

COMPOSES DU PHOSPHORE DICOORDONNE SYNTHÈSE ET RÉACTION DE PHOSPHAZÈNES ACYCLIQUES

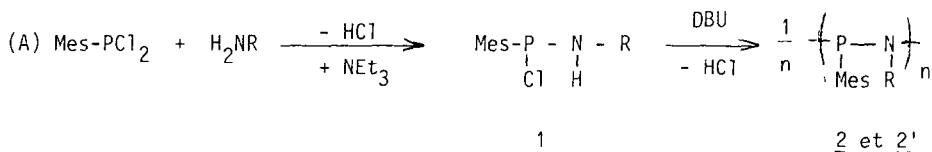
C LEHOUSSE, M HADDAD et J BARRANS,* Université Paul Sabatier - ERA C N R S 926
118, route de Narbonne 31062 Toulouse Cédex (FRANCE)

Abstract The reaction of Mes-PCl_2 with several amines gives new compounds, oligomers of Mes-P=N-R . Chemical properties of these oligomers are investigated. Action of alcohols and disubstituted amines (XH) gives $\text{Mes-P}^{\text{H}}_{\text{X}}=\text{NR}$, the formation of which are only consistent with the presence of a dicoordinated phosphorus compound, Mes-P=N-R , in equilibrium with a tetramer $(\text{Mes-P-N-R})_4$.

Ces dernières années, on a mentionné la formation de composés acycliques du phosphore dicoordonné avec des atomes aussi divers que C, N, P, O (1), Ge (2), Si (3), etc. Mais, à notre connaissance, on a seulement isolé des composés à liaison $P_{III}=C$ (4), très peu de composés à liaison $P_{III}=N$ (5) et encore moins de composés à liaison $P=P$ (6).

Tout récemment, E. Niecke mentionne la preparation de $(tBu)_2P=N(tBu)$ (7). De notre côté nous avons, dans des conditions différentes, obtenu des produits dont nous montrons qu'ils derivent de composés du phosphore dicoordonné.

C'est ainsi que nous avons fait réagir la dichloromésitylénylphosphine sur diverses amines et nous avons obtenu la chlorophosphine 1 (tableau I) suivant la réaction (A)



R	N°	F °C	$\delta^{31}\text{P}$	$^2J_{\text{PNH}}$	N°	$\delta^{31}\text{P}$	% 2,2'	
tBu	1a	110-14	115,8	14,5	(2,2')a	102-97	2/1	huile non distillée
pClC ₆ H ₄	1b	73	109	14,5	(2,2')b	72-70,7	1/1	huile non distillée
C ₆ H ₅	1c	91-92	107	14	(2,2')c		1/1	non isolé

Tableau I

A -70 °C, l'action sur 1 d'une base forte, non protique, entraîne une deshydrohalogénéation avec formation de deux composés phosphorés 2 et 2', (réaction A, tableau I). L'analyse élémentaire du mélange conduit à la formule $\left\{ \begin{array}{c} \text{P} - \text{N} \\ | \quad | \\ \text{Mes} \quad \text{R} \end{array} \right\}_n$, le mélange 2,2' est stable à la température ordinaire, en atmosphère d'argon, lorsque R = tBu ou pCl-C₆H₄, il se transforme rapidement en diazadiphosphetidine trans lorsque R = C₆H₅.

On peut penser qu'il s'agit de deux composés formés à partir du même motif Mes-P-N-R

L'étude du spectre de RMN de ^{13}C à 62,8 MHz montre que le carbone porteur des groupements méthyles dans le reste tertibutyle apparaît dans les deux composés 2a et 2'a sous forme d'un triplet ($^2J_{^{13}\text{C}\text{P}} \approx 9,2$ Hz pour chacun d'eux) et semble indiquer un couplage avec deux atomes de phosphore magnétiquement équivalents. Il s'agit là, certainement, d'oligomères du composé du phosphore dicoordonné monomère Mes-P=NR, 7

La spectrométrie de masse par impact électronique à 70 eV donne $n = 1$. L'analyse du spectre de masse par désorption de champ montre l'existence du monomère qui désorbe très rapidement sans chauffage, d'un dimère et d'un tétramère.

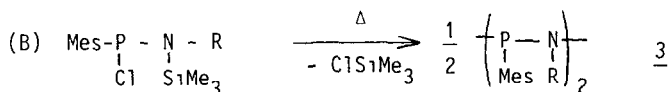
Remarquons enfin que les proportions relatives de 2a et 2'a ne sont pas modifiées entre -50 °C et +110 °C (RMN de ^{31}P dans le toluène). À ce stade de l'étude, on pourrait penser que 2 et 2' correspondent à une diazadiphosphétidine et au tétramère de 7.

Nous avons étudié quelques-unes de leurs propriétés pour essayer de préciser ces conclusions.

Le mélange 2, 2' est transformé quantitativement par chauffage en diazadiphosphétidines trans (8) curieusement très colorées 3.

	$\delta^{31}\text{P}$	F °C
3a	245	255-56 rouge
3b	222	293-303 orange
3c	219	230-5 orangé

Nous avons aussi obtenu ces diazadiphosphétidines suivant la réaction B (9)



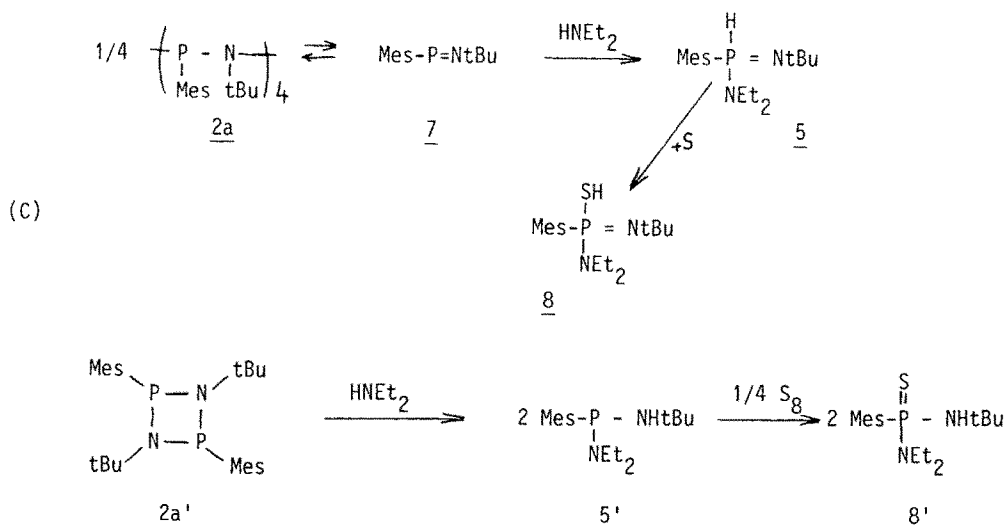
Action de la diéthylamine

La diéthylamine, réagit sur le mélange 2a, 2'a, dans le benzène à la température ordinaire en donnant deux composés 5 (2/3, $\delta^{31}\text{P} \approx 0,43$, $^1J_{\text{PH}} = 536$ Hz) et 5' (1/3, $\delta^{31}\text{P} = 71,4$).

Au cours du temps il n'y a pas transformation de 5 en 5' ou inversement, de même entre -20 °C et +50 °C.

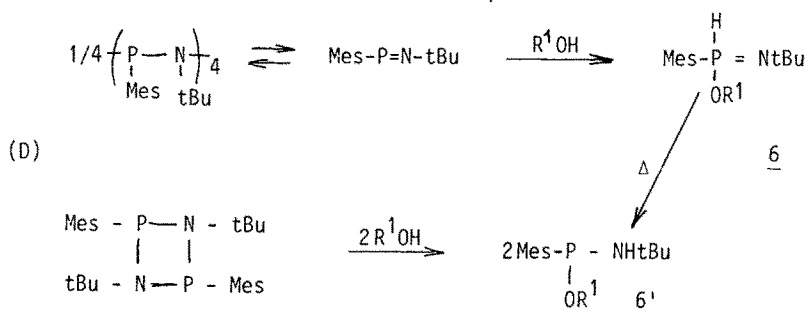
Il ne semble donc pas qu'il y ait équilibre entre les 2 composés. L'action du soufre, dans le benzène, à la température ordinaire transforme instantanément 5' en 8' ($\delta^{31}\text{P} = 57,4$) qui a été identifié par comparaison avec un échantillon préparé et isolé à partir de 1,

HNEt₂ et S comme étant Mes- $\overset{\text{S}}{\underset{\text{NEt}_2}{\underset{|}{\text{P}}}}-\text{NHtBu}$, au bout de 48 heures environ 5 donne un composé 8 ($\delta^{31}\text{P} = 48,7$), l'analyse élémentaire du mélange 8, 8' (huile) donne la même composition centésimale que 8'. On pourrait expliquer cette réaction par le schéma (C)



Action des alcools :

On obtient deux composés d'addition, 6 et 6' ce dernier présentant une liaison PH (tableau II) ; la réaction pourrait s'écrire, par exemple dans le cas de R = tBu (réaction D) :



R ¹ = Me				R ¹ = Δ-Bu								
N°	δ ³¹ P	1J _{PH} Hz		N°	δ ³¹ P	N°	δ ³¹ P	1J _{PH} Hz	%	N°	δ ³¹ P	%
6	+2,6	538		6'	116	6	+3,5	537	60	6'	106-108	30

Tableau II

Dans le cas du butanol secondaire on observe deux diastéréoisomères pour 6' et un seul pour 6. Les composés 6' ont été caractérisés dans le mélange par comparaison avec des échantillons authentiques préparés à partir d'alcools et de 1.

A -20 °C les pourcentages relatifs de 6' et 6 (respectivement 30 et 60) ne varient pas. Le mélange 6', 6 laissé à la température ordinaire ou légèrement chauffé évolue irréversiblement vers 6' ; d'autre part Mes-P - NHtBu 6' préparé directement à partir de 1 et d'alcool OR¹ ne se transforme pas dans les conditions précédentes en 6 ; ainsi il ne semble pas que 6 et 6' soient en équilibre tautomère.

L'addition 1 1 d'alcool a déjà été observée dans le cas du composé du phosphore dicoor-
donne $(\text{SiMe}_3)_2\text{N-P=NSiMe}_3$ (5a) et d'un triazaphosphole (10)

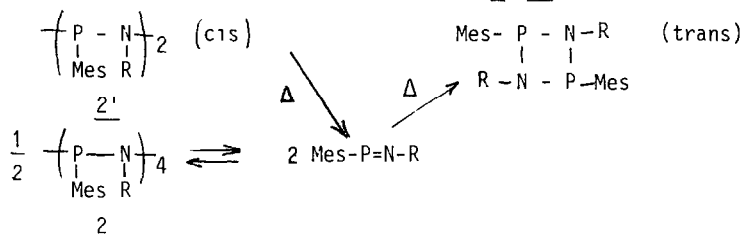
En conclusion on peut remarquer que

1 - le mélange 2, 2' est constitué d'un dimère et d'un tétramère qui ne sont pas en équilibre

2 - l'action d'alcool ou d'amine secondaire (HX) sur le mélange 2, 2' conduisant à la formation de $\text{Mes-P}(\text{H})\text{NR}$ (qui n'est pas en équilibre avec Mes-P-NHR) ne peut s'expliquer que par la présence du monomère Mes-P=N-R , ce composé du phosphore dicoordonné est en équilibre avec le tétramère (11) mais en quantité insuffisante pour être détecté par RMN de ^{31}P

3 - la comparaison des pourcentages des composés d'addition "1 1" (5 et 6) et "1 2" (5' et 6') respectivement à ceux de 2a et 2'a nous incite à attribuer la formule du tétramère et le signal de RMN $\delta^{31}\text{P} = 102$ ppm à 2a alors que 2'a serait le dimère avec $\delta^{31}\text{P} = 97$ ppm

Enfin l'action de la chaleur sur le mélange 2, 2' s'explique facilement (12)



La synthèse et l'étude d'autres composés de ce type est en cours

Références et notes

- 1 - E. Niecke, M. Engelmann et G. Henbel, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **19**, 710 (1980)
- 2 - C. Couret, J. Satgé, J.D. Andriamizaka et J. Escudié, *J. Organometal. Chem.*, **157**, C 35 (1978)
- 3 - C. Couret, J. Escudié, J. Satgé, J.D. Andriamizaka et B. Saint-Roch, *J. Organometal. Chem.*, **182**, 9 (1979)
- 4 a - E. Fluck dans *Topics in Phosphorus chemistry* vol. 10, p. 193, M. Grayson et E.J. Griffith Interscience (1980).
 b - "Proceedings of the 1981 International conference on phosphorus chemistry" LD. Quin and J.G. Verkade, ACS symposium series n° 171 (1981)
 c - R. Appel, F. Knoll et I. Ruppert *Angew. Chem. Int. Ed.*, **20**, p. 731 (1981).
- 5 a - E. Niecke et W. Flick, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **12**, 585 (1973)
 b - O. Scherer et N. Kuhn, *Chem. Ber.*, **107**, 2123 (1974)
 c - O. Scherer et W. Glassel, *Chem. Ber.*, **110**, 3874 (1977).
- 6 - M. Yoshifuji, I. Shima et N. Inamoto, *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 4587 (1981).
- 7 - E. Niecke, R. Ruger et W.W. Schoeller, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **20**, 1034 (1981).
- 8 - R. Roques (résultats inédits) la détermination de la structure de 3b par diffractométrie de rayons X montre qu'il s'agit de l'isomère trans
- 9 - Dans des conditions analogues, E. Niecke (7) n'obtient pas, à partir de tBuP-NtBu la diazadiphosphétidine correspondante $\begin{array}{c} \text{Cl} \quad \text{SiMe}_3 \\ | \quad | \end{array}$
- 10 - M.K. Marre, M.T. Boisdon, M. Sanchez, *Tetrahedron Letters*, **23**(8)853 (1982)
- 11 - C. Malavaud, M.T. Boisdon, Y. Charbonnel et J. Barrans, *Tetrahedron Letters* (5), 447 (1979)
- 12 - G. Bulloch, R. Keat et D.G. Thompson, *J. C. S. Dalton*, **99** (1977)

(Received in France 9 June 1982)