

SUR LA MISE EN EVIDENCE PAR ASSISTANCE FONCTIONNELLE DU COMPOSE INTERMEDIAIRE A LIAISON P-H,
DE REACTIONS DE SUBSTITUTION NUCLEOPHILE SUR UN ATOME DE PHOSPHORE TRICOORDINE

Chanh BUI CONG, Aurelio MUNOZ*, Max KOENIG et Robert WOLF

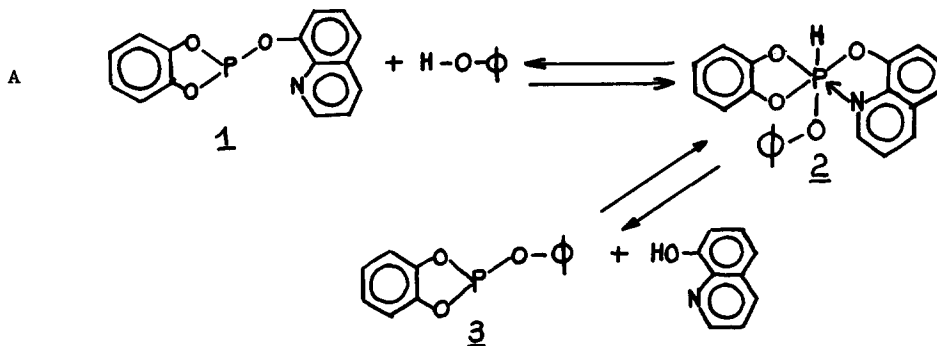
Equipe de Recherche du CNRS N° 82

Laboratoire des Hétérocycles du Phosphore et de l'Azote
Université Paul Sabatier - 118 route de Narbonne - 31077 Toulouse France

(Received in France 20 April 1977; received in UK for publication 20 May 1977)

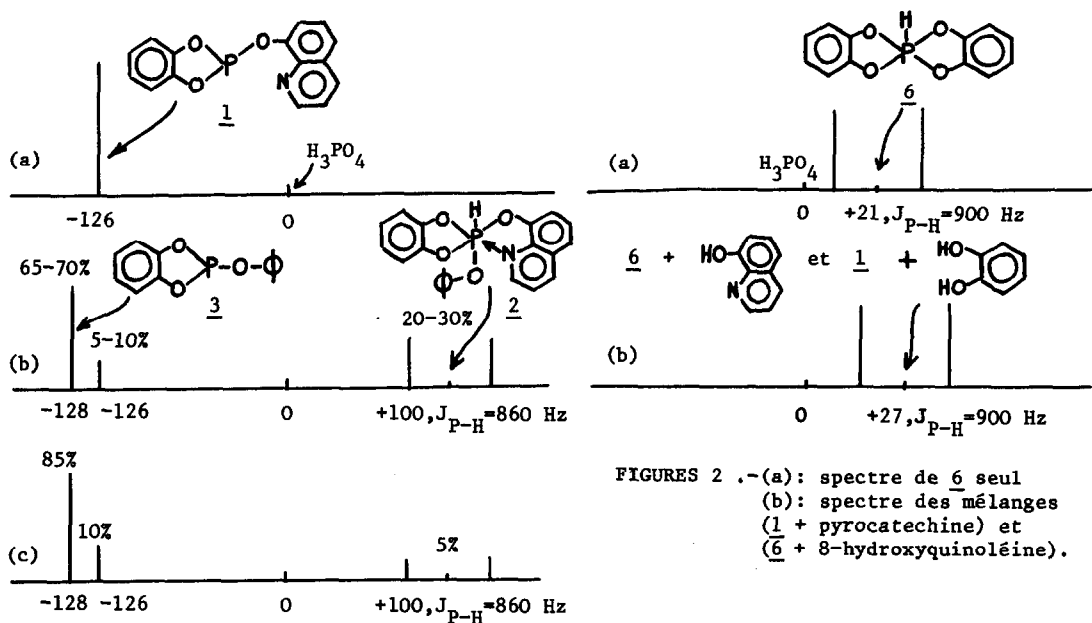
Le composé intermédiaire, dans les réactions de substitution nucléophile d'une molécule H-X sur des esters phosphoriques, est très probablement un phosphorane à liaison P-OH, résultant de l'addition du réactif sur la liaison P=O du substrat (1 - 8). La nature des entités intermédiaires dans des réactions similaires concernant les composés du phosphore tricoordiné est moins univoque. Cependant, dans quelques cas, des phosphoranes à liaison P-H ont été caractérisés et même isolés, résultant d'additions oxydatives d'un réactif H-X sur des fluoro ou des alcoxyphosphanes (9 - 13).

Dans ce travail, nous nous sommes proposés de caractériser le composé intermédiaire dans une réaction de transestérification concernant un phosphite organique. Pour cela, nous avons essayé de stabiliser cet intermédiaire en choisissant autour de l'atome de phosphore du substrat un environnement convenable. Le composé 1, préparé d'après un mode opératoire déjà éprouvé (14), réunit deux conditions intéressantes susceptibles d'apporter cette stabilisation : la présence du motif dioxaphospholane - 1,3,2 (11, 12) et la possibilité de formation d'une liaison intramoléculaire P←N (15, 16). En faisant réagir ce dérivé avec une molécule à hydrogène mobile comme le phénol, nous pouvions logiquement prévoir la réaction A.



1/100 de mole de phosphite 1 et de phénol, ont été mélangés à -70°C, en solution concentrée dans le chlorure de méthylène. L'évolution du mélange réactionnel a été suivie par RMN de ³¹P, quinze minutes plus tard, à +33°C (température de la sonde de l'appareil Perkin-Elmer R₁₀, 24,3 MHz) : une diminution sensible de l'intensité du signal de 1 est observée

alors qu'un singulet apparaît à champ plus faible et un doublet H-P à champ fort (fig. 1b). Les intensités relatives des pics évoluent ensuite rapidement pour se stabiliser au bout d'une heure (fig. 1c). Le même spectre est observé quand on fait réagir la 8-hydroxyquinoléine sur le composé 3, dans les mêmes conditions. Par ailleurs, les proportions des produits du mélange réactionnel (1 + phénol) varient sensiblement en fonction du solvant (tableau 1).



FIGURES 2 .-(a): spectre de 6 seul
(b): spectre des mélanges
(1 + pyrocatechine) et
(6 + 8-hydroxyquinoléine).

FIGURES 1.- (b) : spectre après 15 minutes de réaction.
(c) : spectre après 1 heure de réaction.

Tous les spectres ont été enregistrés sur des solutions dans CH_2Cl_2


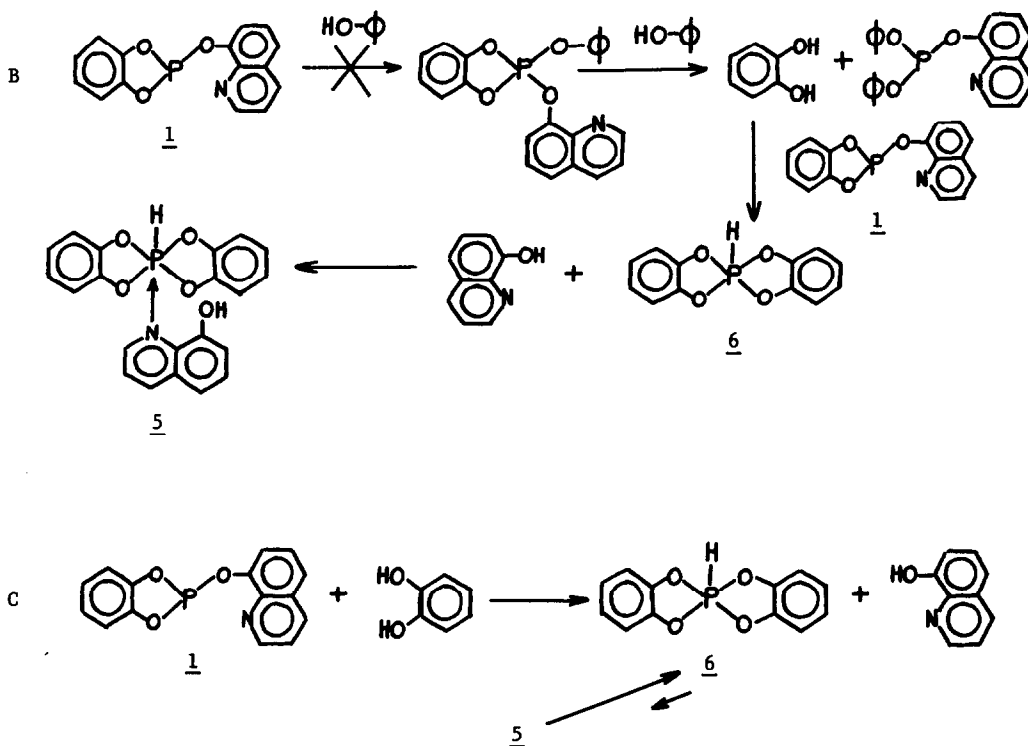
| SOLVANTS | CH_2Cl_2 | C_6H_6 | CH_3CN | HCONMe_2 |  |
|--------------------|--------------------------|------------------------|------------------------|-------------------|---|
| COMPOSE <u>1</u> % | 10 | 15 | 15 | 47 | >45 |
| COMPOSE <u>2</u> % | 5 | 10 | 10 | 5 | <5 |
| COMPOSE <u>3</u> % | 85 | 75 | 75 | 48 | 50 |

TABLEAU 1

L'interprétation de ces résultats est immédiate : le phénol réagit sur le composé 1 pour conduire au phosphite 3 via le phosphorane 2 stabilisé sous forme de complexe à atome de phosphore hexacoordiné. Sa concentration, relativement importante en début de réaction, diminue rapidement sans toutefois s'annuler. Le pic à $\delta = -128$ correspond bien au dérivé 3, comme nous l'avons vérifié en préparant indépendamment ce composé (17). Le doublet H-P est situé dans le domaine des composés à phosphore hexacoordiné (16, 18), ce qui est compatible avec le dérivé 2. Cependant cette attribution n'est pas a priori univoque : le doublet H-P pourrait être dû également à un complexe d'addition 1/1 tel que 5, résultant d'une élimination compétitive

tive de pyrocatechine et de 8-hydroxyquinoléine (réactions B). Effectivement, les spiroposphoranes à liaison P-H préparés à partir des orthodiphénols, dont le composé 6 est un exemple, donnent avec la pyridine des adduits à phosphore hexacoordiné dont les paramètres de RMN de ^{31}P , aux basses températures il est vrai, sont très proches de ceux du doublet H-P observé (16). Cette ambiguïté a été levée par l'observation suivante : à $+33^\circ\text{C}$ et en solution dans le chlorure de méthylène, un mélange 1/1 de 6 et de 8-hydroxyquinoléine présente un doublet déca-lé par rapport à celui du phosphorane 6 seul, mais situé dans le domaine de résonance des entités à phosphore pentacoordiné et non hexacoordiné. Le même résultat est observé sur un mélange 1/1 (1 + pyrocatechine), à partir duquel l'adduit 5 a été isolé (19) (fig. 2a et 2b). Ces phénomènes montrent que la 8-hydroxyquinoléine se complexe avec le phosphorane 6 plus difficilement que la pyridine (équation C). Dans ces conditions, le doublet à $\delta = +100$, $J_{\text{P-H}} = 860$ Hz, ne peut être attribué au complexe 5.

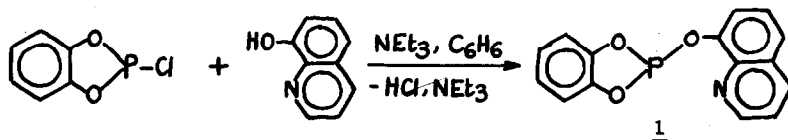


Ainsi, les résultats observés confirment le schéma réactionnel A. La reproduction des mêmes phénomènes en faisant réagir la 8-hydroxyquinoléine sur 3 et les effets importants de solvant, montrent que ces réactions sont équilibrées.

Nous pensons que ces résultats apportent une contribution intéressante à la bonne connaissance du mécanisme des réactions de substitution nucléophile sur un atome de phosphore tricoordiné. Ils soulignent, à la suite d'autres travaux (11, 12), le rôle important des phosphoranes à liaison P-H dans la chimie des composés du phosphore tricoordiné.

BIBLIOGRAPHIE ET NOTES

- (1) T. Koizumi, U. Watanabe, Y. Yoshida et E. Yoshii, *Tetrahedron Letters*, 1075, (1976).
- (2) A. Munoz, M. Gallagher, A. Klaëbé et R. Wolf, *Tetrahedron Letters*, 673, (1976).
- (3) J. Gloede et H. Gross, *Tetrahedron Letters*, 917, (1976).
- (4) M. Gallagher, A. Munoz, G. Gence et M. Koenig, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, 321, (1976).
- (5) F. Ramirez, M. Novakowski et J. Marecek, *J. Amer. Chem. Soc.*, 98, 4330, (1976).
- (6) F. Ramirez et J. Marecek, *Tetrahedron Letters*, 3791, (1976).
- (7) G. Kemp et S. Trippett, *Tetrahedron Letters*, 4381, (1976).
- (8) C. Bui Cong, A. Munoz, M. Sanchez et A. Klaëbé, *Tetrahedron Letters*, sous presse.
- (9) G.I. Drozd, S.Z. Ivin, V.N. Kulakova et V.V. Sheluchenko, *Zh. obshch. Khim.*, 38, 576, (1968).
- (10) L.F. Centofanti et R.W. Parry, *Inorg. Chem.*, 12, 1456, (1973).
- (11) W. Stec, B. Uznanski, D. Houalla et R. Wolf, *C.R. Acad. Sci.*, 281 série C, 727, (1975).
- (12) C. Malavaud et J. Barrans, *Tetrahedron Letters*, 3077, (1975).
- (13) J.C. Clardy, D.S. Milbrath, J.P. Springer et J.G. Verkade, *J. Amer. Chem. Soc.*, 98, 623, (1976) et J.C. Clardy, D.S. Milbrath et J.G. Verkade, *ibid.*, 99, 631, (1977).
- (14) Nous avons préparé le composé 1 d'après la réaction ci-après qui est une adaptation d'un mode de synthèse des phosphites hétérocycliques anciennement connu : H.J. Lucas, F.W. Mitchell et C.N. Scully, *J. Amer. Chem. Soc.*, 72, 5491, (1950).



Le composé 1 se présente sous forme de cristaux jaune clair. Analyse $C_{15}H_{10}O_3PN$ Calc. % C 63,66. H 3,56. P 10,97. N 4,97. - Tr. C 63,45. H 3,60. P 11,04. N 4,93.

- (15) K.P. John, R. Schmutzler et W.S. Sheldrick, *J. Chem. Soc. Dalton*, 1841, (1974).
- (16) A. Munoz, G. Gence, M. Koenig et R. Wolf, *C.R. Acad. Sci.*, 280 série C, 395, (1975).
- (17) M. Dreux, Y. Leroux et P. Savignac, *Synthesis*, 506, (1974).
F. Ramirez, A.V. Prasad et J. Marecek, *J. Amer. Chem. Soc.*, 96, 7269, (1974).
- (18) R. Burgada, D. Bernard et C. Laurenço, *C.R. Acad. Sci.*, 276 série C, 297, (1973) et références incluses.
- (19) L'adduit (6 + 8-hydroxyquinoléine) se présente sous forme de cristaux jaunes très hygroscopiques. Il a été isolé par reprécipitation par l'hexane à partir du mélange réactionnel (1 + pyrocatechine), en solution dans le chlorure de méthylène. Analyse $C_{21}H_{16}O_5PN$ Calc. % C 64,18. H 4,10. P 7,90. N 3,56. - Tr. C 57,16. H 4,73. P 7,80. N 3,59.