

SUR DES SYSTEMES D'OXYDOREDUCTION OU LES COORDINANCES III,IV,V ET VI DU PHOSPHORE INTERVIENNENT

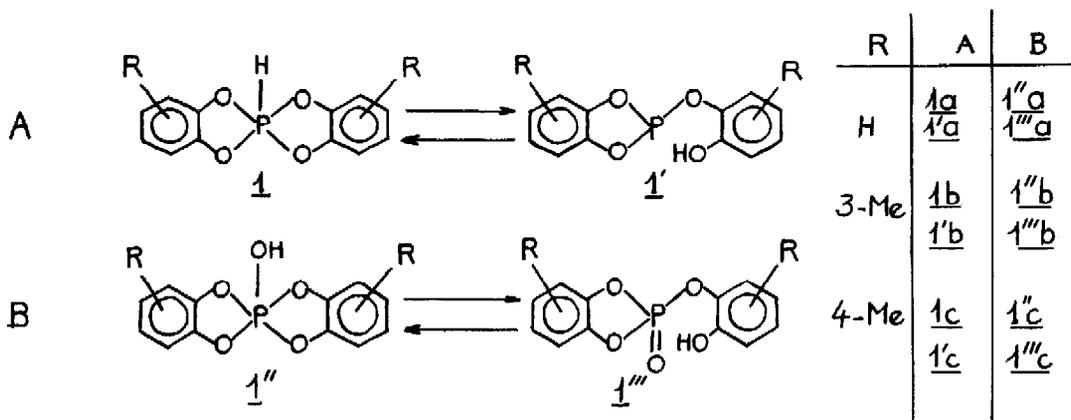
Aurelio MUNOZ<sup>\*</sup>, Michaël GALLAGHER<sup>\*\*</sup>, Alain KLAEBE<sup>\*</sup> et Robert WOLF<sup>\*</sup>.

<sup>\*</sup> Equipe de Recherche du C.N.R.S.n°82.Laboratoire des hétérocycles du phosphore et de l'azote. Université Paul Sabatier,118 route de Narbonne,31077 Toulouse Cedex.France.

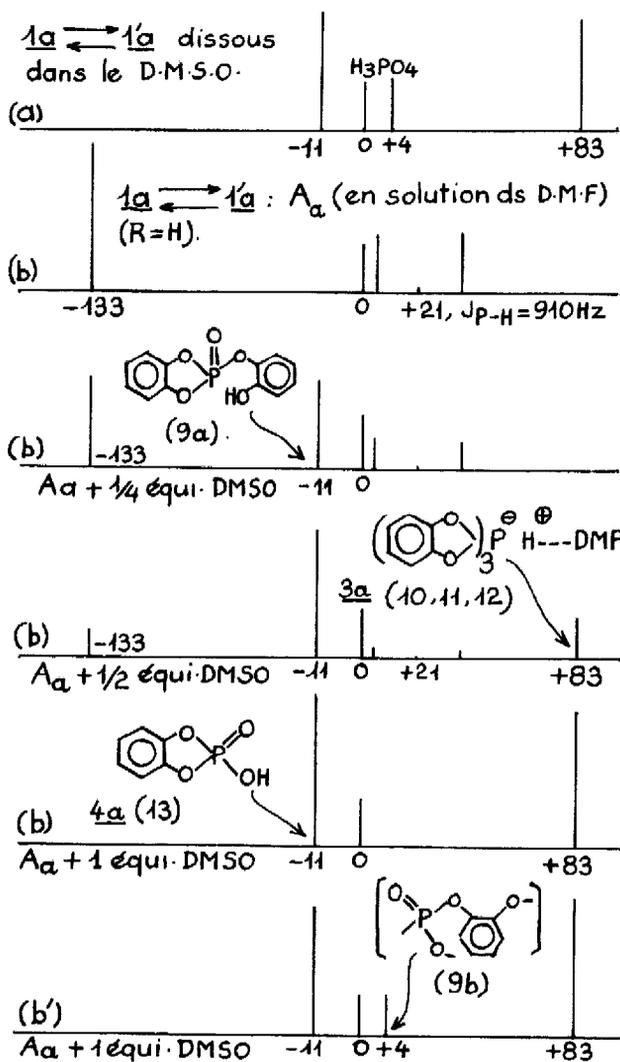
<sup>\*\*</sup> School Department of Chemistry,University of New South Wales.P.O.Box 1.Kensington N.S.W.2033 Australia.

(Received in France 15 December 1975; received in UK for publication 19 January 1976)

Ces dernières années la frontière entre les coordinances III et V du phosphore a été particulièrement étudiée, dans le cas des spirophosphoranes à liaison P-H. L'équilibre A illustre un des nombreux exemples envisagés (1,2,3). Plus récemment, avec d'autres auteurs, nous avons recherché les facteurs qui règlent la limite des coordinances V et VI (4,5,6). Nous avons même décrit un système en équilibre où les coordinances III,V et VI sont simultanément présentes (6). Suivant une démarche analogue, nous cherchons à montrer dans cet article la réalité de l'équilibre ester phosphorique  $\rightleftharpoons$  phosphorane, sur le système B.



Nous avons tenté d'accéder au système B par l'oxydation du système A. Partant d'une réaction connue, l'oxydation des composés du phosphore tricoordiné par les sulfoxydes (7,8), nous avons choisi le D.M.S.O. comme oxydant. L'étude a été réalisée, à la température ordinaire, sur trois équilibres A :  $1a \rightleftharpoons 1'a$ ,  $1b \rightleftharpoons 1'b$  et  $1c \rightleftharpoons 1'c$ . L'évolution de la réaction a été suivie en R.M.N. de <sup>31</sup>P, de deux manières : - a) Globalement sur des solutions dans le D.M.S.O. (rapport molaire soluté/solvant : 1/10). - b) Par additions progressives du D.M.S.O. dans une solution de A dans le D.M.F. (rapport molaire soluté/solvant : 1/10). Dans ce dernier solvant, l'équilibre A est largement déplacé vers la forme tricoordinée 1' (3).



(a) : Spectre enregistré 1h après dissolution

(b) : ..... 1/4 h après addition du DMSO

(b) : ..... 2 h .....

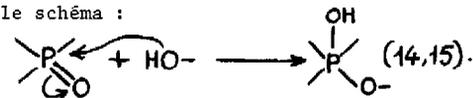
tracoordiné (réactions C). Nous avons proposé un mécanisme analogue pour expliquer la réaction des amines sur le système A. Dans ce cas, le dérivé intermédiaire homologue de  $\underline{5}$  avait été caractérisé par R.M.N. de  $^{31}\text{P}$  (16). Pour que les processus C rendent compte de façon complète des faits expérimentaux, il est nécessaire que les composés  $\underline{4}$  et  $\underline{1}'''$  aient le même  $\delta^{31}\text{P}$ . Nous l'avons vérifié, à 0,5 ppm près, dans le cas des composés  $\underline{4a}$  et  $\underline{1}'''a$  (R=H) (spectres enregistrés sur un appareil Perkin-Elmer R10, fréquence 24,3 MHz, référence externe  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ).

L'apparition tardive d'esters phosphoriques acycliques (signal à  $\delta = +4$ ), peut

L'évolution des spectres est représentée par la figure ci-jointe (18). L'attribution des signaux est confirmée par l'isolement des composés  $\underline{3a}, \underline{4a}$  (R=H) et  $\underline{3c}$  (R=4-Me), à l'état de sels de triéthylammonium, après avoir repris le milieu réactionnel par  $\text{NEt}_3$  (c.f. schéma C). Les analyses élémentaires ( $\underline{3a}$  et  $\underline{4a}$ ) et les spectres de R.M.N.  $^1\text{H}$  ( $\underline{3c}$  et  $\underline{4a}$ ), répondent aux structures proposées. Le produit de réduction du D.M.S.O.,  $\text{Me}_2\text{S}$ , a été identifié par C.P.V.

#### Interprétation :

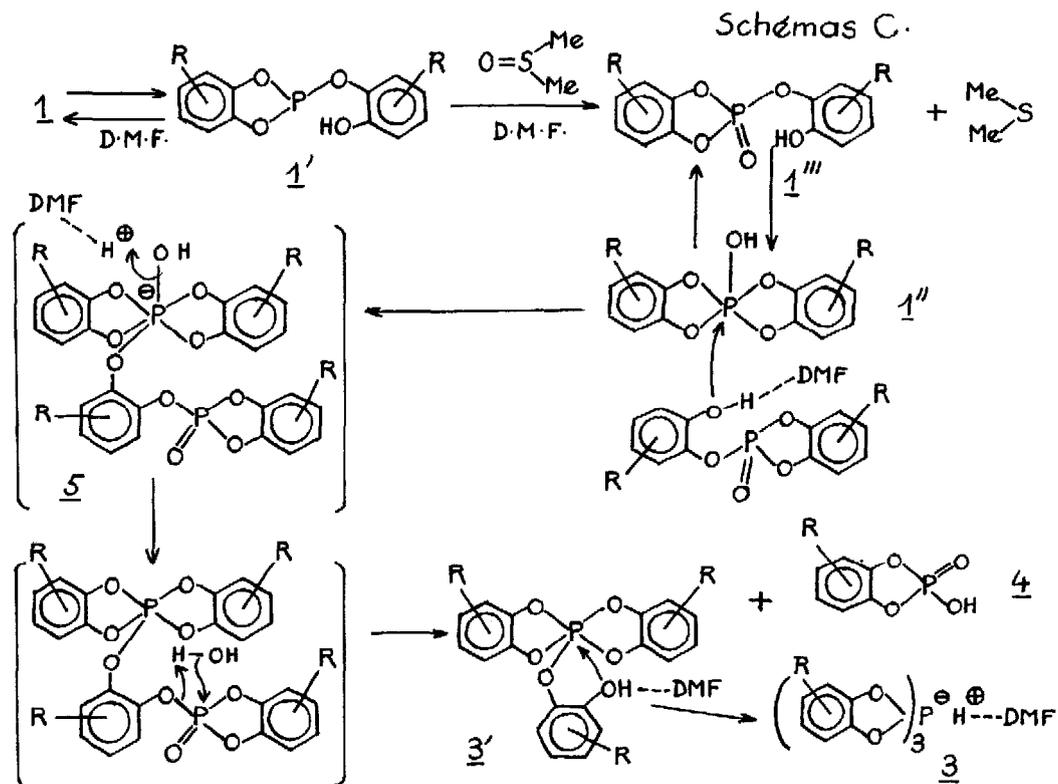
Comme nous l'attendions, la forme phosphorée tricoordinée  $\underline{1}'$  est oxydée par le D.M.S.O. en ester phosphorique  $\underline{1}'''$ . En conséquence, le passage du système A au système B a bien été réalisé. Si le composé pentacoordiné tautomère  $\underline{1}''$  n'a pas été caractérisé, la présence des dérivés à phosphore hexacoordiné montre qu'il intervient en tant qu'entité réactive. On sait, en effet, que les esters phosphoriques de pyrocatechol et d'orthoaminophénol sont susceptibles de réagir suivant le schéma :



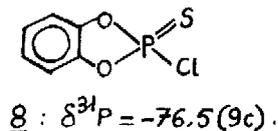
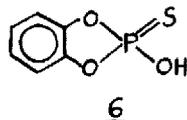
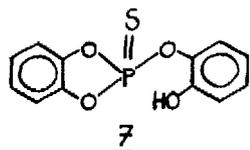
La transposition de ce dernier au composé  $\underline{1}'''$  entraîne, naturellement, l'existence de l'équilibre B. Le caractère électrophile des penta-oxyphosphoranes homologues de  $\underline{1}''$  (4,6), suggère ensuite la formation du composé  $\underline{3}$  par l'intermédiaire d'une entité  $\underline{5}$  contenant un atome de phosphore hexacoordiné et un atome de phosphore té-

s'expliquer par des réactions secondaires de polycondensation par rupture de cycle, des composés 4 ou 1''' (17).

Remarquons, enfin, que les anions des composés 3 sont stables seulement en milieu basique (D.M.F., D.M.S.O., amines). En milieu faiblement basique (benzène, chlorure de méthylène), ces derniers existent sous forme pentacoordinée 3' (15).

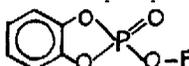


A l'appui des processus C, des réactions analogues ont été mises en évidence en traitant le système A ( $\text{R} \neq \text{H}$ ), en solution dans le D.M.F. et à la température ordinaire, par d'autres oxydants comme le soufre ou l'iode. Dans tous les cas, l'anion du composé 3 est finalement obtenu accompagné d'un dérivé résonnant dans le champ des entités à phosphore tétracoordiné. En ce qui concerne le soufre, en plus du composé 3a, le diester 6, homologue de 4a, a été isolé à l'état de sel de triéthylammonium. De même, le dérivé homologue de 1'''a, le composé 7, produit de sulfuration de la forme  $\text{P}^{\text{III}}$  1'a, a été caractérisé par R.M.N. de  $^{31}\text{P}$  : présence dans le spectre en plus du signal correspondant à 3a, d'un pic intense à  $\delta = -74,5$ , compatible avec les  $\delta^{31}\text{P}$  des dérivés de cette famille, comme par exemple le composé 8 (9c).



En conclusion, si ce travail n'apporte pas la preuve irréfutable de l'existence de l'équilibre B, il rassemble, néanmoins, un faisceau convergent de fortes présomptions, étayé, en outre, par des résultats sur l'étude de la réactivité de la liaison P=O dans des composés analogues (14,15).

## REFERENCES ET NOTES

- (1) M. SANCHEZ, R. WOLF, R. BURGADA et F. MATHIS, Bull. Soc. chim. Fr., 1968, 773.
- (2) R. BURGADA et C. LAURENCO, J. organometal. Chem., 66, 255 (1974) et références incluses.
- (3) A. MUNOZ, M. SANCHEZ, M. KOENIG et R. WOLF, Bull. Soc. chim. Fr., 1974, 2193.
- (4) F. RAMIREZ, V. PRASAD et J. MARECEK, J. amer. chem. Soc., 96, 84 (1974).
- (5) K. P. JOHN, R. SCHMUTZLER et W. S. SHELDRIK, J. chem. Soc., 1974, 1841.
- (6) A. MUNOZ, G. GENGE, M. KOENIG et R. WOLF, C. R. Acad. Sci., 280 C, 395 (1975).
- (7) E. H. AMONOO-NEIZER, S. K. RAY, R. A. SHAW et B. C. SMITH, J. chem. Soc., 1965, 4296.
- (8) M. DREUX, Y. LEROUX et P. SAVIGNAC, Actualité chimique, 6, 43 (1974).
- (9)-a- Nous avons relevé pour les esters phosphoriques contenant l'hétérocycle benzo 4,5 dioxaphospholane 1,3,2 :
- 

$$-13 \leq \delta^{31}\text{P} \leq -11$$
- M. M. CRUTCHFIELD, C. H. DUNGAN, V. MARK et J. VAN WAZER, P<sup>31</sup> Nuclear Magnetic Resonance, Topics in Phosphorus Chemistry, Edit. Wiley and Sons, 5, 338, 339 et 341 (1967).
- b- Le signal à  $\delta = +4$  est compatible avec un ester phosphorique acyclique : ouvrage précédent, p. 334.
- c- Ibid. p. 364.
- (10) H. R. ALLCOCK et E. C. BISSELL, J. amer. chem. Soc., 95, 3154 (1973) et références incluses.
- (11) D. HELLWINKEL et H. J. WILFINGER, Chem. Ber., 103, 1056 (1970).
- (12) L. LOPEZ, M. T. BOISDON et J. BARRANS, C. R. Acad. Sci., 275 C, 295 (1972).
- (13) Le composé 4a (R=H) a déjà été préparé par :  
E. CHERBULIEZ, M. SCHWARZ et J. P. LEBER, Helv. chim. Acta, 34, 841 (1951).
- (14) T. KOIZUMI, Y. WATANABE, Y. YOSHIDA et E. YOSHII, Tetrahedron Letters, 1974, 1075.
- (15) A. MUNOZ, G. GENGE, M. KOENIG et R. WOLF, Réunion annuelle des Sections Sud de la Société chimique de France, Nice, 5-6 décembre 1974, et M. GALLAGHER, A. MUNOZ, G. GENGE et M. KOENIG, travail en cours de publication.
- (16)-a- A. MUNOZ, G. GENGE, M. KOENIG et R. WOLF, C. R. Acad. Sci., 280 C, 485 (1975).
- b- G. GENGE, Thèse n° 1741, Toulouse, 1975.
- (17) Les esters phosphoriques comportant le cycle dioxaphospholane 1,3,2 sont particulièrement disposés à se polymériser par rupture de cycle, notamment sous l'effet de réactifs nucléophiles à hydrogène mobile :  
J. P. MAJORAL, F. MATHIS, A. MUNOZ, J. P. VIVES (†) et J. NAVECH, Bull. Soc. chim. Fr., 1968, 4455 et références incluses.
- (18) Nous avons représenté seulement les expériences (a) et (b) effectuées sur l'équilibre
- $\underline{1a} \rightleftharpoons \underline{1'a}$  . Elles ont été également faites sur les équilibres  $\underline{1b} \rightleftharpoons \underline{1'b}$  et  $\underline{1c} \rightleftharpoons \underline{1'c}$ .