

YLURES SANS SEL, EVOLUTION EN PHOSPHORANES  
ET EQUILIBRE YLURE  $\rightleftharpoons$  PHOSPHORANE  
II\* Stéréochimie et Mécanismes

R. BURGADA, Y.O. EL KHOSHNEH et Y. LEROUX

Laboratoire de Chimie des Organo-Eléments E.R.A. 825  
Tour 44, 4 place Jussieu 75230 PARIS Cédex 05 France

(Received in France 2 May 1984)

Abstract - In the previous work, we reported the synthesis of ylids and phosphoranes obtained from an addition reaction between a phosphite or an aminophosphine and dimethylacetylene dicarboxylate in presence of a protic trapping reagent. This present work is devoted to the elaboration of the various mechanistic schemes involved in these reactions in connection with their stereochemical aspect.

Dans la première partie de ce travail\* nous avons décrit quelques réactions du dipôle 1-3 résultant de l'addition d'un composé du phosphore tricoordiné sur l'acétylène dicarboxylate de méthyle, réactions qui conduisent à la formation d'ylures ou de phosphoranes ou encore de systèmes dans lesquels l'ylure et le phosphorane sont en équilibre ; dans le présent travail nous abordons la stéréochimie de ces réactions et le mécanisme de ces transformations.

Dans le tableau 1 nous avons représenté le dipôle 1-3 qui est supposé se former au début de la réaction, puis le piégeage de ce dipôle par un alcool, réaction f, ou un phénol réaction a. Tandis que la réaction f réalisée en excès de méthanol ne permet pas l'observation d'ylure, mais seulement d'un phosphorane 2 dans lequel le proton et le phosphore sont en position trans (Z) (si l'ylure se forme il s'isomériserait immédiatement en phosphorane réaction g) ; la réaction a réalisée avec le phénol en quantité équimoléculaire conduit à un ylure 1 intermédiaire observable et analysable qui se transpose en phosphorane 4 par la réaction c ; dans ce phosphorane le phosphore et le proton sont en position cis (E). La transformation ylure-Phosphorane 1  $\xrightarrow{C}$  4 a été suivie par RMN  $^1H$  et  $^{31}P$ , ceci nous a permis de constater que le phosphorane 4E est seul présent en fin d'évolution (48h dans  $CH_2Cl_2$ ) ; au cours de cette évolution, nous avons observé une étape dans laquelle 4E et 4Z existent en proportions sensiblement équivalentes. Le pic correspondant à la forme ylure ne disparaît totalement que tout à fait à la fin de l'évolution. Il est clair que la forme 4E correspond à l'isomère le plus stable.

L'addition de méthanol sur l'ylure 1 fraîchement préparé conduit quantitativement au phosphorane saturé 3 par la réaction b. Le phosphorane 3 est analysable en

\* voir article I même Journal p.1207.

solution, mais ne peut être isolé ; en quelques heures il conduit par perte de phénol, réaction d, au phosphorane 2E. En laissant évoluer l'ylure 1, vers le phosphorane 4E ce dernier peut être méthanolysé pour aboutir également au phosphorane 2E par perte de phénol, réaction e. Le rendement de ces réactions est pratiquement quantitatif.

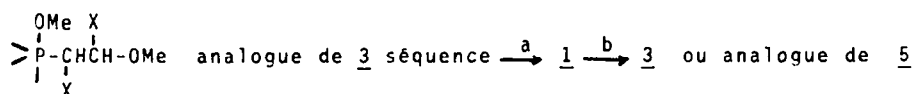
Le phosphorane 2Z obtenu par la réaction f est stable en l'absence d'impuretés, même après un traitement de 12h à 100° il n'y a pas d'isomérisation  $\underline{2Z} \rightarrow \underline{2E}$ , par contre cette isomérisation a lieu à chaud lentement en présence de phénol, instantanément à froid en présence d'une quantité catalytique d'acide benzoïque (quantitatif) (réaction h). La réaction h confirme que 2E est l'isomère thermodynamique.

Nous avons vu que la réaction f effectuée en présence d'un excès de méthanol conduit à un phosphorane Z et que la réaction a, effectuée avec des quantités équimoléculaires de phénol conduit à un phosphorane E.

La réaction a effectuée en présence d'un excès de phénol revient à étudier l'interaction de l'ylure 1 formé immédiatement, avec le phénol présent en excès soit la réaction b'. Dans la réaction b' le phosphorane saturé 5 ( $\delta^{31\text{P}} = -47,5\text{ppm}$ ) est obtenu dans la proportion de 26% en présence de 4Z (34%) et 4E (14%), ceci est basé sur l'analyse du spectre de  $^{31}\text{P}$  du mélange réactionnel juste après l'addition du phénol, dans l'ylure 1 en solution dans  $\text{CCl}_4$  à -20°. En quelques minutes la quantité de 5 présent dans le milieu régresse à environ 10%, 4Z à 20% et 4E atteint 44% au bout d'une demi-heure après l'addition de phénol, 5 et 4Z ont pratiquement disparu au profit de 4E. Le phosphorane saturé 5 est encore moins stable que le phosphorane saturé 3.

Si, dans la réaction c, au moment où 4E et 4Z sont présents en quantités équivalentes et que la forme ylure 1 est encore présente seulement en faible quantité (3 à 4%), on ajoute du phénol, l'isomérisation  $\underline{4Z} \rightarrow \underline{4E}$  est pratiquement instantanée.

A la suite de ces observations, la séquence dipôle 1-3 + MeOH en excès  $\xrightarrow{f} [\underline{1}'] \xrightarrow{g} \underline{2Z}$  paraît incohérente du fait de l'obtention, en présence d'un excès de méthanol, de l'isomère cinétique 2Z exclusivement. En effet, si l'ylure 1' se forme intermédiairement (il n'a pas été observé en suivant f) il doit être piégé par l'excès de méthanol pour conduire par une réaction d'addition à un phosphorane saturé 6

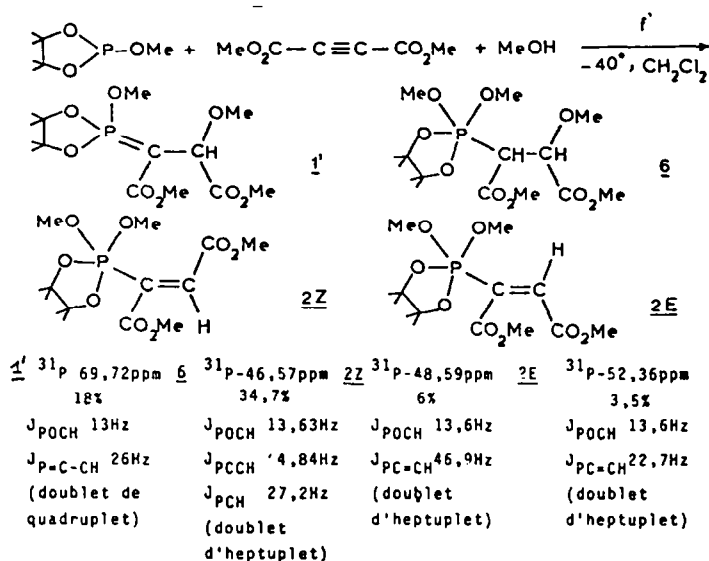


séquence  $\xrightarrow{a} \underline{1} \xrightarrow{b'} \underline{5}$ , or les phosphoranes 3 et 5 par une réaction d'élimination conduisent aux isomères thermodynamiques 2E et 4E. De sorte que 6 devrait par addition-élimination conduire au phosphorane 2E et non 2Z (la réaction h prouve que 2Z est immédiatement transformé en 2E par addition-élimination de  $\text{PhCOOH}$  en quantité catalytique). En fait nous verrons plus loin que 6 est stable, contrairement à 3 et 5 et n'élimine pas le méthanol fixé ; ce fait ne contredit pas le raisonnement précédent, si l'ylure 1' se formait il additionnerait le méthanol et le phosphorane 6 serait majoritaire dans le produit de la réaction.

Nous en déduisons qu'en présence d'un excès de méthanol (réaction f) il y a formation directe du phosphorane 2Z sans passage par l'intermédiaire ylure 1'.

En conséquence, nous avons effectué la réaction f en utilisant une quantité équivalente de méthanol comme réactif de piégeage de manière à se trouver dans les mêmes conditions que la réaction a, soit la réaction f'. Le résultat est

effectivement très différent, on observe bien cette fois la présence de l'ylure 1' du phosphorane saturé 6 et des deux phosphoranes 2Z et 2E.



Les spectres protoniques sont en accord avec les structures proposées (voir première partie).

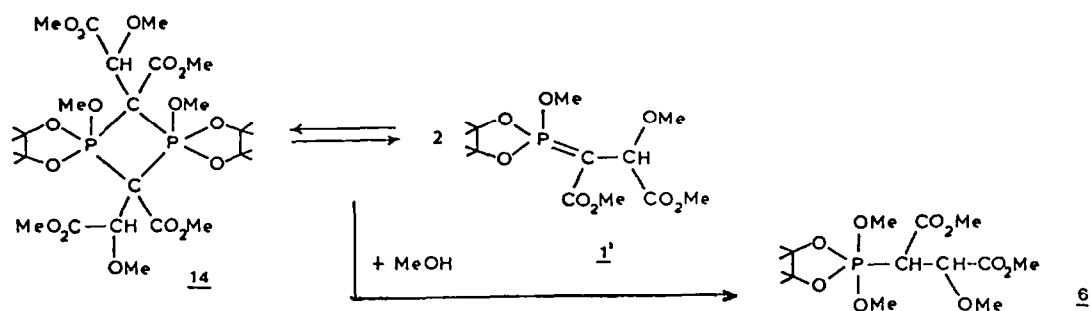
La réaction f' contrairement à la réaction f est extrêmement sensible aux conditions expérimentales : proportions 1-1-1 des réactifs, vitesse d'addition, etc...

Les produits 1', 6, 2Z et 2E sont obtenus dans les meilleures conditions, avec environ 16% d'impuretés dont les déplacements chimiques en RMN de <sup>31</sup>P sont : n° 1 56,9ppm, n° 2 12,5ppm, n° 3 -35,8ppm et n° 4 -40,71ppm.

L'impureté n°1 correspond à l'ylure 7 et l'impureté n°3 au phosphorane 8 :



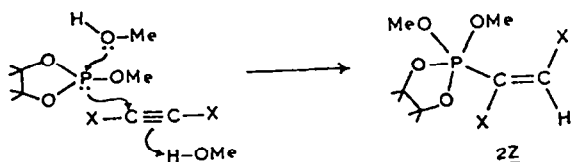
7 et 8 proviennent d'une réaction secondaire, en l'occurrence le piégeage du dipôle 1-3 formé à l'origine par une seconde molécule d'acétylène dicarboxylate de méthyle agissant comme électrophile <sup>1</sup>. La structure du phosphorane 8 est démontrée sans ambiguïté par diffraction de rayons X<sup>2</sup>. L'impureté n°2, probablement un phosphonate cyclique, n'a pas été identifié, l'impureté n°4 qui est de par son déplacement chimique un phosphorane, se forme en quantité très variable. Les premiers essais ont montré que cette impureté pouvait atteindre la proportion de 30 à 40% quand le méthanol utilisé comme réactif de piégeage était présent en quantité légèrement inférieure à la proportion stoechiométrique. Nous avons également observé, d'une part que le produit majoritaire de la réaction précédente est le phosphorane saturé 6 et que, d'autre part, l'impureté n°4 et l'ylure disparaissent par chauffage au profit de 6. De plus, le phosphorane 6 est stable et ne conduit pas par élimination du méthanol au phosphorane vinylique 2Z. Nous avons attribué à l'impureté n°4 la structure dimère de l'ylure 1' soit 14.



La réaction a effectuée en présence d'un excès de phénol, pour la rendre comparable à f, devrait conduire, par une addition trans directe, au phosphorane 4Z ; on obtient en réalité presque exclusivement le phosphorane 4E. Ceci est dû au fait que le phénol en excès isomérise rapidement 4Z en 4E (l'isomérisation 4Z  $\rightarrow$  4E, en présence de phénol, est beaucoup plus rapide que l'isomérisation 2Z  $\rightarrow$  2E par suite des stabilités différentes des phosphoranes saturés 3 et 5). L'observation du mélange réactionnel à  $-10^\circ$  nous a permis de déceler la présence fugace de l'ylure 1 qui réagit très rapidement avec le phénol présent : 1  $\xrightarrow{b'}$  5  $\xrightarrow{d'}$  4E. Néanmoins, la présence de cet ylure implique le passage par la voie B. Cependant, dans ce cas, nous ne pouvons exclure un mécanisme d'addition trans directe (voie A) avec isomérisation consécutive 4Z  $\rightarrow$  4E (par addition-élimination de phénol sur la double liaison du phosphorane vinylique) ; les deux mécanismes sont probablement compétitifs dans ce cas.

#### DISCUSSION -

L'ensemble des réactions schématisées dans le tableau 1 montrent à l'évidence que deux mécanismes principaux sont en cause voies A et B. Dans la voie A (méthanol en excès ou utilisé comme solvant), le dipôle 1-3 ne se forme pas ; il s'agit d'une addition trans directe :

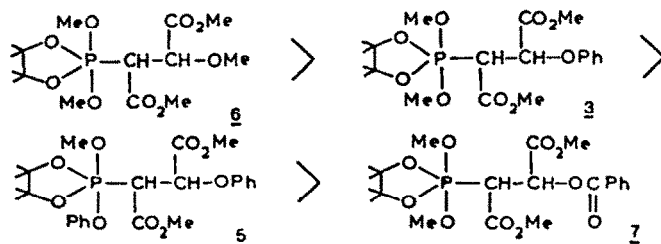


Ceci explique la formation quantitative du phosphorane 2Z qui est stable en présence de l'excès de méthanol introduit au début de la réaction.

Deux observations se dégagent également de ce résultat :

- 1°/ le méthanol ne s'additionne pas sur la double liaison de 2Z car une addition conduirait au phosphorane saturé 6 qui serait visible dans le mélange ;
- 2°/ 2Z n'est pas en équilibre avec sa forme ylure 1' qui subirait également l'addition de méthanol avec formation du même phosphorane saturé 6.

Or le phosphorane saturé 6 n'est jamais observé dans cette réaction, pas plus que l'ylure 1'. Il faut préciser que le phosphorane 6 une fois formé est stable (réaction i), contrairement aux phosphoranes saturés homologues 3 et 5 qui peuvent être classés par ordre de stabilité décroissante (3 et 5 conduisent à 2E et 4E par élimination du phénol).

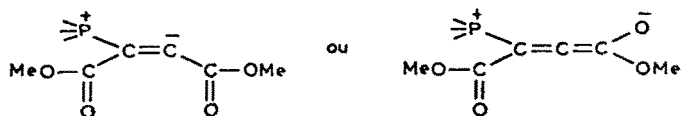


Rappelons pour soutenir cette argumentation que 2Z est instantanément et quantitativement isomérisé en 2E en présence de traces d'acide benzoïque par une réaction d'addition élimination sur la double liaison du phosphorane par l'intermédiaire du phosphorane saturé 7 non détectable par RMN.

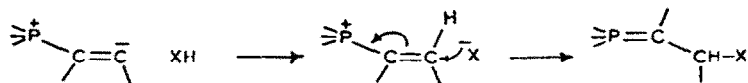
De plus, ces résultats sont en accord avec les travaux de Huisgens et coll.<sup>3</sup> sur les réactions d'addition des amines sur les acétyléniques activés.

La voie B, par contre, en proportions équimoléculaires, relève d'un tout autre processus, quel que soit le réactif de piégeage méthanol-phénol ou acide benzoïque.

En effet, il est possible d'observer la formation d'un ylure parfois suffisamment stable pour avoir une durée de vie de plusieurs heures. La formation de cet ylure exclut les mécanismes directs d'addition trans et même d'addition cis pour être plus en faveur d'un intermédiaire chargé comme :

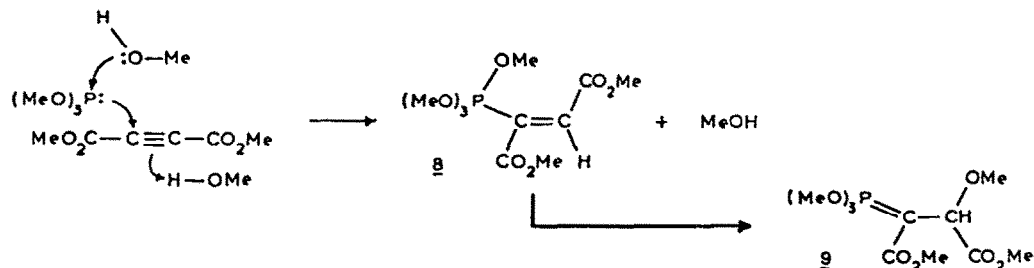


qui sont rapidement protonés par les réactifs X-H

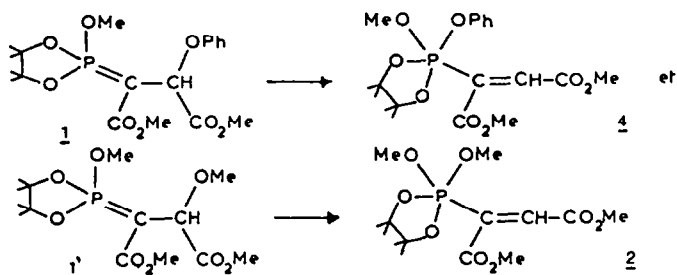


Naturellement, il est possible d'envisager la réattaque de X<sup>-</sup> sur l'atome de phosphore et, dans ce cas, le phosphorane pourrait être formé directement sans passage par la forme ylure.

Nous n'avons aucun exemple de formation quantitative de phosphorane avec évolution complète en ylure, si ce n'est celui du couple P(OMe)<sub>3</sub>-MeOH dans lequel il y a formation d'un ylure et d'un phosphorane qui se transforme rapidement en ylure, même à basse température (voir article I). Cette réaction ayant été effectuée en présence d'un excès de méthanol est un exemple évident du mécanisme A d'addition trans directe :



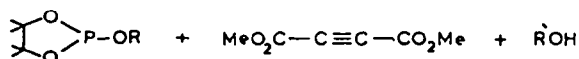
L'évolution du phosphorane 8 vers l'ylure 9 extrêmement rapide, alors que le résultat inverse est observé à partir des ylures 1 et 1', n'est pas surprenante.



En effet, l'effet du cycle dans la stabilisation de la forme pentacoordinée est bien connue<sup>3</sup>.

Comme l'ylure 9 est présent dès le départ dans le mélange réactionnel, nous ne pouvons savoir s'il provient uniquement du réarrangement de 8 ou d'un mécanisme B concurrent de A.

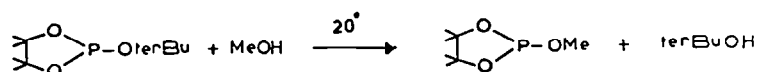
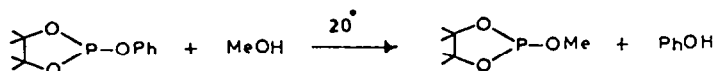
Dans les deux systèmes étudiés :



$\text{R} = \text{R}'$  et  $\text{R} \neq \text{R}'$

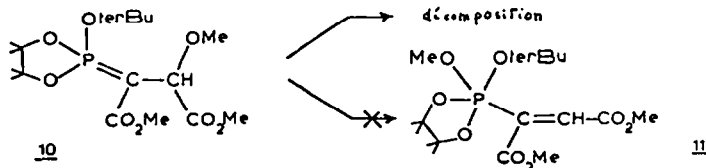
Le système  $\text{R}=\text{R}'$  permet de choisir clairement entre mécanismes A et B en fonction de la concentration en  $\text{R}'\text{-OH}$ .

Dans le cas de  $\text{R} \neq \text{R}'$ , les résultats sont faussés par les réactions secondaires de transestérification :



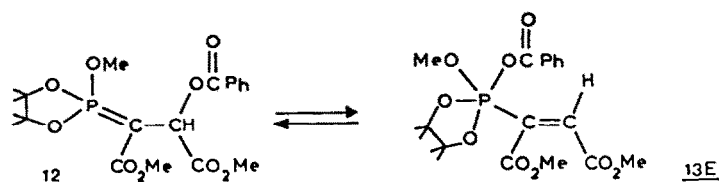
qui sont observées pour  $\text{R}=\text{Ph}$  et  $\text{terBu}$  avec  $\text{R}'=\text{Me}$  ; inversement, avec  $\text{R}=\text{Me}$ , les résultats ne sont pas perturbés par ces réactions.

La transestérification de  $\text{P}(\text{OterBu})$  étant plus lente que la transestérification de  $\text{P}(\text{OPh})$  par le méthanol, il est possible en opérant à basse température et avec des quantités stoechiométriques de réactif d'obtenir l'ylure dérivant du tertio butoxy dioxaphospholane (voir article 1) exempt d'impuretés. Cet ylure instable se décompose assez rapidement sans évolution vers une forme penta-coordinée :



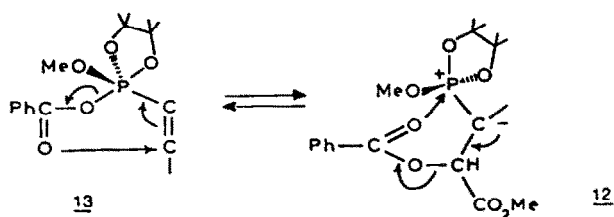
L'encombrement du groupe  $\text{tertBu}$  sur l'ylure 10 qui le rend comparable à l'ylure 9 dérivant de  $\text{P}(\text{OMe})_3$  empêche l'évolution vers le phosphorane 11 malgré l'effet de cycle favorable à cette évolution.

Nous avons vu dans l'article précédent que l'utilisation d'acide benzoïque comme réactif de piégeage conduisait à un système ylure-phosphorane en équilibre :

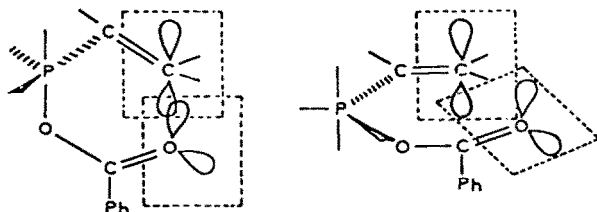


L'isomère 13Z n'est jamais observé, ce qui est évident sur les bases du travail précédent.

Le mécanisme de l'interconversion ylure-phosphorane peut être considéré comme le résultat d'une transposition à six centres.

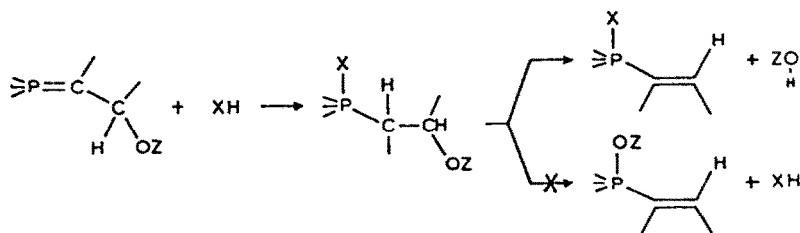


En fait, ce schéma simplifié est destiné à visualiser le système ; en effet si l'on fait intervenir les orbitales atomiques réellement concernées, on s'aperçoit qu'avec la double liaison C=C en position équatoriale sur l'atome de phosphore et la fonction CO=C-(Ph)O- en position apicale on obtient un modèle dans lequel les orbitales sont dans le même plan avec un recouvrement maximal. Inversement, si les fonctions C=C et O=C.PhO occupent toutes deux des positions équatoriales il est impossible d'obtenir un quelconque recouvrement. Enfin dans le modèle proposé les règles d'apicophilie et d'électronégativité sont respectées.



Ce mécanisme d'interconversion ylure 13  $\rightleftharpoons$  phosphorane 12 peut être étendu aux transformations ylure 1  $\rightarrow$  phosphorane 4 et ylure 1'  $\rightarrow$  phosphorane 2.

En ce qui concerne le mécanisme de l'isomérisation Z  $\rightarrow$  E des phosphoranes, il est clair que cette isomérisation se réalise aisément par l'intermédiaire des phosphoranes saturés qui permettent une libre rotation de la liaison P-C $\sigma$ . Les phosphoranes saturés provenant eux-mêmes de l'addition d'un réactif XH sur les ylures.



Le tableau 1 nous donne un exemple de cette évolution :

1°/ avec X=OZ soit la séquence 1  $\xrightarrow{b'}$  5  $\xrightarrow{d'}$  4E, et

2°/ avec  $X \neq OZ$  soit la séquence  $1 \xrightarrow{b} 3 \xrightarrow{d} 2E$  dans laquelle le méthanol est additionné sur l'ylure tandis que le phénol est éliminé du phosphorane saturé.

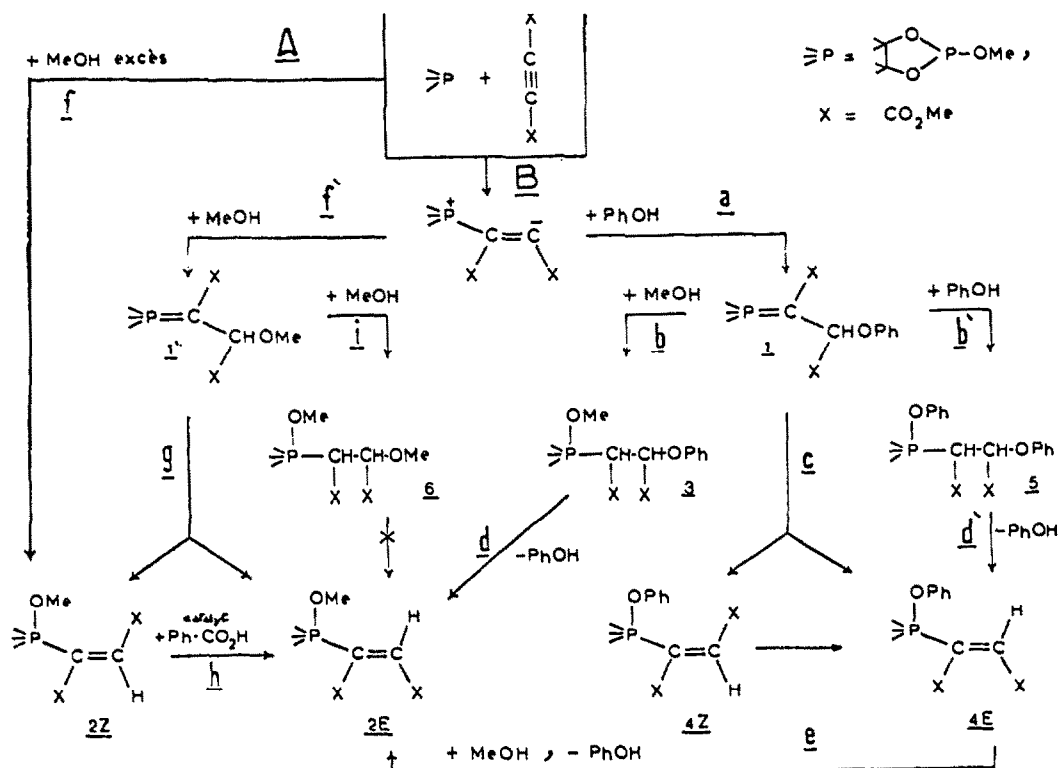
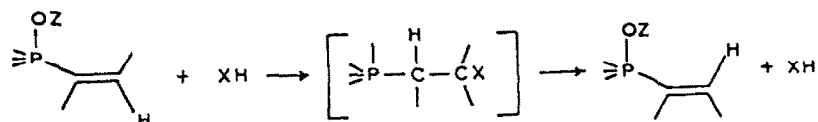


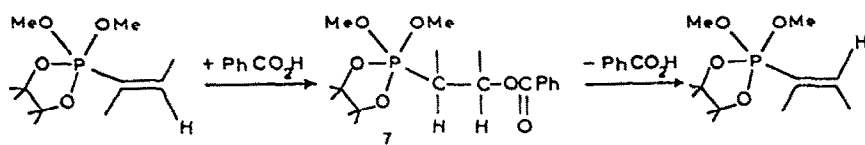
Tableau 1

Nous remarquons que seuls les phosphoranes saturés 3 et 5 qui possèdent un bon groupe partant (OPh) subissent la réaction de  $\beta$  élimination pour conduire aux phosphoranes vinyliques 4E et 2E. Le phosphorane saturé 6 (groupe partant OMe) ne subit pas cette réaction et reste stable dans le milieu.

L'isomérisation  $Z \rightarrow E$  procède également par addition de réactifs protiques, non plus sur l'ylure, mais sur la double liaison des phosphoranes vinyliques :



Les phosphoranes saturés intermédiaires sont les mêmes que dans le schéma précédent, à ceci près que le groupe entrant X est identique au groupe partant X; quand  $X=OMe$  il n'y a pas d'addition, par contre l'addition a lieu pour  $X=OPh$  et  $PhC=O$ . Pour  $X=PhC=O$  le phosphorane intermédiaire saturé n'est pas visible par spectroscopie de RMN (à cause de son instabilité beaucoup plus grande que celle de ses homologues 3 et 5).





## PARTIE EXPERIMENTALE -

Les spectres de  $^{31}\text{P}$  ont été enregistrés sur un appareil Jeol FX90Q, équipé d'un dispositif à variation de température, avec et 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 5mm 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 TMS comme référence interne.

La synthèse et l'identification de la plupart des composés mis en oeuvre dans cet article ont été décrits dans l'article précédent ; nous n'indiquerons donc ici que la réaction supplémentaire utilisée pour étayer les mécanismes des réactions.

## Réaction f' (tableau 1)

A une solution de 0,01 mol de méthoxy 2 tétraméthyl 4,4,5,5 dioxaphospholane-1,3,2 dans 100 ml de chlorure de méthylène, on ajoute, goutte à goutte, à  $-40^\circ$ , un mélange d'une solution de 0,01 mol d'acétylène dicarboxylate de méthyle dans 10 ml de chlorure de méthylène contenant 0,01 mol de méthanol, ceci sous agitation et atmosphère inerte.

Cette réaction a été répétée une dizaine de fois, soit dans des conditions identiques, soit avec de légères variations de proportions et d'ordre d'addition des réactifs, de vitesse d'addition et de température entre  $-50^\circ$  et  $-10^\circ$ .

Le tableau 2 indique les résultats de l'un de ces essais et l'évolution du pourcentage des composants identifiés, par chauffage modéré du mélange réactionnel brut (déterminé par intégration des signaux en  $^{31}\text{P}$  spectres découplés).

Un chauffage plus prolongé provoque une variation plus importante dans le même sens, puis une décomposition. Les 20% environ qui ne figurent pas dans le tableau sont dus à un produit de dégradation non identifié qui est probablement un phosphonate cyclique.

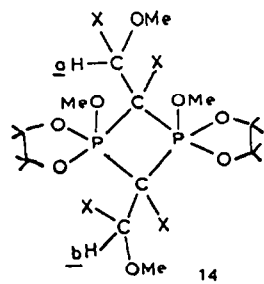
Tableau 2

Produits identifiés	<u>1'</u>	<u>7</u>	<u>8</u>	<u>14</u>	<u>6</u>	<u>2Z</u>	<u>2E</u>	Tot
% en fin de réaction après retour à $20^\circ$	* 18	5	2,5	* 22	* 22,5	6	3	79
% par chauffage 35mn à $50^\circ$	* 15,5	4,5	2,5	* 12,5	* 34,5	6	3,5	79

\* indique une variation significative du %

Ce tableau nous montre une variation de pourcentage de l'ylure 1' du dimère d'ylure 14 et du phosphorane saturé 6 alors que les autres composants du mélange demeurent à peu près constants.

Ces composés sont identifiés à partir de leurs paramètres RMN  $^{31}\text{P}$  déplacement chimique et structure fine



Les valeurs pour 1' et 6 sont indiquées dans la partie théorique

$^{31}\text{P}$   $\delta$  -40,71ppm

$J_{\text{POCH}}$  13,63Hz

$J_{\text{P-C-C-Ha}} = J_{\text{P-C-C-Hb}} = 27,26\text{Hz}$

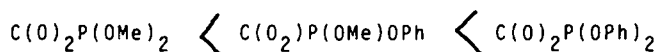
Le groupement OMe lié au phosphore donne un quadruplet qui est dédoublé deux fois par les deux protons a et b inéquivalents, de telle sorte que le spectre final se présente sous la forme de 8 pics d'intensité : 1-3-5-7-7-5-3-1.

Remarque :

Nous avons constaté que le déplacement chimique en  $^{31}\text{P}$  pour une même série croît vers les champs faibles dans l'ordre :



Le déplacement chimique des phosphoranes vinyliques croît dans le même sens par substitution successive des groupes OMe par des groupes OPh



Bibliographie -

1. R. Burgada, Y. Leroux et Y.O. El Khoshnieh, *Tetrahedron Letters* 1981 p.3533.
2. I. Bkouche-Waksman, P. L'Haridon, Y. Leroux et R. Burgada, *Acta Cryst.* 1982, B38, 3024.
3. R. Burgada, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1975, 405 et références citées.