

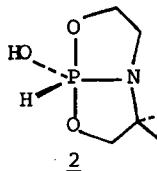
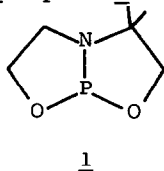
MISE EN EVIDENCE D'UN HYDROXYPHOSPHORANE A LIAISON P-H

D. Houalla^x, M. Sanchez et R. Wolf - Equipe de Recherche du C.N.R.S. n° 82
Associée à l'Université Paul Sabatier. Laboratoire des Hétérocycles du
Phosphore et de l'Azote. 31077 Toulouse (FRANCE)
F.H. Osman⁺ - Centre National des Recherches. Dokki. Le Caire (EGYPTE)

L'addition oxydante de molécules à hydrogène mobile R-X-H (R : H ou organyl X : O, S, NR...) sur un atome de phosphore tricoordiné est un thème qui intéresse les chimistes du phosphore depuis fort longtemps. Dès 1956, Hoffmann et coll. (1) suggèrent que l'intermédiaire réactionnel de la transestérification des phosphites $(RO)_3P$ par un alcool R'OH est un tétra alkoxyphosphorane à liaison phosphore - hydrogène $(RO)_3(R'O)P-H$. Ce n'est pourtant qu'en 1968 que Drozd et coll. (2) identifient les produits d'addition d'amines secondaires sur F_2P-Y (Y = OR, NR₂). Depuis, les travaux se sont multipliés dans ce domaine et bon nombre de produits d'addition d'alcools ou d'amines sur un atome de phosphore tricoordiné ont été isolés ou identifiés (3-9).

De l'ensemble des ces résultats, nous retiendrons l'identification du produit d'addition du méthanol sur le phénoxy-2 tétraméthyl-4,4,5,5 dioxaphospholane-1,3,2 5 comme intermédiaire dans la transestérification de ce dernier (9) confirmant ainsi la suggestion de Hoffmann et coll. (1). Les progrès récents dans la connaissance des hydroxyphosphoranes (10) suggèrent que l'addition oxydante de l'eau pourrait être une étape dans l'hydrolyse des phosphites en phosphonates.

Nous décrivons les expériences qui tendent à montrer que l'hydrolyse du diméthyl-6,6 dioxo-2,8 aza-5 phospho^{III}-1 bicyclo(3,3,0) octane ou phosphane bicyclique 1 passe par l'intermédiaire de l'hydroxyphosphorane à liaison P-H 2 résultant de l'addition d'une molécule d'eau sur le phosphane 1.



RESULTATS ET DISCUSSION

Le phosphane bicyclique 1 a été synthétisé selon le mode opératoire décrit dans (8). Il peut être isolé et gardé à l'état de monomère pur (11). Son évolution en présence de quantités contrôlées d'eau a été suivie par résonance magnétique nucléaire pulsée de ³¹P

+ En séjour post-doctoral dans l'Equipe de Recherche du C.N.R.S. n° 82

(intervalle entre 2 impulsions : 3 sec.). En solution dans l'éther anhydre, le spectre comporte un signal unique à $\delta = 147,8$ (référence externe H_3PO_4 à 85%). Le spectre d'une solution dans l'acétonitrile (dont le caractère parfaitement anhydre est plus difficile à réaliser) (141 mg de 1 dans $0,3 \text{ cm}^3$ de solvant) enregistré à -40°C comporte :

a - un signal à $\delta_1 = 146,6$ correspondant au phosphane 1 (notons le léger déplacement du signal par rapport à celui obtenu en solution dans l'éther)

b - un doublet peu intense, 10%, situé dans le domaine de résonance du phosphore pentacoordiné : $\delta_2 = -42,4$ avec un écart de 799 Hz.

c - un autre doublet de faible intensité, 10% également, dont les branches, légèrement inégales, sont centrées sur $\delta_3 = 20,5$ avec un écart de 672 Hz.

A cette solution nous ajoutons, à -40°C , la quantité stoechiométrique d'eau en solution dans $0,1 \text{ cm}^3$ d'acétonitrile. La solution reste limpide et nous enregistrons les spectres à des températures allant de -40°C à $+60^\circ \text{C}$ avec des intervalles de 10°C . Nous avons à chaque spectre déterminé l'intensité de chaque signal[§] et établi les pourcentages relatifs des espèces présentes dans le milieu (Tableau)

T ^{°C} \ %	δ_1	δ_2	δ_3	δ_4	T ^{°C} \ %	δ_1	δ_2	δ_3	δ_4
-40	80	10	10	0	10	0	15	10	75
-40	22	14	17	47	20	0	13	10	77
-30	12	15	14	59	30	0	12	11	77
-20	9	16	12	63	40	0	11	10	79
-10	4	15	11	70	50	0	10	8	82
0	0	15	10	75	60	0	0	3	97

Ce tableau montre que dès -40°C , l'action de l'eau se traduit par une diminution très importante du signal à $\delta_1 = 146,6$ au profit d'un nouveau doublet centré sur $\delta_4 = 5,8$ avec un écart de 711 Hz, alors que les signaux à δ_2 et δ_3 voient leur intensité augmenter légèrement. Le spectre enregistré après retour à la température ordinaire est en tout point identique à celui obtenu à 60°C .

L'analyse de ces données permet de tirer les conclusions suivantes :

- Les grands écarts observés entre les branches des doublets à δ_2 , δ_3 et δ_4 indiquent bien la présence, dans chaque espèce, d'un hydrogène directement lié au phosphore.

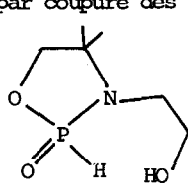
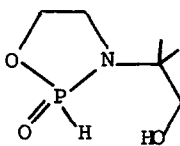
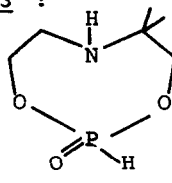
- A la température ordinaire, chaque branche du doublet à δ_4 est constitué d'un quintuplet 1.4.6.4.1. parfait. Cette structure fine témoigne que le noyau de phosphore est couplé avec quatre protons équivalents. Nous proposons pour cette entité la formule 4 qui répond à toutes ces particularités spectrales (δ , J_{P-H} , quintuplet).

- Les entités à δ_2 et δ_3 de la 1^{ère} solution sont attribuables à l'eau présente en petite quantité dans l'acétonitrile. Cette proposition est confirmée par le fait que l'addition de l'eau par la suite, si elle donne naissance à 4, ne modifie en rien ces signaux, que

§ Faute de données précises concernant la relaxation des noyaux de ^{31}P de ces espèces, il faut retenir les variations globales des intensités des signaux et non les valeurs absolues

nous retrouvons tout le long de l'hydrolyse, sauf δ_2 à 60 °C.

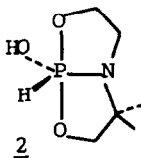
Le signal à $\delta_3 = 20,5$ avec $J_{P-H} = 672$ Hz correspond aux produits de l'hydrolyse de 1 par coupure des liaisons P-O conduisant à 3 et 3' :

33'4

$$\begin{aligned} \delta_4 &= 5,8 \\ J_{P-H} &= 711 \text{ Hz} \\ {}^3J_{P..H} &= 15,7 \end{aligned}$$

La formation de 3 qui comporte deux substituants CH_3 favorisant la cyclisation (règle d'Ingold-Thorpe) étant plus probable que celle de 3' on comprend le léger déséquilibre entre les branches du doublet à δ_3 qui serait en réalité la superposition de deux doublets d'inégale intensité ayant des paramètres très légèrement différents. La diminution de J_{P-H} en passant de 4 à 3 est compatible avec la diminution de l'électronégativité de l'environnement immédiat de l'atome de phosphore.

- Si la formation des composés 3, 3' et 4 par action de l'eau sur 1 est logique, la présence dans cette réaction d'un phosphorane à liaison P-H est inattendue : $\delta_2 = -42,4$ $J_{P-H} = 799$ Hz. La formation de ce phosphorane dès le début de la réaction et sa disparition totale à 60 °C au profit de 4 montre que c'est l'intermédiaire de la réaction d'hydrolyse de 1. En d'autres termes l'entité à δ_2 est l'hydroxyphosphorane à liaison P-H 2

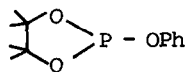
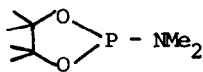
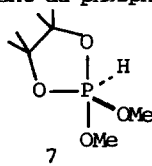


$$\delta_2^{31}\text{P} = -42,4$$

$${}^1J_{P-H} = 799 \text{ Hz}$$

A notre connaissance le phosphorane 2 est le premier hydroxyphosphorane à liaison P-H mis en évidence. Nous pensons que sa stabilité particulière qui permet son observation à la température ordinaire est due à sa structure bicyclique.

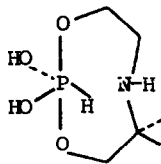
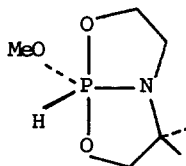
Ce résultat peut être rapproché de celui publié récemment (9) concernant la méthanolyse du phosphite 5, où l'intermédiaire réactionnel est le produit d'addition du méthanol sur 5, confirmant ainsi la suggestion de Hoffmann et coll. (1). En fait la comparaison devrait se faire avec la méthanolyse de 6 dont l'environnement du phosphore est le même que dans le

567

$$\delta^{31}\text{P} = -26$$

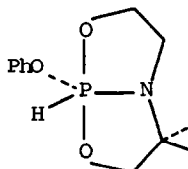
$$J_{P-H} = 694 \text{ Hz}$$

phosphane 1 et où l'intermédiaire réactionnel est le composé 7 (9). La transposition de ce schéma à notre réaction conduirait à proposer comme intermédiaire (δ_2) le composé 8. Cette hypothèse est à rejeter car le déplacement chimique de ^{31}P dans 8 devrait être du même ordre de grandeur que celui de ^{31}P dans 7. Or on note que les paramètres de RMN de l'intermédiaire 2 sont très voisins de ceux des produits d'addition du méthanol 9 et du phénol 10 sur le

89

$$\delta^{31}\text{P} = -39,6$$

$$J_{\text{P-H}} = 815 \text{ Hz}$$

10

$$\delta^{31}\text{P} = -40,4$$

$$J_{\text{P-H}} = 842 \text{ Hz}$$

phosphane 1 que nous avons identifiés par ailleurs (11).

CONCLUSION

Nous venons d'établir la structure de l'intermédiaire réactionnel de l'hydrolyse d'un phosphane bicyclique. Cet intermédiaire est un *hydroxyphosphorane à liaison P-H*, le premier de ce genre à notre connaissance.

REFERENCES

- 1) F.W. Hoffmann, R.J. Ess et R.P. Usinger, J. Amer. Chem. Soc. 78, 5817 (1956)
- 2) G.I. Drozd, S.Z. Ivin, V.N. Kulakova et V.V. Sheluchenko, Zhur. Obshch. Khim. 38, 576 (1968)
- 3) A. Munoz, Bull. Soc. Chim. France 728 (1977) et références citées.
- 4) L.F. Centofanti et R.W. Parry, Inorg. Chem. 12, 1456 (1973)
- 5) C. Malavaud et J. Barrans, Tetrahedron Letters, 3077 (1975)
- 6) W. Stec, B. Uznanski, D. Houalla et R. Wolf, C.R. Acad. Sci. Paris Ser. C 281, 727 (1975)
- 7) S.A. Terenteva, M.A. Pudovik et A.N. Pudovik, Izvest. Akad. Nauk. SSSR 8, 1897 (1976)
- 8) D. Houalla, F.H. Osman, M. Sanchez et R. Wolf, Tetrahedron Letters 3041 (1977)
- 9) M.T.Boisdon, C. Malavaud, F. Mathis et J. Barrans, Tetrahedron Letters 3501 (1977)
- 10) a - L.A. Mai et B.G. Pabare, Izvest. Akad. Nauk. Latvinskoi SSSR 485 (1973)
 b - F. Ramirez, M. Nowakowski et J. Marecek, J. Amer. Chem. Soc. 99, 4515 (1977)
 c - A. Munoz, B. Garrigues et M. Koenig, J.C.S. Chem. Comm. 219 (1978)
- 11) La synthèse de 1 ainsi que celle de deux phosphanes bicycliques nouveaux fait l'objet d'un article en préparation.

(Received in France 2 August 1978)