

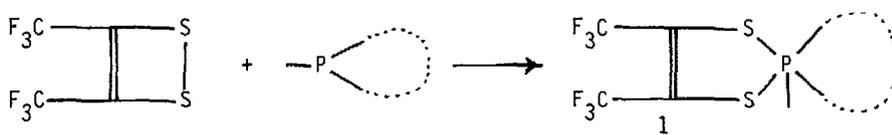
LES DITHIAPHOSPHO(III)LANES-1,3,2, NOUVEAUX PRECURSEURS DE DERIVES  
 DU PHOSPHORE PENTA- ET DICOORDINE

Jean-Pierre MAJORAL, Raymond KRAEMER, Théophile N'GANDO M'PONDO  
 et Jacques NAVECH

Laboratoire des Hétérocycles du Phosphore et de l'Azote, Université  
 Paul Sabatier, 118, route de Narbonne, 31077 TOULOUSE (FRANCE)

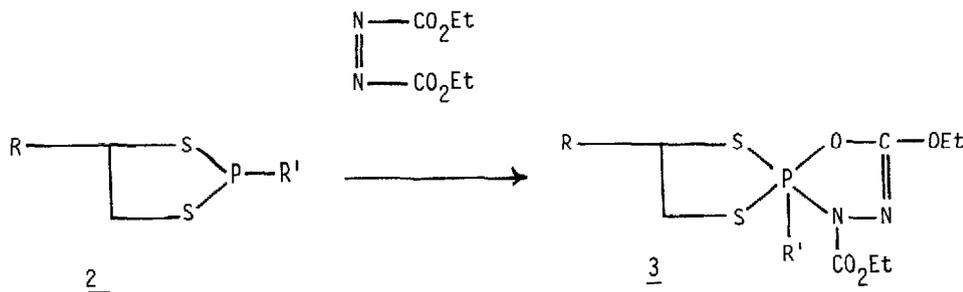
The synthesis of new spirodithiaphospholans is described. Lability of these compounds allows to obtain by an original way dicoordinated phosphorus derivatives.

Peu de spiroposphoranes comportant deux atomes de soufre directement liés au phosphore ont été préparés à ce jour. Leur synthèse fait presque exclusivement appel à l'action du dithiacyclobutène-1,2,3 sur des dérivés du phosphore tricoordiné, ce qui conduit à un composé 1 possédant un cycle dithiaphospholène-1,3,2,4 (1, 2).



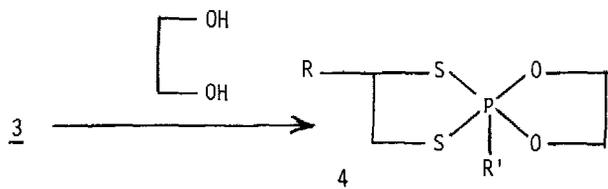
A une exception près (3), aucun autre spiroposphorane de ce type n'avait pu être obtenu directement à partir d'un dithiaphospho(III)lène-1,3,2,4.

L'addition d'azodicarboxylate d'éthyle sur un dérivé du phosphore tricoordiné conduit, dans certaines conditions, à la formation de composés comportant un atome de phosphore pentacoordiné (4,5). Nous avons appliqué cette méthode à la formation de nouveaux spiroposphoranes 3 comportant un cycle dithiaphospholane-1,3,2 en faisant réagir l'azodicarboxylate d'éthyle sur un dithiaphospho(III)lène-1,3,2 en solution chloroformique à -20 °C.



- |  |   |
|--|---|
| <u>a</u> , R = H, R' = NMe <sub>2</sub>                | <u>a</u> , R = H, R' = NMe <sub>2</sub> , δ <sup>31</sup> P = +11,9, F = 67-8°C (Rd = 80%)                |
| <u>b</u> , R = CH <sub>3</sub> , R' = NMe <sub>2</sub> | <u>b</u> , R = CH <sub>3</sub> , R' = NMe <sub>2</sub> , δ <sup>31</sup> P = + 9,3, 2 isomères (Rd = 85%) |
| <u>c</u> , R = H, R' = OCH <sub>3</sub>                | <u>c</u> , R = H, R' = OCH <sub>3</sub> , δ <sup>31</sup> P = +11,7, F = 77-8°C (Rd = 95%)                |
| <u>d</u> , R = CH <sub>3</sub> , R' = OCH <sub>3</sub> | <u>d</u> , R = CH <sub>3</sub> , R' = OCH <sub>3</sub> , δ <sup>31</sup> P = +10,4, 2 isomères (Rd = 90%) |

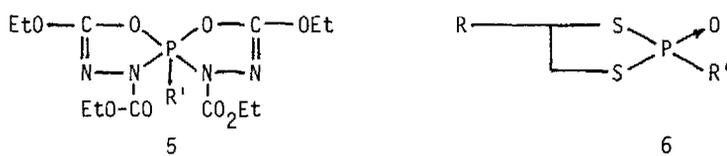
Ces nouveaux spiroposphoranes réagissent avec l'éthylène glycol en solution chloroformique à 0°C pour donner d'autres nouveaux dérivés du phosphore pentacoordiné 4.



- a, R = H, R' = NMe<sub>2</sub>,  $\delta^{31}\text{P} = +25$ , huile (Rd = 60%)  
b, R = CH<sub>3</sub>, R' = NMe<sub>2</sub>,  $\delta^{31}\text{P} = 22,8$ , 2 isomères (Rd = 40%)  
c, R = H, R' = OCH<sub>3</sub>,  $\delta^{31}\text{P} = +24,2$ , F = 48-50°C (Rd = 80%)  
d, R = CH<sub>3</sub>, R' = OCH<sub>3</sub>,  $\delta^{31}\text{P} = +23$ , 2 isomères (Rd = 70%)

Les spiroposphoranes 3 et 4 ont été isolés soit sous forme cristallisée (3a-3d, 4c, 4d ; solvant de recristallisation : hexane), soit sous forme d'huile (4a, 4b). Ils ont été identifiés par RMN <sup>1</sup>H et <sup>31</sup>P. Dans le cas des composés 3b, 3d, 4b et 4d, la r.m.n <sup>1</sup>H a montré qu'il y avait eu formation des deux diastéréoisomères possibles en proportions égales.

Les composés 3 sont instables et se transforment progressivement en présence d'un excès d'azodicarboxylate d'éthyle en un mélange de produits, tels que 5 et 6.

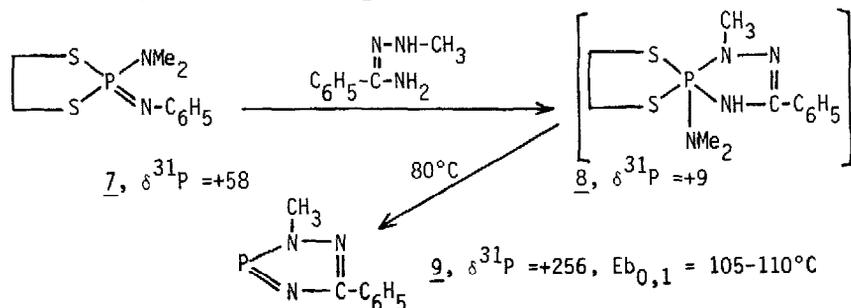


- a, R' = NMe<sub>2</sub>,  $\delta^{31}\text{P} = -34,7$       a, R = H, R' = NMe<sub>2</sub>,  $\delta^{31}\text{P} = +91$ , 2 isomères  
b, R' = OCH<sub>3</sub>,  $\delta^{31}\text{P} = -33,2$ , F = 120-2°C      b, R = H, R' = OCH<sub>3</sub>,  $\delta^{31}\text{P} = +113,2$  isomères

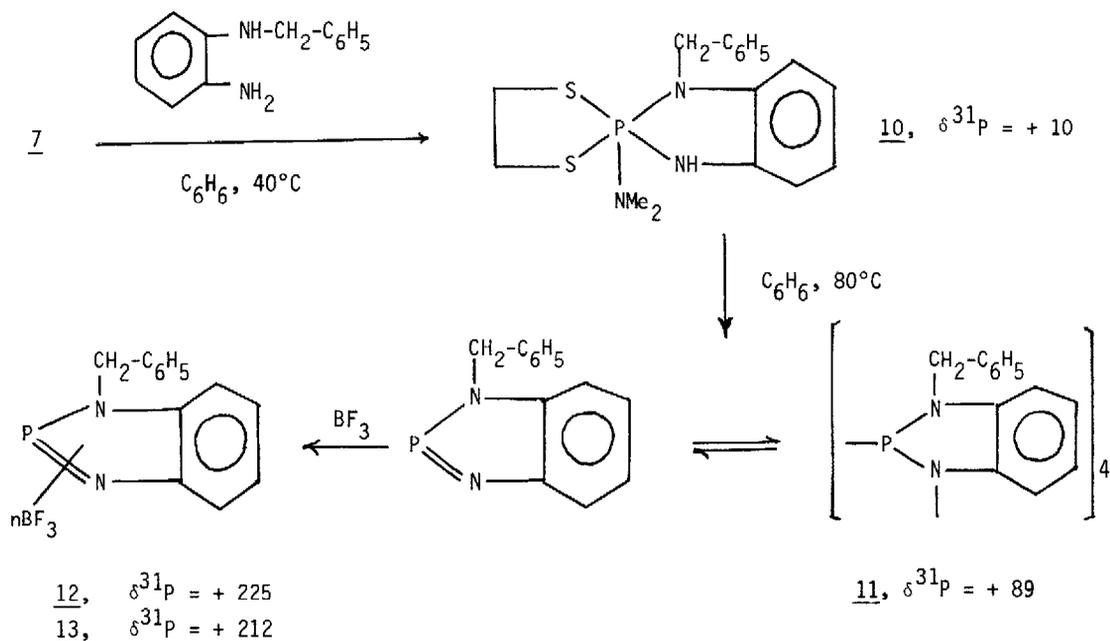
Une instabilité analogue avait déjà été notée à propos de spiroposphoranes comportant un cycle dithiaphosphorinane-1,3,2 <sup>(6)</sup> : elle avait conduit à un triazaphospho(II)-1,2,4,3.

Cette labilité des liaisons P-S dans les dérivés du phosphore pentacoordiné peut être mise à profit pour de nouvelles voies d'obtention de dérivés du phosphore dicoordiné. Nous en donnerons deux exemples.

Le dithiaphosphorane-1,3,2 2a réagit avec le phénylazide pour donner la phosphorimine 7 <sup>(7)</sup>. L'action d'une amidrazone monosubstituée (sous forme de chlorhydrate) en solution benzénique sur ce composé 7 conduit à un spiroposphorane 8 qui, par chauffage, se transforme en triazaphosphole-1,2,4,3 9 déjà préparé au laboratoire <sup>(8)</sup> (Rdt = 40%).



Par ailleurs, l'action de la N-benzyl orthophénylènediamine sur cette même phosphorimine 7 donne dans un premier stade un spirophosphorane 10 mis en évidence par R.M.N.  $^{31}\text{P}$ . Un chauffage de ce nouveau composé suivi par l'addition d'un acide de Lewis tel que le trifluorure de bore, selon une méthode mise au point au laboratoire (9), conduit aux triazaphospho(II)les complexés 12 et 13, via le tétramère 11 à phosphore tricoordiné. Les caractéristiques physiques des composés ainsi obtenus sont en tout point identiques à celles de la littérature (9).



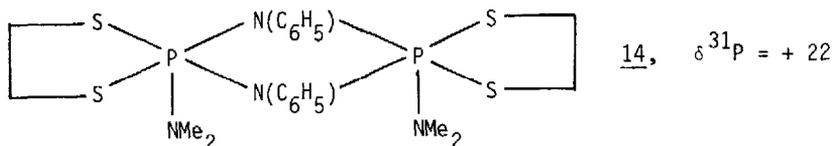
En conclusion de ce travail préliminaire, on peut noter que les dithiaphosphoranes-1,3,2 se révèlent comme de bons précurseurs :

- pour la préparation de nouveaux spirophosphoranes non accessibles par les méthodes classiques ;
- pour l'obtention par de nouvelles voies de synthèse de dérivés cycliques du phosphore dicoordiné.

L'extension de ce type de réactions à la formation de nouveaux dérivés du phosphore di-, penta- ou hexacoordiné est en cours.

- (1) B.C. Burros, N.J. De'ath, D.B. Denney, D.Z. Denney et I.J. Kipnis, J. amer. chem. Soc., 100, 7300 (1978) et références incluses.
- (2) S.A. Bone, S. Trippett et P. Whittle, J. chem. Soc., Perkin Trans. 1, 80 (1977) et références incluses.

- (3) A.C. Sau et R.R. Holmes, *J. organometallic Chem.*, 156, 253 (1978)
- (4) H. Goncalves, J.B. Dormoy, H. Fauduet, Y. Chapleur, R. Burgada et B. Castro, *Phosphorus and Sulfur*, sous presse.
- (5) J. Navech, R. Kraemer et J.P. Majoral, *Tetrahedron Letters*, sous presse.
- (6) A. Schmidpeter, J. Luber et H. Tautz, *Angew. Chem. Intern. Edn.*, 16, 546 (1977)
- (7) Pour éviter une dimérisation progressive en 14, la phosphorimine 7 doit être utilisée in situ (M. Sanchez et J.P. Majoral, travaux non publiés).



- (8) Y. Charbonnel et J. Barrans, *Tetrahedron*, 32, 2039 (1976)
- (9) C. Malavaud, M.T. Boisdon, Y. Charbonnel et J. Barrans, *Tetrahedron Letters*, 447, (1979).

(Received in France 4 December 1979)