

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>

ETUDE PAR RMN DES RÉACTIONS D'ADDITION DES SPIROPHOSPHORANES À LIAISON P—H SUR LE TÉTRA ÉTHYLE ET LE TÉTRA MÉTHYLE ÉTHYLIDÈNE BIS PHOSPHONATE

Ramon Burgada^a; Théodorine Bailly^a

^a Laboratoire de Chimie des Organoéléments, CNRS (URA 473), Université Pierre et Marie Curie, Paris, Cedex 05, France

To cite this Article Burgada, Ramon and Bailly, Théodorine(1995) 'ETUDE PAR RMN DES RÉACTIONS D'ADDITION DES SPIROPHOSPHORANES À LIAISON P—H SUR LE TÉTRA ÉTHYLE ET LE TÉTRA MÉTHYLE ÉTHYLIDÈNE BIS PHOSPHONATE', *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 103: 1, 125 — 132

To link to this Article: DOI: 10.1080/10426509508027371

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/10426509508027371>

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.

ETUDE PAR RMN DES RÉACTIONS D'ADDITION DES SPIROPHOSPHORANES À LIAISON P—H SUR LE TÉTRA ÉTHYLE ET LE TÉTRA MÉTHYLE ÉTHYLIDÈNE BIS PHOSPHONATE*

RAMON BURGADA et THÉODORINE BAILLY

*Laboratoire de Chimie des Organoéléments, CNRS (URA 473),
 Université Pierre et Marie Curie, 4 place Jussieu 75252 Paris, Cedex 05, France*

(Received November 2, 1994; in final form November 7, 1994)

The spirophosphoranes **1** to **4**, **6** and **7** bearing a P—H bond have been condensed with tetraethyl (z) or tetra methyl (x) ethenylidene bis phosphonate by a Michaël type addition reaction. The resulting compounds: Spirophosphoranes-bis phosphonates **1x**, **3x**, **4x**, **5x**, **6x**, **7x** and **2z**, **4z**, **5z**, **7z** have been studied by NMR ^1H , ^{31}P and ^{13}C . With the spirophosphorane **7** that contain 90% of its tricoordinated form **7'** the formation of an intermediate **7ax** or **7az** has been observed: **7ax** or **7az** give rise to a slow transposition at 20°C or a fast rearrangement at 60°C into phosphorane **7x** or **7z**.

Key words: Ethenylidene bis phosphonate, spirophosphorane, phosphorane-bis phosphonate, stereomutation, tautomeric equilibrium PIII–PV, diastereotopy.

INTRODUCTION

Dans un précédent travail nous avons décrit quelques réactions d'addition de nucléophiles protiques X—H sur la double liaison du tétraéthyle éthylidène bis phosphonate.¹ Au cours de ce travail nous avons examiné le cas de quelques spirophosphoranes à liaison P—H comme par exemple le composé **3** du Schéma I qui conduit à la formation du spirophosphorane-bis phosphonate **3z**.

Dans le composé **3z** le spectre de RMN ^{31}P à 36,22 MHz, découplé des protons, présente 4 pics d'égale intensité pour la partie P_V et seulement 4 pics pour la partie P_IV alors que 8 pics étaient attendus¹ (partie AB d'un système ABX). L'obtention récente d'un spectre de ^{31}P avec l'irradiation de la partie X (P_V) transforme les 4 pics de la partie P_IV en deux singulets (24,9 et 25,3 ppm.). Ceci montre² que les

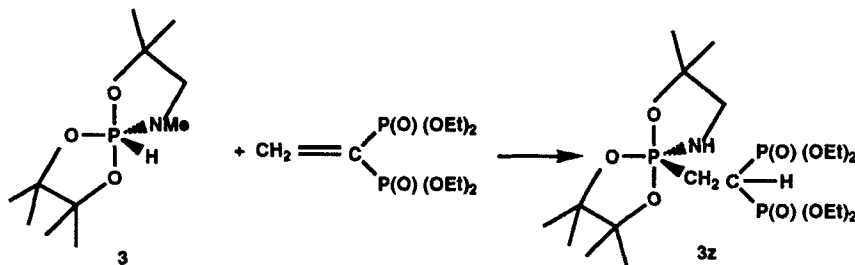


SCHÉMA I

*Article dédié au Professeur Reinhard Schmutzler pour son sixantième anniversaire.

deux atomes de phosphore tétracoordinés sont bien inéquivalents mais non couplés entre eux, $J_{AB} = 0$. On peut alors déduire J_{AX} 34,7 Hz et J_{BX} 27,7 Hz valeurs en bon accord avec $J_{AX} + J_{BX}$, écart entre les deux pics extrêmes du signal P_V . La présence en RMN 1H de six singulets pour les groupes Me du phosphorane **3z** est en faveur d'une stéréomutation bloquée qui évite la perte de chiralité de l'atome de phosphore pentacoordiné et rend ainsi les deux atomes de phosphore tétracoordinés diastéréotopiques. (Dans **1x** ou **1z** qui subit une stéromutation rapide à 20°C on observe en RMN ^{31}P à 20°C un triplet pour la partie P_V et un doublet pour la partie P_{IV}). Toutefois la valeur de $J_{P_1CP_2} = 0$ tout à fait inhabituelle nous a incités à rechercher, de manière à en préciser les causes, une structure dans laquelle les atomes de phosphore tétracoordinés seraient discrètement modifiés; c'est la raison pour laquelle nous avons choisi dans le présent travail de remplacer les groupes OEt par des groupes OMe ce qui introduit une modification de l'encombrement stérique.

RÉSULTATS ET DISCUSSION

Effectivement le composé **3x** du Tableau A, dont la Figure 1 représente le spectre de RMN ^{31}P , montre toutes les caractéristiques d'un système ABX dont les valeurs calculées figurent dans le Tableau B. En RMN 1H à 400 MHz les deux protons du groupe méthylène, lié à l'atome d'azote, forment avec l'atome de phosphore un système AMX. Les quatre fonctions OMe des atomes de phosphore tétracoordinés sont inéquivalentes et se présentent sous la forme de quatre doublets.

Le phosphorane **6x** montre des caractéristiques spectrales analogues, (voir Tableaux A et B).

Le spirophosphorane **4x** n'a pas été obtenu pur; en effet une réaction équimoléculaire entre le phosphorane **4** et le tétraméthyle éthyldène bis phosphonate conduit à un mélange de **4x** 35%, **5x** 60% et **4** non transformé. Ceci montre que la cinétique d'addition de **4** sur le bis phosphonate est plus lente que la cinétique d'addition de **4x** sur le même bis phosphonate (Schéma II); **4**, **4x** et **5x** ont été identifiés dans le spectre de ^{31}P du mélange réactionnel (**4x**: faux triplet à -38,3 ppm. $J_{AX} + J_{BX} = 56,9$ Hz. **5x**: faux triplet centré à -32,4 ppm. $J_{AX} + J_{BX} = 63,5$ Hz). L'addition d'un excès de bis phosphonate dans le mélange réactionnel fait disparaître **4x** au profit de **5x** et naturellement le spirophosphorane **4** qui était excédentaire.

Inversement le spirophosphorane **4z** est obtenu pur quantitativement pour une proportion équimoléculaire des réactifs. Comme dans **3z** en RMN 1H les atomes d'hydrogène du groupe méthylène fixé à l'atome d'azote forment avec le phosphore pentacoordiné un système AMX; cependant ici le doublet de doublet (2,54 ppm) résultant de l'un de ces protons est dédoublé avec un J de 1,65 Hz que nous avons attribué à un couplage H_{CNH} qui n'existe pas dans **3z**, **3x**, ou dans **5z**. Dans **5z** le spectre de 1H est trop compliqué pour une attribution précise des δ et J car il y a recouvrement des signaux de $P_VCH_2CHP_{(IV)2}$ et de $NCH_2CHP_{(IV)2}$.

Le phosphorane **1x** ne présente aucune différence par rapport au phosphorane **1z** décrit précédemment. On constate une stéréomutation rapide à 20°C de l'atome P_V et on observe deux doublets pour les groupes OMe des deux atomes de phosphore tétracoordinés.

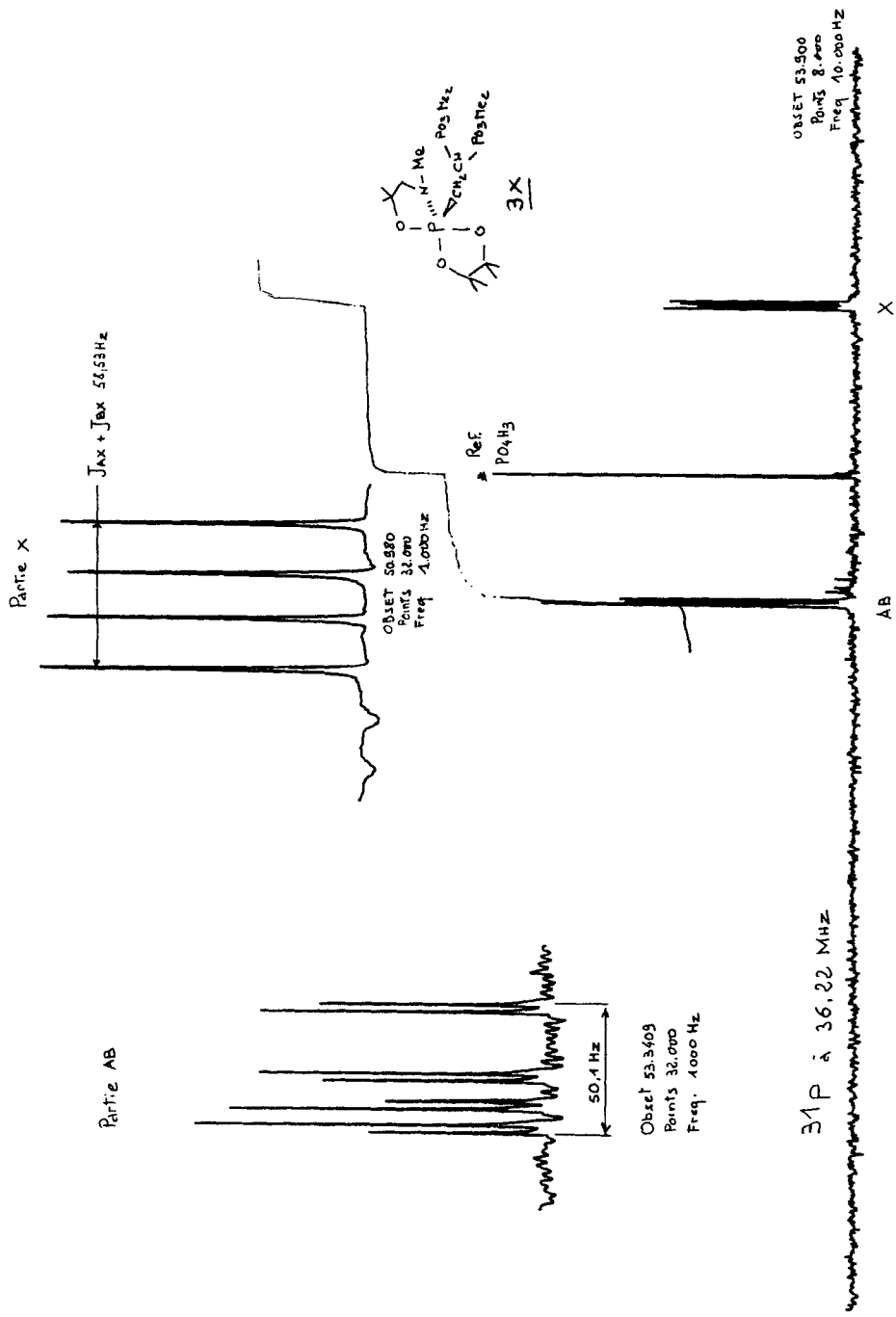


FIGURE 1 (Spectre RMN ^{31}P du composé **3x**).

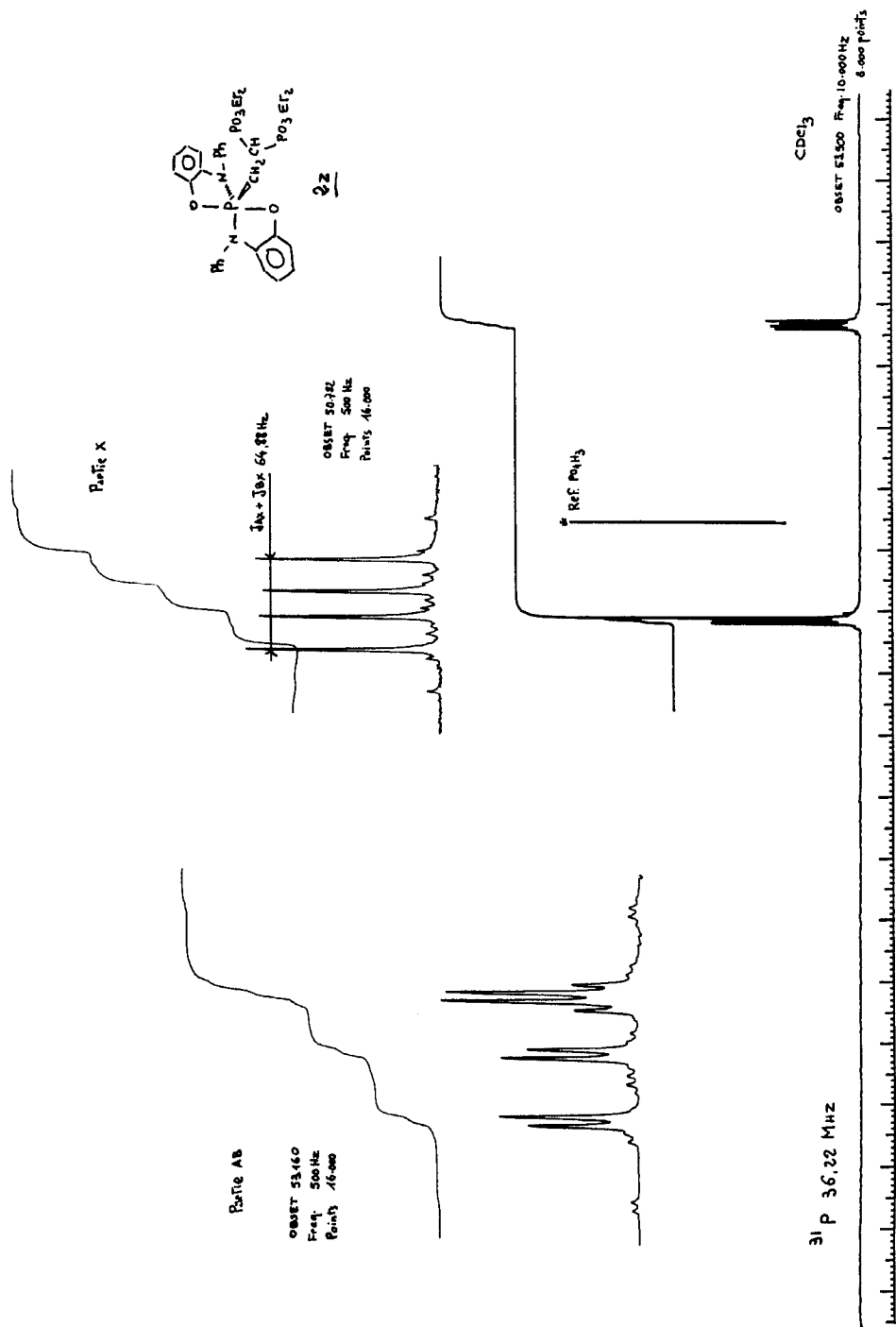


FIGURE 2 (Spectre RMN 31P du composé 2z).

TABLEAU A

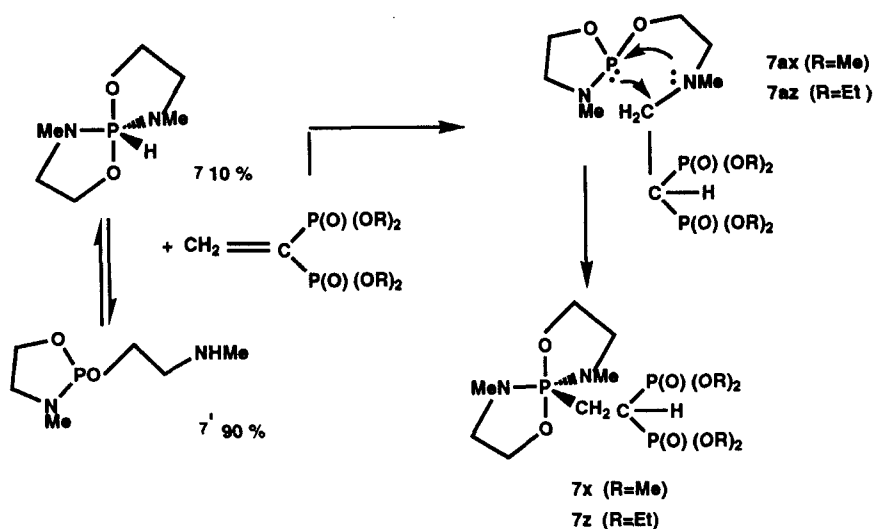
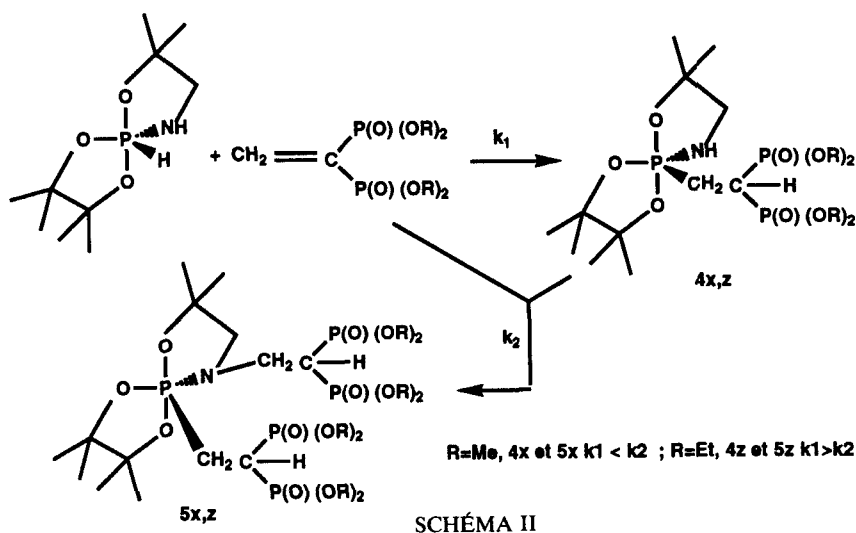
| Produit | N° | ¹³ C (CDCl ₃) | | | | ¹ H 400 MHz (CDCl ₃ si non spécifié. Ref. TMS) δ ppm J Hz |
|---------|----|---|-------|----------------------------|-----|---|
| | | CH ₂ Pv δ * | | CHP ₁ V δ ** | | |
| | 1x | 29,4 | 174,7 | 33,4 | 129 | 1,18 s.; 1,22 s; 2,57 à 2,72 dtd.; 3,31 à 3,51 ttd.; 3,79 JHCOP 11 d. 3,83 JHCOP 11,5 d.. |
| | 2x | 33,8 | 178,3 | 32,9 | 137 | 1,1 J 7,15-1,2 J 7,15, 2t.; 1,22 J 6,87 t.; 1,29 J 7,15 t.; 3,12 à 3,28 m.; 3,33 à 3,36 m.; 3,40 à 3,43 m.; 3,84 à 4,17 m.; (trois massifs centrés à 3,9-4 et 4,14) 6 m.; 6,21 m.; 6,59 m.; 7,34 m. |
| | 3x | 30,2 | 180 | 32,9 | 130 | 1,07;1,11;1,14;1,15;1,27;1,39 : 6s.; 2,49 JHCNP19,24 JHH 8,25 dd.; 2,78 à 2,89 ttd; 2,90 J 8,8 d.; 2,96 JHH 8,25 JHCNP 1,6 dd.; 3,63 J 10,99 d.; 3,66 J 10,45 d.; 3,68 J 11 d.; 3,70 J 11 d.; 3,73 à 3,88 dtd.. (C ₆ D ₆) |
| | 4x | | | | | Voir texte |
| | 5x | 29,9 | 170,9 | 32,8 | 135 | 1,1 à 1,5 m.; 2,3 à 2,55 m.; 2,7 à 2,9 m.; 3 à 3,5 m.; 3,79 à 3,84 m. |
| | 4z | 30 | 172,8 | 33,7 | 133 | Entre 1,05 et 1,38 (15 pics); 2,54 JHCNP 24,47 JHH 7,8 JHCNH 1,65 dtd; 2,81 à 3 m.; 3,72 JHH 5,5 JHCP 24,19 JHCCP 24,47 dtd.; 4,16 à 4,3 m.. (C ₆ D ₆) |
| | 5z | | | | | 1,09 à 1,48 m. (voir texte) |
| | 6x | 28,75 | 171 | 32,58 | 136 | 1,21 s.; 1,29s; 2,04 à 2,19 m.; 2,26 à 2,46 m.; 2,65 JHCNP 20,8 JHH 8,24 dd.; 2,79 JHH 8,8 d.; 2,79 JHCNP 8,8; 3,45 à 3,67 dtd.. JHCOP ₁ V : 3,79 à 3,82 m. (CDCl ₃) 3,28 J 11; 3,32 J 7,7; 3,33 J 10,99 et 3,35 J 7,7 (C ₆ D ₆) |
| | 7x | 29,3 | 178 | 33,2 | 132 | 2,78 JHCNP 8,8 d.; 3,62 JHCOP 11 d.; 3,63 J 10,44 d.; 3,66 J 11 d.; 3,67 J 11 d. (4 d pour JHCOP des groupes OMe) |
| | 7z | | | | | 1,33 et 1,34 (2 t.) J 7,15; 2,27 à 2,47 m.; 2,72 à 2,84 m.; 2,78 JHCNP 8,79 d.; 3 à 3,10 m.; 3,28 à 3,47 m.; 3,64 à 3,78 m.; 4,13 à 4,21 m.. |

* Les signaux de cette colonne sont des doublets. ** Les signaux de cette colonne sont des triplets

TABLEAU B

| RMN ³¹ P | | | | | | | |
|---------------------|------|-------|-------|----------|----------|-------|------------|
| N° | JAB | JAX | JBX | δA | δB | δX | Np Note |
| 3x | 3,2 | 37,7 | 22,8 | 27,7 | 27,9 | -37,5 | 4 |
| 5x | 2,1 | 31,12 | 31,8 | 26,5 | 26,6 | -32,4 | 3 |
| 6x | 4,16 | 28,8 | 23,5 | 28 | 28,2 | -53,6 | 4 |
| 7x | 3 | 33,5 | 23,6 | 26,8 | 27,8 | -50,6 | 4 |
| 2z | 3,2 | 41,4 | 23,31 | 24,6 | 23,6 | -41,5 | 4 |
| 3z | 0 | 34,7 | 27,7 | 24,94 | 26,38 | -37,9 | 4 |
| 4z | 0 | 31,82 | 30,45 | 24,6 | 25,5 | -31,2 | 3 C6D6 |
| 7z | - | - | - | 28,3 | 28,7 | -47,5 | 4 |
| 5z | - | - | - | 24,6 m.* | 21,3 s** | -32 | |
| 1x | - | - | - | 26 d | - | -24,8 | t J30,8 Hz |
| 4x | | | | | | -38,2 | |

*Multiplet correspondant au fragment PvCH₂CHP₁V₂. **Singulet correspondant au fragment NCH₂CHP₁V₂ Np nombre de pics(du signal Pv)



Le phosphorane **2z** est le seul composé de la série **z** (OEt) qui présente un couplage J_{AB} non nul (3,2 Hz). Le spirophosphorane **7** est en équilibre avec sa forme tautomère tricoordonnée **7'**,⁵ cette dernière très largement majoritaire (environ 90% à 20°C) présente deux sites nucléophiles, l'atome de phosphore tricoordonné et l'atome d'azote NHMe de la chaîne (Schéma III). Cette fonction NHMe est susceptible de s'additionner rapidement à 20°C sur les esters de l'éthylidène bis phosphonate¹ (Schéma III).

En effet l'addition équimoléculaire de **7-7'** au bis phosphonate de tétraéthyle ou de tétraméthyle permet d'observer la formation quasi instantanée de l'intermédiaire **7az** (**7az**: $\delta^{31}\text{P}_{\text{III}}$ 139 ppm, P_{IV} 25,6 ppm, $\delta^1\text{H}$ 2,29 s NMe chaîne; 2,73 d J_{HCNP} 11,54 Hz P_{IIINMe}).

Dès leur formation les intermédiaires **7az** ou **7ax** commencent à évoluer vers les phosphoranes **7z** ou **7x**. L'évaporation du solvant et le chauffage du mélange à 60°C sous 0,01 mm pendant 1 heure fait régresser les signaux de **7az** au profit de **7z**; en fin de réaction l'intermédiaire **7az** qui ne peut être isolé disparaît complètement. Un processus similaire de réarrangement est observé pour **7x**.

CONCLUSION

Dans la plupart des composés obtenus le processus de stéréomutation de l'atome de phosphore pentacoordiné est bloqué à 20°C. Ce blocage peut être expliqué par la présence en position équatoriale d'un ou de deux atomes d'azote et d'un atome de carbone (règle des électronégativités). Et également par la présence du substituant ramifié très encombré lié à cet atome de carbone.⁷ Par ailleurs l'inéquivalence (quatre doublets en RMN ¹H) des quatre groupes OMe dans le composé **3x** laisse supposer un empêchement à la libre rotation entre les deux atomes de carbone liés d'une part à l'atome de phosphore pentacoordiné et d'autre part aux deux atomes de phosphore tétracoordinés. Cet empêchement à la libre rotation pourrait être du à la formation d'une liaison hydrogène entre l'atome d'azote du cycle du cycle de **3x** et l'atome d'hydrogène très acide du groupement —CHP_(IV)₂, à noter que ce type d'interaction serait également défavorable au phénomène de stéréomutation. Nous nous employons dans un travail en cours à démontrer cette hypothèse.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Les sigles PIII, PIV et PV signifient Phosphore tri, tétra et pentacoordiné.

Les spectres RMN de ³¹P sont enregistrés sur un appareil Jeol FX90Q (à 36,22 MHz) avec l'acide phosphorique à 85% comme référence externe. Les spectres RMN de ¹H et ¹³C ont été enregistrés sur un appareil Jeol GSK400 avec le TMS comme référence interne. Les Points de fusion sont déterminés par la méthode "au capillaire."

La synthèse des six spirophosphoranes à liaison PH utilisés dans ce travail a été décrite antérieurement: **1**,³ **2**,⁴ **3**,⁴ **4**,⁴ **6**,⁴ **7**–**7'**.⁵

Synthèse des spirophosphoranes du Tableau A:

Nous avons utilisé la même procédure générale que celle qui a été décrite dans notre précédent travail.¹

| N° | Solvant | Temp°C/Durée | F° (solvant crist.) |
|---------------|-------------------------------|--------------------|---------------------|
| 1x | sans | 100–130 4 heures | 107 Hexane |
| 2z | C ₆ H ₆ | reflux 4 heures | 127 Ether |
| 3x | CHCl ₃ | 20 1 heure | Huile |
| 4x, 5x | CHCl ₃ | 60 2 heures | Huile |
| 4z, 5z | CHCl ₃ | 60 2 heures | Huile |
| 6x | CHCl ₃ | 20 1 heure | 72 Hexane |
| 7x, 7z | C ₆ H ₆ | voir partie théor. | |

Synthèse du tétraéthyle ethylidène bis phosphonate: préparé selon.⁶

Synthèse du tétraméthyle ethylidène bis phosphonate: A une solution de 13 g de tétraéthyle ethylidène bis phosphonate (0,0433 mol) dans 100 ml de CCl₄ sec on ajoute 37 g (0,241 mol) de BrSiMe₃. Le mélange est agité 72 heures à 20°C et concentré sous pression réduite à l'évaporateur rotatif, puis

on ajoute 200 ml de méthanol et la solution est concentrée à nouveau. Le tétra hydroxy éthénylidène bis phosphonate obtenu brut (8,14 g 100%) est utilisé tel quel. A un équivalent de ce produit brut on ajoute 6 équivalents de triméthyle orthoformiate et on porte à reflux sous agitation vigoureuse pendant 1 heure. On ajoute alors un excès de 100% d'orthoformiate de méthyle et distille le formiate de méthyle et le méthanol formés in situ, puis l'excès de réactif E 99–101°C. Le résidu visqueux est distillé à 140–145°C sous 0,5 mm Rdt 60%. Les constantes du produit sont identiques à celle déjà indiquées.⁶

BIBLIOGRAPHIE

1. T. Bailly et R. Burgada, *Phosphorus, Sulfur and Silicon*, **86**, 217 (1993).
2. Nous remercions très vivement le Dr. D. Houalla directeur de recherche au CNRS, Université Paul Sabatier à Toulouse pour la réalisation et l'interprétation du spectre de ³¹P du composé **3z** avec irradiation de l'atome de phosphore pentacoordiné (partie X du système ABX).
3. M. Sanchez, R. Wolf, R. Burgada et F. Mathis, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 778 (1968).
4. R. Burgada et C. Laurenço, *J. Organometal. Chem.*, **66**, 255 (1974).
5. M. Sanchez, Thèse de l'Université de Toulouse et Reference 4.
6. C. R. Dengenhardt et Don C. Burdsall, *J. Org. Chem.*, **51**, 3488 (1986).
7. D. Hellwinkel et H. J. Wilfinger, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, **742**, 163 (1970); D. Hellwinkel et M. Bach, *Naturwissenschaften*, **56**, 214 (1969); G. M. Whitesides et M. Bunting, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 6801 (1967).