

ADDITION DE COMPOSES INSATURES SUR LES PHOSPHORANES
MONOCYCLIQUES A LIAISON P-H

B. Tangour ¹, M.T. Boisdon ², C. Malavaud ², J. Barrans ²

¹ Laboratoire de Chimie Physique R1, Faculté des Sciences de Tunis,
Campus Universitaire, Tunisie.

² Laboratoire de Synthèse Structure et Réactivité de Molécules Phosphorées. U.A. CNRS 454
Université P. Sabatier, 118 route de Narbonne, 31062 Toulouse Cédex, France.

(Received in Belgium 18 July 1988)

Résumé

L'addition de composés à doubles liaisons activées $>C=C<$, $>C=N-$ et $>C=O$ sur des phosphoranes monocycliques à liaison P-H conduit à la formation de nouveaux composés phosphorés pentacoordinés à liaison P-C. Nous avons mis en évidence une réaction de cyclisation intramoléculaire originale donnant de nouveaux spiroposphoranes dissymétriques à 5 et 6 chaînons.

Summary

Addition of activated double bonds $>C=C<$, $>C=N-$ and $>C=O$ on monocyclic phosphoranes with P-H bond leads to the formation of new pentacoordinate phosphorus compounds with P-C bonds. An original intramolecular cyclisation reaction giving rise to new unsymmetrical spiroposphoranes with 5 and 6 bonds is described.

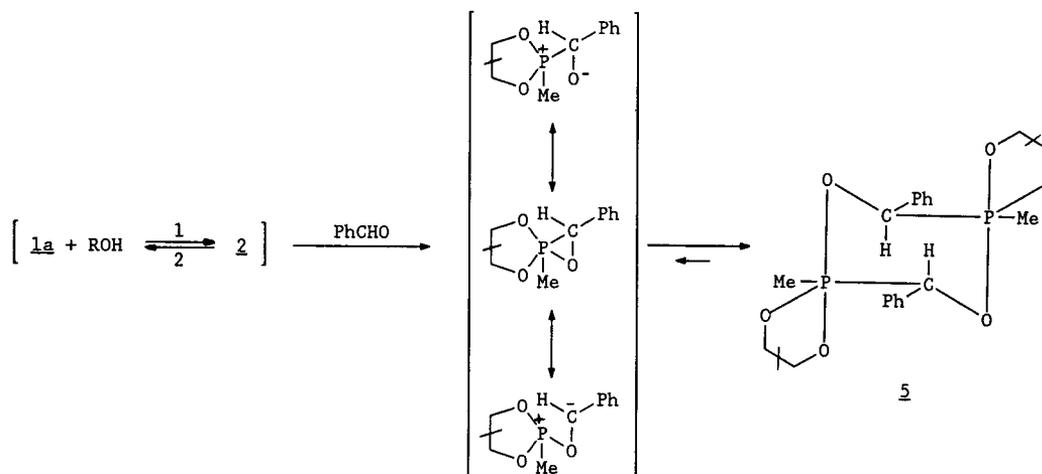
La liaison P-H existe dans de nombreux composés qui vont des phosphines aux phosphoranes et spiroposphoranes en passant par les phosphonates et certains sels de phosphonium. De nombreux auteurs ont étudié sa réactivité vis-à-vis de composés insaturés ¹⁻²⁸

Il y a quelques années, nous avons montré que la synthèse de spiroposphoranes pouvait passer par l'intermédiaire de phosphoranes à liaison P-H ²⁹. On a, depuis, établi la généralité de l'addition oxydante de composés à hydrogène mobile sur des hétérophosphoranes ³⁰⁻³² ou sur d'autres composés du phosphore trivalent ³³, conduisant à des phosphoranes à liaison P-H en équilibre avec les réactifs. Nous avons alors testé la réactivité de certains de ces phosphoranes vis-à-vis de composés insaturés : diméthylbutadiène, acrylonitrile, cétimines et benzaldéhyde.

I - RESULTAT ET DISCUSSION

Le diméthyl-2,3 butadiène, même en large excès, ne réagit pas sur les phosphoranes étudiés (chauffage à 40 °C pendant plusieurs semaines).

Schéma 4 :



Récemment, F. Bouvier et Coll. ont étudié l'action de la trifluoroacétophénone sur un cyclenphosphorane et sur un cyclamphosphorane ³⁸. Dans les deux cas il se forme des adduits 1:1, mais par des réactions différentes :

- avec le premier composé, l'addition se fait sur le P^V pour donner un phosphorane stable analogue à 3.

- dans le second cas où l'on a un équilibre P^{III} ⇌ P^V par rupture d'une liaison P-N, c'est la phosphine qui réagit et conduit dans un premier temps à un phosphonium : >P⁺-O-C< qui se transforme ensuite en phosphorane à enchaînement : >P-O-C< observable à basse température, ce dernier se dégrade lentement en oxyde de phosphine.

II - MECANISME DE L'ADDITION

Plusieurs mécanismes ont été postulés pour expliquer les réactions sur les liaisons P-H :

- coupure hétérolytique de la liaison P-H ^{7, 8, 24}
- coupure homolytique de la liaison P-H ^{3-5,10}.
- addition de la double liaison activée sur les composés phosphorés tricoordinés avant la formation du phosphorane final ^{6,9, 11-15, 20,25}
- addition directe de la liaison P-H sur le composé insaturé ²⁶.

Dans notre cas, plusieurs observations nous amènent à penser que c'est le dernier mécanisme qui régit la formation de 3 et de 4 :

1) la labilité de la liaison PH, comme le confirme l'échange isotopique avec CH₃OD dans le cas de 2a (ROH = CH₃OH) (¹J_{PD} = 88 Hz, ³J_{HP} = 18 Hz) . Un échange de ce type a déjà été observé dans le cas des phosphoranes bicycliques à liaison P-H ³⁹.

2) le phosphorane 2c (ROH = o-H₂N-C₆H₄OH) a été préparé et isolé, il y a quelques années ; il n'a jamais été observé en équilibre avec le phosphorane 1c correspondant et il donne bien 3c ce qui indique que lorsqu'il y a équilibre 1 ⇌ 2, c'est 2 qui réagit sur la double liaison activée. Ceci nous paraît confirmé par l'étude de l'action de l'acéto-

phénone sur des phosphoranes susceptibles d'être en équilibre avec les phospholanes correspondants ³⁷.

3) La formation de 4c par action de (8) sur 1c passe par l'intermédiaire de 2c. La cyclisation résulte d'une attaque intramoléculaire de la liaison P-H sur la double liaison C=N.

Conclusion

Nous avons montré que les phosphoranes monocycliques à liaison P-H résultant de l'addition oxydante d'alcools sur les phospholanes correspondants réagissent sur des composés à double liaison activée >C=C et >C=N- en donnant des phosphoranes à liaison P-C.

Nous avons ainsi pu préparer des spirophosphoranes dissymétriques nouveaux par une réaction de cyclisation intramoléculaire originale.

PARTIE EXPERIMENTALE

Les réactifs 1 et 2 ont été préparés d'après les données de la littérature ^{31,32}

Action de l'acrylonitrile

- Préparation de 3c (ROH = o-H₂N-C₆H₄OH)

On ajoute au phosphorane 2c, dissous dans le monoglyme, la quantité stoechiométrique d'acrylonitrile. On chauffe le mélange réactionnel à 60 °C pendant 1h environ. L'adduit 3c précipite sous forme de poudre blanche soluble dans le diméthylformamide. On lave le précipité à l'acétonitrile. On sèche sous vide sur P₂O₅. Analyse : Tr.N 13,77 ; P 9,95. Calc. pour C₁₆H₁₈O₂N₃P : N 13,33 ; P 9,84% ; δ_H (100MHz, CDCl₃) : 1,9 (3H, d, ²J_{PH} = 13,3Hz, ment couplé, CH₂-CH₂-P).

- Préparation de 3a (ROH = CH₃OH)

On ajoute l'acrylonitrile au phosphorane préparé dans le toluène à la température ordinaire. On suit la réaction par RMN de ³¹P. δ_H (100MHz, C₆D₆) : 0,9 (12H, s, CH₃-C) ; 1,4 (3H, d, ²J_{PH} = 14Hz, CH₃P) ; 1,8 à 2,4 (4H, m, CH₂-CH₂P) ; 3,2 (3H, d, ³J_{PH} = 16Hz, CH₃O).

Action de la 1,1-diphénylcétimine

Le mélange stoechiométrique de l'imine et du phosphorane 2d (ROH=o-aminophénol) est porté à l'ébullition dans le benzène pendant 4h environ. On concentre la solution, un précipité jaune apparaît, peu soluble dans le toluène mais soluble dans CH₂Cl₂ et (CH₃)₂SO. On recristallise dans le toluène et on sèche le produit obtenu sous vide sur P₂O₅. Analyse : Tr. C 74,46 ; H 5,48 ; N 4,88 ; P 6,31. Calc. pour C₃₁H₂₅O₂N₂P : C 76,22 ; H 5,12 ; N 5,73 ; P 6,35%.

Action de la N-méthyl benzaldimine

Le phosphorane est dissous dans un excès de benzaldimine sans solvant. On chauffe à 35 °C pendant 12 heures. Lorsque des cristaux apparaissent, on refroidit ; on filtre les cristaux formés, on lave à l'acétonitrile et on recristallise dans ce solvant.

4d (ROH = o-H₂N-C₆H₄-OH) : δ_H (100MHz, CDCl₃) : 4,06 (1H, d, ²J_{PH} = 34Hz, PNH) ; 4,9 (1H, d, ³J_{PH} = 19Hz, PCNH) ; 5,46 (1H, d, ²J_{PH} = 20Hz, PCH) ; 5,9 à 7,9 (18H, m, H arom.). Masse : m/z 413 (M⁺), 322 (M-CHC₆H₅), 304 (M-OC₆H₄NH), 231, 214 (1d), 197 (100%) (M-1d), 166, 138, 120, 109.

4a (ROH = o-H₂N-C₆H₄-OH) ; Analyse : Tr. C 66,20 ; H 7,49 ; N 3,61 ; P 8,61. Calc. pour C₂₀H₂₆O₃NP : C 66,85 ; H 7,24 ; N 3,90 ; P 8,63%. δ_H(100MHz, CDCl₃) : 1,41 (3H, d, ²J_{PH} = 15,5Hz, PCH₃) ; 3,38 (1H, d, ³J_{PH} = 29Hz, NH) ; 4,65 (1H, dd, ²J_{PH} = 22, ³J_{HNH} = 3Hz, PCH).

Action d'une base de Schiff de l'orthoaminophénol sur 1d

On prépare la base de Schiff 8 par action de la benzophénone sur l'orthoaminophénol. On la purifie puis on la mélange avec 1d. On laisse le mélange quelques jours à 40 °C. Un précipité apparaît que l'on recristallise dans le toluène. Température de sublimation = 167 °C. Analyse : Tr. : C 76,93 ; H 5,43 ; N 5,50 ; P 5,88. Calc. pour C₃₁H₂₅O₂N₂P : C 76,22 ; H 5,10 ; N 5,73 ; P 6,35%.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 V.W. Walfsberg, *Chem. Ztg.*, **109**, 317 (1985)
- 2 A.N. Pudovik and I.V. Konovalova, *Synthesis*, **81** (1979)
- 3 N.P. Grechkin and G.S. Gubanov, *Izv. Akad. Nauk. SSSR., Ser. Khim.*, **19**, 2803 (1970) (Traduction anglaise p. 2637)
- 4 D. Griller and B.P. Roberts, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II*, 1416 (1973)
- 5 D. Griller and B.P. Roberto, *J. Org. Chem.*, **42**, C47 (1972)
- 6 H. Germa et R. Burgada, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **11-12**, 2607 (1975)
- 7 D. Bernard et R. Burgada, *C.R. Acad. Sc.*, **279C**, 883 (1974)
- 8 Ph. Savignac, B. Richard, Y. Leroux et R. Burgada, *J. Org. Chem.* **93**, 331 (1975)
- 9 R. Burgada, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **1-2**, 407 (1975)
- 10 C. Laurenço et R. Burgada, *Tetrahedron*, **32**, 2253 (1976)
- 11 C. Laurenço et R. Burgada, *Tetrahedron*, **32**, 2089 (1976)
- 12 M. Willson et J. Navech, *Phosphorus Sulfur*, **6**, 457 (1979)
- 13 R. Burgada et A. Mohri, *Phosphorus Sulfur*, **13**, 85 (1982)
- 14 R. Burgada et A. Mohri, *Phosphorus Sulfur*, **9**, 285 (1981)
- 15 D. El Manouni, Y. Leroux et R. Burgada, *Phosphorus Sulfur*, **25**, 319 (1985)
- 16 R. Burgada, Y.O. El Khoshrich et Y. Leroux, *Tetrahedron*, **41**, 1207 (1985).
- 17 R. Burgada, Y.O. El Khoshrich et Y. Leroux, *Tetrahedron*, **41**, 1223 (1985)
- 18 C. Laurenço, D. Bernard et R. Burgada, *C.R. Acad. Sc.*, **278C**, 1301 (1974)
- 19 H. Fauduet et R. Burgada, *C.R. Acad. Sc.*, **291C**, 81 (1980)
- 20 P.D. Beer, R.C. Edwards and C.D. Hall, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 351 (1980)
- 21 D. El Mamouni, Y. Leroux et R. Burgada, *Tetrahedron* **42**, 2435 (1986)
- 22 L. Labaudinière et R. Burgada, *Tetrahedron*, **42**, 3521 (1986)
- 23 T. Kawashima and W.G. Bentrude, *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 3981 (1979)
- 24 B. Garrigues et A. Munoz, *Can. J. Chem.* **62**, 2179 (1984)
- 25 P.D. Beer, R.C. Edwards and C.D. Hall, *Phosphorus Sulfur*, **17**, 283 (1983)
- 26 V.I. Galkin, I.V. Bakhtiyarova, A.A. Sobanov, R.A. Cherkasov and A.N. Pudovik, *Dokl. Akad. Nauk. SSSR.*, **285**, 634 (1985) (traduction anglaise p.349)
- 27 N.P. Grechkin and L.N. Grishina, *Izv. Akad. Nauk. SSSR., Ser. Khim.*, **7**, 1644 (1970) (traduction anglaise p.1549)
- 28 Ph. Savignac, A. Brèque, B. Bartet et R. Wolf, *C.R. Acad. Sc.*, **287C**, 13 (1978)
- 29 C. Malavaud et J. Barrans, *Tetrahedron Lett.*, **35**, 3077 (1975)
- 30 C. Malavaud, Y. Charbonnel et J. Barrans, *Tetrahedron Lett.*, **8**, 497 (1975)
- 31 M.T. Boisdon, C. Malavaud, B. Tangour et J. Barrans, *Phosphorus Sulfur*, **8**, 305 (1980)
- 32 B. Tangour, C. Malavaud, M.T. Boisdon et J. Barrans, *Phosphorus Sulfur* (à paraître)
- 33 M.T. Boisdon, C. Malavaud, F. Mathis et J. Barrans, *Tetrahedron Lett.*, **39**, 3501 (1977)
- 34 a) C. Malavaud, Thèse Doctorat d'Etat n° 944, 1980, Toulouse, France
b) B. Tangour, Thèse Doctorat de Spécialité n° 2413, 1980, Toulouse, France
- 35 L. Labaudinière et R. Burgada, *Tetrahedron Lett.*, **26** (44), 5443 (1985)
- 36 S.A. Terent'eva, M.A. Pudovik and A.N. Pudovik, *Izv. Akad. Nauk. SSSR., Ser. Khim.*, **27** 2185 (1978), (traduction anglaise p. 1931)
- 37 M.T. Boisdon and J. Barrans, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1988), 615.
- 38 F. Bouvier, P. Vierling and J.M. Dupart, *Inorg. Chem.*, **27**, 1099 (1988)
- 39 O. Diallo, A. Klaébé et R. Wolf, *Phosphorus Sulfur* **26**, 93 (1985)