

This article was downloaded by:  
On: 28 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 DE LA RÉACTION DE MICHAELISARBUZOV SOUS ACTIVATION ULTRASONORE

Jean-Yves Winum<sup>a</sup>; Mehrnaz Kamal<sup>a</sup>; Huguette Agnaniet<sup>a</sup>; Alain Leydet<sup>a</sup>; Jean-Louis Montero<sup>a</sup>  
<sup>a</sup> Laboratoire de Chimie Biomoléculaire Associé CNRS, Université, Montpellier, Cedex 5, France

**To cite this Article** Winum, Jean-Yves , Kamal, Mehrnaz , Agnaniet, Huguette , Leydet, Alain and Montero, Jean-Louis(1997) 'ETUDE DE LA RÉACTION DE MICHAELISARBUZOV SOUS ACTIVATION ULTRASONORE', Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 129: 1, 83 – 88

**To link to this Article:** DOI: 10.1080/10426509708031583

**URL:** <http://dx.doi.org/10.1080/10426509708031583>

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 DE LA RÉACTION DE MICHAELIS-ARBUZOV SOUS ACTIVATION ULTRASONORE

JEAN-YVES WINUM, MEHRNAZ KAMAL, HUGUETTE AGNANIET,  
ALAIN LEYDET and JEAN-LOUIS MONTERO\*

*Laboratoire de Chimie Biomoléculaire Associé CNRS, Université Montpellier II cc073,  
Place E. Bataillon 34095 Montpellier Cedex 5. France*

(Received 18 March 1997)

The use of ultrasonic activation in Michaelis-Arbuzov reaction promote a by-product in the case of silyl derivatives and in the synthesis of methylene diphosphonate. A mechanism is proposed in which the phosphite give a nucleophilic attack on the "quasiphosphonium" ion in place of the halide species.

**Keywords:** Sonochemistry; Arbuzov reaction; phosphonate; methylene diphosphonate; reaction mechanism

La réaction de Michaelis-Arbuzov, aussi connue sous le nom de réarrangement d'Arbuzov, est l'une des méthodes les plus utilisées pour la formation de liaison carbone-phosphore.<sup>[1-2]</sup> Dans sa forme la plus simple, elle consiste en l'action d'un phosphite sur un halogénure d'alkyle pour former un alkylphosphonate. Cette transformation peut être réalisée soit par chauffage du milieu réactionnel, soit par voie photochimique<sup>[3]</sup> (Figure 1).

Plusieurs études mécanistiques ont conduit à adopter le mécanisme suivant (Figure 2):



FIGURE 1

\*Corresponding author.

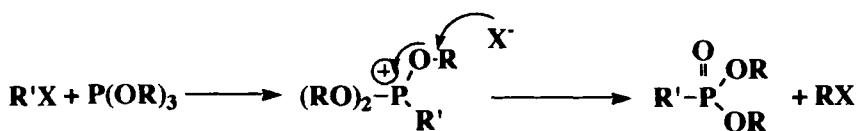


FIGURE 2

Dans un premier temps, le phosphore portant un doublet électronique libre agit comme un nucléophile et attaque le groupement alkyle de l’halogénure pour donner un composé d’addition intermédiaire (l’ion quasi-phosphonium) par départ nucléofuge de l’halogène X avec création d’une liaison carbone-phosphore.

Dans un second temps, sous l’action du nucléophile  $\text{X}^-$  l’ion quasi-phosphonium se réarrange pour conduire au phosphonate et à un nouvel halogénure. Nous avons ainsi le passage d’un phosphore III à un phosphore V par un intermédiaire tétravalent: l’ion quasi-phosphonium.<sup>[1,2,4]</sup>

Salzer et Coll. ont démontré qu’un mécanisme “autocatalytique” peut supplanter cette seconde étape par attaque du phosphite en excès sur l’ion quasi-phosphonium conduisant à la formation du phosphonate attendu.<sup>[5]</sup>

Des travaux réalisés dans notre laboratoire sur la synthèse du PALA<sup>[6]</sup> avaient permis d’observer lors de la réaction entre un halogénure d’alkyle et le phosphite de tris(triméthylsilyle) la formation d’un produit secondaire minoritaire: le triméthylsilylphosphonate de bis-triméthylsilyle (Figure 3).

Ce composé minoritaire a été isolé et caractérisé par RMN du proton, du phosphore et par spectroscopie de masse. La synthèse directe de ce phosphonate a été réalisée par action du bromotriméthylsilane sur le phosphite de triméthylsilyle. Le composé attendu est obtenu avec des rendements très faibles.

Une étude de la réaction de Michaelis-Arbuzov sous activation ultrasonore a donc été envisagée. Nous avons utilisé comme modèle la réaction de l’iodure de méthyle sur les phosphites de triméthyle, de triéthyle et de tris(triméthylsilyle).

Les résultats obtenus sont les suivants (Figure 4):

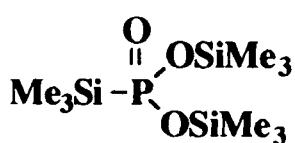
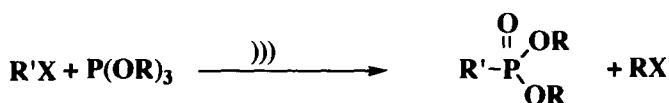


FIGURE 3



R	Rendement	Temps
Me	95%	1h
Et	84%	1h
Si(Me) <sub>3</sub>	60%	2h

FIGURE 4

Dans les deux premiers cas, l'utilisation des ultra-sons permet de réaliser la réaction d'Arbuzov dans des temps et avec des rendements sensiblement identiques à la méthode thermique mais à température ambiante.

Cependant, dans le cas du phosphite de triméthylsilyle, un produit secondaire a été isolé à hauteur de 40% et s'est avéré être le triméthylsilylphosphonate de bistriméthylsilyle.

L'existence de ce sous produit met en évidence une autre voie pour le mécanisme de la réaction d'Arbuzov, voie favorisée sous activation ultrasonore. Ce produit secondaire résulterait de l'attaque nucléophile du phosphite de tris(triméthylsilyle) sur l'intermédiaire phosphonium de la réaction d'Arbuzov (Figure 5).

L'existence de cette seconde voie dans le mécanisme de la réaction d'Arbuzov a été démontrée dans le cas de l'utilisation des ondes ultrasonores dans la synthèse de méthylène diphosphonate.

Nous avons condensé l'iodure et le bromure de méthylène CH<sub>2</sub>X<sub>2</sub> avec des phosphites de trialkyles (Figure 6).

Dans aucun des cas nous obtenons les méthylènes diphosphonates correspondants. Le produit majoritaire est toujours l'alkylphosphonate. La réaction du phosphite de triméthyle conduit essentiellement au méthylphosphonate de diméthyle, alors que le phosphite de triéthyle conduit à deux composés dont le majoritaire est l'éthylphosphonate de diéthyle. Ces deux phosphonates résultent bien de l'attaque nucléophile du phosphite sur l'intermédiaire phosphonium de la réaction d'Arbuzov.

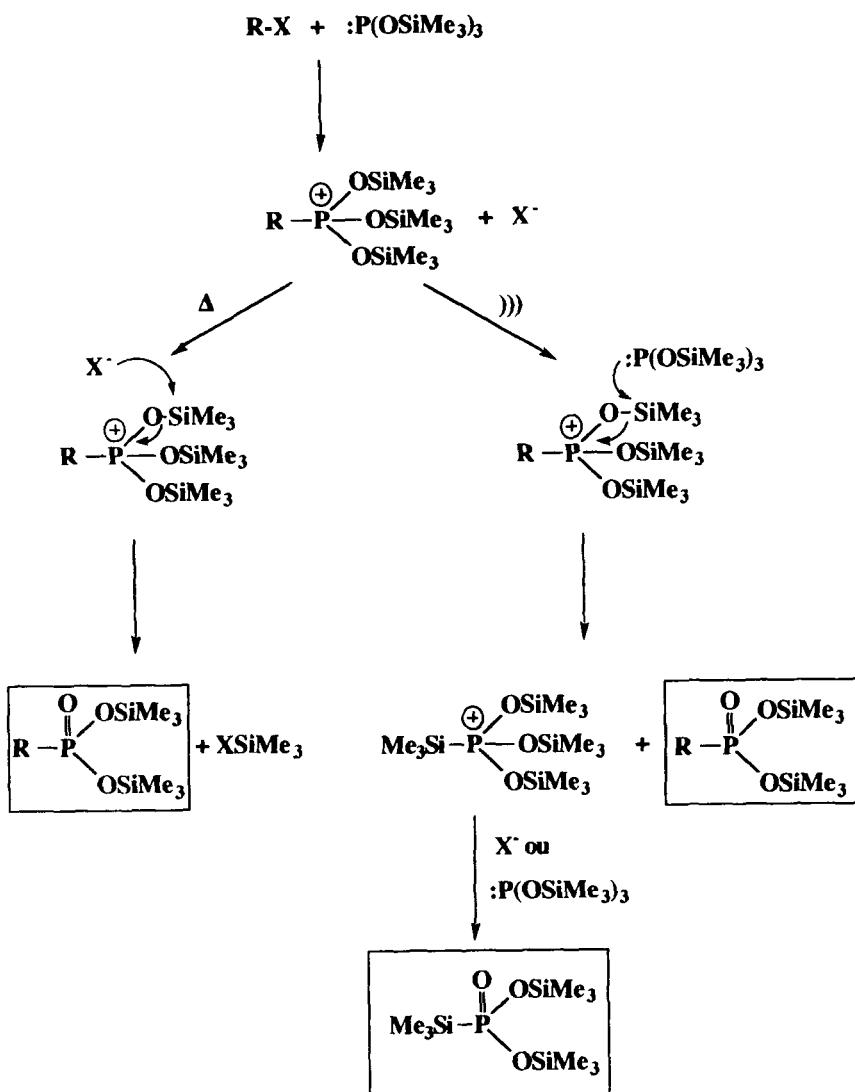


FIGURE 5

## PARTIE EXPÉRIMENTALE

### *Conditions générales*

Les chromatographies sur couches minces (c.c.m) ont été réalisées sur plaques de silice 60 F254 (Merck Art.5554). La visualisation des produits est réalisée par pulvérisation du réactif au bleu de molybdène. Les spectres de masses ont

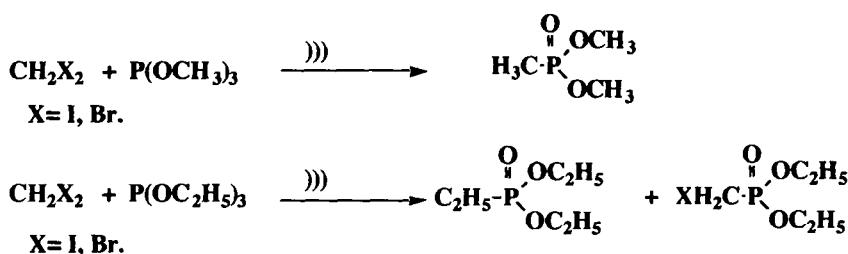


FIGURE 6

étaient enregistrés sur un appareil Jeol JMS-DX 300 par la méthode FAB positif. Les spectres RMN du proton et du phosphore ont été enregistrés sur un appareil Bruker AC250.

Les déplacements chimiques sont exprimés en p.p.m par rapport au signal du tétraméthylsilane (TMS) pris comme référence pour la RMN du proton, et par rapport au signal de l'acide phosphorique pris comme référence externe pour la RMN du phosphore. Les constantes de couplage sont représentées par la lettre majuscule J.

La multiplicité des signaux est indiquée par une ou plusieurs lettres minuscules: s (singulet), t (triplet), q (quadruplet), m (multiplet).

### *Appareillage*

Vibra-cell 600W, puissance maximale utilisée: 360W; volume du réacteur: 100mL, diamètre de la sonde à ultrasons: 13mm high intensity. % cycle actif = 50%. L'élévation de température due à l'activation ultrasonore n'excède pas 5°C.

### *Procédure générale*

Synthèse de méthylphosphonate de méthyle, éthyle et bistriméthylsilyle sous activation ultrasonore.

1 équivalent de  $\text{CH}_3\text{I}$  et 0.8 équivalent de phosphite sont introduits dans un réacteur de sonochimie. Le mélange est laissé sous ultrasons durant 1 heure (pour R = Me et Et) et 2 heures (pour R =  $\text{SiMe}_3$ ). Au bout de ce temps, le brut réactionnel est distillé sous vide.

<i>R</i>	<i>RMN</i> $^1\text{H}$ $\text{CDCl}_3$ (ppm)	<i>RMN</i> $^{31}\text{P}$ $\text{CDCl}_3$ (ppm)	<i>Masse FAB &gt; 0</i> (NOBA)
Me	3.6 (dd, 6H, J = 11Hz, $\text{OCH}_3$ ); 1.35 (dd, 3H, J = 17Hz, $\text{CH}_3$ ). Et	26.5	125 ( $\text{M} + \text{H}$ ) <sup>+</sup>
Et	4 (m, 4H, $\text{OCH}_2$ ); 1.4 (d, 3H, J = 17Hz, $\text{CH}_3$ ); 1.25 (t, 6H, J = 7Hz, $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ ). SiMe <sub>3</sub>	27.7	152 ( $\text{M} + \text{H}$ ) <sup>+</sup>
SiMe <sub>3</sub>	1.75 (d, 3H, J = 18Hz, $\text{CH}_3$ ); 0.3 (s, 18H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ )	19.9	241 ( $\text{M} + \text{H}$ ) <sup>+</sup>

### Synthèse Du Triméthylsilylphosphonate de Bis-triméthylsilyle

Dans un ballon muni d'un système de distillation, 1 équivalent de bromotriméthylsilane est chauffé à 150°C pendant 4 heures en présence de 2 équivalents de phosphite de tris(triméthylsilyle). Les produits secondaires sont ensuite éliminés par distillation. Le phosphonate attendu est obtenu avec 10% de rendement après distillation sous vide dans un four à boules.

*RMN*  $^1\text{H}$   $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  (ppm): 0.14 (s, 18H,  $\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$ ); 0.4 (s, 9H,  $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ ).

*RMN*  $^{31}\text{P}$   $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  (ppm): 13

Masse FAB > 0 (NOBA)  $m/z = 298 (\text{M} + \text{H})^+$

### References

- [1] R. G. Harvey and E. R. DeSombre, *Topics in Phosphorus Chemistry* (M. Grayson and J. Griffith, Ed., Interscience, New-York, 1964) Vol I, pp. 57–111.
- [2] A. K. Bhattacharya and G. Thyagarajan, *Chem. Rev.*, **81**, 415–430 (1981) et les références citées.
- [3] J. Omelanzcu, A. E. Sopchik, S. G. Lee, K. Akutagawa, S. M. Cairns and W. G. Bentruide, *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 6808–6809, (1988).
- [4] J. I. G. Cadogan, *Organophosphorus Reagents in Organic Synthesis* (Ed., Academic Press, New-York, 1979), Chap. 1, pp. 4–15.
- [5] A. Hafner, W. Philipsborn and A. Salzer, *Helv. Chim. Acta*, **69**, 1757–1767, (1986).
- [6] M. Ben-Bari, G. Dewynter, C. Aymard, T. Jey and J. L. Montero, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, **105**, 129–144, (1995) et les références citées.