

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>

### STABILITÉ THERMIQUE ET ALCOOLYSE DE QUELQUES YLURES DE TYPE

R. Burgada<sup>a</sup>; Y. O. El Khoshniah<sup>a</sup>; Y. Leroux<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Laboratoire de Chimie des Organo-Éléments E.R.A. 825, Université P. & M. Curie tour 44-45, Paris Cedex

**To cite this Article** Burgada, R. , Khoshniah, Y. O. El and Leroux, Y.(1985) 'STABILITÉ THERMIQUE ET ALCOOLYSE DE QUELQUES YLURES DE TYPE', *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 22: 2, 225 – 230

**To link to this Article: DOI:** 10.1080/03086648508073451

**URL:** <http://dx.doi.org/10.1080/03086648508073451>

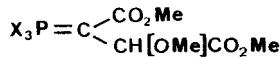
### PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

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.

## STABILITÉ THERMIQUE ET ALCOOLYSE DE QUELQUES YLURES DE TYPE



R. BURGADA, Y. O. EL KHOSHNIEH\* et Y. LEROUX

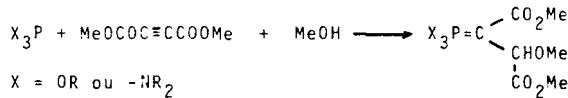
*Laboratoire de Chimie des Organo-Éléments E.R.A. 825, Université P. & M.  
Curie tour 44-45, 4 place Jussieu 75230 Paris Cedex 05*

(Received September 25, 1984)

The thermal stability and alcoholysis reaction concerning ylides of the type  $X_3P=C\begin{array}{l} \diagup CO_2Me \\ \diagdown CH(OMe)CO_2Me \end{array}$  is reported. These ylides undergo an addition reaction with methanol leading apparently to a pentacoordinated species which decomposes with or without breaking of the P—C bond.

### INTRODUCTION

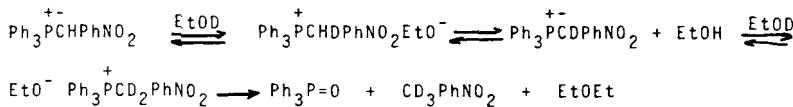
Dans un précédent travail<sup>1</sup> nous avons décrit un certain nombre d'ylures et de phosphoranes obtenus par réaction d'un phosphite ou d'une aminophosphine sur l'acétylène dicarboxylate de méthyle en présence d'un réactif de piégeage protique comme le méthanol.



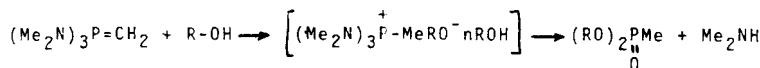
Ce genre d'ylure est trop stabilisé pour intervenir dans une réaction de type Wittig.

De manière à disposer d'un élément de comparaison avec les autres ylures classiques, nous avons envisagé l'étude des réactions d'alcoolysis par le méthanol.

Dans les travaux antérieurs sur les réactions d'alcoolysis des ylures nous pouvons citer Grayson et Keough<sup>2</sup> qui, à partir du p.nitrobenzylidène-triphényl phosphorane, ont obtenu par alcoolysis, au moyen de deutérioéthanol, un para nitro toluène deutérié:



Un autre exemple plus récent est fourni par les travaux de Ibrahim et Abd-Ellah<sup>3</sup>

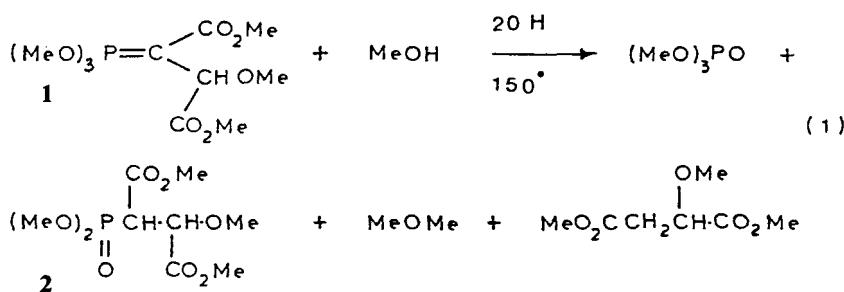


\*Ce travail représente une partie de la Thèse de Doctorat ès Science de Mr. Y. O. El Khoshnien soutenue le 13.06.1984.

réaction dans laquelle il n'y a pas rupture de l'unique liaison P—C mais, par contre, alcoolysé des trois liaisons P—N.

## RÉSULTATS

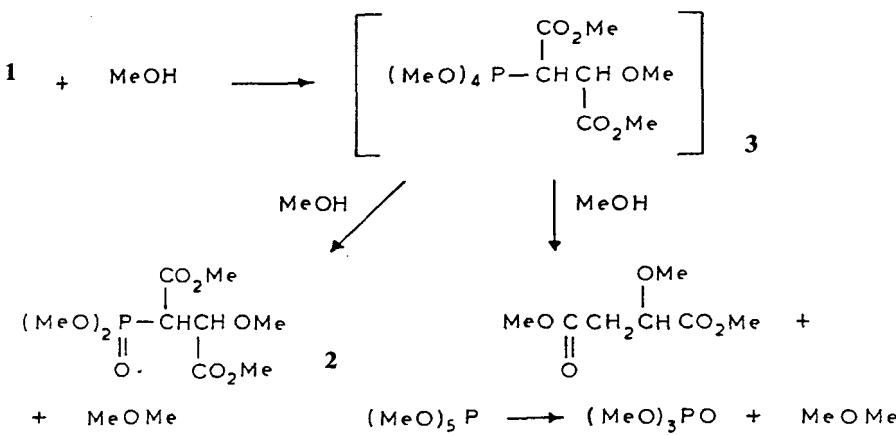
La première réaction étudiée est celle de la méthanolysé de l'ylure **1**, ylure dont la préparation est indiquée dans un travail antérieur.<sup>1</sup>



A température ordinaire l'ylure **1** ne réagit que très lentement sur le méthanol, il peut d'ailleurs être préparé en présence d'un excès de méthanol. La conservation de l'ylure **1** en présence d'un excès de méthanol à 20° montre au bout de quelques heures en RMN <sup>31</sup>P un faible signal à 1.5 ppm (décuplet) attribué au triméthyl phosphate ainsi qu'un autre signal de faible intensité à -65.5 ppm attribué au pentaméthoxy phosphorane qui est un précurseur du triméthyl phosphate.<sup>4</sup>

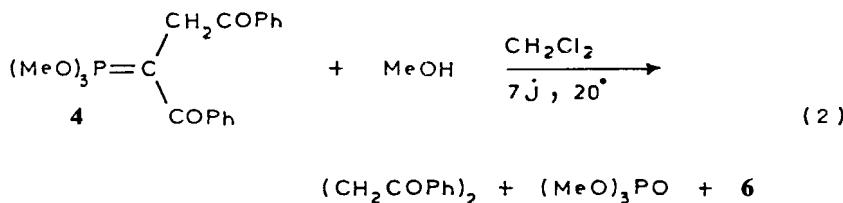
Le chauffage de ce système à 150° pendant 20 heures (réaction 1) permet d'observer globalement la formation de 60% de (MeO)<sub>3</sub>PO et de 40% des deux diastéréoisomères du phosphonate **2** en proportions équivalentes δ <sup>31</sup>P 19.9 et 21 ppm.

Il paraît clair que la formation de ces composés résulte d'une addition du méthanol sur l'ylure:

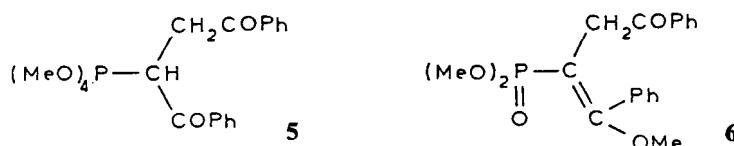


Le phosphorane saturé intermédiaire 3 n'a pu être observé par spectroscopie. Le triméthyl phosphate formé implique la méthanolysé de la liaison P—C et la libération d'un fragment organique que nous avons isolé et identifié. L'autre évolution de l'intermédiaire 3 se réalise avec conservation de la liaison P—C.

L'exemple le plus proche que nous ayons trouvé dans la littérature concerne la méthanolysé de l'ylure 4:<sup>5</sup>



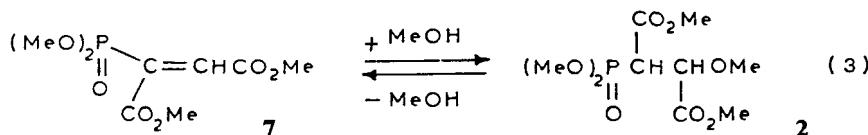
réaction dans laquelle nous avons également rompu la liaison P—C. Précisément, les auteurs invoquent un intermédiaire pentacoordiné non détectable comme 5 qui est tout à fait comparable à notre intermédiaire 3.



Il est intéressant de préciser que dans la réaction (2) le triméthyl phosphate se forme à 40% et que le phosphonate **6** a été également mis en évidence. Nous observons donc dans le cas de la méthanolysé de l'ylure **4** un résultat tout à fait comparable au cas de la méthanolysé de notre ylure **1**.

Nous verrons dans la partie expérimentale que la distillation du produit de la réaction (1) permet de déceler d'autres sousproduits de réaction tels que 7.

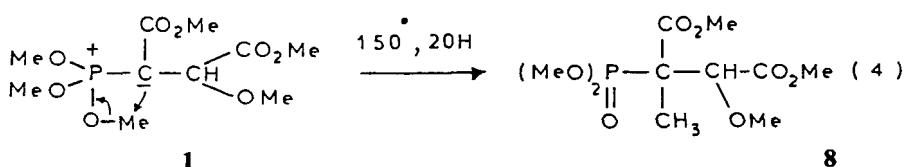
En fait, le vinyl phosphonate 7 ainsi que les maléates et fumarates ne résultent pas de la réaction (1), ils résultent simplement respectivement du phosphonate 2 et du méthoxy succinate de méthyle effectivement formés dans la réaction (1) mais qui, à la distillation, éliminent du méthanol. En fait il s'agit d'une réaction équilibrée que nous avons prouvée dans l'expérience suivante:



La mise en solution à température ordinaire d'un échantillon pur de vinylphosphonate 7 dans un excès de méthanol permet d'observer au bout d'une dizaine d'heures la disparition totale de 7 et la formation quantitative des deux diastéréoisomères du phosphonate saturé 2. La distillation du produit de la réaction donne 80% de phosphonate 2 et 20% de phosphonate 7 (E + Z).

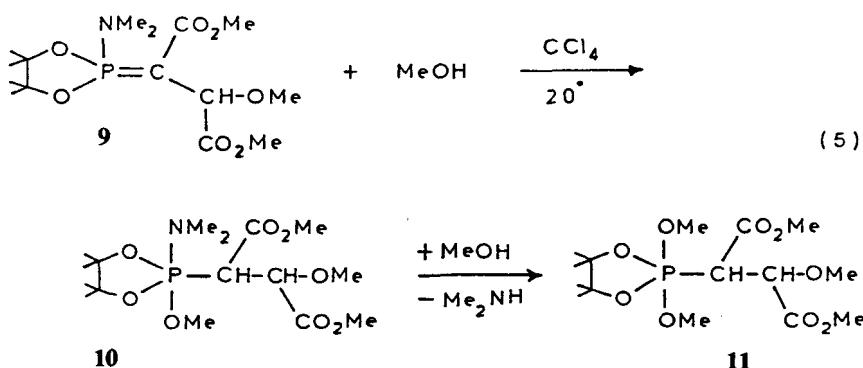
Le même phénomène d'addition élimination est observable à partir des maléates et fumarates en présence de méthanol pour conduire au méthoxy succinate de méthyle.

Le spectre RMN  $^1\text{H}$  de l'ylure **1** distillé (à 140–150° 10 $^{-2}$ ) montre dans la région de C—CH<sub>3</sub> (1.2–1.5 ppm) l'amorce à peine visible d'un signal; le produit brut de la réaction (1) également. Ceci nous a incité à prendre en considération les éventuels réarrangements thermiques dont l'ylure **1** pourrait être le siège. En fait, le chauffage en ampoule scellée de l'ylure **1** à 150° pendant 20 heures nous a permis d'observer la formation à 82% du produit de réarrangement, soit les deux diastéréoisomères du phosphonate **8**;  $^{31}\text{P}$  23.2 et 24.7 ppm.



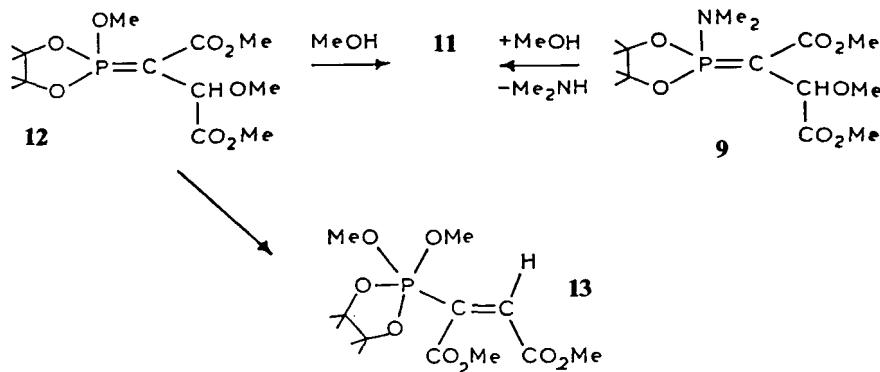
Dans la réaction (4), il se forme également environ 8% de phosphonate vinylique 7 et 10% de triméthyl phosphate. Ces impuretés sont dues à des traces de méthanol encore présent dans l'ylure de départ qui a été utilisé brut de synthèse.

Le deuxième ylure étudié dans le cadre des réactions de méthanolysé est l'ylure 9 comportant un cycle et une liaison P—N:



L'évolution de cette réaction a été suivie à température ordinaire par RMN de  $^{31}\text{P}$ ; au bout de 20 heures de contact à 20°, l'ylure **9** et les phosphoranes **10** et **11** sont présents en quantités équivalentes dans le mélange réactionnel; au bout de 40 heures, l'ylure **9** est présent à 5%, le phosphorane **10** à 40% et le phosphorane **11** à 55%. Enfin, au bout d'une centaine d'heures on a: **10**: 20%, **11**: 75% (impuretés 5%). Naturellement, la réaction est accélérée par un excès de méthanol ou par chauffage. La formation du phosphorane **10** correspond à l'addition de méthanol sur l'ylure **9**, tandis que la formation du phosphorane **11** correspond à une méthanolysé de **10**. L'ylure cyclique **12** beaucoup plus instable que **9** additionne instantanément le méthanol pour conduire directement au phosphorane **11**. L'ylure **12** n'a d'ailleurs

qu'une durée de vie très courte après sa formation; s'il n'est pas piégé par le méthanol il se transpose en phosphorane vinylique 13.



## CONCLUSION

Ces réactions montrent que les ylures comme 1, 9 et 12 réagissent d'une manière analogue à celle des ylures classiques avec ou sans rupture de la liaison P—C selon les conditions de la réaction.

Nous constatons également que les ylures cycliques comme 9 et 12 sont plus réactifs que leurs homologues linéaires. Enfin il paraît démontré que ces réactions se réalisent par l'intermédiaire d'une structure pentacoordinée parfaitement analysable quand elle est stabilisée par un cycle.

## PARTIE EXPÉRIMENTALE

Les spectres de  $^{31}\text{P}$  ont été enregistrés sur un appareil Jeol FX 90Q équipé d'un dispositif à variation de température, avec ou sans découplage des protons. Les déplacements chimiques sont indiqués par rapport à  $\text{PO}_4\text{H}_3$  à 85% introduit sous forme de référence électronique dans le programme de l'appareil; ceci permet l'utilisation de tubes de 5 mm de diamètre en rotation sans introduction de capillaire.

Les spectres de  $^1\text{H}$  ont été enregistrés sur un appareil Jeol MH100 à 100 MHz avec le T.M.S. comme référence interne; les spectres I.R. sur Perkin Elmer 157G. La préparation des ylures 1, 9, 12 a été décrite antérieurement.<sup>1</sup>

*Méthanolyse de l'ylure 1.* Sur 5 g d'ylure 1 on ajoute 15 ml de méthanol anhydre et chauffe à reflux pendant 40 heures sous azote sec. L'excès de méthanol est ensuite distillé et le résidu distillé sous vide:

1—Fraction 3.2 g  $E_{0.01}$  30–90°

2—Fraction 2.2 g  $E_{0.01}$  120–136°

La première fraction est constituée de:

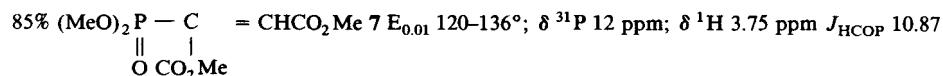
1— $(\text{MeO})_3\text{PO}$  Eb 197°;  $\delta$   $^{31}\text{P}$  1.5 ppm;  $\delta$   $^1\text{H}$  3.75 ppm;  $J_{\text{HCOP}}$  10.5 Hz (doublet); I.R.  $\nu$  PO 1285  $\text{cm}^{-1}$   $\nu$  POC 1040  $\text{cm}^{-1}$

2—Maléate de méthyle Eb 205°;  $\delta$   $^{13}\text{C}$  129.85 ppm (C = C, Z);  $\delta$   $^1\text{H}$  3.78 ppm  $\underline{\text{HCO}_2\text{C(s)}}$  6.85 ppm  $\underline{\text{H-C(s)}}$

3—Fumarate de méthyle Eb 192°;  $\delta$   $^{13}\text{C}$  133.42 ppm (C = C, E)  $\delta$   $^1\text{H}$  3.78 ppm  $\underline{\text{HCO}_2\text{C(s)}}$  6.27 ppm  $\underline{\text{H-C(s)}}$ ;  $\nu$  C=O 1742  $\text{cm}^{-1}$   $\nu$  C=C 1645  $\text{cm}^{-1}$

4—Méthoxy succinate de méthyle Eb 119°/22 mm;  $\delta$   $^{13}\text{C}$  37.6 ppm (CH<sub>2</sub>) 76.75 ppm (CH);  $\delta$   $^1\text{H}$  4.17 ppm  $J_{\text{HH}}$  7.5 Hz(d)  $\underline{\text{CH}_2\text{CH}}$   $\nu$  C=O 1742  $\text{cm}^{-1}$  solvant  $\text{CDCl}_3$

La deuxième fraction est constituée de:



Hz (d) 6 H de  $\text{POCH}_3$ ; 3.84 ppm (s) 6 H  $\text{CO}_2\text{CH}_3$ ; 6.75 ppm  $J_{\text{HC-CP}}$  21.75 Hz (d) I.R.;  $\nu$   $\text{C=O}$  1740  $\text{cm}^{-1}$   $\nu$   $\text{C=C}$  1650  $\text{cm}^{-1}$   $\nu$   $\text{PO}$  1265  $\text{cm}^{-1}$   $\nu$   $\text{POC}$  1040  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{CDCl}_3$ ).

Valeurs en accord avec les résultats de Nicholson (1972).<sup>6</sup>

**Équilibre 7  $\rightleftharpoons$  2.** A 2.52 g de phosphonate 7 (0.01 mol) on ajoute 5 ml de méthanol en atmosphère d'azote sec. Après 2 jours d'agitation à température ordinaire, le mélange est examiné en RMN de  $^{31}\text{P}$ . Le pic à 12 ppm correspondant à 7 a entièrement disparu au profit de deux nouveaux pics à 20.2 ppm (41%) et à 21.53 ppm (59%) (le  $\Delta\delta$  est dû au méthanol) correspondant aux deux diastéréoisomères du phosphonate 2.

L'excès de méthanol est chassé sous vide et le produit est distillé  $\text{E}_{0.05}$  145°. L'examen du distillat montre que 18% seulement du phosphonate 2 sont récupérés tandis que 82% de celui-ci ont été transformés en phosphonate 7.

**Réarrangement thermique de l'ylure 1.** Un échantillon de l'ylure 1 distillé est chauffé en ampoule scellée pendant 20 heures à 150°. Après retour à température ambiante, un spectre de RMN  $^{31}\text{P}$  montre la composition suivante: 27.7 ppm (44%) 23.2 ppm (38%) 8 (2 diastéréoisomères), soit 82% de transformation  $\delta^1\text{H}$  4.58 ppm  $J_{\text{HCCP}}$  21 Hz (d) et 4.50 ppm  $J_{\text{HCCP}}$  18.6 Hz (d)  $^1\text{H}$  de HCCP; 3.83 ppm  $J_{\text{HCOP}}$  11.25 (d); 1.43 ppm  $J_{\text{HCCP}}$  21 Hz (d) et 1.27 ppm  $J_{\text{HCCP}}$  21 Hz (d) 3 H de  $\text{CH}_3-\text{C-P}$  ( $\text{CCl}_4$ ).

**Méthanolyse de l'ylure 9.** A une solution de 3.65 g (0.01 mol) d'ylure 9 dans 10 ml de  $\text{CCl}_4$ , on ajoute 0.32 g (0.01 mol) de méthanol anhydre à température ordinaire en agitant sous atmosphère d'azote sec. L'évolution du mélange est suivie comme décrit dans la partie théorique.

ylure 9  $\delta^{31}\text{P}$  67 ppm (structure fine doublet d'heptuplet)  $J_{\text{PNCH}}$  10.74 Hz  $J_{\text{PCCH}}$  28.6 Hz ( $\text{CDCl}_3$ ) phosphorane 10  $\delta^{31}\text{P}$  -40.5 ppm (structure fine complexe 8 pics élargis) phosphorane 11  $\delta^{31}\text{P}$  -46.5 ppm (structure fine doublet d'heptuplet dédoublé)  $J_{\text{POCH}}$  13.63 Hz  $J_{\text{PCCH}}$  4.84 Hz  $J_{\text{PCH}}$  27.2 Hz

Les valeurs indiquées ci-dessus sont en bon accord avec les résultats obtenus antérieurement sur des structures voisines.<sup>1</sup>

## BIBLIOGRAPHIE

1. R. Burgada, Y. Leroux et Y. O. El Khoshnien, *Terahedron Letters*, **22**, 3393 (1981).
2. M. Grayson et P. T. Keough, *J. Amer. Chem. Soc.*, **82**, 3919 (1960).
3. EHM Ibrahim et I. M. Abd. Ellah, *Egypt J. Chem.*, **22**(5), 393 (1980).
4. D. B. Denney et S. T. D. Gough, *J. Amer. Chem. Soc.*, **87**, 138 (1965).
5. F. Ramirez, O. P. Madan et C. P. Smith, *J. Org. Chem.*, **22**84 (1965).
6. D. A. Nicholson, *Phosphorus and Sulfur*, **2**, 143 (1972).