiles tels que $\text{[O]}_2\text{POMe}$ et P(OMe)_3 ne réagissent pas ou très lentement.

DISCUSSION

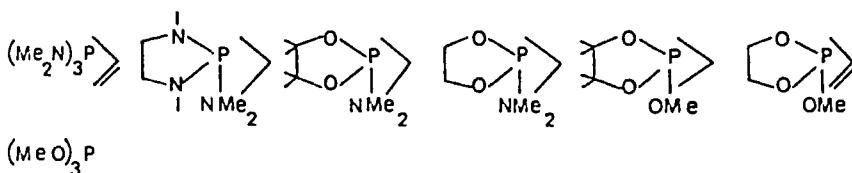
Réactivité

Le tableau V résume l'ensemble des résultats obtenus. D'une façon générale, ce qui n'est pas surprenant, le phosphore de la molécule de réactif attaque l'atome de carbone le plus électrophile de la molécule d'éthylénique, ceci est clairement démontré dans la réaction avec $\text{MeOC(O)CH=CHC(O)Me}$, en effet dans cette molécule c'est l'atome de carbone lié au groupe ester qui est attaqué. D'autre part, la force motrice de la réaction qui conduit au premier intermédiaire ionique représenté dans le tableau V trouve sa source dans le caractère plus ou moins nucléophile du réactif phosphoré tricoordiné. Nous pouvons classer ces dérivés tricoordinés empiriquement sur la base de leur réactivité avec de nombreux substrats étudiés antérieurement; par exemple $\text{P}(\text{NMe}_2)_3$ réagit avec CCl_4 d'une manière quasi instantanée même à -80°C , cette réaction est typiquement connue comme une attaque d'halogène positif.⁸



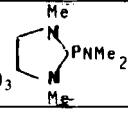
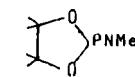
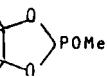
Il est clair que nous pourrons considérer $P(NMe_2)_3$ comme plus nucléophile que $P(OMe)_3$.

A partir de résultats du même genre, nous pouvons classer les dérivés tricoordinés de la manière suivante en partant du plus nucléophile au moins nucléophile:



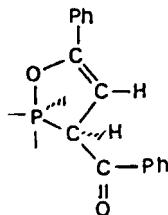
Ce classement est en bon accord avec le fait que $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{P}(\text{OMe})_3$ ou $\text{P}(\text{OMe})_3$ réagissent avec le fumarate de méthyle tandis que $(\text{MeO})_3\text{P}$ ou $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{P}(\text{OMe})_2$ ne réagissent pas; ou encore que la benzalacétophénone réagit bien avec $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{P}(\text{OMe})_2$, plus lentement avec $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{P}(\text{OMe})$ et pas du tout avec $(\text{MeO})_3\text{P}$.

TABLEAU V

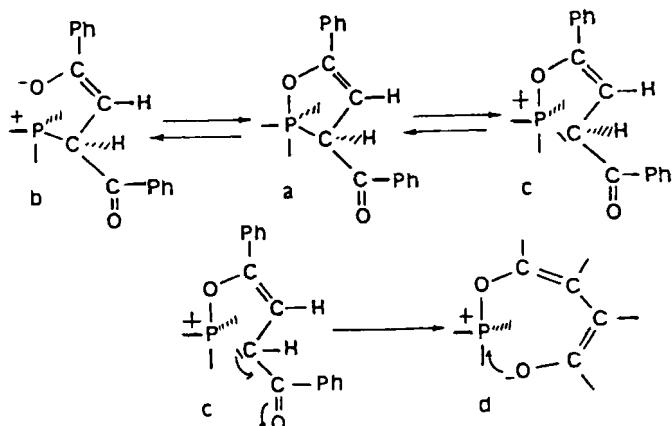
Electrophile	P _{III}				
	P(NMe ₂) ₃				P(OMe) ₃
PhC=CH=CHCPh	ylure	ylure	P _V	P _V	ylure
PhCH=CHCPh	pas de réaction		P _V	réaction lente P _V	pas de réaction
PhCH=CHCMe	pas de réaction		P _V		
MeC=CH=CHCOMe	ylure		P _V		
MeOC=CH=CHCOMe	ylure		ylure	pas de réaction	pas de réaction
PhC=CH=CHCOMe	ylure		P _V		

Mécanisme de l'extension de cycle

L'extension de cycle de 5 à 7 atomes peut se schématiser par un transfert électronique à quatre centres



ou par une réaction d'équilibre de type phosphonium-phosphorane.



Un certain nombre d'équilibres de type $a \rightleftharpoons b$ avec rupture d'une liaison phosphore oxygène sont déjà connus,⁹ par contre la rupture d'une liaison phosphore carbone dans un système comportant également des liaisons P—O est tout à fait exceptionnel; l'équilibre $a \rightleftharpoons c$ qui permettrait d'obtenir l'extension de cycle est donc à priori peu vraisemblable.

C'est pourtant ce mécanisme que nous retiendrons sur la base des arguments suivants:

1) L'équilibre $a \rightleftharpoons b$ ne permet pas de modifier la structure moléculaire si l'équilibre est rapide ou si le "poids" de la forme sel de phosphonium est faible, cet équilibre ne sera pas décelé par la spectroscopie de RMN. Seul le phosphorane a , correspondant à la forme stabilisée de b , sera visible. En revanche, un tel équilibre permettra d'inverser la configuration du phosphore (en effet dans b l'oxygène O⁻ peut attaquer indifféremment plusieurs faces du tétraèdre P⁺).

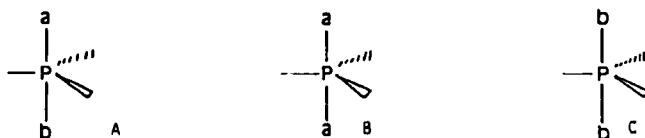
2) L'équilibre $a \rightleftharpoons c$ par contre conduit à un carbanion qui est susceptible de se stabiliser par délocalisation, forme d , la cyclisation de la forme d conduit à un cycle à 7 atomes. En dehors de la stabilisation par délocalisation, quelle est la force motrice, d'abord de la rupture de la liaison P—C, puis la cyclisation de la forme d ?

En ce qui concerne la rupture de la liaison P—C dans un système pentacoordiné, quelques exemples décrits pour la première fois dans notre laboratoire ont montré qu'une liaison P_v—C dans laquelle l'atome de carbone est vinylique et porteur d'un groupe carboxylate est très facilement coupée à température ordinaire.

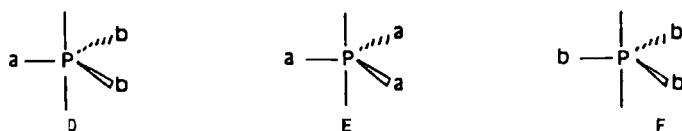
Le groupement C(O)—Ph de la forme a du phosphorane est susceptible de jouer un rôle analogue pour faciliter la rupture P—C.

Enfin, nous savons que différents paramètres tels que électronegativité, encombrement stérique, formation de cycles, substitution des cycles, etc... interviennent dans la formation et la stabilité des systèmes pentacoordinés; en plus de ces différents facteurs, nous devons prendre en considération les "facteurs de symétrie".

Ces facteurs ont été mis en évidence par Ramirez, Ugi et coll.,¹¹ l'énergie de la forme pentacoordinée est abaissée (plus grande stabilité) quand les atomes directement liés au phosphore sont de même nature d'une part dans le plan équatorial, d'autre part en position apicale la forme (A) est moins stable que ne seraient les formes (B) et (C). L'effet est encore plus marqué en position équatoriale dans



laquelle l'interaction avec les orbitales 3d est plus prononcée: la forme (D) est moins stable que ne seraient les formes (E) et (F).



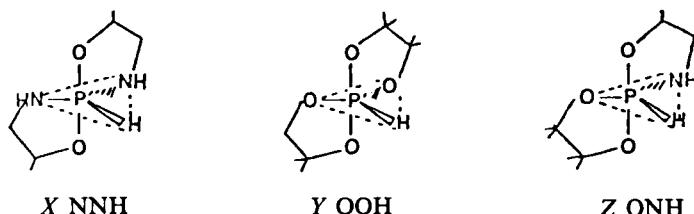
Ce phénomène a été mis clairement en évidence au laboratoire sur des spirophosphoranes à liaison P—H.

Ces spirophosphoranes sont susceptibles de donner lieu à un équilibre tautomère entre une forme tricoordinée et une forme pentacoordinée. Ex:



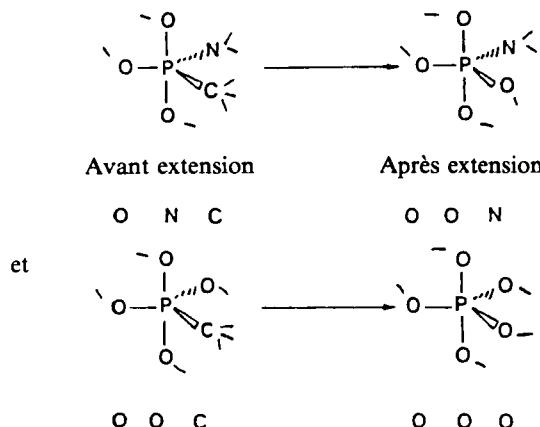
Le pourcentage de la forme P_V traduit la stabilité de celle-ci par rapport à la forme P_{VII} ; ce pourcentage naturellement est dépendant du solvant de la température de la nature de X et de R et des facteurs de symétrie.

Dans les mêmes conditions de température et de solvant, le pourcentage de forme tri ou pentacoordiné de Z n'est pas intermédiaire entre X et Y; la dissymétrie dans le plan équatorial pour Z O, N, H correspond à une diminution de la stabilité du système pentacoordiné par rapport à Y O, O, H et à X N, N, H.



En effet, le composé Z présente 20% de forme tricoordinée à 100°C bien que Z soit formé à partir d'un cycle de X et d'un cycle de Y qui existent tous deux uniquement sous forme P_V à 100°; dans les trois cas les positions apicales restent symétriquement occupées par des atomes d'oxygène.

Dans les spirophosphoranes où nous observons une extension de cycle, l'environnement du phosphore est:

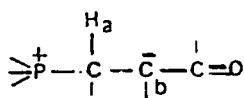


Il est donc raisonnable d'envisager comme force motrice les trois facteurs considérés ci-dessus.

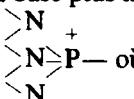
Facteurs d'orientation des réactions vers la forme ylure ou la forme phosphorane

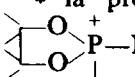
Une étude attentive des résultats du tableau V permet à la lumière de la théorie HSAB¹² de proposer une rationalisation de l'évolution de l'intermédiaire vers l'ylure ou le phosphorane La TDAP est un de nos réactifs les plus nucléophiles: le dérivé phosphonium correspondant doit donc être un acide très mou.

Si l'on examine de près l'intermédiaire commun à toutes ces réactions il est



logique de penser que la formation de l'ylure résulte d'une prototropie du proton H_a sur le carbanion C_b. Ainsi cette formation d'ylure pourrait s'assimiler à une interaction Acide mou-base molle. Cette interaction étant d'autant plus favorable que l'acide est plus mou et la base plus molle. C'est bien ce que nous constatons:

- * l'acide le plus mou  où la charge est très délocalisée grâce aux doublets libres des atomes d'azote fournit toujours l'ylure,

* la présence d'atomes d'oxygène autour du phosphonium comme dans  stabilise moins bien cette charge et l'acide devient plus dur. On obtient alors de préférence le phosphorane sauf dans un cas: celui des fumarates, où le carbanion formé est plus mou que dans les autres exemples, en effet c'est un énolate d'ester et il se forme de préférence l'ylure par interaction molle-molle,

- * En augmentant la dureté de l'atome de phosphore par la présence d'atome d'oxygène, on diminue la probabilité d'existence de la forme ylure.

* Les aminophosphines et les phosphites dans lesquels le phosphore est inclus dans un cycle pentaatomique conduisent plus facilement à des structures pentacoordinées que les mêmes dérivés acycliques. Par exemple, la tris dimethylaminophosphine réagit avec le benzile pour conduire à un système équilibré entre sel de phosphonium et phosphorane. Tandis que la diazaphospholidine Me₂NCH₂CH₂N(Me)P—NMe₂ avec le même réactif conduit exclusivement à une forme pentacoordinée.¹³

Cet éclaircissement était rendu nécessaire pour rendre compte d'un résultat pouvant paraître aberrant dans le tableau V, c'est-à-dire la formation d'ylure avec le triméthylphosphite alors que  donne un phosphorane.

Enfin, en toute logique, il est normal de penser que les chances d'obtenir un phosphorane augmentent si l'interaction, toujours selon la théorie HSAB est plutôt du type Acide dur-Base dure.

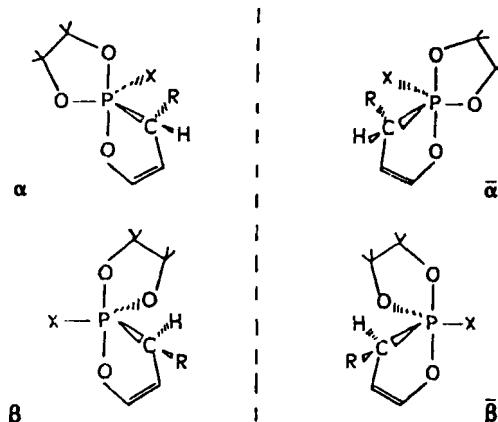
Nous venons de voir dans quelle mesure l'atome de phosphore du phosphonium était rendu plus dur par la présence d'atomes d'oxygène. Lorsque le phosphorane se

forme, c'est un énolate d'ester ou de cétone qui réattaque ce phosphonium. Or, il est bien connu maintenant que la réactivité ambidente des énolates s'explique très bien si l'on considère que l'oxygène est le centre dur et le carbone le centre mou. Dans notre cas, lorsque le phosphorane se forme, c'est que le phosphore a été rendu plus dur et c'est l'oxygène de l'énolate qui attaque.

Il nous semble que cet apport de rationalisation grâce à la théorie HSAB nous permet d'expliquer d'une manière plus approfondie les divers résultats présentés ici.

Stéréosélectivité des réactions

Comme nous l'avons indiqué précédemment, les spirophosphoranes comportant un cycle insaturé à 5 atomes sont susceptibles d'exister sous la forme de deux diastéréoisomères, le phosphore et le carbone de la liaison PC étant chiraux. Chacun de ces deux diastéréoisomères étant un racémique; quatre espèces sont donc théoriquement formés au cours de la réaction:



Le couple d'énanthiomères $\alpha - \bar{\alpha}$ constitue le premier diastéréoisomère et le couple $\beta - \bar{\beta}$ le second diastéréoisomère.

L'épimérisation de l'atome de phosphore qui est susceptible de se réaliser sans rupture de liaisons ($\Delta E^* 10$ à 30 kcal/mol) ou par l'intermédiaire d'un équilibre phosphorane \rightleftharpoons sel de phosphonium permet d'interconvertir α et β soit $\alpha \rightleftharpoons \bar{\beta}$ et également $\bar{\alpha} \rightleftharpoons \beta$.

Par contre α et $\bar{\alpha}$ et β et $\bar{\beta}$ ne peuvent être interconvertis par ces processus car cette interconversion exige l'inversion de l'atome de carbone lié à P. Cette inversion ne pourrait se réaliser que par une rupture de la liaison P—C telle que celle que nous avons envisagée dans le mécanisme d'extension de cycle (il s'agirait alors de l'inversion du carbanion intermédiaire C avec un équilibre $a \rightleftharpoons c$).

Ces différents processus permettent d'expliquer la stéréosélectivité des réactions qui effectuées sous contrôle cinétique peuvent conduire préférentiellement à un diastéréoisomère.

PARTIE EXPERIMENTALE

Nous avons regroupé dans ce chapitre tout ce qui concerne l'aspect expérimental de notre travail: synthèse de composés de départ, produits de référence ou composés originaux.

La structure des différents composés a été confirmée par: -leurs spectres RMN du Phosphore enregistrés sur appareil JEOL FX 90Q. 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 MH 100 (100 MHz) 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 réalisés sur appareil JEOL FX 90Q. Le produit est solubilisé dans CDCl_3 et les déplacements chimiques sont mesurés par rapport au TMS pris comme référence interne,

-leurs spectres Infra-Rouge enregistrés sur spectrophotomètre Perkin-Elmer 457 avec l'échantillon en dispersion dans KBr ou en solution dans CHCl_3 ; le nombre d'ondes est indiqué en cm^{-1} ,

-leurs analyses centésimales réalisées par le service de microanalyse de l'Université de Paris 6,

-leurs points de fusion, pris par projection sur un banc Kofler ou leurs points d'ébullition et leurs indices de réfraction.

Synthèse des ylures. Les ylures suivants sont obtenus par addition d'un équivalent du composé du phosphore tricoordonné à un équivalent de cétone éthyénique en agitant sous un courant d'azote sec. Le solvant et la température sont indiqués pour chaque composé.

(Acétate de méthyle)₂ yle carbomethoxyméthylène tétraméthyle 2,2,3,3 diméthylamino-2 dioxaphospholane 23. Reflux dans CH_2Cl_2 pendant 18 h $\delta^{31}\text{P} = 67.4$ ppm. ^1H (CDCl_3): $\text{Me}_2\text{N(d)} = 2.85$ ppm; $J_{\text{HCNP}} = 10$ Hz; $\underline{\text{CH}_2(\text{d})} = 3.05$; ppm $J_{\text{HCCP}} = 17$ Hz, $\underline{\text{MeOC(s)}} = 3.56$ ppm; $\text{MeO} \begin{array}{c} \parallel \\ \text{O} \end{array} \text{CH}_2 = 3.64$ ppm.

Carbomethoxy phenacyle méthylène trisdimethylaminophosphorane 26. $T = \text{amb. dans } \text{C}_6\text{H}_6$ pendant 15 min; huile couleur rouge; rendement quantitatif. $\delta^{31}\text{P} = 64.2$ ppm. ^1H (C_6D_6): $\text{MeNP(d)} = 2.4$ ppm et 2.6 ppm; $J_{\text{HCNP}} = 9.5$ Hz, $\text{CH}_2-\text{C(d)} = 3.84$ ppm; $J_{\text{HCCP}} = 17$ Hz et $\underline{\text{MeOC(s)}} = 3.64$ ppm.

Acetonyle carbomethoxy méthylène trisdimethylaminophosphorane 27. $T = \text{amb. dans } \text{C}_6\text{H}_6$ pendant 5 min, huile couleur rouge; $\delta^{31}\text{P} = 64.6$ ppm et 63.5 ppm. ^1H (C_6D_6): $\text{MeNP(d)} = 2.65$ ppm, $J_{\text{HCNP}} = 9$ Hz; $\text{CH}_2(\text{d}) = 3.08$ et 3.18 ppm, $J_{\text{HCCP}} = 17$ Hz; $\text{Me} \begin{array}{c} \text{—C—} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} \text{C(s)} = 2.35$ ppm, $\underline{\text{MeO—C(s)}} = 3.63$ ppm, $a(\text{d}) = 2.65$ ppm, $J_{\text{HCNP}} = 9$ Hz; $b' = 3$ ppm; $\text{HCCP} = 17$ Hz.

Acétate de méthyle)₂ yle carbomethoxyméthylène diméthylamino-2 dimethyl 1-3 diazaphospholane 25. $T = \text{amb. dans } \text{CH}_2\text{Cl}_2$ pendant 30 min, huile couleur verte $\delta^{31}\text{P} = 63.73$ ppm. ^1H (CDCl_3): $\text{Me}_2\text{N(d)} = 2.7$ ppm; $J_{\text{HCNP}} = 10$ Hz; $\text{MeN(d)} = 2.54$ ppm, $J_{\text{HCNP}} = 11.4$ Hz; $\text{CH}_2(\text{d}) = 3.2$ ppm; $J_{\text{HCCP}} = 17$ Hz; $\text{MeO} \begin{array}{c} \parallel \\ \text{O} \end{array} \text{CH}_2(\text{s}) = 3.56$ ppm; $\underline{\text{MeOC(s)}} = 3.6$ ppm.

Synthèse des phosphoranes. Phosphoranes 5a, 5b et 8

Tétraméthyl 2,2,3,3 diméthylamino-5 phényl 7, benzoyl 9 trioxa 1,4,6 phospha (V) spiro 4,4 nonène 7-8 n° 5a et 5b tableau I et tétraméthyl 2,2,3,3 diméthylamino-5 diphenyl 7-10 tétraoxa 1,4,6,11 phospha (V) spiro 4,4. nonène 7-8, 9-10 n° 8 tableau II. Additionner (1.91 g) 0.01 mole de diméthylamino 2 tétraméthyl 4-5 dioxaphospholane 1-3-2 à une solution contenant (2.36 g) 0.01 mole de trans 1-2 dibenzoyléthylène dans 18 ml de C_6H_6 . On opère à 5°C. Agiter le mélange en le maintenant à température ambiante. Le tableau suivant permet de suivre l'évolution du système au cours du temps (5a, 5b et 8 étant identifiés à partir de leurs paramètres ^1H et ^{31}P).

	1 h	1.30 h	3 h	5 h 30	8 h
5a	59%	63%	45%		0%
5b	30%	32%	37%		0%
8			18%		100%

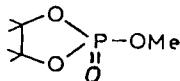
Si au bout de 30 min. on chasse le solvant à 40°C, on obtient le composé 8 avec un rendement quantitatif.

Si au stade d'évolution 1 h de la réaction précédente, on additionne au mélange un excès de MeOH et le maintient à température ambiante, au bout de 4 h 30 on obtient le produit d'alcoolysé



La fraction organique libérée par cette réaction étant du dibenzoyle éthane $\text{Ph}-\text{C}(\text{O})\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}(\text{O})\text{Ph}$ obtenu avec un rendement de 80%, $F = 145^\circ\text{C}$ ($\text{PF} = 144-145^\circ\text{C}$ Beilstein), ce composé est identifié par RMN ^1H et microanalyse.

Lorsqu'on additionne un excès de MeOH sur la solution du composé D, on obtient au bout de 4 h à température ambiante un composé phosphoré non identifié avec certitude, pouvant correspondre à la structure suivante:



et une fraction organique cristallisée. Rdt: 80%.

Comme ci-dessus, le composé a été identifié comme du dibenzoyle éthane.

Phosphorane **15a**

Diméthylamino-5 phényl-7, benzoyl 9 trioxa 1,4,6 phospha (V) 5 spiro 4,4 nonène 7-8 n° 15a tableau III.
Ajouter (1.35 g) 0.01 mole de diméthylamino-2 dioxaphospholane 1-3-2 à (2.36 g) 0.01 mole de trans 1-2 dibenzoyle éthylène dans 10 ml de CH_2Cl_2 ou C_6H_6 . Agiter à température ambiante sous un courant d'azote. Au bout d'une heure évaporer le solvant à température ambiante, on obtient un précipité jaune qui est ensuite dilué par 15 ml d'éther. Filtrer au bout de 2 h, laver le précipité avec l'éther et sécher sous vide. $F 126^\circ\text{C}$; rdt: 82%.

Les phosphoranes suivants sont obtenus par addition d'un équivalent du composé du phosphore tricoordiné, à un équivalent de cétone éthyénique dans C_6H_6 ou CH_2Cl_2 , en agitant le mélange sous un courant d'azote sec. La température et le temps sont indiqués pour chaque composé:

Tétraméthyl 2,2,3,3 méthoxy-5, phényl 7, benzoyl-9 trioxa 1,4,6 (V) 5 spiro (4,4) nonène 7-8 n° 6a tableau I

Tétraméthyl 2,2,3,3 méthoxy 5 diphenyl 7-10 tetraoxa 1,4,6,11 phospha (V) spiro 4,4 nonène 7-8, 9-10 n° 13. T = 80^\circ\text{C} pendant 8 h.

Méthoxy-5 phényl-7 benzoyl 9 trioxa 1,4,6 phospha (V) 5 spiro 4,4 nonène 7-8 n° 7a tableau III. T = 90^\circ\text{C} pendant 9 h.

Tétraméthyl 2,2,3,3 diméthylamino 5 méthyl 7, carboxy 9, trioxa 1,4,6 phospha (V) spiro 4,4 nonène 7-8 n° 19a et 19b, tableau IV. T = ambiante.

Le tableau suivant permet de suivre l'évolution du système au cours du temps:

N°	2 h	6 h	4 yrs	15 yrs
19a	28.3%	32.02%	36%	dégradation en
19b	22.9%	54.9%	58%	P_4

Tétraméthyl 2,2,3,3 diméthylamino 5, diphenyl 7,9 trioxa 1,4,6 phospha (V) spiro 4,4 nonène 7-8 n° 16a et 16b tableau IV. T = 55^\circ\text{C} pendant 4 h 30.

n° 16a	Rdt	80%	$F 129^\circ\text{C}$
n° 16b		20%	huile

Tétraméthyl 2,2,3,3 diméthylamino 5 méthyl 7 phényl 9 trioxa 1,4,6 phospha (V) 5 spiro 4,4 nonène 7-8 n° 17a et 17b, tableau IV. T = 90^\circ\text{C}.

Au bout de 1 h 30 on obtient les composés suivants:

n° 17a	Rdt	53%
n° 17b		21%

Au bout de 10 h ainsi qu'au bout de 24 h on obtient les mêmes composés avec les pourcentages respectifs à 63.37% et b-27.43%. Ces deux composés sont stables à température ambiante (4 yrs).

Tétraméthyl 2,2,3,3 méthoxy 5 diphenyl 7,9 trioxa 1,4,6 phospha (V) 5-spiro 4,4 nonène 7-8. T = 100°C pendant 4 h.

Le produit obtenu est un solide blanc; on le recristallise dans le pentane ou CH_2Cl_2 . $\delta^{31}\text{P} = -12.65$ ppm; F = 185°C; Rdt = 98%; ^1H (CDCl_3): MeOP(d) = 3.775 ppm; $J_{\text{HCOP}} = 13$ Hz, HCP(dd) = 4.145 ppm; $J_{\text{HCP}} = 22$ Hz, HCCP(dd) = 5.88 ppm; $J_{\text{HCCP}} = 44$ Hz et $J_{\text{HCCCH}} = 3$ Hz, 4 Me(d,s) = 0.25 ppm; 0.96 ppm; 1.24 ppm et 1.35 ppm.

Tétraméthyl 2,2,3,3 diméthylamino-5 phényl-7 carboxy-9 trioxa 1,4,6 phospha (V) spiro 4,4 nonène 7-8 n° 20a, 20b et tétraméthyl 2,2,3 diméthylamino-5 phényl-7 méthoxy 10 tétraoxa 1,4,6,11 phospha (V) spiro 4,4 nonène 7-8, 9-10 n° 22. T = ambiante.

L'évolution suivante est observée dans le temps:

N° \ t	8 h	24 h
20a	51.6%	30%
20b	34.8%	30%
22	13.6	16%
+ P _{IV}		

BIBLIOGRAPHIE

1. F. Ramirez, O. P. Madan and C. P. Smith, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 5339 (1964); *Tetrahedron Letters* 201 (1965); *J. Org. Chem.*, **30**, 2284 (1965); *Tetrahedron*, **22**, 567 (1966).
2. F. Ramirez, O. P. Madan and S. R. Heller, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 731 (1965).
3. B. A. Arbuzov, N. A. Polezhaeva et S. Vinogradova, *Iz. Akad. Nauk, Ser Khim.*, **10** p. 2281 (1967).
4. D. Gorenstein et F. H. Westheimer, *J. Amer. Chem. Soc.*, **92**, 634 (1970).
5. D. Bernard et R. Burgada, *Tetrahedron*, **31**, 797, 1975.
6. P. D. Bartlett, A. L. Baumstark, M. E. Landis et C. L. Lerman, *J. Amer. Chem. Soc.*, **96**, 5268 (1974).
7. D. Bernard et R. Burgada, *Tetrahedron Letters*, 3455 (1973).
8. D. Castro, J. Villieras, R. Burgada et G. Lavieille, *Colloque International du C.N.R.S.*, n° 182, p. 235.
9. R. Luckenbach, "Dynamic Stereochemistry of Pentacoordinated Phosphorus and Related Elements," Georg Thieme Verlag Stuttgart, 1973, et références citées dans cet ouvrage.
10. R. Burgada et Ali Mohri, *Phosphorus and Sulfur*, **9**, 285 (1984).
11. a) F. Ramirez et I. Ugi, *Advances in Physical Organic Chemistry*, vol. 9, Academic Press 1971; b) I. Ugi et F. Ramirez, *Chem. Brit.*, 198 (1972); c) F. Ramirez, I. Ugi, S. Pfohl, E. A. Tsolis, J. F. Pilot, C. P. Smith, D. Marquarding, P. Gillespie et P. Hoffmann, *Phosphorus*, **1**, 1 (1971); d) I. Ugi, D. Marquarding, H. Klusacek, P. Gillespie et F. Ramirez, *Accounts Chem. Res.*, **4**, 288 (1971); e) P. Gillespie, P. Hoffmann, H. Klusacek, D. Marquarding, S. Pfohl, F. Ramirez, E. A. Tsolis et I. Ugi, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **10** (1971).
12. Hard and soft acids and bases, E. R. G. Pearson, Dowden, Hutchinson and Ross, Inc., 1973.
13. F. Ramirez, A. V. Patwardhan, H. J. Kugler et C. P. Smith, *J. Amer. Chem. Soc.*, **89** 6276 (1967) et *Tetrahedron* **24**, 2275 (1968).
14. Y. Leroux, D. El Manouni, B. Ben Jaafar et R. Burgada, *Phosphorus and Sulfur*, **18**, 205, 1983.