

This article was downloaded by:

On: 29 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>

YLURES SANS SEL, ÉVOLUTION EN PHOSPHORANES ET ÉQUILIBRE YLURE PHOSPHORANE; INFLUENCE DES RÉACTIFS DE PIÉGEAGE: III PIÉGEAGE PROTIQUE

B. Ben Jaafar^a, D. El. Manouni^b, R. Burgada^a, Y. Leroux^b

^a Laboratoire de Chimie des organo-éléments Tour, Paris Cedex 05 ^b Laboratoire de Chimie Structurale Biomoléculaire, Bobigny Cedex

To cite this Article Jaafar, B. Ben , Manouni, D. El. , Burgada, R. and Leroux, Y.(1990) 'YLURES SANS SEL, ÉVOLUTION EN PHOSPHORANES ET ÉQUILIBRE YLURE PHOSPHORANE; INFLUENCE DES RÉACTIFS DE PIÉGEAGE: III PIÉGEAGE PROTIQUE', *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 47: 1, 67 — 92

To link to this Article: DOI: 10.1080/10426509008046848

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/10426509008046848>

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.

YLURES SANS SEL, ÉVOLUTION EN PHOSPHORANES ET ÉQUILIBRE YLURE \rightleftharpoons PHOSPHORANE; INFLUENCE DES RÉACTIFS DE PIÉGEAGE: III PIÉGEAGE PROTIQUE

B. BEN JAAFAR,* D. EL. MANOUNI,** R. BURGADA*
et Y. LEROUX**

*Laboratoire de Chimie des organo-éléments Tour 44-45 2ème étage 4 Place
Jussieu 752 30 Paris Cedex 05

**Laboratoire de Chimie Structurale Biomoléculaire 74 rue Marcel Cachin 93012
Bobigny Cedex

(Received January 12, 1989; in final form April 27, 1989)

This work is a contribution to rationalize the trapping behaviour of the 1,3 dipolar species created by addition of methoxy tetramethyl-dioxaphospholane-1,3,2 on dimethylacetylene dicarboxylate.

In the past, we have given examples with protic reagents (methanol, phenol, benzoic acid and phthalimid). In the present work, we study two types of protic reagents; one type belongs to the family of carboxylic acids. Five benzoic acids are tested. The other type belongs to a group of compounds (imides, amides, indole, pyrrole) bearing a N-H bond.

Using the concept of hard and soft acids and bases and the symbiotic effect around phosphorus atom, the behaviour of this dipolar species is rationalized.

Ce travail est une contribution à l'explication rationnelle des réactions de piégeage du zwitterion 1,3 créé par l'addition du méthoxy tétra méthyl dioxaphospholanne 1,3,2 sur l'acétylène dicarboxylates de méthyle.

Dans le passé, nous avons donné des exemples de piégeage protiques (avec le méthanol, le phénol, l'acide benzoïque et le phthalimide). Dans le présent travail, nous étudions deux variétés de réactifs prototropes: l'une appartient à la famille des acides carboxyliques. Cinq acides benzoïques sont testés; l'autre famille fait intervenir des composés présentant une liaison N-H (imides, amides, indoles, pyrrole).

L'utilisation du concept de dureté et de mollesse est celui de l'effet symbiotique autour de l'atome de phosphore permettent d'organiser une explication rationnelle de la réactivité de zwitterion 1,3.

Key words: ylides, phosphoranes; equilibrium; trapping; carbanions; 1-3 dipolar species, pKa scale.

INTRODUCTION

Dans une série de travaux antérieurs,^{1,2,3} nous avons décrit quelques réactions du dipole 1-3 comme I créées par action d'un acétylénique activé sur un composé du phosphore tricoordiné

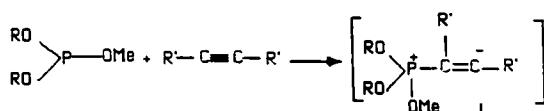


SCHÉMA 1

Nous avons étudié l'influence des substituants R et R' de l'entité **I** sur l'évolution du système. Cette étude a été effectuée en utilisant quatre réactifs de piégeage protique ZH (méthanol, phénol, acide benzoïque et phtalimide).

Dans le présent travail nous abordons l'influence d'autres réactifs de piégeage protique ZH.

En effet nous avons montré que le carbanion des dipôles 1-3 comme **I** créés par addition de l'acétylène dicarboxylate de méthyle sur le méthoxy tétraméthyle dioxaphospholane est extrêmement réactif même à basse température. En l'absence de toute autre espèce électrophile, il réagit sur une deuxième molécule d'acétylénique pour conduire à un spirophosphorane contenant le cycle

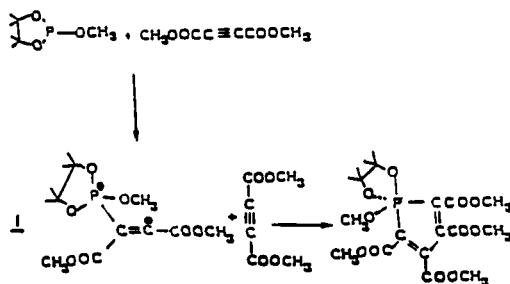


SCHÉMA 2

phosphole.⁴ Par ailleurs, ce carbanion peut également réagir sur un agent protique ZH.

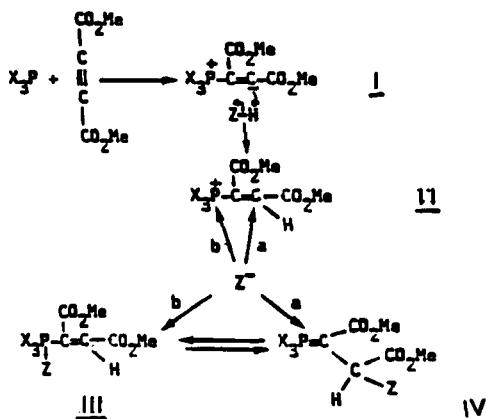


SCHÉMA 3

Dans une premier stade il y a stabilisation du carbanion par suite de la fixation du proton pour conduire à l'intermédiaire **II**.

Le deuxième stade de la réaction est une attaque de la base conjuguée Z^- sur le squelette organophosphoré. Une telle attaque peut donner lieu à 3 suites réactionnelles possibles.^{5,6}

1) Attaque de Z^- sur le phosphore chargé positivement pour obtenir un phosphorane qui éventuellement pourra évoluer en ylure **IV**.

2) Attaque de Z^- sur le carbone en β pour obtenir un ylure qui éventuellement évoluera en phosphorane **III**.

3) Attaque de Z^- aussi bien sur le P^+ que sur le carbone en β pour obtenir un équilibre ylure \rightleftharpoons phosphorane.

Dans certaines conditions, il peut y avoir formation directe du phosphorane **III** sans passage par les structures intermédiaires **I**, **II** ou **IV**.^{1,2}

Les résultats décrits montrent que l'obtention de l'ylure et (ou) du phosphorane dépend étroitement de la nature de P^{III} de départ, mais aussi de celle de Z^- .

Nous rappelons que les résultats antérieurs ne portent pratiquement que sur quatre substrats organiques protiques.

Le méthanol conduit à la formation d'un ylure qui évolue en phosphorane. S'il est utilisé en excès il conduit directement à un phosphorane.

Le phénol conduit à la formation d'un ylure qui évolue en phosphorane.

Le phtalimide conduit à la formation d'un ylure

Par contre les cas de l'acide benzoïque est particulier. En effet avec ce réactif de piégeage, nous avons pu mettre en évidence pour la première fois un équilibre ylure \rightleftharpoons phosphorane.⁷

Il nous a paru intéressant dans le présent travail de faire varier les substituants de cet acide en vue de modifier le pK_a et de voir quelles sont les conditions qui régissent cet équilibre. Par ailleurs, nous avons étudié en détail les substrats organiques protiques susceptibles de pieger le carbanion du dipôle 1-3 afin de permettre de fixer la limite au delà de laquelle il n'est plus possible de constater une quelconque réaction de piégeage.

RÉSULTATS

Dans ce travail, nous étudions les réactions d'addition de l'acétylène dicarboxylate de méthyle sur le méthoxy tétraméthyle dioxaphospholane en présence de deux types de réactifs de piégeage protique:

A. RÉACTIFS DE PIÉGEAGE PROTIQUE OÙ L'HÉTÉROATOMME EST UN ATOME D'OXYGÈNE

4,06	3,43	4,47	4,76	4,31

SCHÉMA 4

B. RÉACTIFS DE PIÉGEAGE PROTIQUE OÙ L'HÉTÉROATOME EST UN ATOME D'AZOTE

9,62	7,4	-	-	-	16	17

SCHÉMA 5

A. Réactifs de piégeage protique où l'hétéroatome est un atome d'oxygène

En présence de l'acide triméthyl 2,4,6 benzoïque $pK_a = 4.06$ comme réactif de piégeage, la réaction est réalisée à basse température (-50°C) en solution dans le THF, et elle est suivie en RMN de ^{31}P . A la fin de l'addition des réactifs, le spectre de ^{31}P enregistré à -50°C montre les signaux suivants:

13% de phosphite n'ayant pas réagi à $\delta = +148$ ppm, 34% d'un signal à $\delta = +68,5$ ppm et 53% d'un troisième signal à $\delta = -49,87$ ppm. Vingt minutes après en maintenant le tube dans la sonde de RMN de ^{31}P le signal à $\delta = +148$ ppm disparaît totalement.

Sur la base du déplacement chimique en RMN ^{31}P , le produit correspondant au signal à $+68,65$ ppm est un ylure, et celui à $-49,87$ ppm est un phosphorane et nous avons formulé la réaction suivante:

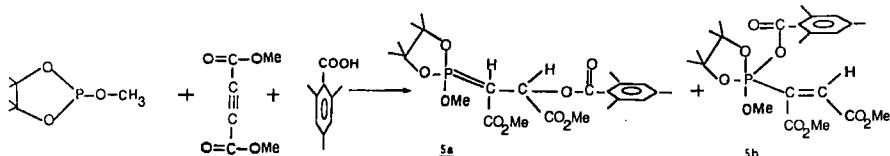


SCHÉMA 6

Les structures **5a** et **5b** sont justifiées par l'analyse RMN ^1H et ^{31}P (Tableau I) et la comparaison avec des composés décrits antérieurement dans notre laboratoire.⁷ A partir des résultats précédents, nous pensons que les structures **5a** et **5b** sont solidement étayées.

Par ailleurs ces deux structures existent en équilibre.

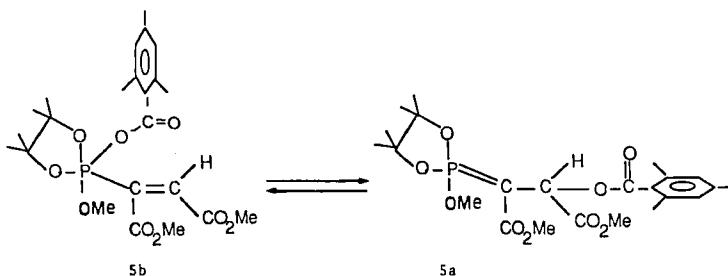


SCHÉMA 7

L'équilibre ylure **5a** \rightleftharpoons phosphorane **5b** est prouvé par le fait que les proportions relatives de **5a** et **5b** varient d'une manière réversible en fonction des solvants (la diminution de polarité du solvant favorise la forme pentacoordinées).

L'utilisation de l'acide para nitrobenzoïque $pK_a = 3.43$ comme réactif de piégeage conduit à la formation de l'ylure **6a** et du vinyl phosphorane **6b** qui sont

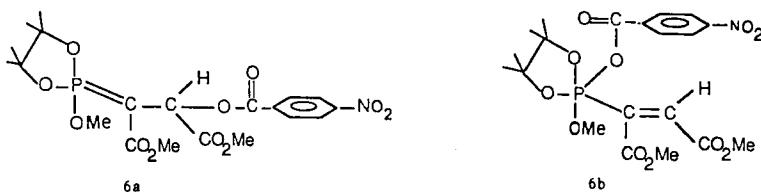


SCHÉMA 8

identifiés de la même manière que précédemment (Tableau I).

Mais dans ce cas nous n'avons pas pu mettre en évidence l'équilibre ylure **6a** \rightleftharpoons phosphorane **6b** ceci pour la raison suivante:

L'ylure **6a** est très instable, car le groupement NO_2 en para par son effet électroattracteur produit en effet destabilisant de la forme ylure en "rendant fragile la liaison C—O de l'ylure" ($\text{P}=\text{C}(\text{O})\text{—C}(\text{O})\text{—O—C—ph}$)



Enfin l'utilisation de l'acide para méthoxybenzoïque comme réactif de piégeage permet de retrouver des résultats analogues à ceux obtenus avec l'acide triméthyl-2,4,6 benzoïque

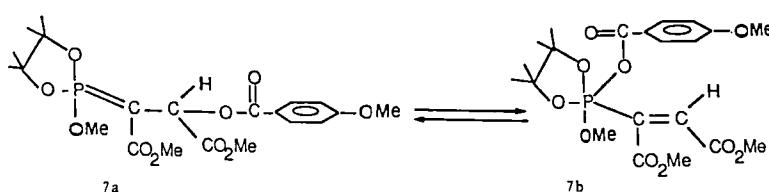


SCHÉMA 9

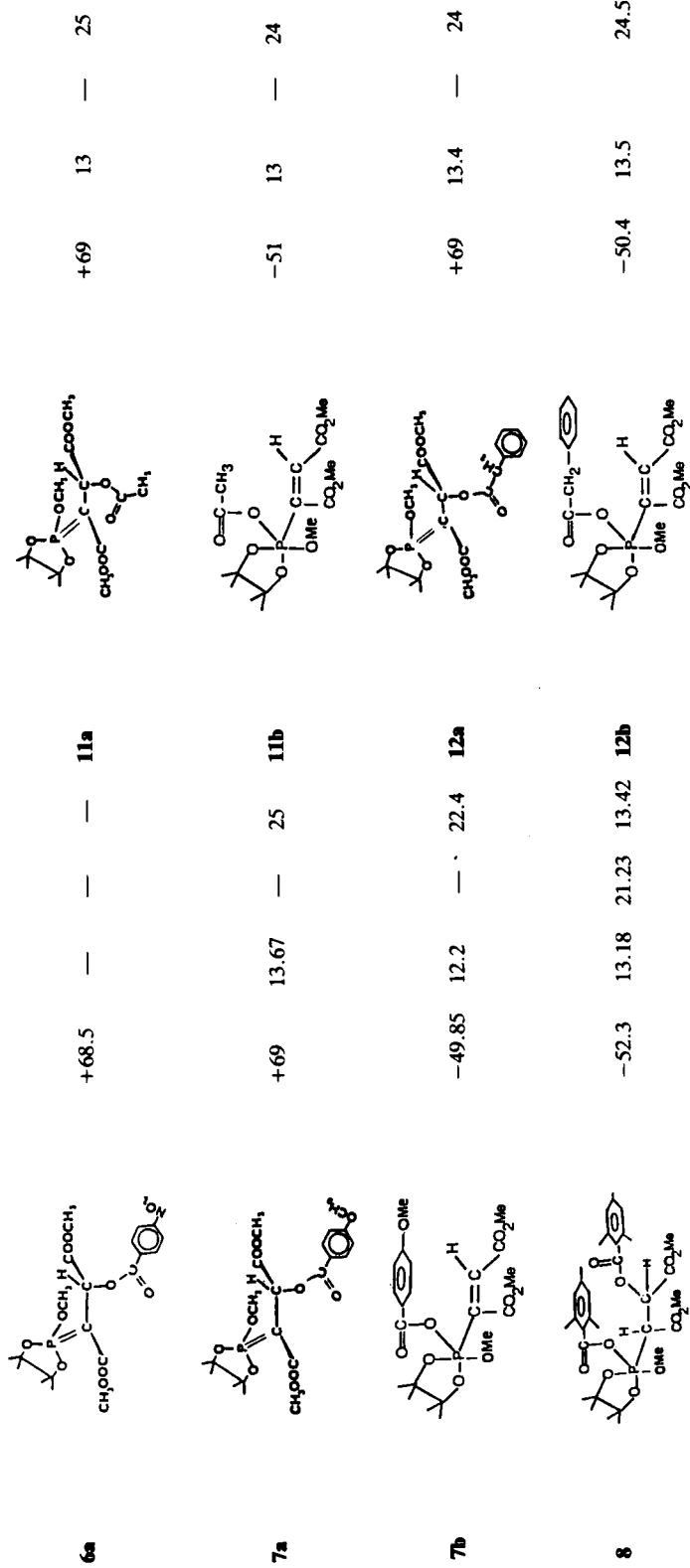
Une fois encore l'équilibre **7a** \rightleftharpoons **7b** est étayé par l'effet de solvant; ainsi dans le THF on a **7a** (28%) et **7b** (72%), l'élimination de THF et le remplacement par CCl_4 fait apparaître **7a** (19.8%) et **7b** (80%), le retour à une solution de THF donne **7a** (28%) et **7b** (72%).

L'évolution des produits des réactions précédentes est caractérisée par deux réactions simultanées: tout d'abord l'apparition d'un phosphorane saturé et simultanément dégradation de tout ce qui est ylure et phosphorane en phosphonates.

Par exemple la réaction de l'acide triméthyl 2-4-6 benzoïque évolue vers un

TABLE I

No	Produits	^{31}P ppm	J_{POCH} Hz	J_{PCCH} Hz	No	Produits	^{31}P ppm	J_{POCH} Hz	J_{PCCH} Hz	
5a		+68.65	12.8	—	26.17	9E		+19.5		
5b		-49.87	14.8	—	24.7	9Z		+18.7		
6a		-48.86	15.25	—	25.7	10		+30.6	13	22
6b								+13.5		



phosphorane **8** à $\delta = -52.3$ ppm dont la structure est:

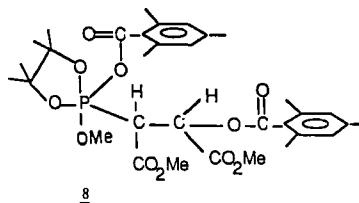


SCHÉMA 10

Cette structure est fondée d'une part sur la base de la RMN ^{31}P , d'autre part sur l'argument suivant:

Si l'acide utilisé est rigoureusement anhydre, il n'y a pas apparition du signal correspondant à la structure **8**. Pour contre, si on additionne dans le milieu un deuxième équivalent d'acide, il apparaît **8**.

Par ailleurs, **5a** et **5b** sont en équilibre et on ne peut les séparer pour pouvoir confirmer que l'addition de l'acide se fait sur la double liaison de l'ylure ($\text{P}=\text{C}$) ou sur celle ($\text{C}=\text{C}$) du vinyl phosphorane.

Mais on a pu démontrer par ailleurs qu'il ne peut y avoir formation de phosphorane saturé à partir du phosphorane vinylique suivant:

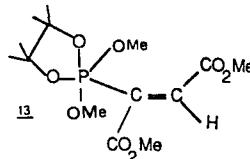


SCHÉMA 11

L'atome de phosphore possède à peu près le même environnement que **5b**. Si on additionne une molécule d'acide benzoïque par exemple, on provoque uniquement l'isomérisation de la double liaison par un mécanisme d'addition élimination. Il semble prouvé que **8** ne peut provenir que d'une addition sur la forme ylure ($\text{P}=\text{C}$). Pour maintenir l'équilibre **5a** \rightleftharpoons **5b** il y a consommation de **5b** jusqu'à disparition de celui-ci et en fin de réaction **8** se dégrade en phosphonates.

L'évolution finale de la réaction est marquée par une dégradation de l'ylure **5a** et des phosphoranes **5b** et **8** pour donner des phosphonates **9E** et **9Z**. La dégradation de ces 3 espèces n'est pas la même en fonction du temps. A température ambiante cette dégradation lente conduit finalement à un phosphonate et un ester. La formation du phosphonate peut s'expliquer par une réaction d'Arbuzof interne.

Mécanisme possible de dégradation de **5b**

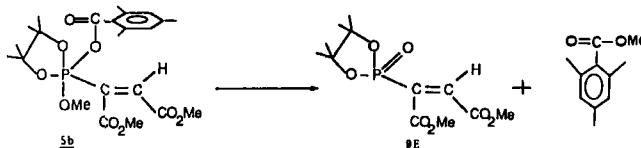


SCHÉMA 12

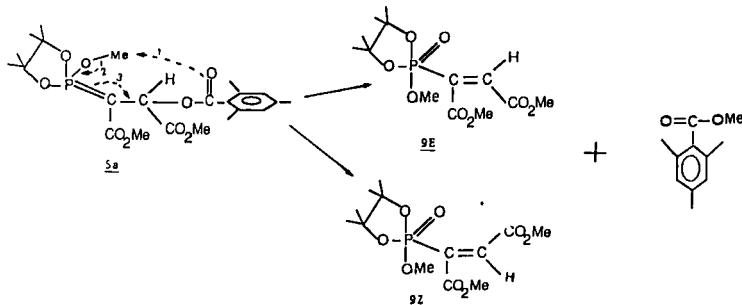
Mécanisme possible de dégradation de 5a

SCHÉMA 13

Grace à la RMN¹H, nous avons pu mettre en évidence l'existence du paraméthoxybenzoate de méthyle lorsque le piégeage est réalisé par l'acide paraméthoxybenzoïque.

L'isomère 9Z évoluera en 9E plus stable.⁶

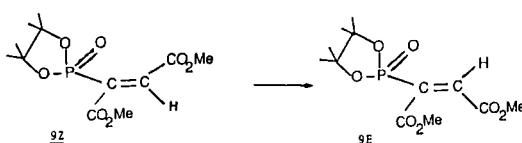


SCHÉMA 14

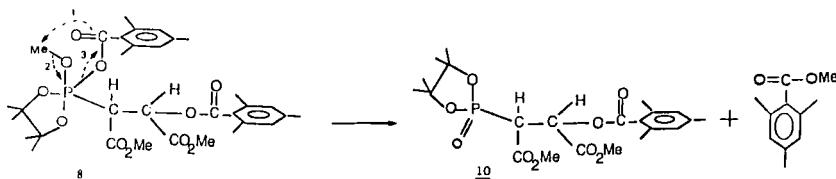
Mécanisme possible de dégradation de 8

SCHÉMA 15

La stabilité de l'ylure et du phosphorane vinylique est bien marquée. Ils peuvent être maintenus plusieurs heures à -20° sans subir de dégradation notable. Sachant que ces deux structures existent en équilibre, il nous restait à connaître la condition nécessaire et suffisante pour l'établissement de cet équilibre. Jusqu'alors nous avions constaté ce phénomène avec des dérivés de l'acide benzoïque et de l'acide paraméthoxybenzoïque par exemple (pK_a : 4.47). La pK_a de l'acide est-il seulement la cause ou bien est-il nécessaire que l'acide soit de plus aromatique? Pour répondre à ces deux questions à la fois, nous avons testé deux acides de pK_a très voisins de l'acide paraméthoxybenzoïque mais dont la structure n'est pas aromatique: c'est le cas de l'acide acétique ($pK_a^* 4.76$) et celui de l'acide phénol acétique ($pK_a = 4.31$).

Dans les deux cas la réaction a été réalisée dans les mêmes conditions opératoires que pour les dérivés de l'acide benzoïque. Elle conduit à la formation de l'ylure **11a** et **12a** et du phosphorane vinylique **11b** et **12b** (Tableau I) dont les structures sont:

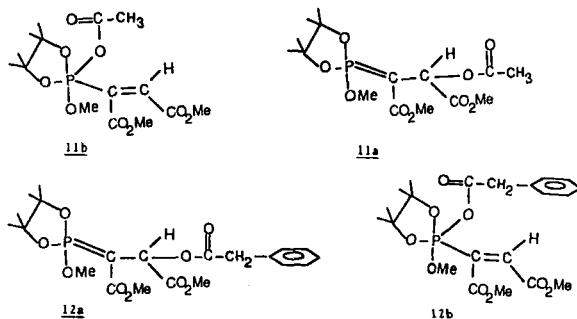


SCHÉMA 16

Mais le changement de solvant selon la méthode utilisée précédemment, montre que l'ylure (**11a** ou **12a**) et le phosphorane (**11b** ou **12b**) sont insensibles aux variations de polarité de solvant qui, jusqu'à présent dans le cas des acides aromatiques avaient montré leur efficacité. La conclusion que l'on peut tirer de ce résultat est que ces deux espèces ne sont pas en équilibre et que les énergies de solvation mises en jeu dans le cas des acides aromatiques étaient suffisantes pour modifier l'équilibre.

Ce n'est pas le cas avec les deux acides non aromatiques testés. Il semble donc que si un pK_a convenable est une condition nécessaire à l'équilibre $\text{ylure} \rightleftharpoons \text{phosphorane}$, ce n'est pas une condition suffisante.

Après avoir étudié la dégradation des trois espèces, nous allons examiner maintenant la stabilité des phosphoranes saturés.

On a déjà mentionné que les phosphorane saturé obtenu dans le cas du piégeage par les acides dérivés de l'acide benzoïque est le résultat de l'addition d'une seconde molécule d'acide sur la liaison $\text{P}=\text{C}$ de l'ylure. On ne peut cependant exclure l'éventualité d'une addition d'un réactif protique sur le phosphorane vinylique mais la première question est tout d'abord de connaître l'origine de cette seconde molécule d'acide alors qu'on est parti d'un mélange stoechiométrique. On a pu constater que l'existence de trace d'humidité dans le milieu sont capables d'hydrolyser l'ester libéré au cours de la dégradation, soit du vinyle phosphorane (**5b**), soit celle de l'ylure (**5a**).

Une telle hydrolyse paraît être catalysée par les phosphonates et nous avons formulé le réaction suivante:

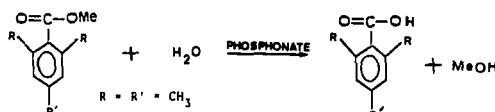


SCHÉMA 17

Cet acide est isolé et identifié par la RMN de ^1H et son point de fusion. Rappelons que le phosphorane saturé comme **8** ne se formera pas si on applique des conditions strictement anhydres en particulier le séchage par distillation azéotropique de l'acide de départ. Au cours d'une telle expérience, on obtient uniquement un *ylure* en équilibre avec le phosphorane vinylique. Si on additionne des traces d'acide sur le système, le phosphorane saturé apparaît.

Rappelons qu'au cours de la réaction d'isomérisation,⁷ il n'a jamais

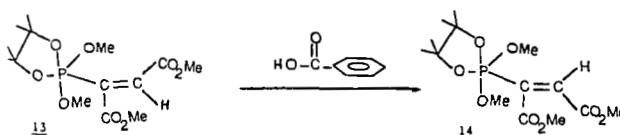


SCHÉMA 18

été possible de détecter un intermédiaire phosphorane saturé de type:

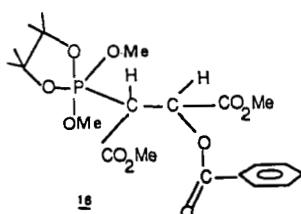


SCHÉMA 19

qui par la suite, aurait éliminé PhCO₂H pour donner le phosphorane vinylique **14**.

Quelles sont donc les conditions de stabilité des phosphoranes saturés obtenus dans le cas des acides benzoïques substitués?

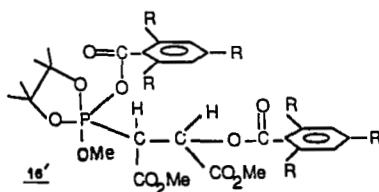


SCHÉMA 20

L'addition du méthanol sur le système équilibré $Y \rightleftharpoons P^V$, cas de l'acide

benzoïque provoque la formation du vinyl phosphorane.

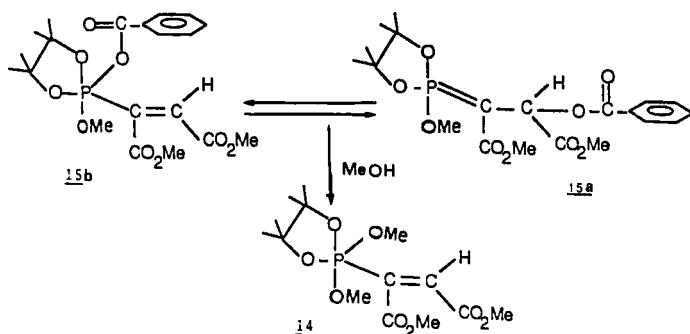


SCHÉMA 21

Ce vinyl phosphorane est obtenu instantanément.⁷

Il est tout aussi plausible d'additionner du méthanol sur la double liaison $C=C$ du vinyl phosphorane. Le phosphorane saturé subit une réaction d'échange intramoléculaire. Le nouveau phosphorane saturé se stabilise alors par élimination de $PhCOOH$ pour donner finalement le vinyl phosphorane **14**.

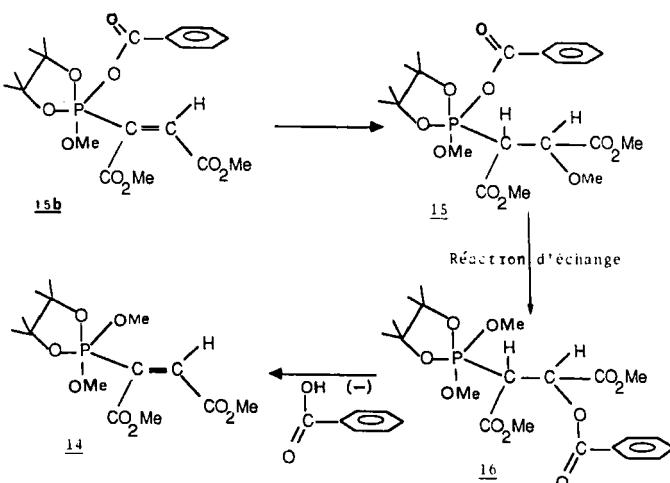


SCHÉMA 22

Cette réaction d'échange **15-16** aura lieu chaque fois que le groupe partant fixé sur le carbone en β est un moins bon nucléofuge que celui fixé sur le phosphore. Dans notre cas le groupement méthoxy est en mesure de déplacer le groupement benzoate pour obtenir **16** qui, instable, donnera **14** par élimination de $PhCOOH$. On a assisté à ce même phénomène de réaction d'échange au niveau d'un autre phosphorane saturé: pour cela on a repris une expérience réalisée dans notre laboratoire qui consiste à piéger le même dipôle 1-3 par le phénol.¹ Le

produit obtenu est un ylure ayant la structure suivante:

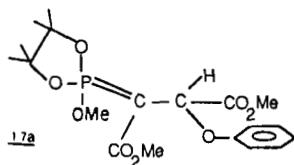


SCHÉMA 23

Cet ylure est stable jusqu'à 0°. Si on additionne de l'acide benzoïque on obtient instantanément le vinyl phosphorane. La formation de **17** peut s'interpréter par une réaction d'addition sur l'ylure, puis d'une réaction d'échange entre les groupements phénates et benzoates et enfin par une élimination de PhCOOH.

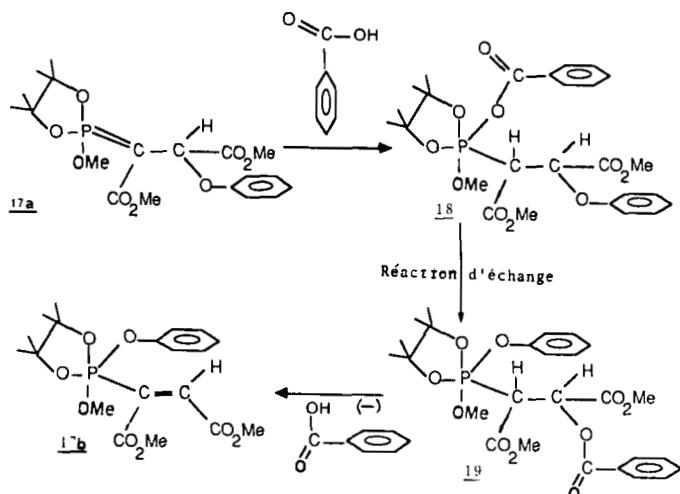


SCHÉMA 24

Il y a analogie totale avec le passage **15**→**16**, ici l'ion phénate joue le rôle du méthylate de l'exemple précédent. Toutes ces réactions d'échange sont guidées par l'effet symbiotique autour de l'atome de phosphore.

Par ailleurs, les phosphoranes saturés **14**, et **17** sont instables, ceci paraît surprenant quand on les compare aux phosphoranes saturés relativement stables obtenus dans la réaction de piégeage par les dérivés de l'acide benzoïque. D'autre part, dans notre laboratoire,² nous avons préparé un phosphorane saturé stable ayant la structure suivante:

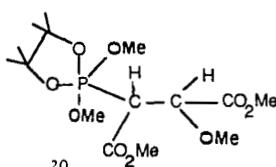


SCHÉMA 25

Ce phosphorane ne subit pas de dégradation, même à l'issue d'un chauffage prolongé.

Les phosphoranes saturés du type:

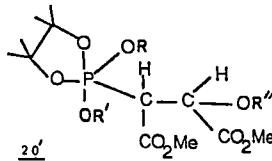


SCHÉMA 26

seront d'autant plus stables que R , R' , R'' sont semblables.

En conclusion, il est logique de penser que la double liaison ($P=C$) de l'ylure étant beaucoup plus polaire que celle du vinyl phosphorane, la cinétique d'addition est plus rapide avec l'ylure et nous excluons la formation du phosphorane saturé à partir du vinyl phosphorane.

La chronologie de la formation du phosphorane saturé serait la suivante:

Par addition d'une molécule d'acide sur l'ylure on obtient un phosphorane saturé. L'équilibre $\text{ylure} \rightleftharpoons \text{P}^V$ est rompu instantanément, le P^V vinylique rétablit l'équilibre en régénérant l'ylure qui a subit l'addition et ainsi de suite jusqu'à extinction du phosphorane vinylique. Il ne subsiste alors dans le milieu que le P^V saturé qui bien entendu se dégrade pour donner le phosphonate saturé correspondant:

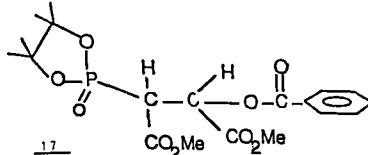


SCHÉMA 27

Tous les résultats sont résumés dans le tableau suivant:

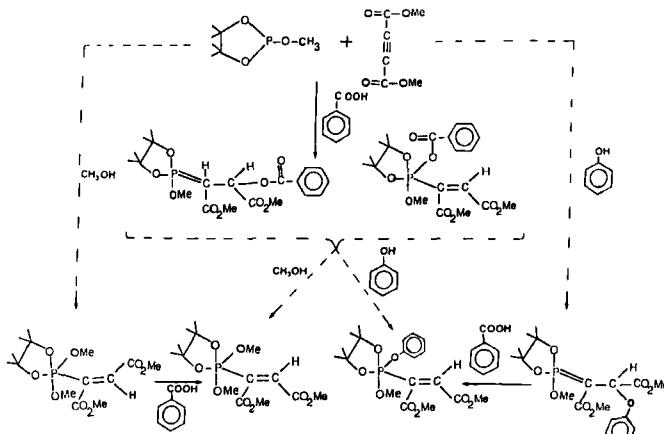


SCHÉMA 28

B. Réactifs de piégeage protiques ou l'hétéroatome est un atome d'azote

Après avoir étudié le cas des réactifs de piégeage protique ou l'hétéroatome est un atome d'oxygène ($\text{R}-\text{O}-\text{H}$), nous allons examiner le cas de ces réactifs où l'hétéroatome est un atome d'azote ($\text{R}-\text{N}-\text{H}$).

Dans ce dernier cas toutes les réactions sont réalisées dans les mêmes conditions opératoires que précédemment.

Rappelons que le phénol qui a un pK_a de 9.98 conduit à la formation d'un ylure qui évolue en phosphorane.¹ Il nous a paru intéressant de voir quel serait le comportement du succinimide qui a un pK_a de 9.62 donc très voisin de celui du phénol.

Dans ce cas la réaction conduit à la formation d'un ylure qui a été isolée par précipitation à l'éther et dont la structure est:

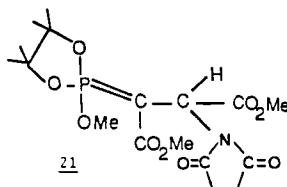


SCHÉMA 29

Cette structure est fondée sur la base de la RMN de ^{31}P et de ^1H (Tableau II). Cet ylure n'évolue pas dans le temps en changeant de solvant, c'est donc le produit cinétique et sans doute thermodynamique de la réaction. La base conjuguée du succinimide attaque en premier le carbone en β tout comme l'ion phénate, mais il n'y a pas évolution en phosphorane.

Ceci peut être expliqué d'une part, par l'effet symbiotique. D'autre part, la base conjuguée du succinimide préfère attaquer le carbone en β centre acide moins dur que le ^+P .

Ce résultat est semblable au résultat obtenu dans le cas du phtalimide ($\text{pK}_a = 7.4$) comme le montre la réaction suivante (Tableau II).

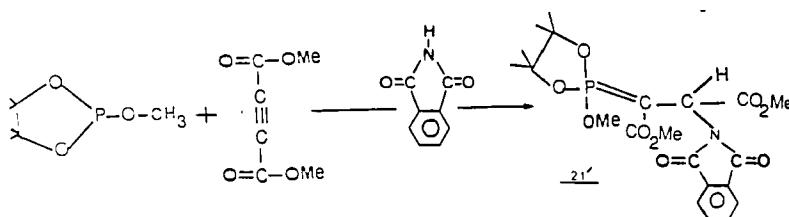


SCHÉMA 30

En présence du N méthylbenzamide ou de l'acétanilide comme réactifs de

TABLE II

No	Products	^{31}P	^1H			
			δ ppm	δ ppm	J Hz	
21		+64.8	$a_d = 3.9$ $b_s = 3.65$ $c = 3.7$ $d_s = 1.4$ $e_d = 5.9$ $f_s = 2.65$	13.6 — — — 25	142	75.8
21'		+66.5	$a_d = 3.97$ $b_s = 3.7$ $c = 3.8$ $d_s = 2.5$ $e_d = 5.9$ $f_m = 7.9$	12.87 — — — 22.8	156	92
22		+68	$a_d = 3.8$ $b_s = 3.75$ $c_s = 3.75$ $d_s = 1.5$ $e_d = 6.16$ $f_s = 1.8$ $g_m =$	13.6 — — — 22.5 —	102	73
23		+70	$a_d = 3.9$ $b_s = 3.65$ $c_s = 3.8$ $d_s = 1.5$ $e_d = 6.16$ $f_s = 3$ $g_m = 7.5$	13 — — — 21 — —	116	76

piégeage, la réaction conduit à la formation des ylures **22** ou **23**:

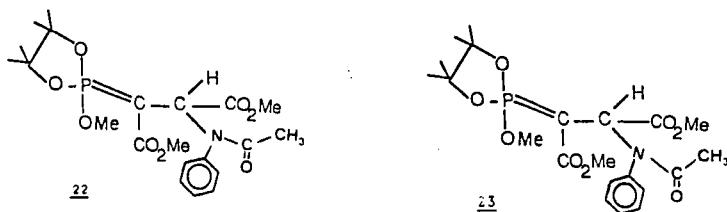


SCHÉMA 31

comme précédemment ces structures sont fondées sur la base de la RMN ^{31}P et ^1H (Tableau II).

Dans le cas de l'acétanilide, il nous a été très difficile de déceler le phosphorane qui serait dû à l'attaque de la base conjuguée oxygénée de l'acétanilide sur le P^+ . En effet, outre la faible proportion de cette dernière forme ² à basse température,

la charge négative est très fortement délocalisée, en particulier dans le noyau aromatique, ce qui affaiblit la probabilité d'une telle attaque.

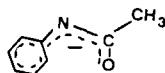


SCHÉMA 32

En effet, la charge négative sur l'oxygène doit rester suffisamment "dure" pour qu'il y ait une attaque sur le P^+ .

Par contre, dans le cas de N Méthyl benzamide, nous avons observé à basse température un phosphorane vinylique ($\delta^{31}P = -52$ ppm 10%) qui a disparu à la fin de la réaction.

On peut expliquer la présence de phosphorane au début de la réaction comme étant la conséquence de la réactivité ambidente de la base conjuguée de la "NMe" benzamide. La O alkylation préférant s'effectuer sur le P^+ en donnant naissance au phosphorane alors que la N alkylation donne naissance à l'ylure: 38% d'ylure contre 10% P^V puis 63% d'ylure contre 5% de P^V .

D'autre part, une basse température de réaction ralentit énormément la possibilité d'un réarrangement du type imidate \rightarrow amide, c'est à dire un réarrangement phosphorane \rightarrow ylure et c'est sans doute pour cette raison qu'on a pu voir le phosphorane. Au début de l'enregistrement, la température du milieu réactionnel est encore basse, et le phosphorane est bien détecté. A température ambiante, il y a disparition du phosphorane pour donner l'ylure. En résumé l'ylure apparu à $\delta^{31}P = 70$ ppm est le produit principal de la réaction due à l'attaque de la base conjuguée azotée sur le carbone en β .

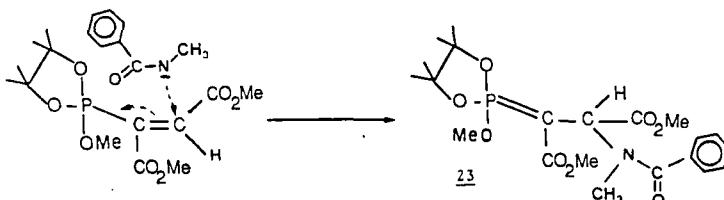


SCHÉMA 33

L'interprétation de l'attaque de la base azotée donnant l'ylure a déjà été proposée pour ce qui concerne le succinimide.

Par ailleurs la base conjuguée de la "NMe" benzamide possède un caractère nucléophile ambiant.



SCHÉMA 34

Si la base conjuguée azotée avait attaqué le P^+ la présence d'un atome directement lié phosphore aurait provoqué un blindage d'environ 10 ppm c'est le

cas de piégeage par le pyrrole ou de l'indole qu'on verra plus tard et où le déplacement chimique du phosphorane est de l'ordre de -60 ppm.

Il est donc très peu probable que ce soit la base conjuguée azotée qui a donné naissance au phosphorane. Nous proposons donc la structure suivante pour le composé dont le signal se trouve à $\delta = -52$ ppm.

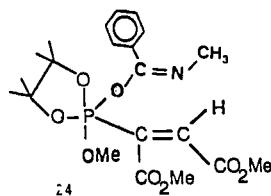


SCHÉMA 35

Mécanisme possible de la transformation phosphorane \rightarrow ylure

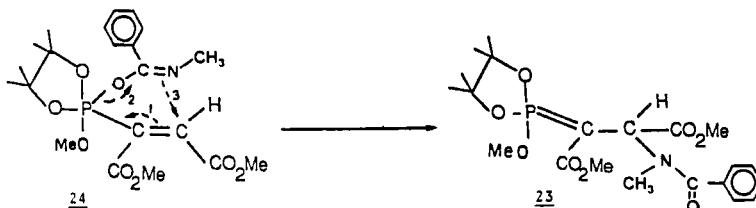


SCHÉMA 36

Comme dans le cas dérivés des acides benzoïques, l'existence d'une structure résonante à 6 atomes favorise le passage phosphorane \rightarrow ylure.

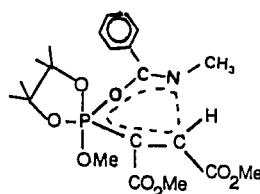


SCHÉMA 37

L'utilisation de la benzanilide conduit à la formation de l'ylure qui est identifié comme précédemment (Tableau III).

TABLE III

No	Products	³¹ P		¹ H		F °C	R ^{dt} %
		δ ppm	δ ppm	J Hz			
25		+68	$a_d = 3.55$ $b_s = 3.75$ $c_s = 3.75$ $d_s = 1.45$ $e_d = 6.3$ $f_m = 7.3$ $g_m = 7.3$	14.3 — — — 21.2 — —			
26a		+70.7		— — — —			
26b		-58	$a_d = 3.83$ $b_s = 3.7$ $c_s = 3.8$ $d_s = 1.3$ $e_d = 5.48$ $f_m = 6.2-7$	13.2 — — — 27.26 —	73	72	
27a		+70.3	$a_d = 3.75$ $b_s = 3.6$ $c_s = 3.6$ $d_s = 1.35$ $e_d = 5.7$ $f_m = 7.4$ $g_m = 7.6$	— — — — 18.8 — —	116	95	

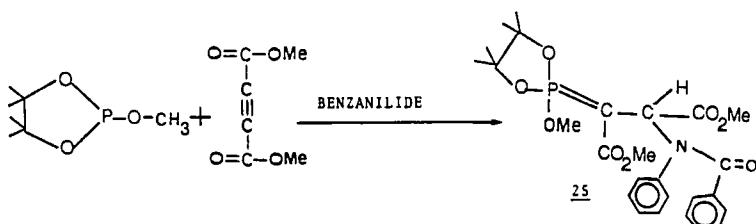


SCHÉMA 38

Par ailleurs la différence de structure entre l'acétanilide et le "NMe" benzamide est une inversion des positions des groupements méthyle et phényle par rapport à la chaîne.

Voici le tableau des résultats des trois amides

	Nature du réactif de piégeage	δ de l'ylure en ^{31}P (en ppm)	$^{3}\text{J}_{\text{H}-\text{C}=\text{C}-\text{P}}$
a		68	22.5 Hz
b		70	21.05 Hz
c		68	22.05 Hz

SCHÉMA 39

En passant de la ligne (b) à la ligne (c), c'est à dire en remplaçant le méthyle sur l'azote par un phényle, on provoque un blindage de l'ylure de 2 ppm. D'autre part, aussi bien l'acétanilide (a) que le benzanalide (c) possèdent un groupement phényle sur l'azote, le déplacement chimique de l'ylure est le même $\delta = 68$ ppm.

L'utilisation du pyrrole ($\text{pK}_a = 16$) ou de l'indole ($\text{pK}_a = 17$) comme réactif de piégeage, conduit à la formation de l'ylure **26a** ou **27a** et du phosphorane **26b** ou **27b** dont les structures sont:

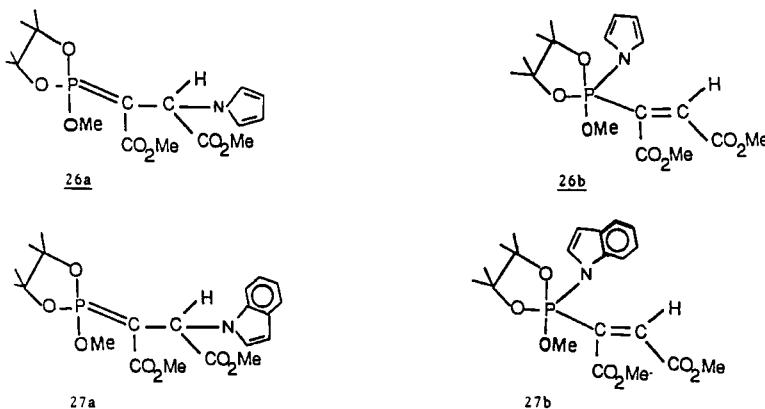


SCHÉMA 40

Comme précédemment ces structures sont fondées sur la base de la RMN ^{31}P et ^1H (Tableau III).

Dans les deux cas il se forme au départ une faible quantité de phosphorane (18%), dans le cas du pyrrole l'ylure formé évolue vers la forme phosphorane.

Tandis que dans le cas de l'indole c'est la faible quantité de phosphorane présent qui évolue en ylure. Ceci montre que dans le premier cas la formation de l'ylure est cinétiquement contrôlée tandis que dans le second cas l'ylure obtenu est aussi le produit thermodynamique de la réaction. On a pu isoler cet ylure par addition d'éther. Il cristallise très difficilement après plusieurs semaines avec un très faible rendement (inf. à 10%).

Il existe sans doute des substrats organiques protiques ayant un pK_a voisin de celui de l'indole ($pK_a = 17$) et qui n'ont pas été essayés.

Néanmoins, cette valeur constitue une limite approximative au-delà de laquelle il n'est plus possible de piéger le dipôle 1-3. Le carbanion du dipôle aura alors tendance à attaquer une seconde molécule d'acétylénique, ce qui se constate aisément avec l'apparition du signal correspondant au phosphole qui se trouve dans la région de $\delta = -35.6$ ppm.

DISCUSSION

D'après la théorie HSAB⁸ le méthoxy-2 tétraméthyl-4,4 5,5-dioxaphospholane-1,3,2 utilisé dans ce travail peut être considéré comme une base molle tandis que le sel de phosphonium correspondant est un acide dur. Par ailleurs les deux atomes de carbone acétyléniques de l'acétylène dicarboxylate présente un certain caractère de mollesse comme dans les systèmes insaturés hautement polarisables.⁹

La mise en contact de ces deux réactifs conduit donc à la formation d'un dipôle 1-3 avec création d'une liaison P—C stable. Ce carbanion vinylique peut exister sous les deux formes Z ou E.

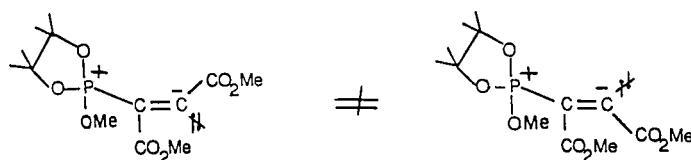


SCHÉMA 41

Le piégeage protique de ce carbanion conduit à un sel de quasi phosphonium qui peut exister également sous les deux formes Z et E. Il est cependant difficile de préciser le sens de l'entrée du proton car nous sommes en présence d'un système à trois atomes et deux électrons P—C=C.

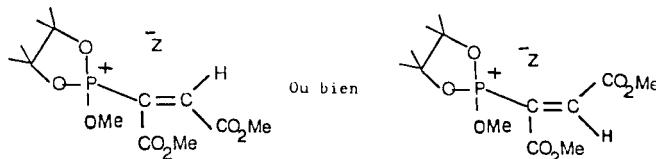


SCHÉMA 42

Il n'est donc plus possible de contrôler la stéréochimie de la double liaison par suite de la délocalisation de la charge positive, nous devons en conséquence

postuler un intermédiaire du type:

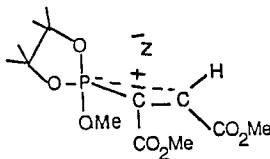


SCHÉMA 43

La base conjuguée Z^- se trouve en présence de deux sites d'attaque compétitifs le P^+ et l'atome de carbone vinylique en β (il n'y a jamais d'attaque sur les groupements esters).

Le phosphore chargé positivement est tout d'abord un centre électrophile. Il possède une orbitale d vacante, ce qui lui confère un certain caractère de dureté, d'autant plus que l'énergie de l'orbitale d est relativement basse.

Le carbone en β est un carbone éthylénique, la haute polarisabilité des systèmes insaturés lui confère un caractère de mollesse. La forte délocalisation de la double liaison sur les deux carboxylates de méthyle en α et en β le rend moins disponible, c'est donc un centre acide moins dur que le P^+ et l'expérience le prouve. Au cours du piégeage par le méthanol on obtient plutôt des phosphoranes¹¹

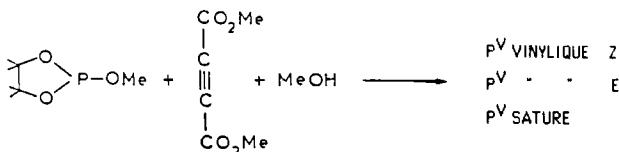
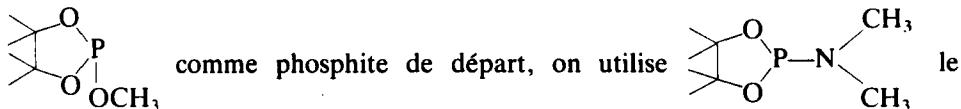


SCHÉMA 44

Selon la classification de Pearson,¹⁰ l'ion méthylate est une base dure et, par conséquent, l'obtention des phosphoranes prouve bien que le P^+ est un centre acide plus dur que le carbone vinylique en β .

Un autre exemple permet de confirmer ce qui précéde: si au lieu d'utiliser



piégeage par le méthanol lors de l'attaque sur le $\text{MeCO}_2\text{C}\equiv\text{C}-\text{CO}_2\text{Me}$ donne l'ylure¹ et non le phosphorane, c'est à dire que l'attaque de MeO^- s'est produite sur le carbone en β .

En effet, dans ce cas, toutes choses égales par ailleurs la charge positive du phosphore est stabilisée par le doublet de l'azote. Le phosphonium est rendu un peu mou et le MeO^- préfère plutôt attaquer le carbone en β . Il en est de même pour la réaction de piégeage par le méthanol utilisant la tris diméthyl aminophosphine (TDP),¹ ou la triphényl phosphine;¹¹ on obtient toujours l'ylure. Dans ces deux cas, on assiste à un vrai "ramollissement" du P^+ par l'effet α de l'azote dans le cas de la tris diméthyl aminophosphine (TDP) et par délocalisation dans le cas de la triphényl phosphine.

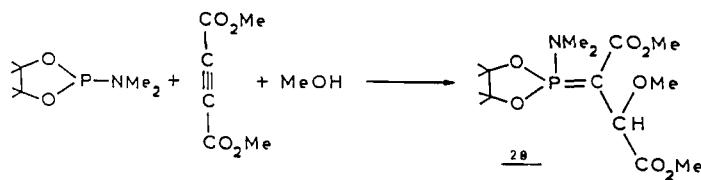


SCHÉMA 45

Une autre preuve peut être citée selon les travaux de BURGADA et coll.,⁷ c'est le cas du piégeage par le phénol.

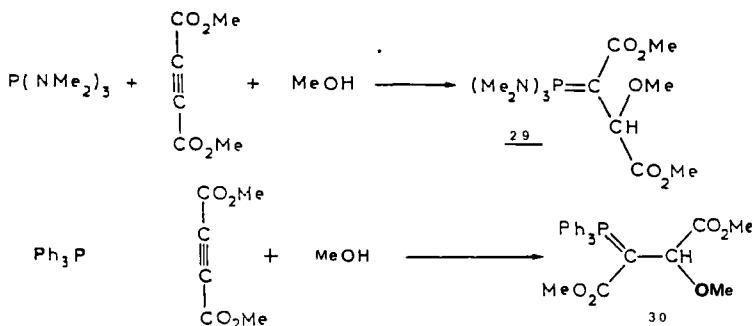


SCHÉMA 46

L'attaque de PhO^- se produit sur le carbone en β ce qui est tout à fait logique car la charge négative de l'ion phénate est délocalisée et il se forme l'ylure.

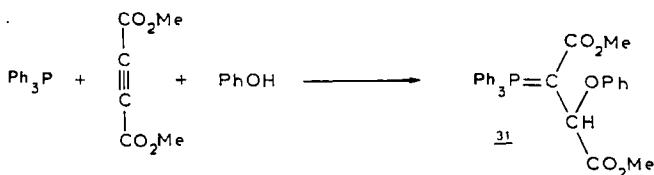


SCHÉMA 47

Si on observe de plus près le cas du piégeage par les imides et les amides, la base conjuguée est essentiellement azotée. Or, selon Pearson,¹⁰ les ions amidures H_2N^- ont été classés comme étant des bases dures, mais dans notre cas la charge négative de la base conjuguée est fortement délocalisée (cas des bases conjuguées des amides) et encore plus dans le cas des imides, nous avons donc affaire à des bases molles. Il est donc tout à fait normal qu'on obtienne les ylures 21, 23, 22 et 25. De plus il ne peut en aucun cas y avoir évolution vers le phosphorane essentiellement à cause de l'effet symbiotique (nous verrons plus loin les conditions d'évolution de la forme ylure vers le phosphorane).

La même réflexion peut être faite quant au cas de piégeage par les hétérocycles aminés (le pyrrole et l'indole). La charge négative de l'anion pyrrole est ramollie par résonance d'où l'attaque sur le carbone en β pour avoir 26a. Il en est de

même pour l'anion de l'indole où l'attaque se fait au début de la réaction sur le carbone en β pour donner 27a.

Cas de l'équilibre ylure \rightleftharpoons phosphoranne

Cet équilibre n'a été observé qu'avec les produits résultant du piégeage du dipôle 1-3 par les acides benzoïques et paraméthoxy benzoïques ($pK_a = 4.47$) (pas d'équilibre dans le piégeage par les alcols et les amides). Ceci nous a amené à prendre en considération le pK_a du réactif de piégeage. l'acide para nitrobenzoïque ($pK_a = 3.43$) et l'acide phényl acétique ($pK_a = 4.31$) ne donne pas lieu à l'équilibre bien que ce dernier acide ait un pK_a très voisin de celui de l'acide para méthoxy benzoïque. Il est donc clair que d'autres facteurs interviennent; si nous adoptons le mécanisme à 6 centres proposés antérieurement² pour expliquer l'interconversion ylure phosphorane il apparaît que dans l'intermédiaire envisagé:

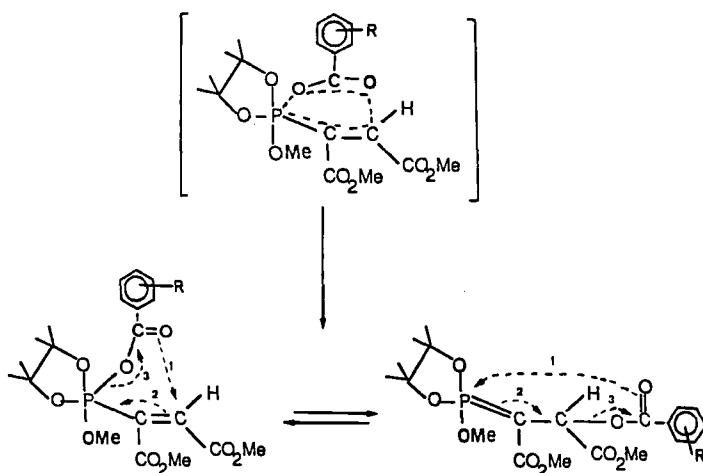


SCHÉMA 48

La structure résonante à six centres est probablement stabilisée par le noyau aromatique. La contribution du noyau aromatique étant elle-même profondément modifiée par tout effet inductif ou mésomère donneur qui contribue à la stabilisation (cas de l'acide para méthoxybenzoïque) ou inversement attracteur qui destabilise l'intermédiaire résonant (cas de l'acide para nitrobenzoïque). Les deux facteurs mis en évidence ici pour observer l'équilibre sont donc le pK_a et un facteur de stabilisation de l'intermédiaire qui est dans notre cas le noyau aromatique substitué par un groupe attracteur ou éventuellement non substitué.

PARTIE EXPERIMENTALE

Préliminaires

Toutes les réactions ont été effectuées dans un tétracol muni d'un agitateur magnétique, d'un thermomètre plongeant, d'une ampoule isobare et d'une arrivée de gaz, permettant à l'appareillage d'être sous atmosphère d'azote.

L'éther éthylique est distillé sur benzophène-sodium puis conservé sur tamis moléculaire 3 Å. Le tétrahydrofurane est distillé sur naphtalène-sodium après passage sur potasse, puis conservé sur sodium.

Les produits de réaction, après purification, sont identifiés par leur spectre infra-rouge (enregistré sur spectrophotomètre Perkin Elmer 457), par leur spectre de résonance magnétique nucléaire enregistré en proton sur un appareil Jeol MH 100 (référence TMS, solvant CCl_4 , CDCl_3 ou C_6D_6) et en PHOSPHORE 31 sur un appareil Jeol FX 90Q.

Les déplacements chimiques sont exprimés en ppm par rapport au TMS (ppm +0.05).

L'analyse centésimale est réalisée par le service de microanalyse de l'Université de Paris 6.

Le point de fusion est pris par projection sur banc Kofler.

Piègeage par les acides

Mode opératoire général. On agite à -50°C une solution de 0.01 mole de méthoxy-2 tétraméthyl-4,4,5,5 dioxaphospholane-1,3,2 dans 10 cc de THF on ajoute, goutte à goutte à cette solution une solution contenant 0.01 mole de A.D.M. dans 15 cc de THF et 0.01 mole d'acide sous atmosphère d'azote sec. L'évolution de la réaction est suivie en RMN ^{31}P .

Pour prouver l'existence de l'équilibre $\text{ylure} \leftrightarrow \text{phosphorane}$ on procède comme suit:

L'état initial présente $x\%$ d'ylure contre $y\%$ de phosphorane dans le THF. On évapore alors rapidement et à froid, sous vide, ce solvant et on le remplace par le CCl_4 . Ceci provoque une variation de proportion de l'ylure et du phosphorane, soit respectivement $x\%$ et $y\%$. L'addition de THF dans ce dernier mélange régénère les proportions $x\%$ et $y\%$ des 2 espèces respectives: ylure, phosphorane.

Piègeage par les Imides

Préparation de 21. A une solution de 1,78 g (0.01 mole) de méthoxy 2 tétraméthyl-4,4,5,5 dioxaphospholane-1-3-2 dans 5 cc de THF, on ajoute, goutte à goutte, à -50°C , une solution de 1.42 g (0.01 mole) d'acétylène dicarboxylate de méthyle et de 0.99 g (0.01 mole) de succinimide dans 25 cc de THF; l'addition se fait en agitant et sous atmosphère d'azote sec. A la fin de l'addition, on laisse le système remonter à température ambiante. La solution est de couleur jaune orange; on chasse complètement le solvant, on obtient une gélatine. Un enregistrement en RMN ^{31}P montre un signal unique à $= 64.8$ ppm. Une addition de 10 cc d'éther fait apparaître un précipité, on filtre et on lave 2 fois avec le même solvant. On isole une poudre jaune $m = 2.1$ g; rendement: 75.8% $F = 142^\circ\text{C}$.

Préparation de 21'. Dans 1.78 g (0.01 mole) de méthoxy-2 tétraméthyl-4,4,5,5 dioxaphospholane dissous dans 5 cc de THF et refroidi à -40°C on ajoute, goutte à goutte, une solution de 1.47 g de phthalimide et 1.42 g (0.001 mole) d'acétylène dicarboxylate de méthyle dans 40 cc de THF; l'addition se fait en agitant et sous atmosphère d'azote sec. Après la fin de l'addition, on chasse le solvant sous vide. Il reste un résidu jaune auquel on ajoute 15 cc d'éther; on maintient l'agitation pendant 4 à 5 mn, on obtient un précipité; filtré et lavé on récupère 3 g de poudre jaunâtre.

Rendement: 92% $F = 156^\circ\text{C}$

L'analyse en RMN ^{31}P : un signal unique à $= 66.49$ ppm.

Piègeage par les Amides

Préparation de 23. On ajoute goutte à goutte à -40°C une solution de 1.35 g de N Méthylbenzamide dissous dans 15 cc de THF et "mêlé" à 1.42 g (0.01 mole) d'acétylène dicarboxylate de méthyle. A une solution de 1.78 g (0.01 mole) de méthoxy-2 tétraméthyl-4,4,5,5 dioxaphospholane 1-3-2 dans 10 cc de THF. L'addition est faite en agitant et sous atmosphère d'azote sec. A la fin de l'addition des réactifs l'agitation est maintenue jusqu'à température ambiante. La solution prend une coloration jaune orange. Un enregistrement en RMN ^{31}P montre un signal à 70 ppm; si on chasse complètement le solvant on obtient une solution huileuse, on additionne alors 15 cc d'éther, l'agitation magnétique est maintenue, 5 mn après, un précipité apparaît. On continue à agiter jusqu'à ce que la coloration devienne jaune.

Le précipité est filtré, lavé à l'éther. On récupère ainsi 3.4 g de poudre jaune clair. $F = 116^\circ\text{C}$; rdt = 76%.

Préparation de 22. On procède de la même manière que précédemment. On isole 3.25 g de produit. L'analyse en RMN ^{31}P montre un signal à $= 68$ ppm. Le rendement de la réaction est de 73% $F = 102^\circ\text{C}$.

Préparation de 25. A une solution de 1.78 g (0.01 mole) de méthoxy-2 tétraméthyl-4,4,5,5 dioxaphospholane-1-3-2 dans 10 cc de THF, on additionne, goutte à goutte, à -50°C une solution de

1.42 g (0.01 mole) d'acétylène dicarboxylate de méthyle et de 1.97 g de benzanilide dans 30 cc de THF. L'addition se fait sous atmosphère d'azote avec une agitation magnétique.

Après avoir chassé complètement le solvant, on procède à un enregistrement en RMN ^{31}P qui montre un signal unique à = 67.91 ppm. Cet ylure n'a pas été isolé malgré plusieurs tentatives de cristallisation ou de distillation.

Piégeage par les hétérocycles aminés

Préparation de 26d. A 1.78 g de méthoxy 2 tétraméthyl-4,4,5,5 dioxaphospholane 1,3,2 mélè à 0.67 g (0.01 mol) de pyrrole dans 15 cc de THF, on ajoute, goutte à goutte, sous atmosphère d'azote, à -50°C , avec une agitation mécanique, 1.42 g d'acétylène dicarboxylate de méthyle dans 10 cc de THF.

Un enregistrement immédiat en RMN ^{31}P à la fin de l'addition des réactifs montre 3 signaux: le premier à = 148.74 ppm (30.5%), le second à = 70.73 ppm (10.5%) et enfin un troisième à = -57.95 ppm (58%). En laissant le système évoluer jusqu'à la température ambiante puis on procède à un deuxième enregistrement. Il montre un signal unique à = -57.95 ppm . On chasse complètement le solvant et on additionne 10 cc d'éther. On place le système à -20°C pendant 36 H. Le phosphorane 12a précipite. On filtre m = 2.78 g; rdt: 72% F: 73°C.

Préparation de 27a. A une solution de 1.17 g d'indole et 1.78 g (0.01 mole) de méthoxy 2-tétraméthyl-4,4,5,5-dioxaphospholane dans 10 cc de THF, on additionne goutte à goutte une solution de 1.42 g de $\text{MeCO}_2\text{C}\equiv\text{C}-\text{CO}_2\text{Me}$ dans 5 cc de THF à froid (-40°C), sous atmosphère d'azote, avec une agitation magnétique. Une fois l'addition des réactifs achevée, un premier enregistrement en RMN ^{31}P montre 3 signaux:

148.40 ppm correspondant au phosphite de départ

70.3 ppm correspondante à l'ylure

58.00 ppm correspondant au phosphorane

Une heure après avoir atteint la température ambiante un enregistrement en RMN ^{31}P montre un signal pratiquement unique (98%) à = 70.26 ppm. On chasse complètement le solvant, on additionne 10 cc d'éther, les premiers cristaux commencent à apparaître après 56 jours à -20°C . On peut isoler 0.29 g d'ylure 13c. F = 116°C. L'analyse en RMN ^{31}P montre principalement le signal à = 70.26 ppm (95%).

BIBLIOGRAPHIE

1. R. Burgada, Y. O. El Khoshnien, et Y. Leroux *Tetrahedron*, **41**, (7), 1207-1222 (1985).
2. R. Burgada, Y. O. El Khoshnien, et Y. Leroux *Tetrahedron*, **41**, (7), 1223-1232 (1985).
3. D. El Manouni, Y. Leroux, R. Burgada *Tetrahedron*, **42**, (9), 2435-2449 (1986).
4. R. Burgada, Y. Leroux et Y. O. El Khoshnien, *Tetrahedron Letters*, **1981**, 3533.
5. R. Burgada, Y. Leroux et Y. O. El Khoshnien, *Tetrahedron Letters*, **1980** 925 A.C.S. Symposium series 1981, (171), 607.
6. R. G. Pearson et J. Songstad, *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 3523, (1963), R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* **110**, 7684-7690 (1988).
7. R. Burgada, Y. Leroux et Y. O. El Khoshnien, *Phosphorus and Sulfur* **10**, 181 (1981).
8. R. G. Pearson et J. Songstad, *J. Chem. Soc.* **89**, 1827, (1967), R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* **110**, 7684-7690 (1988).
9. J. O. Edwards et R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* **84**, 16-24 (1961).
10. R. G. Pearson, *Chemistry in Britain*, **3**, 103 (1967).
11. F. Wilson et J. C. Tebby, *J. Chem. Soc. Perkin I* **22**, 2830-34 (1972).
12. R. F. Hudson et C. Brown, *Accounts Chem. Res.* **5**, 204 (1972).
13. A. Albert et E. P. Serjeant, *The Determination of ionization constants 1971* (Champan et Hall LTB).
14. J. Mathieu et R. Panico, *Mécanismes réactionnels en chimie organique* (Hermann).