

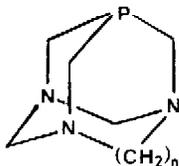
REACTIVITE DE QUELQUES PHOSPHOR(III)ADAMANTANES ET DE QUELQUES ANALOGUES TRICYCLIQUES

Jacques NAVECH, Raymond KRAEMER et Jean-Pierre MAJORAL

Laboratoire des Hétérocycles du Phosphore et de l'Azote, Université Paul Sabatier,
118, route de Narbonne, 31077 Toulouse, France.

The reactivity of some phosphor(III)adamantans has been investigated. New ways of obtention of P(V)derivatives are described.

Bien que les phosphoradamantanes suscitent un très grand intérêt tant du point de vue réactivité chimique que du point de vue structural, peu de travaux décrivent la synthèse de tels dérivés à atome de phosphore pentacoordiné (¹⁻³). Cependant, à cause de contraintes particulières, certains composés possédant à la fois un phosphore pentacoordiné et la structure adamantane ou une structure voisine pourraient exister dans une géométrie autre que celle d'une bipyramide trigonale plus ou moins déformée ou d'une pyramide à base carrée. Nous avons donc entrepris, en vue d'une étude cristallographique qui fera l'objet d'une publication ultérieure, la synthèse de quelques composés de ce type à partir des phosphor(III)-adamantanes 1a-1d (⁴), 2 (⁵) et 3 (⁶).

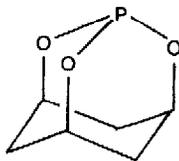


1 a, n = 0, $\delta^{31}\text{P} = -89,3$ (⁷)

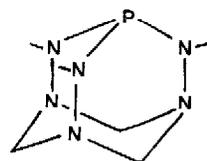
b, n = 1, $\delta^{31}\text{P} = -102,2$

c, n = 2, $\delta^{31}\text{P} = -88$

d, n = 6 $\delta^{31}\text{P} = -67,4$ (⁷)



2 $\delta^{31}\text{P} = +136,6$



3 $\delta^{31}\text{P} = +102$

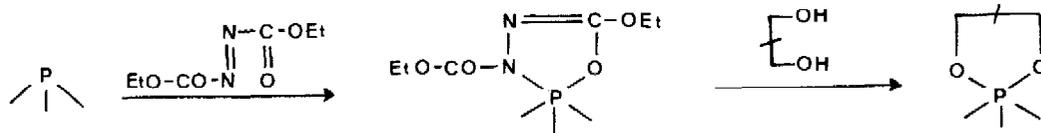
F = 43-4°C

Au cours des essais de synthèse, il était également intéressant de comparer la réactivité de ces différents phosphor(III)adamantanes.

Différentes réactions pouvant conduire à des dérivés du phosphore pentacoordiné ont donc été réalisées :

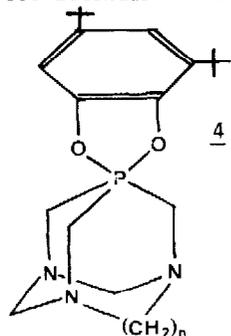
a - l'action d'une α -quinone (ditertiobutyl-1,3 benzo o-quinone ; phénanthrène quinone) ou d'une α -dicétone (benzile) sur de tels composés ;

b - l'addition de diéthylazodicarboxylate sur des dérivés monocycliques du phosphore tricoordiné a été décrite récemment (⁸) : elle conduit à des spirophosphoranes qui sont susceptibles de réagir ultérieurement sur un diol-1,2 (éthylèneglycol) ou un aminoalcool-1,2 ;



c - l'action d'un azide tel que le phénylazide sur un dérivé du phosphore tricoordiné conduit à une phosphorimide qui peut à son tour réagir sur un diol-1,2 ou sur un diphénol-1,2 pour donner un dérivé du phosphore pentacoordiné.

Dans le cas des composés tricycliques 1 et 2, nous avons obtenu chaque fois les composés attendus. L'action d'une α -dicétone conduit bien aux spiroposphoranes 4 à 8.

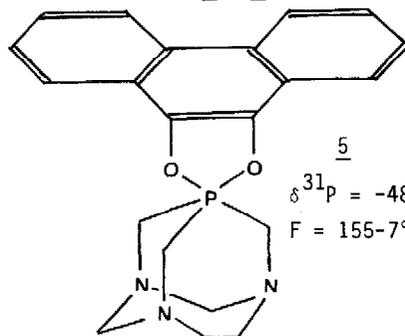


4 a, $n = 0$, $\delta^{31}\text{P} = -52,3$ (7)

b, $n = 1$, $\delta^{31}\text{P} = -69,7$ (7)

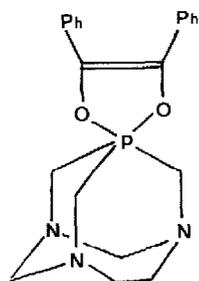
c, $n = 2$, $\delta^{31}\text{P} = -54$ F = 152-4°C

d, $n = 6$, $\delta^{31}\text{P} = -39$ (7)

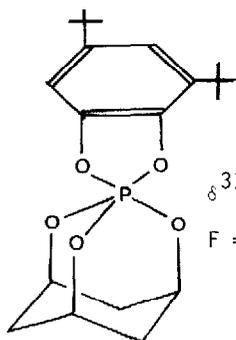


5
 $\delta^{31}\text{P} = -48$

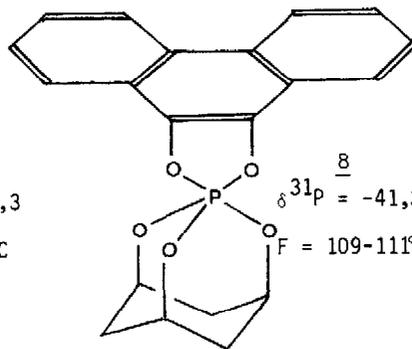
F = 155-7°C



6
 $\delta^{31}\text{P} = -59$
(7)

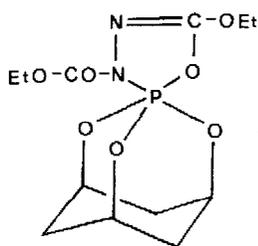


7
 $\delta^{31}\text{P} = -43,3$
F = 112-4°C

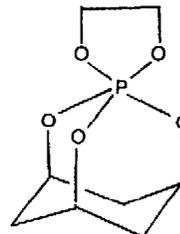
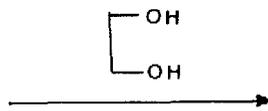


8
 $\delta^{31}\text{P} = -41,3$
F = 109-111°C

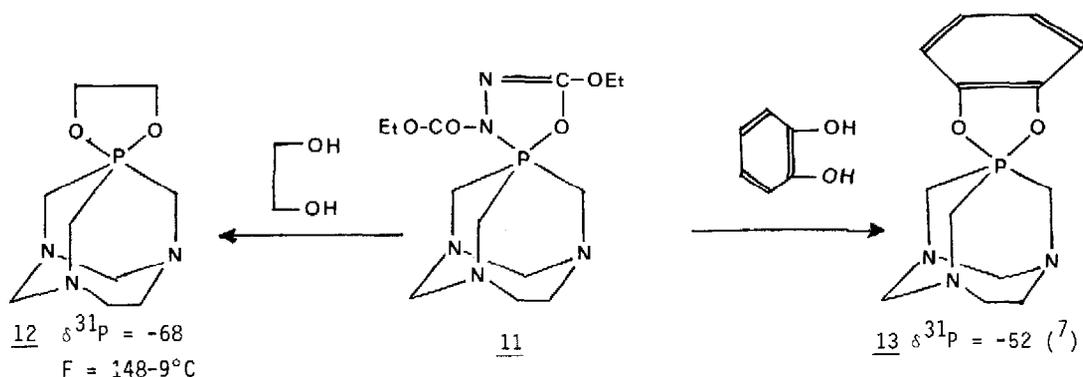
De même, par action du diéthylazodicarboxylate, on obtient le composé 9 qui, en présence d'éthylèneglycol, se transforme en spiroposphorane 10. Le spiroposphorane 11 n'a pas été isolé mais il peut être considéré comme intermédiaire probable car il y a formation des spiroposphoranes 12 et 13 quand on ajoute l'éthylèneglycol ou le pyrocatechol.



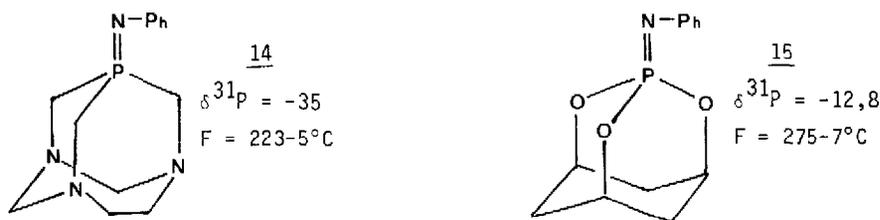
9
 $\delta^{31}\text{P} = -50,7$
(7)



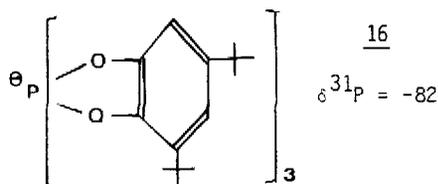
10
 $\delta^{31}\text{P} = -27,8$
(7)



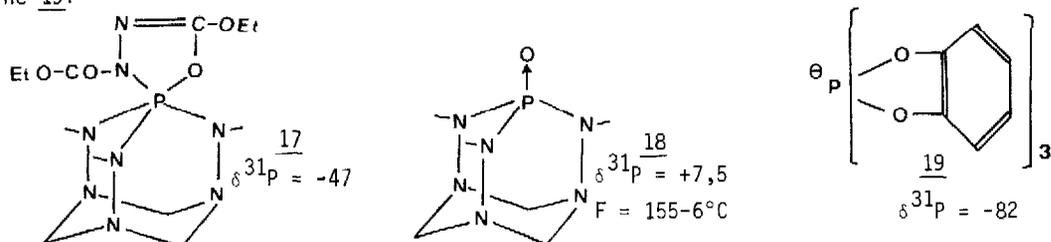
Enfin, les dérivés du phosphore tétracoordiné 14 et 15 ont été isolés et réagissent sur l'éthylène-glycol pour donner à nouveau les spirophosphoranes 12 ou 10.



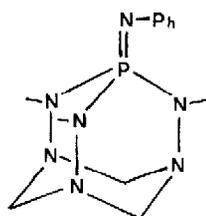
En revanche, le composé tricyclique 3 se comporte d'une manière tout à fait différente vis-à-vis de ces divers réactifs. L'addition de ditertiobutylquinone ne conduit pas à un phosphor(V)adamantane : la réaction est rapide, même à basse température, et permet d'obtenir principalement le dérivé 16 à phosphore hexacoordiné dont le $\delta^{31}\text{P}$ est le même que celui du composé isolé par Allcock (9).



La formation du spirophosphorane 17 par action du diéthylazodicarboxylate n'a pu être mise en évidence par r.m.n du ^{31}P qu'à basse température. Ce composé très instable se transforme rapidement en phosphor(IV)adamantane 18 (10). L'addition simultanée de pyrocatechol et de diéthylazodicarboxylate sur 3 conduit ici aussi principalement au dérivé du phosphore hexacoordiné 19.



La phosphorimide 20 obtenue par action du phénylazide sur ce composé 3 est particulièrement stable et ne réagit ni avec un diol-1,2, ni avec un diphénol-1,2.

20

$$\delta^{31}\text{P} = -7,2$$

$$F = 104-5 \text{ } ^\circ\text{C}$$

L'étude r.m.n ^1H des différents composés mentionnés ici est en bon accord avec la structure proposée.

Les composés 1 à 3 ont donc une réactivité sensiblement équivalente lorsque seul le caractère nucléophile du phosphore est impliqué (par exemple, action sur le phénylazide). La différence de réactivité du composé 3 dans les autres réactions pourrait s'expliquer par l'instabilité particulière des dérivés à phosphore pentacoordiné ainsi obtenus et par la labilité des liaisons P(V)-N (⁹).

En conclusion, ce travail préliminaire a permis : de préparer de nouveaux phosphor-(III, IV ou V)adamantanes, de proposer de nouvelles voies de synthèse conduisant à la formation de spirophosphor(V)adamantanes non accessibles par des voies classiques et présentant un grand intérêt du point de vue structural ; de mettre en évidence une différence très nette de réactivité de ces composés selon l'environnement de l'atome de phosphore.

- (¹) W.C. Hamilton, J.S. Ricci Jr., F. Ramirez, L. Kramer et P. Stern, J. amer. chem. Soc., 95 6335 (1973) ; F. Ramirez et I. Ugi, Bull. Soc. Chim. Fr., 453 (1974) et références incluses.
- (²) B.S. Campbell, N.J. De'Ath, D.B. Denney, D.Z. Denney, I.S. Kipnis et T.B. Min, J. amer. chem. Soc., 98, 2924 (1976).
- (³) J.R. Llinas et G. Buono, International Conference on phosphorus chemistry, Halle (RDA) septembre 1979.
- (⁴) Les composés 1a et 1d ($n = 0$ et 6) ont été préparés par action de $\text{P}(\text{CH}_2\text{OH})_3$ sur le mélange $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_n-\text{NH}_2 + \text{HCHO}$ avec un rendement de 60%. Les composés 1b et 1c étaient déjà connus (¹¹, ¹²).
- (⁵) L'amélioration d'une méthode préconisée par Stetter et coll. (¹³) a permis d'obtenir 2 avec un rendement de 95% (littér. 20%).
- (⁶) 3 a été obtenu par désulfuration du dérivé thio correspondant (¹⁰) en présence d'un excès de tributylphosphine (110 °C, 15 jours, rendement 70%).
- (⁷) Ces composés n'ont pas été isolés mais identifiés grâce à la r.m.n ^1H et ^{31}P .
- (⁸) H.R. Allcock, J. amer. chem. Soc., 85, 4050 (1963).
- (⁹) H. Gonçalves, J.R. Dormoy, H. Fauduet, Y. Chapleur, R. Burgada et B. Castro, Phosphorus and Sulfur, sous presse.
- (¹⁰) J.P. Majoral, R. Kraemer, J. Navech et F. Mathis, Tetrahedron 32, 2633 (1976).
- (¹¹) E. Fluck et J.E. Forster, Chem. Z., 99, 246 (1975).
- (¹²) D.J. Daigle, A.B. Pepperman Jr. et S.L. Vail, J. Heter. Chem., 407 (1974) ; D.J. Daigle et A.B. Pepperman, J. Chem. Engng. Data, 20, 448 (1975).
- (¹³) H. Stetter et K.H. Steinacker, Chem. Ber., 85, 451 (1952).