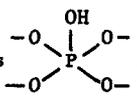


CONTROLE ACIDO-BASIQUE D'UN EQUILIBRE TAUTOMERE ESTER PHOSPHORIQUE
 \rightleftharpoons PENTAOXYSPIROPHOSPHORANE A LIAISON P-OH

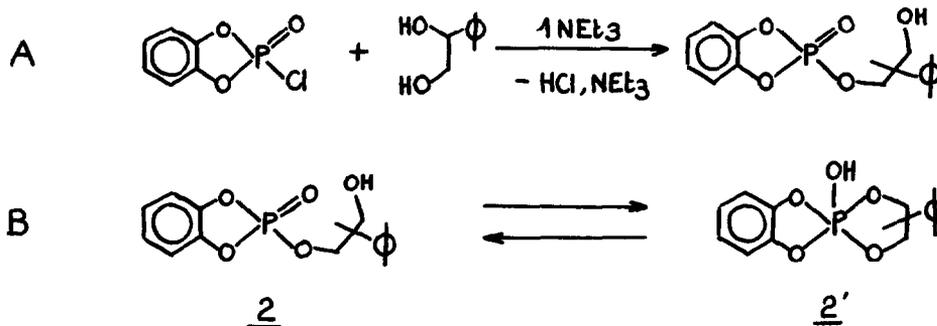
Chanh BUI CONG, Aurelio MUNOZ,* Michel SANCHEZ et Alain KLAEBE

Equipe de Recherche du CNRS n° 82, Laboratoire des Hétérocycles du Phosphore et de l'Azote
 Université Paul Sabatier, 118 route de Narbonne - 31077 TOULOUSE CEDEX - France.

(Received in France 14 February 1977; received in UK for publication 28 March 1977)

Les monoacides orthophosphoriques  sont postulés depuis plus de dix ans comme états intermédiaires dans les réactions de substitution nucléophile sur des esters phosphoriques, dont l'hydrolyse constitue un des exemples les plus caractéristiques (1). Depuis deux ans, différents groupes de recherche étudient des systèmes réactionnels où des phosphoranes à liaison P-OH interviennent comme intermédiaires (2, 3, 4, 5, 6, 7 et 8). Toutefois, ces entités n'ont pas été directement caractérisées. Dans ce travail, nous rapportons une série d'expériences qui traduisent l'existence d'un pentaoxyspirophosphorane à liaison P-OH, salifié, dont nous avons déterminé les paramètres de RMN de ^{31}P .

Au cours de recherches précédentes, nous avons établi indirectement la réalité de l'équilibre ester phosphorique \rightleftharpoons pentaoxyspirophosphorane à liaison P-OH, dans le cas de composés contenant deux ligands orthodiphénol (4). Continuant dans cette voie, nous avons essayé de détecter cet équilibre en modifiant légèrement l'environnement de l'atome de phosphore. C'est ainsi que le composé 2 a été préparé d'après la réaction A, dans le but de mettre en évidence l'équilibre B (9).

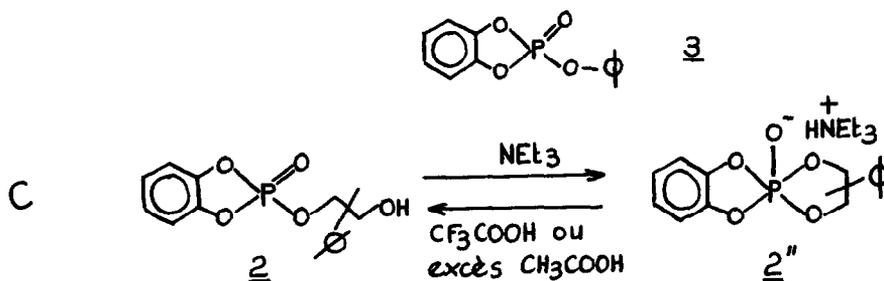


Les deux signaux de RMN de ^{31}P du composé 2, qui est constitué de deux isomères, sont situés dans le champ de résonance des esters phosphoriques de structure analogue (10) (figures 1a et 2a). Ils ne subissent aucun déplacement entre + 25°C et - 40°C (figure 2a). En revanche, il est possible de les déplacer progressivement vers les champs forts par additions croissantes de triéthylamine. Pour un équivalent et demi de base, les pics se situent dans une région du champ correspondant à la résonance d'entités à phosphore

pentacoordiné (figure 1d). En neutralisant alors l'amine par des quantités équivalentes d'acide trifluoroacétique, on fait revenir progressivement les deux signaux vers leur position d'origine, en l'absence de triéthylamine (figures 1e, 1f et 1g). Ce même résultat est obtenu en traitant un mélange équimoléculaire de 2 et de triéthylamine par deux équivalents d'acide acétique.

En refroidissant un mélange équimoléculaire de 2 et de triéthylamine, de + 25°C à - 60°C, un déplacement significatif des deux pics est encore observé vers les champs forts, les signaux se stabilisant dans le domaine de $\delta^{31}\text{P}$ correspondant à la résonance des pentaoxyspirophosphoranes (11) (figures 2b, 2c, 2d, 2e et 2f).

Ces deux expériences montrent que des sites acides du composé 2 ont été neutralisés par la triéthylamine, cette neutralisation s'accompagnant d'une augmentation de l'indice de coordination de l'atome de phosphore. Comme ces phénomènes acido-basiques ne sont plus observés quand on mélange des quantités équivalentes de triéthylamine et de triester 3, le site acide concerné dans 2 ne peut être que le proton alcoolique et non l'atome de phosphore >P=O . Nous avons donc affaire à un équilibre entre l'ester phosphorique 2 et le spirophosphorane 2'', qui est le sel de triéthylammonium du composé pentacoordiné à liaison P-OH 2' (équation C). En milieu neutre, cet équilibre est entièrement déplacé vers 2, alors qu'en présence de triéthylamine, il est nettement favorable au dérivé 2''. A - 60°C, le $\delta^{31}\text{P}$ se stabilise à la même valeur que celle du $\delta^{31}\text{P}$ du phosphorane 4, dont l'atome de phosphore a le même environnement immédiat que celui de 2'' (figure 2g) (12). Nous pouvons donc attribuer ce paramètre limite à cette dernière entité, sachant que la différence entre les $\delta^{31}\text{P}$ des esters alcoyliques des acides du phosphore et des sels correspondants est généralement modeste (13).



Il est à remarquer que les phénomènes précédents n'ont pas lieu quand la triéthylamine est remplacée par la pyridine.

Des réactions secondaires ont été observées : elles ont pour résultat la formation d'autres entités à phosphore tétracoordiné (signaux à $\delta = -15, -11$ et $+5$) et hexacoordiné (signal à $\delta = +83$) (figures 1 et 2). Nous pensons que ces processus sont analogues à ceux qui interviennent lors de l'oxydation par le DMSO des spirophosphoranes à liaison P-H contenant deux ligands catechol (4).

La mise en évidence de l'anion 2'' représente un progrès important dans l'étude du mécanisme des réactions de substitution nucléophile concernant les esters phosphoriques, dont la portée dépasse largement la chimie du phosphore. Les processus décrits par Westheimer pour rendre compte de l'hydrolyse de ces esters (1), ont déjà reçu des applications dans l'interprétation de phénomènes métaboliques (14).

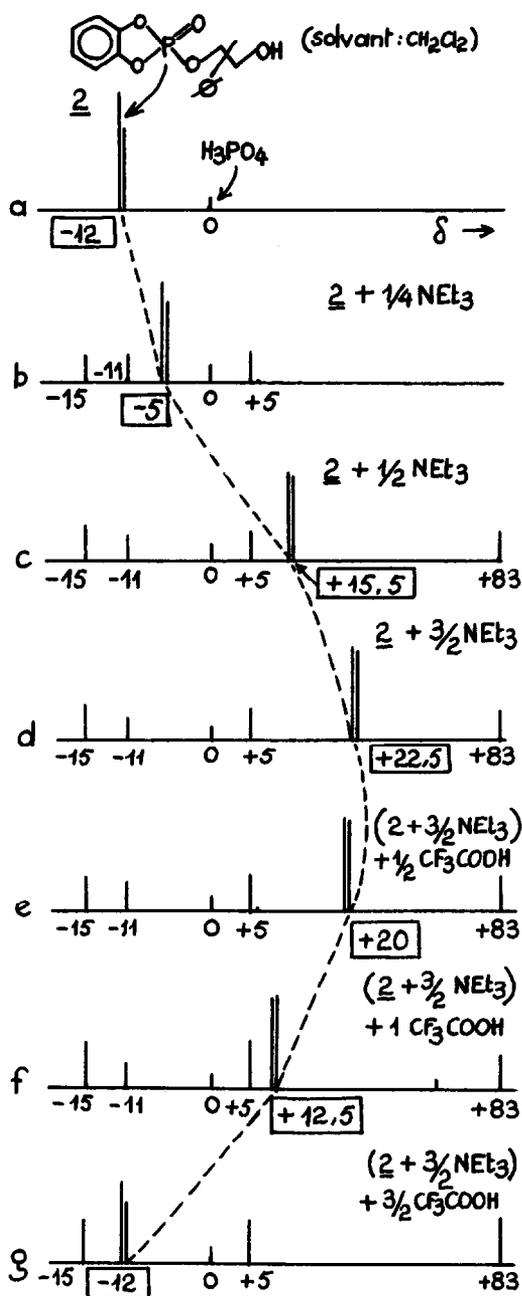


Figure 1.

Contrôle acido-basique, à $+33^\circ\text{C}$, de l'équilibre $\underline{2} \rightleftharpoons \underline{2}'$

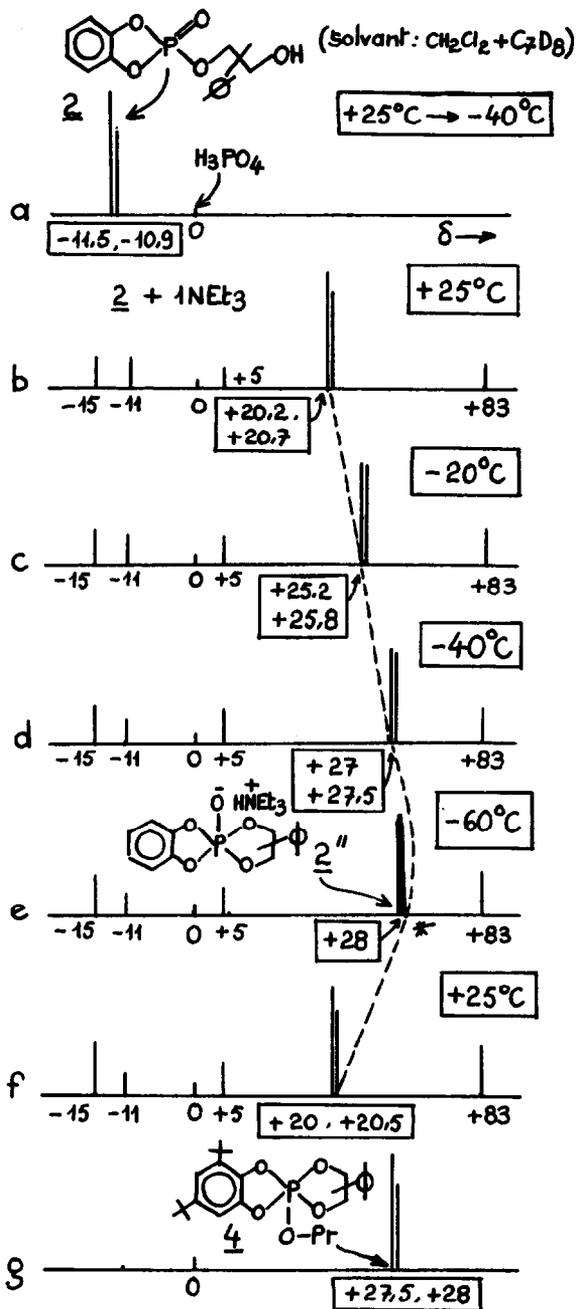


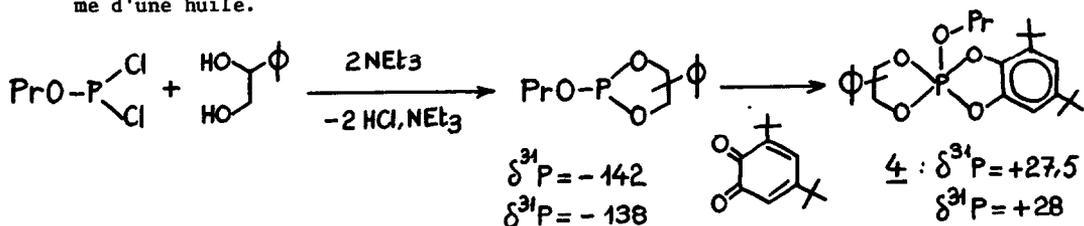
Figure 2.

* : élargissement des signaux.
Déplacement de l'équilibre $\underline{2} \rightleftharpoons \underline{2}''$ en fonction de la température.

Les spectres de RMN de ^{31}P ont été enregistrés sur un appareil Brüker WH 90 (36,43 MHz) pour les expériences à température variable (figures 2) et sur un appareil Perkin-Elmer R10 (24,3 MHz) pour les expériences à température de la sonde (33°C)(figures1). La précision étant moins bonne dans ce dernier cas, nous nous sommes souvent contentés de donner pour le composé 2 un déplacement chimique moyen entre ceux des deux isomères. Les glissements chimiques ont été comptés positivement dans les champs forts par rapport à l'acide phosphorique, pris comme référence externe, et négativement pour les pics à champ faible. Nous remercions vivement MM. Tran et Dall'ava pour leur précieuse collaboration.

BIBLIOGRAPHIE ET NOTES

- (1) F.H. Westheimer, *Accts. chem. Res.*, 1, 70, (1968).
- (2) A.Kh. Voznesenskaya et N.A. Razumova, *Zh. obshch. Khim.*, 38, 1553, (1968).
- (3) T. Koizumi, U. Watanabe, Y. Yoshida et E. Yoshii, *Tetrahedron Letters*, 1075, (1974).
- (4) A. Munoz, M. Gallagher, A. Klæbé et R. Wolf, *Tetrahedron Letters*, 673, (1976).
- (5) M. Gallagher, A. Munoz, G. Gence et M. Koenig, *J. chem. Soc., chem. Comm.*, 321, (1976).
- (6) F. Ramirez, M. Novakowski et J. Marecek, *J. amer. chem. Soc.*, 98, 4330, (1976).
F. Ramirez et J. Marecek, *Tetrahedron Letters*, 3791, (1976).
- (7) J. Gloede et H. Gross, *Tetrahedron Letters*, 917, (1976).
- (8) G. Kemp et S. Trippett, *Tetrahedron Letters*, 4381, (1976).
- (9) Le composé 2 a été obtenu, à l'exclusion de toute autre espèce chimique phosphorée, sous forme d'une huile indistillable. Spectre de RMN de ^1H (60 MHz, référence interne : TMS) : singulet O-H, massifs dûs aux protons aromatiques, signaux $\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5$ et $\text{CH}_2-\text{O}-$ (massifs) d'intensités respectives conformes à la structure 2.
- (10) V. Mark, C. Dungan, M. Crutchfield et J. Van Wazer, *Topics in Phosphorus Chemistry*, Interscience Publishers, John Wiley and Sons, 5, 338, (1967).
- (11) F. Ramirez, A.J. Bigler et C.P. Smith, *Tetrahedron*, 24, 5041, (1968).
G. Gence, Thèse n° 1741, Toulouse, 1975.
- (12) Le composé 4 a été préparé d'après les réactions ci-après. Il se présente sous forme d'une huile.



- (13) Référence 10, p. 320 à 335.
- (14) W. Saenger, D. Suck et F. Eckstein, *Eur. J. Biochem.*, 46, 559, (1974).