

ADDITION DU CATION TRIPHENYLMETHYLE SUR LE TRIPHENYLPHOSPHANE.

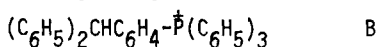
MECANISME D'ISOMERISATION DU CATION TRITYLTRIPHENYLPHOSPHANE.

Gérard BIDAN et Martial GENIES,

Laboratoire d'Electrochimie Organique et Analytique (ERA CNRS 675),
Département de Recherche Fondamentale, Centre d'Etudes Nucléaires
de Grenoble, 85X, 38041 Grenoble (France)

(Received in France 15 April 1978; received in UK for publication 9 May 1978)

Le triphénylphosphane conduit par réaction avec des solutions du cation trityle en milieu organique à deux produits d'addition isomères suivant les conditions opératoires. Un produit de structure A ou un produit de structure B.



Aucune explication mécanistique n'a été donnée sur ce résultat (1) (2). Par ailleurs, les descriptions de A (1) associé aux anions soit tétrafluoroborate soit hexafluorophosphate et de B (2) associé à l'anion chlorure sont fragmentaires et incertaines. Nous verrons que la nature de l'anion a son importance.

Notre propos est de préciser les propriétés physiques et chimiques des composés A et B, de proposer une interprétation mécanistique de leur formation et de montrer qu'il est possible d'isomériser les cations A en B et non l'inverse.

Caractéristiques et propriétés des cations phosphane A et B

Les sels du cation A, tels que le tétrafluoroborate de trityltriphénylphosphane, libèrent par élévation de la température de leur solution, dans l'acétonitrile par exemple, du cation trityle libre caractérisé par ses maximums d'absorption visible à 405 et 430 nm. De même, sur le bloc à point de fusion, on observe non pas une fusion, mais une dissociation du sel qui de blanc devient jaune intense, couleur du cation trityle libre. En revanche, les sels du cation B, par exemple le tétrafluoroborate de (p-benzylidénylphényl) triphénylphosphane ($t_f = 254 \text{ }^\circ\text{C}$), présentent un point de fusion net et restent blanc à la fusion. De même, à l'ébullition dans l'acétonitrile, la solution reste incolore.

Sur les spectres IR et de RMN, les sels de structure B présentent les caractéristiques de l'hydrogène fixé sur le carbone tertiaire du reste triphénylméthane. Ces caractéristiques spectrales sont naturellement absentes dans le cas du sel de structure A (3).

Enfin, l'hydrolyse d'un sel de structure A est particulièrement facile : ainsi l'addition d'eau, à température ordinaire, à une solution dans l'acétonitrile de tétrafluoroborate de A conduit au mélange équimoléculaire en triphénylphosphane et triphénylcarbinol, très vraisemblablement en raison de la dissociation préalable de son cation qui libère le cation trityle libre, lequel réagit sur l'eau. En revanche, le tétrafluoroborate de B est beaucoup plus

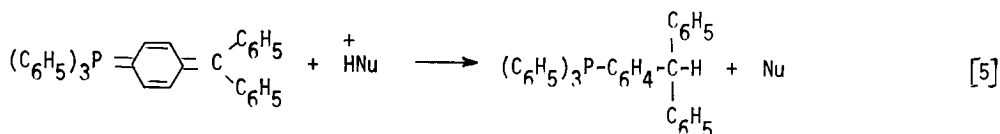
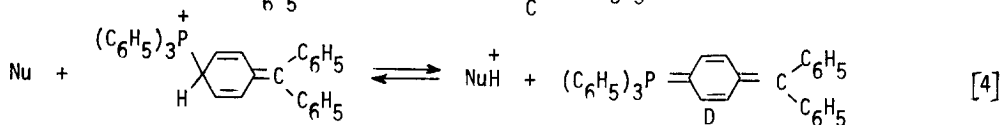
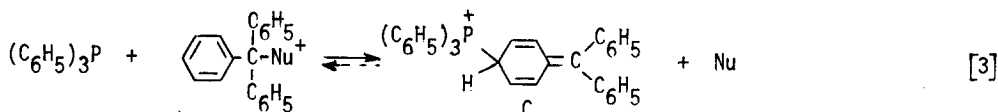
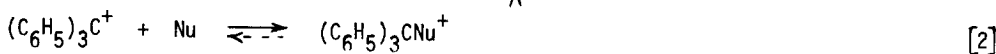
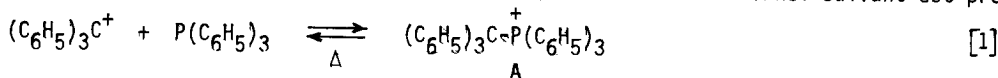
difficile à hydrolyser car la réaction doit faire appel à une solution de soude alcoolique à chaud et conduit comme pour la plupart des cations phosphane tétrasubstitués (4) à un phosphane oxyde qui résulte dans le cas présent de la perte d'un noyau phényle du reste triphénylphosphane.

Isomérisation du cation trityl(triphényl)phosphane A en B

Il a été constaté que le cation de structure A, en solution sous forme de son sel de tétrafluoroborate 10^{-2} à 10^{-1} M dans l'acétonitrile ou le chlorure de méthylène, s'isomérisait en sel de structure B sous l'action de bases de Lewis telles que la tétraméthyl-2,2,6,6 pipéridine, la pentaméthyl-1,2,2,6,6 pipéridine, la tribenzylamine, la pyridine, la tertio-butylisopropylamine et même les ions chlorures.

Selon la nucléophilicité de la base de Lewis utilisée, le rendement varie de 40 à 95%. A côté du sel de structure B, on obtient environ 5% de peroxyde de ditriphénylméthyle $((C_6H_5)_3CO)_2$. Cette réaction d'isomérisation est un élément important permettant de comprendre pourquoi l'addition d'un nucléophile sur le cation trityle conduit à des composés de structure A ou B.

Pour expliquer cette isomérisation, le schéma réactionnel suivant est proposé :



B

L'équilibre [1] est facilement mis en évidence par spectrométrie UV-visible. Il a d'ailleurs été suggéré par SANDERS (1). La réaction [2] repose sur le fait qu'il est possible de préparer en particulier des cations tritylpyridinium à partir de différents dérivés pyridiniques (5) (6). La réaction [3] est une étape de substitution nucléophile de type SN^1 . Les réactions [4] et [5] représentent le détail de la réaction de prototropie qui conduit du triène C au cation phosphane de structure B. Ces trois dernières réactions se justifient sur la base d'un certain nombre d'observations expérimentales:

- L'action du triphénylphosphane sur le chlorure de trityle dans le chlorure de méthylène à l'ébullition conduit à l'isomère B, alors que le chlorure de trityle ne donne pas à la température d'ébullition du même solvant du cation trityle libre.
- L'action d'ion chlorure sous forme de chlorure de tétrabutylammonium dans le chlorure de

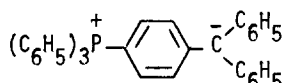
méthylène sur du tétrafluoroborate de A conduit à l'isomère B (Rdt : 40%).

- L'action du triphénylphosphane sur un sel de tritylpyridinium sous forme de tétrafluoroborate conduit également à l'isomère B (Rdt : 92%)

Il paraît donc clair que pour qu'une addition en para d'un noyau phényle du cation trityle puisse avoir lieu, il faut que dans une première étape le carbone tertiaire soit engagé dans une liaison covalente non ionisable avec un nucléophile tel que l'ion chlorure, une amine aliphatique ou un dérivé pyridinique non encombré. L'attaque d'une molécule de triphénylphosphane doit nécessairement libérer selon un mécanisme SN_2 le nucléophile.

Des triènes analogues au cation triénique C ont déjà été proposés comme intermédiaires lors de l'action du cation trityle avec un nucléophile (7). Par ailleurs, des triènes neutres ont été isolés tels que celui obtenu avec l'anion dipivaloylméthyle (8) et le dimère du radical neutre trityle (9).

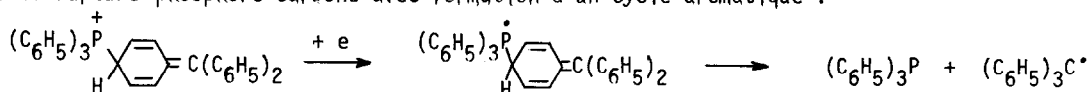
En outre, il faut remarquer que la réaction de prototropie conduit à l'isomère B avec formation d'un cycle aromatique, donc bien plus stable que le triène C. La première étape (réaction [4]) de la réaction de prototropie fait intervenir un ylure D. Du fait de la structure dipolaire de cet ylure, il devrait être fortement coloré comme cela a été observé sur d'autres



ylures de structure comparable (10). Effectivement, au cours de la réaction d'isomérisation par exemple du tétrafluoroborate de triphénylphosphane en solution très concentrée ($> 10^{-1}$ M) dans l'acétonitrile ou le chlorure de méthylène par une amine telle que la tertibutylisopropylamine, elle même en forte concentration ($> 10^{-1}$ M), il apparaît une coloration rose persistante ($\lambda_{\max} = 514$ et 545 nm) qui est à rapprocher de la coloration de l'anion trityle $(C_6H_5)_3C^-$ ($\lambda_{\max} = 500$ nm).

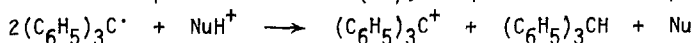
L'étude de la cinétique d'apparition de l'ylure D par stopped flow indique qu'elle est indépendante de la nature et de la concentration de l'amine et fonction uniquement de la température, ce qui signifie que la réaction cinétiquement déterminante dans le mécanisme proposé est probablement la réaction [1].

Au cours de la réaction d'isomérisation, la solution présente un spectre de RPE avec une structure hyperfine extrêmement riche qui évolue lentement vers le spectre du radical neutre trityle. La présence de ce radical est également confirmée par le fait que du peroxyde $((C_6H_5)_3CO)_2$ est isolé. La présence d'espèces radicalaires, dont le radical trityle, s'explique par le fait qu'un ylure est un bon réducteur (11) capable de réduire notamment le cation phosphane triénique C. La réduction des cations phosphane est bien connue (12). Elle conduit à la rupture phosphore-carbone avec formation d'un cycle aromatique :



La réaction [5] est irréversible ; en effet, il n'est pas possible (13) d'obtenir l'ylure D par action d'une base forte sur le cation B. Dans ces conditions, l'ylure D ne devrait

pas être observé de façon permanente lorsqu'on fait réagir du triphénylphosphane sur le cation trityle (réactions [1] à [5]). En fait, il est observé en raison de la réaction d'oxydo-réduction précédente qui conduit à la formation de radicaux neutres trityle susceptibles de se dismuter en présence de NuH^+ (14), ce qui consomme des protons qui ne sont plus dis-



ponibles pour protoner l'ylure.

Remerciements : Ce travail a été effectué dans le laboratoire du Professeur G. CAUQUIS que nous remercions pour les moyens qu'il a mis à notre disposition et l'intérêt qu'il a porté à ce travail.

Bibliographie

- (1) J.R. SANDERS, J. Chem. Soc. (B), 743 (1973)
- (2) A. HOFFMANN et P. SCHELLENBECK, Chem. Ber., 99, 1134 (1966).
- (3) N.C. DENO, J.J. JARUZEISKI et A. SCHRIESHEIM, J. Amer. Chem. Soc., 77, 3044 (1955).
- (4) A.J. KIRBY et S.G. WARREN, The Organic Chemistry of Phosphorus, Elsevier Publishing Company, New York, (1967), p. 254.
- (5) G. BRIEGLEB, W. RUETTIGER et W. JUNG, Angew. Chem., 75, 671 (1963)
- (6) Les pyridines substituées en 2 et 6 conduisent à une réaction différente qui met en jeu une molécule d'acétonitrile ; G. BIDAN, G. CAUQUIS et M. GENIES, Tetrahedron, accepté pour publication.
- (7) J.P. LORAND et P.D. BARTLETT, J. Amer. Chem. Soc., 88, 3214 (1966).
- (8) H.E. ZAUGG, R.J. MICHAELS et E.J. BAKER, J. Amer. Chem. Soc., 90, 3800 (1968).
- (9) H. VOLZ, W. LOTSCH et H.W. SCHNELL, Tetrahedron, 26, 5343 (1970).
- (10) H. STAUDINGER et J. MEYER, Helv. Chem. Acta, 2, 635 (1919)
- (11) M. GENIES, Thèse d'Etat, Université de Grenoble (1972), N° CNRS AO 7015.
- (12) L. HORNER et J. HAUFE, J. Electroanal. Chem., 20, 245 (1969).
- (13) Les bases utilisées pour la réaction d'isomérisation sont inactives vis-à-vis de l'isomère B. Le phényllithium également. Le butyllithium est trop réactif et conduit à l'échange des groupes phényles par des groupes n-butyles. Etant donné que quelquefois la réduction de cation phosphane peut conduire à l'ylure (11), nous avons testé la réduction électrochimique et l'action du NaK qui conduit à une coloration rouge intense ($\lambda_{\text{max}} = 520 \text{ nm}$). Après action du NaK, l'addition d'iodure de méthyle conduit au triphényl-1,1,1 éthane (Rdt : 39%) et un composé diméthylé $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_4\text{P}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$ (rdt : 48%) qui montre qu'il y a eu effectivement une déprotonation de l'hydrogène du reste triphénylméthane mais aussi attaque sur le reste cation phosphane.
- (14) G. CAUQUIS, M. GENIES et E. VIEIL, Nouv. J. Chimie, 1, 307 (1977)