

UN EXEMPLE D'EQUILIBRE TAUTOMERE PHOSPHITE \rightleftharpoons PHOSPHORANURE

Bernard GARRIGUES, Max KOENIG et Aurelio MUNOZ

Laboratoire des Hétérocycles du Phosphore et de l'Azote,
Equipe de Recherche du CNRS, Université Paul Sabatier,
118 route de Narbonne - 31077 - Toulouse Cedex (France).

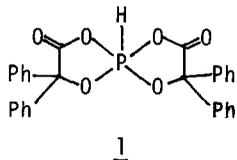
ABSTRACT. A compound has been isolated whose elemental analysis, nmr and IR data are consistent with an equilibrium phosphoranide \rightleftharpoons phosphite.

L'action des bases sur les spirophosphoranes à liaison P-H peut se manifester, suivant la nature de la base et du phosphorane, par trois phénomènes :

- Stabilisation de la forme tricoordinée tautomère par salification (1 - 3).
- Formation d'adduits à phosphore hexacoordiné (2, 4, 5).
- Formation d'un anion "phosphoranure" (8) résultant de la déprotonation du phosphorane à liaison P-H (3, 7, 8).

Les deux premières réactions sont, de loin les plus fréquentes, le phosphoranure n'ayant été caractérisé en solution que dans un cas (8).

Nous avons entrepris une étude systématique de l'action des bases sur le composé 1. Dans ce dernier, les substituants phényle et le groupement carbonyle rendent la structure spirophosphoranique particulièrement stable : nous n'avons pas observé de forme tricoordinée



en solution dans le DMF et à + 120°C. Ces propriétés nous ont, d'ailleurs permis d'isoler, à l'état de sels, un spirophosphorane à liaison P-OH stable (9).

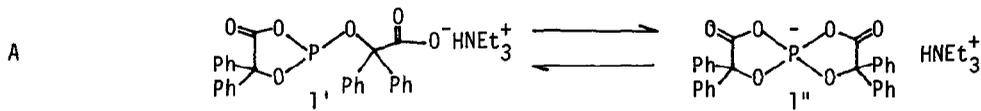
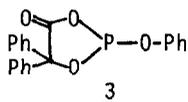
Nous avons suivi par RMN de ^{31}P l'action de la pyridine et de la triéthylamine sur le composé 1, en solution dans le DMF. Les spectres enregistrés à différentes températures et à différentes concentrations de base sont représentés dans les figures 1 et 2.

Si on ajoute trois équivalents de ICH_3 à un mélange de 1 + pyridine ou triéthylamine, à + 30°C, on obtient instantanément et quantitativement le spirophosphorane 2.

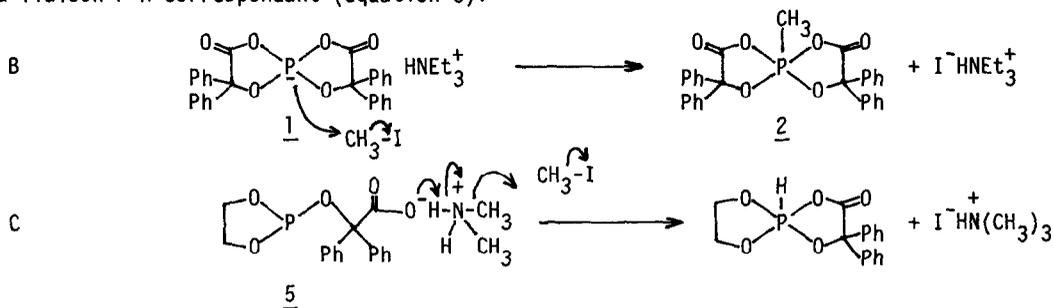
A partir du mélange 1 + excès de triéthylamine en solution dans le DMF ou CH_2Cl_2 , nous avons isolé des cristaux dont l'analyse élémentaire et le spectre de RMN de ^1H sont compatibles avec les composés 1' ou 1'' (équation A).

Ces résultats montrent, sans ambiguïté, que les bases arrachent le proton P-H du composé 1. Cependant, contrairement aux autres phosphoranes à liaison P-H étudiés, le composé qui en résulte directement est stable. Son $\delta^{31}\text{P}$ est très éloigné de la valeur que l'on peut attendre pour un composé tel que 1'. En effet, pour le composé 3, homologue de ce dernier,

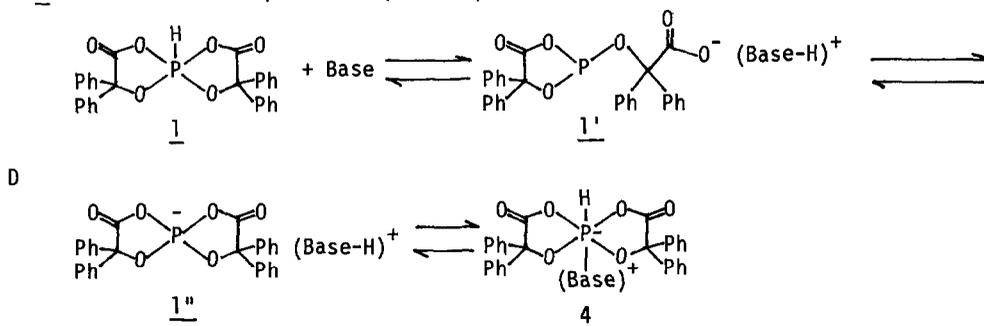
on observe : $\delta^{31}\text{P} = +128$ (10). Cette différence exclut l'entité 1' et accrédite, au contraire, le phosphoranure 1''. Cependant, nous avons observé des variations du $\delta^{31}\text{P}$ en fonction de la température ($\delta^{31}\text{P} = +86,4$ à $+90^\circ\text{C}$ et $+79,2$ à -60°C) qui n'écartent pas la possibilité de l'équilibre A. A l'appui de ce dernier, le spectre IR présente une complexité compatible avec l'existence des deux formes 1' et 1'' (présence de deux bandes $\nu_{\text{C=O}}$ à 1740 et 1670 cm^{-1} , en pastille de KBr, et trois bandes $\nu_{\text{C=O}}$ à 1780 , 1730 et 1650 cm^{-1} , en solution dans CH_2Cl_2). Signalons que le spectre IR des spiroposphoranes à liaison P-H et $\text{P-O}^-\text{HNEt}_3^+$, contenant deux ligands acide benzilique, est plus simple au niveau du vibrateur C=O (présence d'une seule bande $\nu_{\text{C=O}}$ respectivement à $1770 - 1780\text{ cm}^{-1}$ et $1738 - 1740\text{ cm}^{-1}$ (9)).



La réaction de l'iode de méthyle conduisant au phosphorane 2, s'explique bien par l'existence du phosphoranure 1''. Entre les deux formes 1' et 1'', seule la seconde a un atome de phosphore suffisamment nucléophile pour attaquer ICH_3 (équation B). En effet, pour les composés homologues de 1', comme le dérivé 5, qui existent uniquement sous forme tricoordinée, au regard de la RMN^{31}P , l'atome de phosphore faiblement nucléophile ne réagit plus sur ICH_3 . Ce dernier réagit sur le cation N,N diméthylammonium pour donner quantitativement le spiroposphorane à liaison P-H correspondant (équation C).



L'équilibre A n'est pas le seul phénomène qui intervienne lors de l'action des bases sur le composé 1 : il faut tenir compte, en plus, de la formation d'entités à phosphore hexacoordiné à liaison P-H. Par analogie avec d'autres spiroposphoranes à liaison P-H, nous pensons avoir affaire aux composés d'addition 4 entre 1 et les bases (2, 4, 5). La multiplicité des signaux s'explique par l'existence possible de six diastéréoisomères. La réaction entre les bases et 1 doit donc être représentée par l'équation D.



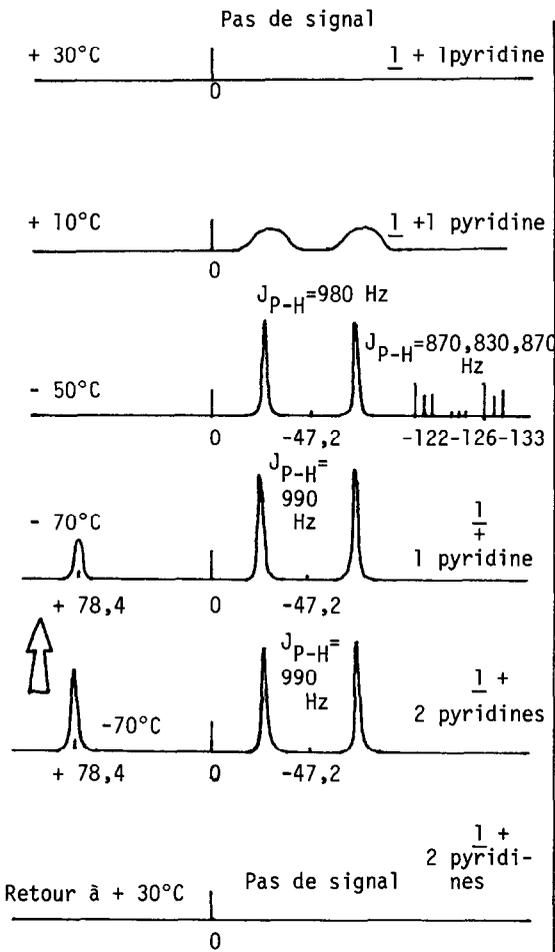
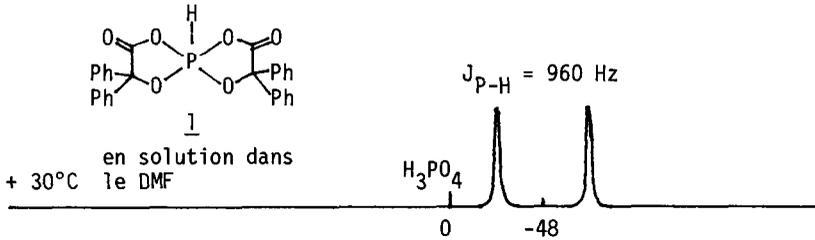
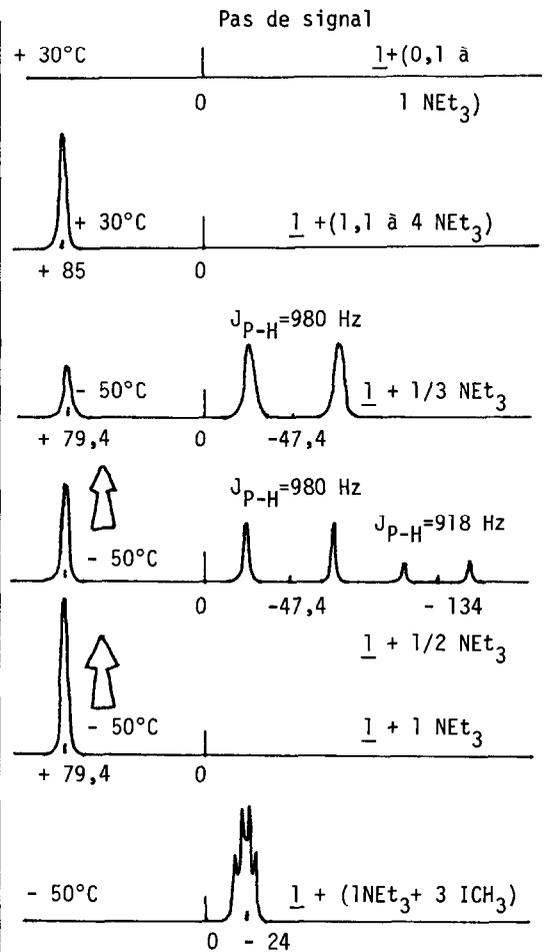


FIGURE 1



1 + (2pyridines + 3 ICH_3) : même spectre.

FIGURE 2

