

STABILISATION D'OZONIDES DU PHOSPHORE

M. KOENIG*, F. EL KHATIB, A. MUNOZ et R. WOLF

E.R.A. du C.N.R.S. N° 926, Université Paul Sabatier, 31 062 Toulouse Cédex, FRANCE.

Summary

We have obtained phosphorus ozonides (3b, 4b and 5b) in which phosphorus atom is hexacoordinated. In solution, these adducts are more stable than pentavalent phosphorus homologs ($\Delta G^\ddagger = 23 \text{ kcal.mole}^{-1}$ for 4b)

On sait depuis 1961 (1) que les phosphites réagissent sur l'ozone pour conduire à des phosphoranes comportant le cycle trioxophosphétane $\text{P} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagup \text{---} \text{O} \diagdown \end{smallmatrix} \text{O}$. Ces phosphoranes peu stables se décomposent à basse température en donnant l'ester phosphorique correspondant et de l'oxygène singulet $^1\Delta_g$ (2) utilisable pour l'oxydation de substrats variés (3-4). Dans ce travail nous avons cherché à accroître la stabilité des ozonides phosphorés en utilisant les propriétés acide de Lewis de l'atome de phosphore pentacoordiné (5).

Résultats et discussion

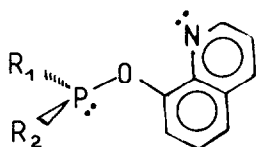
Nous avons fait réagir à basse température (-70°C) en solution dans CH_2Cl_2 ou le DMF, les phosphites 1a-5a sur un courant d'oxygène enrichi en ozone (56 mg/l) et suivi la réaction par RMN ^{31}P .

Nous avons répété la synthèse de l'ozonide 1b et cherché à le stabiliser en présence d'une base : la pyridine. Nous n'avons pas observé de modification du $\delta^{31}\text{P}$ de 1b ($\delta = -63$) ni apparition d'un nouveau signal pouvant correspondre à la formation d'un complexe du phosphore hexacoordiné et ceci même à -90°C . Contrairement à l'effet recherché l'ozonide 1b paraît moins stable en présence de pyridine, ce qui rejoint les résultats récents obtenus par Bartlett (6).

L'ozonation du substrat 2a à basse température provoque dans le spectre la disparition totale de son signal à $\delta = 127$ et l'apparition d'un signal intense à $\delta = -38$ correspondant à 2b.

Dans les mêmes conditions, l'ozonation des substrats 3a, 4a et 5a entraîne la formation des adduits 3b, 4b, 5b dont les $\delta^{31}\text{P}$ sont respectivement -123, -103 et -93 (cf. tableau I).

Du fait de la grande réactivité de l'ozone, de nombreuses possibilités réactionnelles apparaissent, en particulier sur les deux sites basiques concurrents P et N dans les substrats de départ 3a-5a

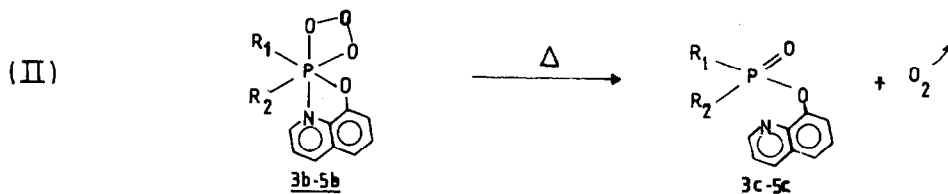


De plus si l'on compare les déplacements chimiques de 4b (-102) et 5b (-93) on constate que la présence d'un substituant méthyle en position 2 sur le reste hydroxyquinoléine se traduit par une variation du $\delta^{31}\text{P}$ de 9 ppm. Ce fait avait déjà été observé dans la coordination 6 du phosphore (5) avec ce même ligand.

Stabilité

L'ozonide 4b préparé dans CH_2Cl_2 est obtenu après élimination du solvant à basse température sous forme d'une poudre jaunâtre. Celui-ci est stable à basse température (-20°C) ; par contre il explose à température ordinaire même sous atmosphère inerte. L'explosion est immédiate à l'air libre.

En solution, les ozonides 3b-5b perdent leur caractère explosif et peuvent être chauffés jusqu'à $80-90^\circ\text{C}$ dans le DMF. Lors du chauffage ils se décomposent de façon contrôlée suivant la réaction (II)



Comme la formation de l'ester phosphorique correspondant est observable en RMN (voir tableau I), nous avons pu déterminer la constante de vitesse de décomposition de 4b dans le DMF à 40°C . Le tracé $\text{Ln}(\text{conc}) \sim f(t)$ est une droite (fig. I) dont la pente $k = 6.2 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ correspond à une enthalpie libre d'activation $\Delta G^\ddagger = 23 \text{ kcal.mole}^{-1}$. Cette valeur est la plus élevée de toutes celles qui ont été déterminées lors de la décomposition des ozonides à phosphore pentacovalent (tableau II)

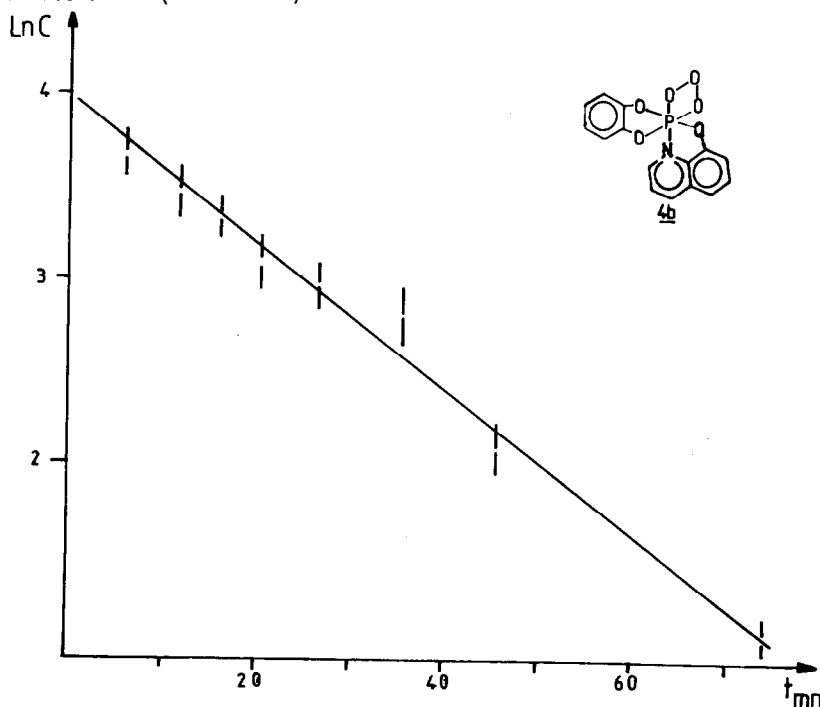


Fig. I : Graphe de la variation de concentration de 4b en fonction du temps à 40°C dans le DMF.

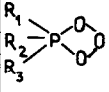
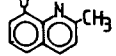
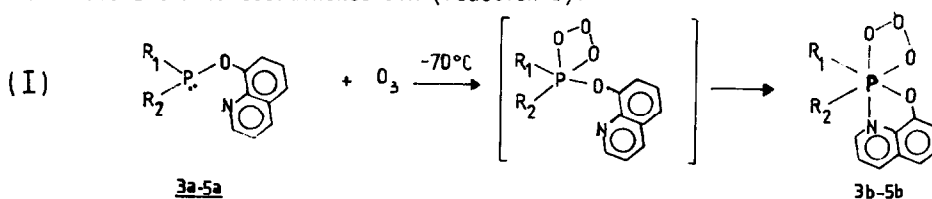
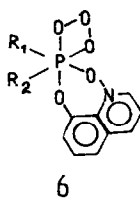
N°	Substituants	$\delta^{31}\text{P}$		
		<u>a</u> 	<u>b</u> 	<u>c</u> 
1	$R_1 = R_2 = R_3 = \text{OPh}$	127	- 63	-18
2	$R_1, R_2 =$  $R_3 = \text{OPh}$	127	- 37	6
3	$R_1 = R_2 = \text{OPh}$ $R_3 =$ 	125	-123	-18
4	$R_1, R_2 =$  $R_3 =$ 	124	-102	6
5	$R_1, R_2 =$  $R_3 =$ 	125	- 93	6

Tableau II : Paramètres RMN ^{31}P des composés étudiés

Le changement de $\delta^{31}\text{P}$ entre le substrat de départ et le produit d'addition démontre de façon univoque la fixation de deux atomes d'oxygène sur l'atome de phosphore conduisant au cycle trioxaphosphétane. Les valeurs de ces paramètres correspondent à une structure phosphoranique pour 1b et 2b et à phosphore hexacoordiné pour 3b, 4b et 5b. Les valeurs que nous avons observées sur des composés de même environnement immédiat autour du phosphore confirment ce résultat (5). La formation du cycle trioxophosphétane par addition oxydante de O_3 sur les phosphites provoque le passage à la coordinence cinq (cas de 1b et 2b) tandis que la complexation intramoléculaire par le reste hydroxyquinoléine conduit finalement à la coordinence six (réaction I).



Comme nous avons à chaque fois opéré en faisant réagir des quantités stoechiométriques d' O_3 , nous pouvons écarter la formation d'un adduit du type 6 qui nécessite l'utilisation d'au moins deux équivalents d' O_3 .



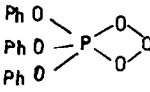
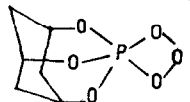
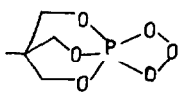
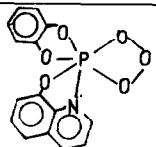
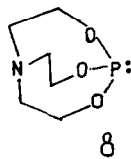
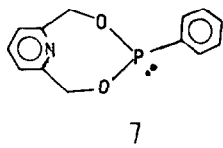
composés	T°C	$\Delta G^\ddagger$ kcal.mole ⁻¹	Ref.
	-5	18,2	7
	+9	20,3	8
	+10	21,5	9
	+40	23	Ce travail

Tableau II : Valeurs comparées des stabilités d'ozonides du phosphore.

Dans les mêmes conditions que précédemment nous avons tenté d'obtenir des ozonides du phosphore hexacoordiné à partir des substrats 7 et 8



Dans chacun des cas nous n'avons pu observer à -70 °C que la formation du phosphonate ou de l'ester phosphorique correspondant ($\delta = +19$ pour 7 et $\delta = -2,5$ pour 8).

Remerciements.

Nous remercions le Professeur J. Sotiropoulos pour nous avoir accueilli et aidé dans ce travail ainsi que MM. Tran et Dall'ava du G.R.M.P (RMN).

Références

- (1) Q. THOMPSON, J. Amer. Chem. Soc., 83, 845 (1961).
- (2) E. WASSERMAN, R.W. MURRAY, M.L. KAPLAN et W.A. YAGER, *ibid.* 90, 4160 (1968).
- (3) R.W. MURRAY, Organic Chemistry vol 40 p. 93, H.H. WASSERMAN et R.W. MURRAY édit. Acad. Press New York (1979).
- (4) P.D. BARTLETT et G.D. MENDENHALL, J. Amer. Chem. Soc., 92, 210 (1970).
A.P. SCHAAP et P.D. BARTLETT, *ibid.* 92, 6055 (1970).
P.D. BARTLETT et A.P. SCHAAP, *ibid.* 92, 3223 (1970).
- (5) C. BUI CONG, G. GENCE, B. GARRIGUES, M. KOENIG et A. MUNOZ, Tetrahedron 1825, 35 (1979).
- (6) P.D. BARTLETT, G.D. MENDENHALL et D.L. DURHAM, J. Org. Chem., 45, 4269 (1980).
- (7) L.M. STEPHENSON, D.E. Mc CLURE, J. Amer. Chem. Soc., 95, 3074 (1973).
- (8) A.P. SCHAAP, K. KEES et A.L. THAYER, J. Org. Chem., 40 (8) 1185 (1975).
- (9) M.E. BRENNAN Chem. Comm.956 (1970).

(Received in France 11 November 1981)