

ACIDOLYSE DE LA LIAISON P^V-NMe_2 : MISE EN EVIDENCE D'UN EQUILIBRE
ENTRE STRUCTURES PENTACOORDINEES

D. BERNARD et R. BURGADA

Laboratoire de Synthèse Organique, Université Paris VI,
E.R.A. 31, 4 Place Jussieu, 75 230 Paris Cedex 05, France

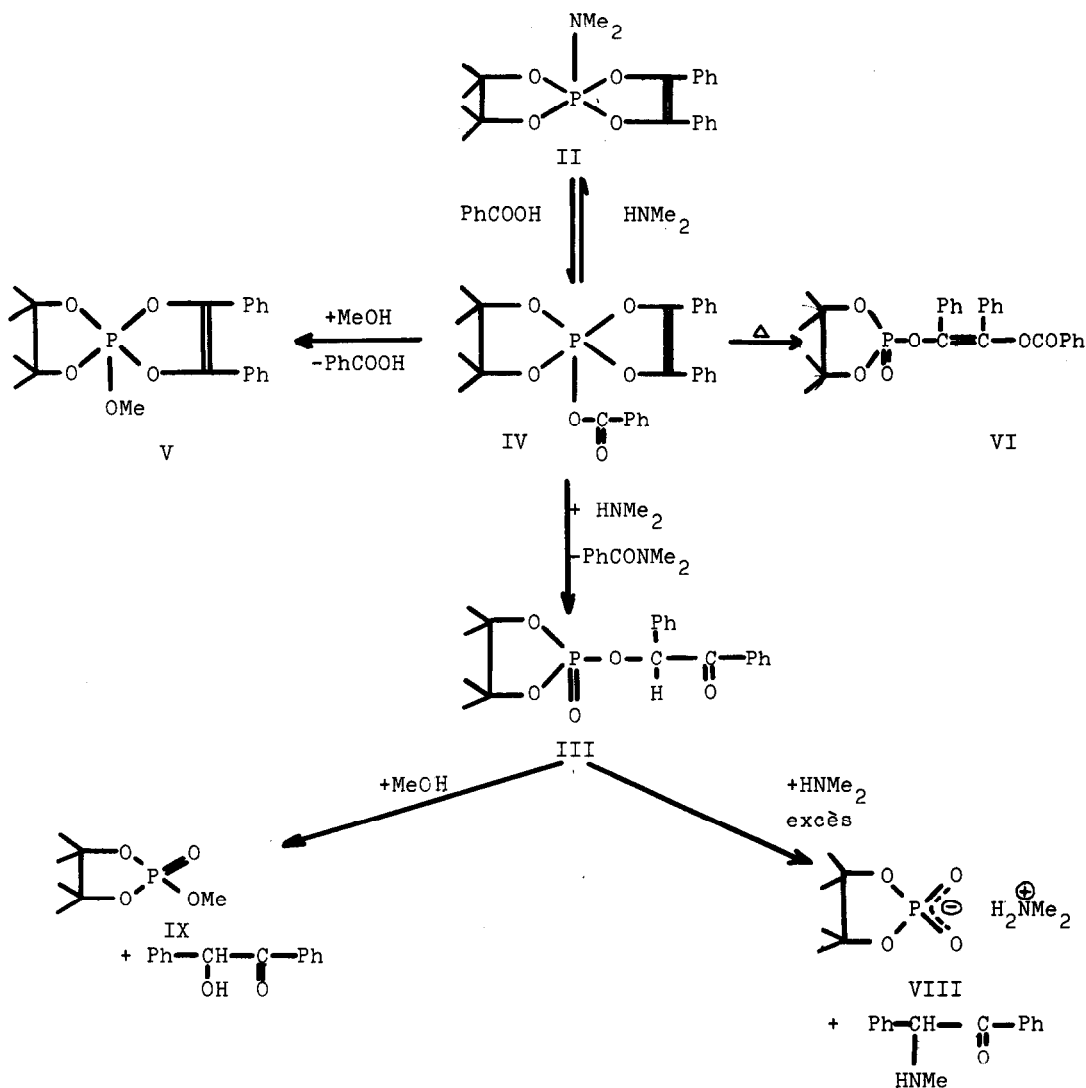
(Received in France 16 July 1973; received in UK for publication 23 July 1973)

Le composé II ($F=157^\circ C$; $\delta^{31}P=+35ppm$; $RMN^1H: Me$ 1,08 ppm(6H) et 1,16ppm(6H), NMe_2 2,76ppm $J_{PNCH}=10Hz$), obtenu par addition du diméthylamino 2 tétraméthyl-4-5 dioxaphospholane 1-3-2 (I) sur un équivalent de benzile (1), traité à la température ambiante par une quantité équimoléculaire d'acide acétique conduit à la formation de Ndiméthylacétamide et de III ($F=130^\circ C$; $\delta^{31}P=-11,5 ppm$; RMN^1H dans $CDCl_3: Me$ 1,36ppm (3H), 1,40 ppm(3H) et 1,44 ppm (6H), H benzylique 6,71ppm $J_{POCH}=6,75 Hz$; $\nu_{C=O}=1693cm^{-1}$).

En suivant cette réaction par R.M.N. du phosphore 31, on observe la formation intermédiaire d'un composé ayant un déplacement chimique de +39ppm attribuable vraisemblablement à un phosphorane.

L'acide benzoïque conduit à un résultat analogue, mais la réaction est considérablement ralentie et demande une dizaine d'heures avant d'être complète à la température ambiante. En présence de deux équivalents d'acide benzoïque et en filtrant immédiatement le sel de diméthylamine de l'acide benzoïque, nous avons pu isoler l'acylspirophosphorane IV pratiquement pur ($\delta^{31}P=+39ppm$; $RMN^1H: Me$ 1,16 ppm(6H) et 1,27 ppm (6H), Ar 7 ppm (9H), 7,50 ppm (4H) et 8,05 ppm(2H); $\nu_{C=O}=1740cm^{-1}$, $\nu_{C=C}=1675cm^{-1}$). L'addition de 2 équivalents de diméthylamine sur IV conduit au composé II pur. Cette suite de réactions montre bien que les systèmes II + acide et IV + amine sont en équilibre. L'amine libérée dans le milieu par l'attaque de l'acide sur l'atome de phosphore de II peut soit attaquer le phosphore de IV pour éliminer le groupe acyle et redonner II, soit attaquer le groupe carbonyle pour former un amide, ce qui entraîne la rupture du cycle dioxaphospholène et la formation de III.

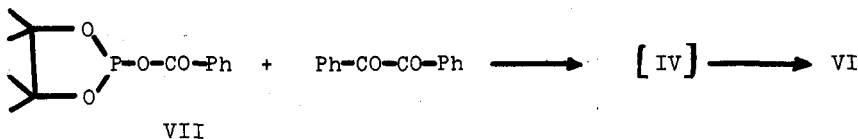
Cette deuxième réaction irréversible permet au système de sortir de l'équilibre. Ce schéma est analogue à celui qui est proposé pour les dérivés trivalents du phosphore à liaison P-N (2). Le méthanol (en quantité équimoléculaire) ne déplace pas le groupe diméthylamino de II à la température ambiante, par contre l'addition d'un équivalent d'acide conduit à la formation rapide et irréversible de V(1) ($F=125^\circ C$; $\delta^{31}P=+36ppm$; $RMN^1H: Me$ 1,18 ppm (12H), OMe 3,50ppm $J_{POCH}=14 Hz$). Un résultat analogue est obtenu par action directe du méthanol



sur IV. Nous avons vérifié par ailleurs que V ne réagissait pas avec un acide même plusieurs heures à reflux du benzène. La sortie de l'équilibre se fait dans ce cas par l'attaque du méthanol sur le phosphore de IV, cette réaction étant plus rapide que l'attaque de l'amine sur le groupe carbonyle.

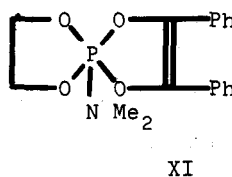
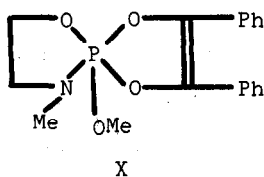
IV ne peut être obtenu par addition de l'acylphosphite VII ($\delta^{31}\text{P} = -134,5\text{ppm}$; RMN ^1H : Me 1,02 ppm (6H) et 1,20 ppm (6H), Ar 7,05 ppm (3H) et 7,95 ppm (2H)) sur le benzile. Le faible caractère nucléophile du phosphore de VII nécessite un chauffage du mélange à 80°C pendant 24 heures pour que VII ait totalement disparu; or IV, qui se forme intermédiairement, se transforme à cette température (3) en VI ($F = 170^\circ\text{C}$ $\delta^{31}\text{P} = -7\text{ppm}$; RMN ^1H : Me 0,85 ppm (6H) et 0,92 ppm

(6H), Ar 6,90 ppm (6H), 7,16 ppm(3H), 7,44ppm(2H) 7,64 ppm(2H) et 8,35 ppm (2H); $\delta_{C=O}$ 1740 cm^{-1})

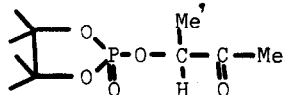


La réaction d'acidolyse permet d'obtenir III pur, alors que la réaction d'hydrolyse de II et V libérant respectivement de la diméthylamine et du méthanol dans le milieu réactionnel conduit au mélange de III et de VIII ($\delta^{31}\text{P} = -13,5$ ppm; RMN ^1H : Me 1,35 ppm (12H) N Me 2,60ppm(6H) ou de III et de IX ($F=74^\circ\text{C}$ $\delta^{31}\text{P} = -13$ ppm; RMN ^1H : Me 1,40ppm(6H) et 1,45ppm (6H), OMe 3,80ppm $J_{\text{POCH}} = 11,35$ Hz).

L'acidolyse d'une liaison $\text{P}^{\text{V}}-\text{N}$ ne s'observe que pour des liaisons extracycliques, X ne donne pas de réaction avec l'acide acétique à 80°C . Par ailleurs, le cycle qui s'ouvre est celui qui est le moins substitué (4), dans XI, c'est le cycle dioxaphospholane qui s'ouvre dans une première étape



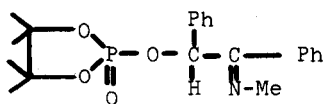
Des résultats semblables sont observés à partir de composés d'addition de I avec d'autres systèmes α diinsaturés tel que le biacétyle, la N méthyl-désoxybenzoïne (5) ou la benzylidène 3 pentanedione 2-4 (6). Les composés obtenus sont respectivement:



$F = 140^\circ\text{C}$ $\delta^{31}\text{P} = -11,5$ ppm
 10^{-3}

RMN ^1H : Me 1,10ppm(6H) et 1,15 ppm(6H) Me' 1,20ppm
 $J_{\text{HCCH}} = 8$ Hz MeCO 1,92ppm

H 4,84ppm $J_{\text{POCH}} = 8$ Hz $J_{\text{HCCH}} = 8$ Hz $\delta_{C=O} = 1725\text{cm}^{-1}$

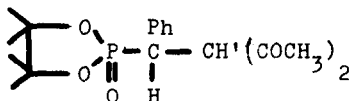


$F = 208^\circ\text{C}$ $\delta^{31}\text{P} = -8$ ppm

RMN ^1H : Me 0,96ppm (3H), 1,02 ppm (3H)
1,12 ppm(3H), 1,16 ppm (3H)

NMe 3,52 ppm, Ar 6,96 ppm (6H), 7,5 ppm(2H)
et 8 ppm(2H)

$C=N$ 1658 cm^{-1}



XIV

F=140°C $\delta^{31}\text{P} = -38\text{ppm}$

RMN ^1H dans CDCl_3 : Me 1,1ppm(3H), 1,25 ppm(3H),
1,35 ppm(3H) et 1,45ppm(3H), MeCO 1,85ppm(3H),
et 2,37ppm(3H), H 4,09ppm
 $J_{\text{H}'\text{CCH}} = 11,4\text{Hz}$ $J_{\text{PCH}} = 19,3\text{ Hz}$

H' 4,82ppm $J_{\text{HCCH}'} = 11,4\text{ Hz}$ $J_{\text{PCCH}} = 9,35\text{ Hz}$

Ar 7,27 ppm $\nu_{\text{C=O}} = 1720\text{cm}^{-1}$ et 1697cm^{-1}

L'attaque nucléophile sur le phosphore pentacoordiné en milieu basique peut se produire en admettant un état de transition ou un intermédiaire de structure hexacoordinée (7) (8). L'attaque du méthanol sur II, en milieu acide, pour obtenir V, montre la présence d'un intermédiaire pentacoordiné. L'obtention de l'acylspirophosphorane IV, qui est à notre connaissance le premier composé de ce genre à avoir été isolé et à avoir eu sa structure prouvée sans ambiguïté (9) par RMN de ^{31}P , permet d'envisager, compte tenu de sa grande réactivité, son utilisation dans des synthèses variées.

Les déplacements de ^{31}P sont donnés par rapport à H_3PO_4 . Les spectres de RMN du proton ont été enregistrés dans C_6D_6 sauf pour IV et XIV.

L'analyse élémentaire des produits cristallisés est en accord avec les structures proposées.

BIBLIOGRAPHIE

1. D. BERNARD et R. BURGADA, Tetrahedron à paraître
2. R. BURGADA, Bul. Soc. chim. Fr. 4161 (1972)
3. Ya. A. LEVIN, I. P. GOZMAN et S. G. SALIKHOV,
Izv. Akad. Nauk. SSSR Ser. Khim. 2609 (1968)
4. D. BERNARD, C. LAURENCO et R. BURGADA, J. Organometal. Chem. 47 113 (1973)
5. D. BERNARD et R. BURGADA, C. R. Acad. Sci. Paris, 272 2077 (1971)
6. D. BERNARD et R. BURGADA, C. R. Acad. Sci. Paris, 274 888 (1972)
7. P. GILLESPIE, F. RAMIREZ, I. UGI et D. MAQUARDING,
Angew. Chem. Ed. Int. 12 91 (1973)
8. R. BURGADA, D. BERNARD et C. LAURENCO, C. R. Acad. Sci. Paris 276 297 (1973)
9. A. K. VOZNESENSKAYA, N. A. RAZUMOVA et A. A. PETROV,
Zh. Obshch. Khim. 41 234 (1971).