

Journal of Organometallic Chemistry, 185 (1980) 283–295
 © Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

ARYLATION CATALYTIQUE D'ORGANOPHOSPHORÉS.
 PRODUITS DE L'ARYLATION, CATALYSÉE PAR LES SELS DE NICKEL (II), DE
 COMPOSÉS DU PHOSPHORE TRICOORDINÉ.

Henri-Jean CRISTAU, Alain CHÈNE et Henri CHRISTOL.

Laboratoire de Chimie Organique E.N.S.C.M. (Equipe de Recherche Asso-
 ciée au CNRS N° 610) - 8, rue de l'École Normale
 F 34075 MONTPELLIER Cedex (France)

(Reçu le 16 octobre 1979)

SUMMARY

Analysis of the products from the nickel (II) bromide cata-
 lysed arylation of tricoordinated phosphorus compounds R_2P-Z ($Z = H,$
 Cl, SR, NR_2) pointed out that this arylation always takes place on
 phosphorus resulting at first in formation of pseudophosphonium salts.
 Only the aminophosphonium salts are stable under reaction conditions;
 the other salts undergo several transformations which can be brought
 together in a general reactivity scheme to account for all the side
 products. On regard to other heteroatoms these results point out a
 particular ability of phosphorus to be arylated under nickel (II)
 catalysis.

The reaction with secondary phosphines can be applied to
 synthesise diarylphosphonium salts.

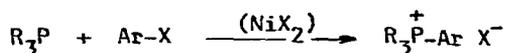
RESUME

L'étude des produits de l'arylation des composés du phosphore
 tricoordiné R_2P-Z ($Z = H, Cl, SR, NR_2$), catalysée par le bromure de
 nickel (II), montre que l'arylation s'effectue dans tous les cas sur
 l'atome de phosphore pour conduire à des sels de pseudophosphoniums.
 Seuls les sels d'aminophosphoniums sont stables dans les conditions
 de la réaction ; les autres sels évoluent pour fournir divers produits
 secondaires, dont la formation a pu être rationalisée dans un schéma
 général de réactivité. Ces résultats mettent en évidence une aptitude
 particulière du phosphore, par rapport à d'autres hétéroatomes, pour
 l'arylation catalysée par le nickel (II).

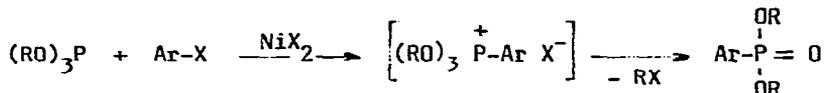
La réaction avec les phosphines secondaires peut être appliquée à la préparation de sels de diarylphosphoniums.

INTRODUCTION

L'arylation des phosphines tertiaires par des halogénures d'aryles en présence de quantités catalytiques [1] ou stoechiométriques [2] de sels de nickel (II) constitue une excellente méthode de synthèse stéréospécifique [3] des sels d'arylphosphoniums, car les rendements sont pratiquement quantitatifs :



La réaction a été étendue [4] à un autre type de composés organiques du phosphore tricoordiné, comportant une liaison P-OR ; mais, les sels d'alkoxyphosphoniums formés intermédiairement sont instables et se décomposent, par réaction de substitution analogue à la deuxième étape de la transposition de Michaelis-Arbuzov [5], en composé phosphorylé :



Il nous a paru intéressant d'entreprendre l'étude de cette réaction avec d'autres composés du phosphore tricoordiné comportant des liaisons P-Z variées (Z = H, Cl, SR, NR₂), d'une part pour compléter les travaux concernant la réactivité des composés organiques du phosphore et d'autre part pour mieux préciser les facteurs électroniques susceptibles d'influencer l'arylation des nucléophiles par cette méthode. Une meilleure connaissance des processus de coordination pourrait faciliter, en effet, l'extension de cette réaction à des nucléophiles autres que phosphorés, comme cela vient d'être le cas pour les amines [6].

RESULTATS ET DISCUSSION

1 - Diphénylphosphine (Tableau 1)

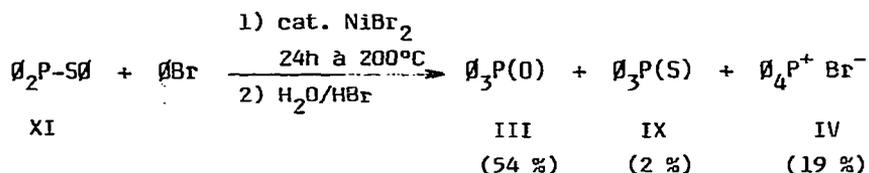
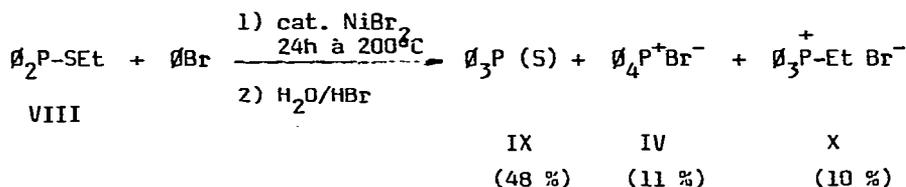
L'arylation catalytique de la diphénylphosphine par une quantité stoechiométrique de bromobenzène (essai 1) fournit un mélange de triphénylphosphine et de bromure de tétraphénylphosphonium,

Par réaction de transhalogénéation classique, utilisée notamment par Hoffmann et coll. [9] à des fins synthétiques avec une phosphine tertiaire comme agent réducteur, la chlorophosphine I présente dans le milieu réactionnel réduit partiellement le phosphorane II en triphénylphosphine ; celle-ci est arylée ultérieurement en bromure de phosphonium III. Lors de la décomposition en milieu aqueux des divers complexes formés, l'hydrolyse des halogénophosphoranes II et VI fournit respectivement l'oxyde de phosphine III et l'acide phosphinique VII.

Cette réaction ne présente pas d'intérêt synthétique immédiat, par suite de la diversité des produits ; mais il faut noter qu'ici encore l'arylation a lieu sur le phosphore tricoordiné pour fournir dans un premier stade un sel de pseudophosphonium (forme ionique du dihalogénophosphorane II).

3 - Diphénylthiophosphinites d'éthyle et de phényle.

L'arylation du thiophosphinite d'éthyle VIII aussi bien que celle du thiophosphinite de phényle XI fournit un mélange de produits :

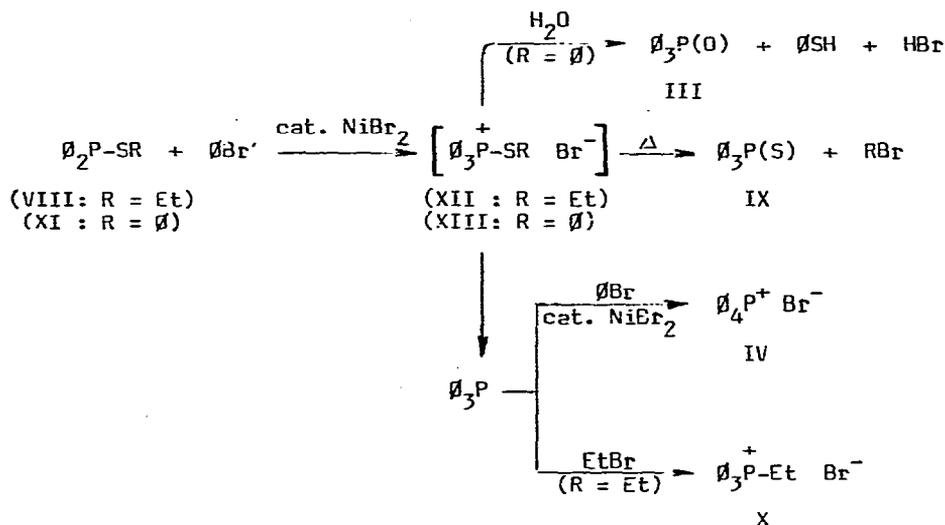


La présence d'au moins trois groupes phényle liés au phosphore dans chacun des produits de ces réactions montre bien que dans les deux cas l'arylation a lieu essentiellement sur l'atome de phosphore. Par contre, il faut noter que le produit principal des réactions, sulfure IX ou oxyde III de triphénylphosphine, change d'une réaction à l'autre.

L'ensemble de ces résultats peut s'expliquer par diverses voies d'évolution (schéma 2) du sel de thiophosphonium XII formé initialement par arylation du phosphore. En effet, les produits isolés peuvent tous provenir de réactions secondaires, classiques en chimie

du phosphore, correspondant soit à la dégradation des sels de thiophosphoniums intermédiaires aux températures élevées de la réaction, soit à leur hydrolyse dans le traitement final du mélange réactionnel.

Schéma 2 - Formation des produits d'arylation des thiophosphinites.

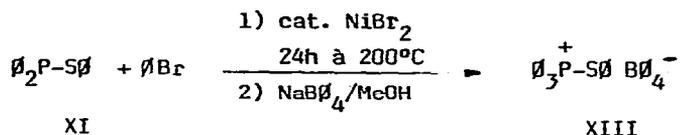


Dans le cas du thiophosphinite d'éthyle VIII la formation prépondérante de sulfure de triphénylphosphine IX s'explique par l'instabilité thermique du sel de thiophosphonium XII, qui subit en cours de réaction une décomposition classique du type réarrangement de Michaelis-Arbuzov [5]; le bromure d'éthyle formé dans cette réaction est fixé par la triphénylphosphine pour former le sel d'éthylphosphonium X. La présence de triphénylphosphine dans le milieu réactionnel, mise en évidence en outre par son arylation en bromure de tétraphénylphosphonium IV, peut provenir de diverses réactions secondaires : réactions de transsulfuration [10] entre le sulfure de triphénylphosphine IX et le thiophosphinite initial, ou bien décomposition du sel de thiophosphonium analogue à celle constatée dans la réaction des halogénures d'alkyle avec les thiophosphinites [11].

Dans le cas du thiophosphinite de phényle XI, le sel XIII est thermiquement stable car il ne peut se prêter à la réaction de Michaelis-Arbuzov. Au cours du traitement classique du mélange réactionnel, il est hydrolysé en oxyde de phosphine III par réaction de substitution nucléophile sur le phosphore déplaçant le thiophénol. Une telle hydrolyse, au simple contact de l'humidité atmosphérique a déjà été signalée par Appel et coll. [12] qui avaient préparé le sel XIII par réaction du thiophénol sur le système $\text{Ø}_3\text{P}/\text{CCl}_4$.

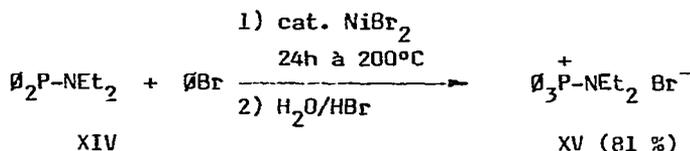
Nous avons pu assurer la validité du schéma 2 en isolant, en

particulier, le sel XIII par traitement ménagé du mélange, c'est-à-dire en travaillant en milieu méthanolique anhydre pour décomposer le brut réactionnel :



4 - Diéthylaminodiphénylphosphine.

La réaction fournit le bromure d'aminophosphonium XV avec un très bon rendement.



Contrairement aux sels d'alkoxy- et d'alkylthiophosphoniums, le sel d'aminophosphonium XV est stable dans les conditions de la réaction et ne donne pas une réaction d'évolution du type Michaelis-Arbuzov. Cette stabilité thermique du sel XV est probablement due, comme dans le cas des sels d'aminophosphoniums préparés par alkylation des aminophosphines [13], à la forte tendance de l'azote à engendrer des liaisons multiples $d_{\pi}P_{\pi}$ avec le phosphore.

Outre son intérêt synthétique potentiel [14], l'obtention exclusive du sel d'aminophosphonium montre ici encore que le phosphore est le centre privilégié de l'arylation catalysée par les sels de nickel.

CONCLUSION

L'ensemble de nos résultats, ainsi que ceux de la littérature [1] - [4], peuvent être rassemblés dans un schéma général de réactivité des composés du phosphore tricoordiné (schéma 3) : l'arylation des substrats comportant des liaisons P-Z très variées (Z = alkyle, aryle, H, Cl, OR, SR, NR₂) conduit dans tous les cas à la formation initiale d'un sel de phosphonium ou de pseudophosphonium. Seuls les sels d'alkyl-, d'aryl- ou d'aminophosphoniums demeurent stables dans les conditions opératoires ; dans les autres cas, des réactions secondaires apparaissent, résultant d'une dégradation de ces sels aux températures élevées ou de leur hydrolyse lors du traitement utilisé.

tomes à l'intérieur même de la sphère de coordination, ces dernières expériences montrent bien la place toute particulière du phosphore dans ce type de catalyse. Pour notre part, il nous semble que ce caractère spécifique du phosphore doit être lié à son pouvoir coordonnant particulier et à la possibilité de rétrocoordination*) du nickel vers le phosphore, qui faciliterait une addition oxydante de l'halogénure d'aryle sur le nickel.

Nous envisageons de nous appuyer sur cette interprétation pour tenter d'étendre à des nucléophiles organiques, autres que phosphorés, l'arylation par des halogénures d'aryle en présence de quantités catalytiques de complexes du nickel II.

Remerciements.

Nous remercions vivement la Société RHÔNE-POULENC pour l'aide financière apportée à la réalisation de ce travail.

PARTIE EXPERIMENTALE

Toutes les réactions ont été effectuées sous atmosphère d'azote.

Les spectres infrarouges ont été enregistrés sur un spectrophotomètre Perkin-Elmer 221 et les spectres de RMN (^1H) sur Varian EM 360 A (60 MHz) ; ces spectres sont en accord avec les structures indiquées.

Tous les composés pour lesquels le mot "analyse" est indiqué, suivi d'une formule moléculaire explicite, ont fourni des résultats analytiques (C, H, P et éventuellement N, Br) correspondant à la formule à $\pm 0,3\%$ au plus.

L'identification des produits réactionnels (P_3 , PO_3 , PS_3 , P^+Br^- , PEt^+Br^- , PO_2H) a été réalisée par point de fusion, point de fusion en mélange, ainsi que par comparaisons des spectres IR et, éventuellement, des Rf en CCM, avec ceux d'échantillons de référence.

*) Cette relaxation électronique du métal dans une orbitale d_{π} d_{π} avec le phosphore coordonné peut être mise en parallèle avec la stabilisation de la charge négative dans une orbitale d_{π} p_{π} avec le phosphore positif des ylures phosphorés. Dans ce dernier cas également, le phosphore occupe une place particulière par rapport aux autres hétéroatomes [15] .

Le bromure de nickel (II) anhydre est préparé par déshydratation du ($\text{NiBr}_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$), chauffé 12 heures à 150°C , puis 4 heures à 200°C , en présence de P_2O_5 sous 0,2 torr.

1 - Préparation des composés $\text{R}_2\text{P-Z}$. (Z = H, Cl, S $\overline{\text{E}}$ t, S $\overline{\text{O}}$, NEt $_2$).

Diphénylphosphine (Rdt. 68 %, $E_{20} = 160-2^\circ\text{C}$) d'après Horner et coll. [16] (litt. $E_{16} = 156-157^\circ$).

Diphénylchlorophosphine produit commercial Fluka, fraîchement redistillé.

Diphénylthiophosphinite d'éthyle [Rdt. 82 %, $E_2 = 161-2^\circ\text{C}$, analyse $\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{PS}$] d'après Akamsin [17] (litt. $E_{13} = 197^\circ\text{C}$).

Diphénylthiophosphinite de phényle [Rdt. 30 %, F = 48°C (MeOH), analyse $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{PS}$] d'après Mc Lean [18] [litt. F = 52°C (CHCl $_3$)] .

Diethylaminodiphénylphosphine [Rdt. 63 %, $E_{0,3} = 138^\circ\text{C}$, analyse $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{NP}$] d'après Ewart et coll. [19] [litt. $E_{0,1} = 126^\circ\text{C}$] .

2 - Arylation des composés $\text{R}_2\text{P-Z}$ par le bromobenzène.

a) Mode opératoire général

10 mmoles de substrat $\text{R}_2\text{P-Z}$ sont mises en présence de $1,2 \text{ cm}^3$ (11 mmoles) de bromobenzène et de 22 mg (0,1 mmole) de bromure de nickel anhydre. Le mélange est porté à 200°C durant 24 heures, puis hydrolysé, vers 100°C , par 15 cm^3 d'HBr (1N). La solution aqueuse est extraite plusieurs fois au chloroforme. Les phases chloroformiques réunies sont séchées sur Na_2SO_4 et concentrées. Le résidu est dissous dans 20 cm^3 de chloroforme et versé sur 300 cm^3 d'éther.

La suite du mode opératoire varie suivant la nature des substrats arylés :

diphénylphosphine.

Le précipité, filtré et recristallisé dans $\text{CHCl}_3/\text{AcOEt}$, fournit 0,8 g (1,9 mmoles) de bromure de tétraphénylphosphonium.

La phase étherée est concentrée à sec et le résidu recristallisé dans le méthanol fournit 1,34 g (5,1 mmoles) de triphénylphosphine

diphénylchlorophosphine.

Le précipité, filtré et recristallisé dans $\text{CHCl}_3/\text{AcOEt}$, fournit 0,46 g (1,1 mmoles) de bromure de tétraphénylphosphonium.

Après concentration de la phase étherée, le résidu est dissous dans 100 cm^3 de benzène et la solution organique résultante lavée par 50 cm^3 de soude (1N). La concentration de la phase benzénique

séchée sur Na_2SO_4 , suivie de la recristallisation du résidu dans ØH/He-xane , fournit 0,7 g (2,51 mmoles) d'oxyde de triphénylphosphine. L'acidification de la phase aqueuse par HCl précipite 0,2 g (0,9 mmoles) d'acide diphénylphosphinique.

diphénylthiophosphinite d'éthyle

Le précipité, filtré et recristallisé dans $\text{CHCl}_3/\text{AcOEt}$ fournit 0,82 g d'un mélange, dont la composition, déterminée par RMN est de 53,4 % de bromure de tétraphénylphosphonium (Rdt. 10,4 %) et de 46,6 % de bromure de triphényléthylphosphonium (Rdt. 10,3 %).

Le filtrat étheré est concentré et le résidu recristallisé dans l'éthanol. On obtient ainsi 1,41 g (4,78 mmoles) de sulfure de triphénylphosphine.

diphénylthiophosphinite de phényle

Le précipité, filtré et recristallisé dans $\text{CHCl}_3/\text{AcOEt}$ fournit 0,81 g (1,85 mmoles) de bromure de tétraphénylphosphonium.

Le filtrat étheré est concentré et le résidu chromatographié sur colonne de 50 g d'Alumine Brockmann. L'élution par un mélange ØH-CHCl_3 (50/50) fournit 0,05 g (0,17 mmole) de sulfure de triphénylphosphine et 1,5 g (5,4 mmoles) d'oxyde de triphénylphosphine.

diéthylaminodiphénylphosphine

Le précipité, filtré et recristallisé dans $\text{CHCl}_3/\text{AcOEt}$ fournit 3,5 g (8,1 mmoles, Rdt. 81 %) de bromure de diéthylaminotriphénylphosphonium monohydraté : analyse $\text{C}_{22}\text{H}_{25}\text{NPBr} \cdot \text{H}_2\text{O}$ F = 161°C ($\text{CHCl}_3/\text{AcOEt}$) [litt. [20] : F = 137°C sans eau de recrist.]

b) Isolement du sel de thiophénoxy triphénylphosphonium

2,94 (10 mmoles) de diphénylthiophosphinite de phényle sont mis en présence de 1,2 cm^3 (11 mmoles) de bromobenzène et de 22 mg de bromure de nickel anhydre. Le mélange est porté à 200°C durant 24 h. Après refroidissement, le magma est dissous dans 40 cm^3 de méthanol anhydre, puis ajouté à une solution de 3,42 g (10 mmoles) de tétraphénylborate de sodium dans 30 cm^3 de méthanol anhydre. Le précipité (2 g, Rdt. brut 26,5 %), immédiatement filtré et recristallisé dans $\text{CH}_3\text{NO}_2/\text{MeOH}$ fournit 0,8 g (1,16 mmoles) de tétraphénylborate de thiophénoxy-triphénylphosphonium. Analyse $\text{C}_{48}\text{H}_{49}\text{BPS}$. F = 181-5°C ($\text{CH}_3\text{NO}_2/\text{MeOH}$).

3 - Arylation de la diphénylphosphine par des bromoarènes (tableau 1)

a) Mode opératoire général

1,86 g (10 mmoles) de diphénylphosphine sont mises en présence de 50 mmoles de bromoarène et de 22 mg (0,1 mmoles) de bromure

de nickel anhydre. Le mélange réactionnel est porté 24 heures à 200°C, puis hydrolysé vers 100°C par 15 cm³ d'HBr (1 N). La solution aqueuse est extraite plusieurs fois au chloroforme. Les phases chloroformiques réunies sont séchées sur Na₂SO₄ et concentrées. Le résidu est dissous dans 20 cm³ de chloroforme et versé sur 300 cm³ d'éther.

Le précipité, filtré et recristallisé, fournit le sel de phosphonium correspondant.

Le filtrat étheré est concentré et le résidu chromatographié sur 30 g d'alumine Brockmann (élution ØH-CHCl₃).

Les produits, obtenus avec les rendements indiqués dans le tableau 1, ont les caractéristiques suivantes.

o-tolyldiphénylphosphine, analyse C₁₉H₁₇P. F = 68°C (EtOH/H₂O) [litt. [21] F = 67-8°C]. RMN δ (ppm) : CH₃ (s) 2,40.

oxyde d'o-tolyldiphénylphosphine analyse C₁₉H₁₇OP. F = 122,5°C. (ØH-Hexane) [litt. [22] F = 122-3°C]. RMN δ (ppm) : CH₃ (d) 2,47 (⁴J_{PH} = 1,5 Hz) ; IR (KBr) ν_{P=O} = 1188 cm⁻¹.

iodure de di (m-tolyl) diphénylphosphonium analyse C₂₆H₂₄PI. F = 180,5°C (CH₂Cl₂/AcOEt). RMN δ (ppm) : CH₃ (s) 2,50.

m-tolyldiphénylphosphine analyse C₁₉H₁₇P. F = 49°C (MeOH) [litt. [23] F = 49-50°C]. RMN δ (ppm) : CH₃ (s) 2,27.

oxyde de m-tolyldiphénylphosphine analyse C₁₉H₁₇OP. F = 125°C (ØH-hexane) [litt. [24] F = 123-4°C]. RMN δ (ppm) : CH₃ (s) 2,37. IR (KBr) ν_{P=O} = 1187 cm⁻¹.

bromure de di-p.tolyldiphénylphosphonium analyse C₂₆H₂₄P Br. F = 200°C (CHCl₃/AcOEt) [litt. [8] F = 200°C]. RMN δ (ppm) : CH₃ (s) 2,58.

p-tolyldiphénylphosphine analyse C₁₉H₁₇P. F = 68°C (EtOH) [litt. [21] F = 68°C]. RMN δ (ppm) : CH₃ (s) 2,28.

oxyde de p-tolyldiphénylphosphine analyse C₁₉H₁₇OP. F = 133°C (ØH-hexane) [litt. [25] F = 129-130°C]. RMN δ (ppm) : CH₃ (s) 2,40. IR (KBr) ν_{P=O} = 1185 cm⁻¹.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 - G. WITTIG et G. GEISSLER, Ann. Chem., 580 (1953) 54 ; K. YAMAMOTO, M. OKU et K. SATO, Bull. Chem. Soc. Japan, 27 (1954) 501 ; L. HORNER, G. MUMMENTHEY, H. MOSER et P. BECK, Chem. Ber., 99 (1966) 2782 ; L. HORNER et U.M. DUDA, Tetrahedron Letters, (1970) 5177.
- 2 - Y. HIRUSAWA, M. OKU et K. YAMAMOTO, Bull. Chem. Soc. Japan, 30 (1957) 667.

- 3 - L. HORNER, R. LUCKENBACH et W.D. BALZER, *Tetrahedron Letters*, (1968) 3157 ; R. LUCKENBACH, *Phosphorus*, 1 (1971) 77.
- 4 - P. TAVS, *Chem. Ber.*, 103 (1970) 2428.
- 5 - R.G. HARVEY et E.R. DE SOMBRE, dans M. GRAYSON et E.J. GRIFFITH (Edits.). "Topics in Phosphorus Chemistry", Interscience Publishers, J. WILEY (New-York), Vol. 1 (1964), p. 61.
- 6 - R. CRAMER et D.R. COULSON, *J. Org. Chem.*, 40 (1975) 2267.
- 7 - L. HORNER et H. HOFFMANN, *Chem. Ber.*, 91 (1958) 45.
- 8 - L. HORNER et J. HAUFE, *Chem. Ber.*, 101 (1968) 2903.
- 9 - H. HOFFMANN et P. SCHELLENBECK, *Chem. Ber.*, 101 (1968) 2203.
- 10 - L. MAIER, *Helv. Chim. Acta*, 47 (1964) 2137 ; K.D. BERLIN et D.G. HOPPER, *Proc. Okla. Acad. Sci.*, 46 (1966) 85 : *Chem. Abstr.* 67 (1967) 72941q.
- 11 - A. ARBUZOV, *J. Russ. Phys. Chem. Soc.*, 42 (1910) 549.
G.M. KOSOLAPOFF, *Organophosphorus Compounds*, J. WILEY, New-York, 1950, p. 103.
- 12 - R. APPEL, K. WARNING et K.D. ZIEHN, *Ann. Chem.*, (1975) 406.
- 13 - R.F. HUDSON, "Structure and mechanism in Organo-Phosphorus Chemistry", Academic Press, London, (1965), p. 83.
- 14 - H.J. CRISTAU, A. CHÈNE et H. CHRISTOL, *Synthesis*, soumis pour publication.
- 15 - A.W. JOHNSON, "Ylid Chemistry", Academic Press, London, 1ère Edit., (1966), p. 8.
- 16 - L. HORNER, P. BECK et H. HOFFMANN, *Chem. Ber.*, 92 (1959) 2088 ; W. KUCHEN et H. BUCHWALD, *Chem. Ber.*, 91 (1958) 2871.
- 17 - V.D. AKAM SIN et N.I. RIZPOLOZHENSII, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 168 (1966) 807.
- 18 - B.E. JOB, R.A.N. Mc LEAN et D.T. THOMPSON, *Chem. Comm.*, 24 (1966) 895 ; R.A.N. Mc LEAN, *Inorg. Nucl. Chem. Letters* 5 (1969) 745 : *Chem. Abstr.*, 71 (1969) 124595 h.
- 19 - G. EWART, D.S. PAYNE, A.L. PORTE et A.P. LANE, *J. Chem. Soc.*, (1962) 3984.
- 20 - K. FUKUI et R. SUDO, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 43 (1970) 1160.
- 21 - H. SCHINDLBAUER, *Monatsh. Chem.*, 96 (1965) 2051.
- 22 - C.E. GRIFFIN, R.D. DAVISON et M. GORDON, *Tetrahedron*, 22 (1966) 561.
- 23 - J.J. MONAGLE, J.V. MANGENHAUSER et D.A. JONES, *J. Org. Chem.*, 32 (1967) 2477.
- 24 - L. HORNER, H. HOFFMANN, H.G. WIPPEL et G. HASSEL, *Chem. Ber.*, 1958, 91, 52.
- 25 - L. HORNER, H. HOFFMANN et H.G. WIPPEL, *Chem. Ber.*, 91 (1958) 64.