

SUR DES PHOSPHORANES BICYCLIQUES POSSEDANT LE GROUPEMENT P-H

par D. Houalla, J.F. Brazier, M. Sanchez et R. Wolf

Equipe de Recherche du C.N.R.S. n° 82 - Laboratoire de Chimie-Physique II

Université Paul Sabatier - 31 - 077 CEDEX TOULOUSE France

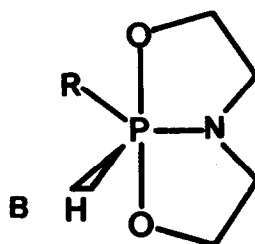
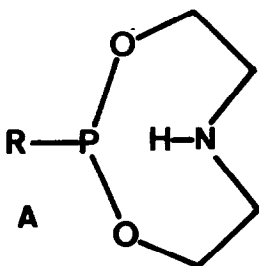
(Received in France 9 June 1972; received in UK for publication 12 June 1972)

La géométrie bipyramidale trigonale des dérivés du phosphore pentacoordinée, possédant une liaison P-H, est maintenant bien établie (1). L'échange entre les liaisons d'un tel édifice a été fréquemment observé et fait l'objet de nombreuses discussions. Parmi les différents processus d'isomérisation que l'on peut envisager (2) la pseudo-rotation proposée par Berry (3) et le "tourniquet" proposé par Ramirez et coll (4) retiennent actuellement l'attention des chercheurs.

Nous avons déjà étudié, de ce point de vue, un certain nombre de spirophosphoranes à liaison P-H (5). L'étude de dérivés plus contraints fournit des renseignements plus précis sur le processus effectivement mis en oeuvre (6). C'est dans cet esprit que nous avons entrepris la synthèse de composés bicyclisés par fermeture transannulaire, dont nous décrivons les premiers exemples dans cette note.

Les essais ont été réalisés avec les dérivés du type $R-P(NEt_2)_2$ ($R = CH_3$, $3,4(CH_3)_2C_6H_3$ et $i-C_3H_7O$) réagissant sur la diéthanolamine $HN(CH_2-CH_2OH)_2$. Le déplacement de la diéthylamine peut conduire à l'une des deux structures suivantes :

- a) un cycle à 8 atomes comportant un atome de phosphore tricovalent (A)
- b) un édifice bicyclique comportant un atome de phosphore pentacovalent (B).



- 1 R = CH₃
- 2 R = 3,4(CH₃)₂C₆H₃

L'action de la diéthanolamine sur $CH_3-P(NEt_2)_2$ et $3,4(CH_3)_2C_6H_3-P(NEt_2)_2$ a fourni deux composés 1 (liquide) et 2 (solide recristallisé) dont les paramètres de résonance magnétique nucléaire montrent indéniablement que ce sont des phosphoranes. En effet, pour l'un comme pour l'autre, le signal de résonance du phosphore est un doublet, centré à + 43,7 ppm (Réf. H_3PO_4

à 85 %) avec $^1J_{\underline{P}-H}$: 680 Hz pour 1 et 714 Hz pour 2. Ces données sont caractéristiques d'un atome de phosphore pentacoordiné directement lié à un proton. Les spectres de résonance magnétique protonique (solvant C_6D_6) confirment ce résultat. Pour 1, le doublet CH_3-P ($^2J_{CH_3-P} = 15,4$ Hz) présente un dédoublement supplémentaire de 1,8 Hz, dû à la présence d'un proton sur le phosphore ($^3J_{CH_3-P-H} = 1,8$ Hz) (A comparer avec $^3J_{CH_3-P-H} = 2,7$ Hz dans $(CH_3)_2PF_2H$ (7)). Ce dédoublement se retrouve sur le signal H-P dont la branche à champ faible est un quadruplet 1-3-3-1 pour lequel on retrouve le couplage de 1,8 Hz (La branche à champ fort est confondue avec les signaux complexes OCH_2). Pour 2, le doublet H-P est parfaitement caractérisé : $\delta^1H-(P) = 7,28$ ppm, $^1J_{\underline{H}-P} = 705$ Hz (référence interne T.M.S.). Dans les limites de sensibilité de la méthode, aucun composé du phosphore tricoordiné n'a été décelé. Le produit obtenu à partir de $i.C_3H_7O-P(NEt_2)_2$ est, en fait, un mélange de plusieurs espèces, parmi lesquelles nous avons pu caractériser le phosphorane attendu :

$$\delta^{31}P = + 38,5 \text{ ppm}, \quad ^1J_{\underline{P}-H} = 804 \pm 15 \text{ Hz}, \quad \delta^1H-(P) = 7,06 \text{ ppm}, \quad ^1J_{\underline{H}-P} = 820 \text{ Hz}$$

La structure proposée pour 1 et 2 tient compte des règles fixant l'occupation des cinq positions de la bipyramide en fonction de l'électronégativité des atomes liés au phosphore, d'une part (8) et des contraintes de cycles, d'autre part (5). Cette structure vient également d'être proposée par Denney et coll. (9) pour le produit résultant de l'action de la diéthanolamine sur $(C_6H_5)_2P(OC_2H_5)_3$.

Pour terminer signalons que l'analyse élémentaire (C.H.N.P.) est correcte. Elle est, toutefois, meilleure pour 2 que pour 1.

REFERENCES

- (1) G. Newton et J.E. Collier - Communication à "American crystallographic Association" 15-20 Août 1971 (Iowa State University - Ames Iowa) Résumé n° 5, p. 105
- (2) E.L. Muetterties - J. Amer. Chem. Soc. 91 4115 (1969)
- (3) R.S. Berry - J. Chem. Phys. 32 933 (1960)
- (4) F. Ramirez, S. Pfohl, E.A. Tsolis, J.F. Pilot, C.P. Smith, I. Ugi, D. Marquarding P. Gillespie et P. Hoffmann - Phosphorus 1 1 (1971)
- (5) D. Houalla, M. Sanchez, L. Beslier et R. Wolf - Org. Magnetic Resonance 3 45 (1971)
- (6) D. Hellwinkel - Communication à "First International Conference on Dynamic Organometallic Chemistry" Bruxelles 1972
- (7) F. Seel et K. Rudolph - Z. anorg. allg. Chemie 363 233 (1968)
- (8) (a) E.L. Muetterties, W. Mahler, K.J. Packer et R. Schmutzler - Inorg. Chem. 3 1298 (1964)
(b) M.J. Gallagher et I.D. Jenkins - "Topics in Stereochemistry" Interscience New-York 3 (1968)
- (9) D.B. Denney, D.Z. Denney, C.D. Hall et K.L. Marsi - J. Amer. Chem. Soc. 94 (1) 245 (1972)