

COMPOSES DU PHOSPHORE DICOORDONNE : REACTION DE DIAZA-1,4 DIENES-1,3 DISUBSTITUES SUR LES DERIVES DE DIAZAPHOSPHOLE, DU TRIAZAPHOSPHOLE-1,2,4,3 ET DE PRECURSEURS DE COMPOSES DU PHOSPHORE DICOORDONNE

O. DIALLO, M.T. BOISDON, L. LOPEZ, C. MALAUAUD et J. BARRANS

U.A au C.N.R.S. n° 454, Université Paul Sabatier 118 Route de Narbonne
 31062 Toulouse Cédex, FRANCE.

Summary : Addition of diazadienes **5** to dicoordinated phosphorus derivatives such as triazaphospholes **1** or diazaphospholes **3** leads to new tetracoordinated phosphorus spirocompounds **2** or **4**.

The tricoordinated phosphorus species **7** and **9** exist in a monomer $P_{II} \rightleftharpoons$ tetramer P_{III} equilibrium but only the monomeric P_{II} form reacts with diazadienes **5** leading to the spirocompounds **8** and **10**.

The monomers of **7** and **9** stabilized by complexation react with **5** to afford spirocompounds analogous to **2** and **4**.

In all these reactions the dicoordinated phosphorus atom is a good electrophile.

Les composés dicarbonylés-1,2 (cétones ou quinones) réagissent facilement sur les composés du phosphore III tricoordonné tricovalent en donnant des phosphoranes par une addition 1.1 sur l'atome de phosphore biphile (1).

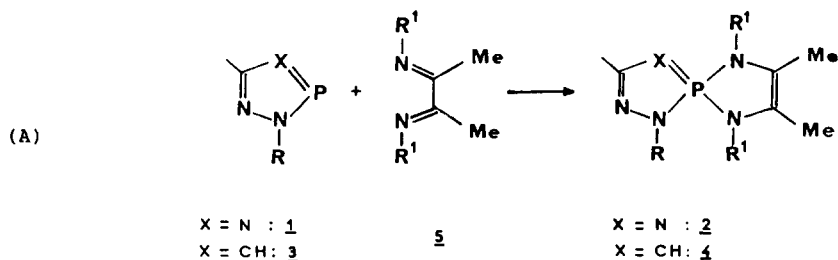
Cette réaction d'addition 1.1 se produit moins facilement avec les λ^3 -phosphazènes cycliques (2) alors qu'avec les phosphaalcènes les orthoquinones donnent une addition sur la double liaison P=C (3).

Cette activité diénophile de l'atome de phosphore III tricoordonné trivalent s'observe aussi avec les diènes-1,3 (4) alors que l'atome de phosphore des λ^3 -phosphazènes cycliques ne présente pas ce caractère.

Une classe de composés intéressants est celle des diaza-1,4 diènes-1,3. En effet ils ne réagissent pas ou peu (5) sur les composés du phosphore III, ce qui nous a amenés à étudier leur réaction sur les diazaphospholes, triazaphospholes et certains de leurs précurseurs.

Action des diaza-1,4 diènes **5 sur les triazaphospholes-1,2,4,3 **1** (X=N).**

La réaction, rapide, quelquefois exothermique contraste avec l'action des dicétones-1,2 (2). On obtient des composés d'addition 1:1 selon la réaction (A) :



| <u>2</u> | R | R ¹ | $\delta^{31}\text{P}$ | <u>4</u> | R | R ¹ | $\delta^{31}\text{P}$ |
|----------|----|----------------|-----------------------|----------|----------------------------------|----------------|-----------------------|
| a | Me | nPr | 50,3 | a | CH ₃ CO | nPr | 50 |
| b | Ph | nPr | 44,8 | b* | C ₆ H ₅ CO | nPr | 50 |
| c | Me | Ph | 45,5 | c* | C ₆ H ₅ | nPr | 33 |
| d | Ph | Ph | 39,6 | | | | |

* non isolés

L'analyse pondérale, les spectres de masse et de RMN de ³¹P et de ¹H (16, 17) montrent qu'il s'agit de composés spiranniques nouveaux 2 comparables aux spirobi(triazaphospholes) obtenus à partir d'amidrazones et de PCl₅ (6).

Action des diazadiènes sur les diazaphospholes-1,2,3 3 (X=CH).

Les diazadiènes 5 réagissent moins facilement avec les dérivés du diazaphosphole-1,2,3 (7) toujours selon la réaction (A).

Lorsque R = C₆H₅CO ou CH₃CO et R¹ = nPr, la réaction, lente, a lieu à la température ordinaire et donne un dérivé spirannique nouveau 4 ; avec R¹ = C₆H₅ la réaction est incomplète même en chauffant pendant 24h à 110 °C dans le toluène.

DISCUSSION

Alors que les composés dicarboxylés semblent réagir de la même façon sur les composés du Phosphore II et du Phosphore III, il n'en est pas de même pour les diimines. Ceci nous a incités à étudier la cinétique de la réaction A dans différents solvants. Cette étude montre que :

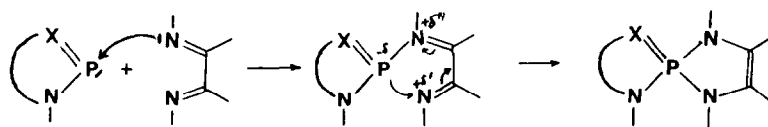
- la réaction est d'ordre total 2 et d'ordre partiel 1 par rapport à chacun des réactifs dans le benzène,
- elle est plus rapide dans l'acétonitrile et l'acétone que dans le benzène.

Le mécanisme de cette réaction doit être envisagé en fonction de la biphilie de l'atome de phosphore.

On sait que dans les triazaphospholes l'atome de phosphore est peu nucléophile comparé à celui des aminoiminophosphanes RN=P-NR₂¹ (8). Ceci est confirmé par l'examen des potentiels d'ionisation de ces hétérocycles corrélé par un calcul ab initio des niveaux d'énergie (9). En effet dans le cas du iPr-5 méthyl-2 triazaphosphole-1,2,4,3 l'HOMO serait une orbitale π (PI = 9 eV) alors que l'orbitale moléculaire associée à la paire libre du phosphore aurait une énergie égale à 10,82 eV.

Remarquons que ces résultats sont différents de ceux obtenus dans le cas du phosphazène simple HP=NH cis (10) et trans (11,10) où l'HOMO est bien occupée par une paire électronique libre ce qui justifie, par exemple, la nucléophilie des iminophosphanes.

Dans ces conditions on peut envisager, dans une première étape une attaque nucléophile d'un doublet de l'azote de 5 sur le phosphore.



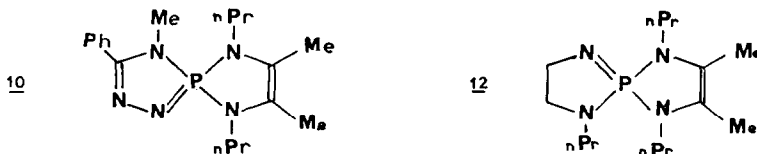
Action des diazadiènes sur des précurseurs de composés du phosphore dicoordonné à motif N-P=N :

Puisque les diazadiènes ne réagissent pas (ou mal) sur les composés du phosphore III, on ne devrait pas avoir de réaction sur les oligomères des diazaphospholes-1,3,2.

En effet 5 est inactif vis-à-vis de l'oligomère 6 $(N-(CH_2)_2-NPr-P)_4$ même en chauffant le mélange pendant 24h à 125 °C ; en revanche il réagit rapidement à 100 °C sur l'oligomère 7 du benzodiazaphosphole et donne le dérivé 8

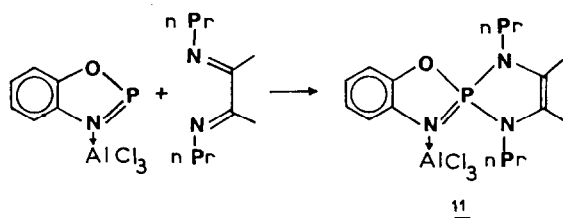
| <u>8</u> | R | R ¹ | $\delta^{31}P$ | $^3J_{PNCH}$ | | | |
|----------|-------------------|----------------|----------------|--------------|--|--|--|
| a | Et | nPr | 48,2 | | | | |
| b | S-Bu | nPr | 46,6 | | | | |
| c | PhCH ₂ | nPr | 48,3 | 10 | | | |
| d | Et | Ph | 42 | 8 | | | |
| e | PhCH ₂ | Ph | 42 | 10 | | | |

De même le tétramère 9 du phényl-5 méthyl-4 triazaphosphole (13) additionne très rapidement à 100 °C quatre équivalents de diazadiène 5 (R¹ = nPr) pour donner le dérivé spirannique 10.



Or on a montré que 7 est en équilibre thermique avec son monomère, composé du phosphore dicoordonné, alors que 6 ne l'est pas (12) ; de même le tétramère 9 est en équilibre avec son monomère (15). Ainsi s'explique la formation des dérivés spiranniques 8 et 10. On peut noter que les monomères de 6, 7 et 9 stabilisés par complexation avec des acides de Lewis sont également susceptibles de réagir sur les diazadiènes.

Par exemple le benzo-4,5 oxazaphosphole-1,3,2 stabilisé par complexation avec AlCl₃ (14) réagit instantanément sur le dipropyl-1,4 diméthyl-2,3 diaza-1,4 diène-1,3 5 (R¹ = nPr) à la température ordinaire pour donner le dérivé spirannique complexé correspondant 11 ($\delta^{31}P = 50,3$) ; de même le complexe du n Propyl-1 diazaphosphol-1,3,2 ène-3 avec AlCl₃ (14) réagit avec 5 (R¹ = nPr) à la température ordinaire : on obtient le dérivé spirannique correspondant ($\delta^{31}P = 37,10$) ; ce dernier décomplexé par NEt₃, conduit à 12 ($\delta^{31}P = 46$ ppm) qui n'avait pu être obtenu directement à partir de 6 et 5.



11

CONCLUSION

Les diazadiènes 5 réagissent facilement sur les composés du phosphore dicoordonné étudiés pour conduire aux dérivés spiranniques d'addition 1:1. La facilité de la réaction met en évidence le caractère électrophile du phosphore, plus marqué dans le cas des $\sigma^2\lambda^3$ phosphazènes que dans les $\sigma^2\lambda^3$ phosphaalcènes.

Cette réaction peut servir de test à la présence d'un atome de phosphore dicoordonné comme par exemple lorsqu'il existe un équilibre monomère-oligomère.

Bibliographie et notes

- 1 - a) F. Ramirez, Pure. Appl. Chem., 1964, 9, 337.
 b) F. Ramirez, Bull. Soc. Chim. Fr., 1966, 2443.
 c) Y. Ogata et M. Yamashita, J. Amer. Chem. Soc., 1970, 92, 4670.
 d) P.J. Hammond, J.R. Lloyd et C. Hall, Phosphorus and Sulfur, 1981, 10, 47.
- 2 - O. Diallo, M.T. Boisdon, C. Malavaud, L. Lopez, M. Haddad et J. Barrans, Tetrahedron Lett., 1984, 25, 5521.
- 3 - Th. A. Van Der Knaap et F. Bickelhaupt, Tetrahedron, 1983, 39, 3189.
- 4 - Dans : The chemistry of phosphorus J. Emsley et D. Hall, 1976, Harper et Row, Londres, chap. 4.
- 5 - M.T. Boisdon, résultats inédits.
- 6 - A. Schmidpeter, M. Nayibi, P. Meyer et H. Tautz, Chem. Ber., 1983, 116 1468.,
- 7 - A.F. Vasil'ev, L.V. Vilkov, M.P. Ignatova et alii Dokl. Akad. Nauk. SSSR, 1968, 183, 95.
- 8 - O. Scherer, J. Organomet. metall.;. Chem., 1974, C3, 82.
- 9 - D. Gonbeau, G. Pfister-Guillouzo, J. Barrans et M.H. Palmer, Mai 1985, Annales du Colloque National sur la chimie du Phosphore. Yrivals La Tour de Carol (France).
- 10- D. Gonbeau, G. Pfister-Guillouzo et J. Barrans, Can. J. Chem., 1983, 61, 1371.
- 11- W.W. Schoeller et E. Niecke, J.C.S. Chem. Comm., 1982, 569.
- 12- C. Malavaud, T. N'Gando M'Pondo, L. Lopez, J. Barrans et J.P. Legros, Can. J. Chem. 1984, 62, 43.
- 13- M. Haddad, L. Lopez, résultats inédits
- 14- C. Malavaud, L. Lopez, T. N'Gando M'Pondo, M.T. Boisdon, Y. Charbonnel et J. Barrans, A.C.S. Symposium séries n° 171, 1981, 415.
- 15- M. Haddad, Thèse de Doctorat ès Sciences, 1984, n° 1146 Université Paul Sabatier Toulouse France.
- 16- 2a) $\delta^1\text{H}$: (=CCH₃) = 1,5 ; (NCH₃) = 3,1 (³J_{PH} = 6,7) ; (-CH₂N) 2,7 ; (C₆H₅) 7,2 et 8,7. M⁺ = 345. 2b) $\delta^1\text{H}$ (=CCH₃) 1,5 ; (-CH₂N)^H 2,8 (13,6) ; (C₆H₅) 7,3
- 2c) $\delta^1\text{H}$ (=CCH₃) 1,5 ; (NCH₃) = 2,85 (6,8) ; C₆H₅ (7,2). M⁺ = 413.
- 2d) $\delta^1\text{H}$ (=CCH₃) 1,8 ; (C₆H₅) 7,2 M⁺ = 475.
- 17- 4a) $\delta^1\text{H}$ (P=CH) = 2,9 (²J_{PH} = 34,2) ; (CH₃CO) = 2,15 ; (CH₃C=) = 2,4 ; (CH₃-C=N) = 2,0 ; (CH₃CH₂) = 0,9 ; CH₂-CH₂-N < 1,6 et 3,2.

(Received in France 2 May 1986)