

REDUCTION DES OXYDES DE PHOSPHINES PAR LE SYSTEME  $Cp_2TiCl_2 - Mg$

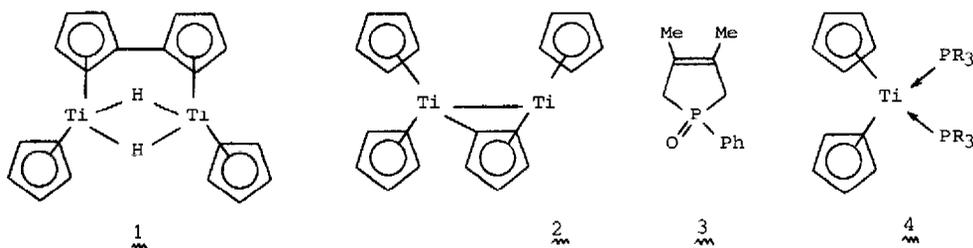
François MATHEY et Rolande MAILLET

Laboratoire CNRS-SNPE, 2-8, rue Henry Dunant, 94320 THIAIS (France)

**Summary** : Phosphine oxides with at least one aryl-P bond are reduced into the corresponding phosphines by stoichiometric amounts of  $Mg-Cp_2TiCl_2$  in boiling THF.

Parmi les différents systèmes permettant la réduction des liaisons P=O, le plus efficace et le plus récent, repose sur l'utilisation des silanes possédant des liaisons Si-H ou Si-Si [1].

La forte analogie existant entre silicium et titane, nous a conduit à penser que des composés possédant des liaisons Ti-Ti ou Ti-H, devraient également être capables de réduire les liaisons P=O. Pour une utilisation synthétique, il fallait évidemment sélectionner un composé facile à préparer et à manipuler. C'est la raison pour laquelle nous nous sommes penchés sur l'utilisation du titanocène dimère. Ce produit est obtenu simplement par réduction du dichlorure  $Cp_2TiCl_2$  par le naphthalène sodé dans le THF [2], par le sodium dans le toluène [3], par le magnésium dans le THF [4] ou par  $LiAlH_4$  dans une oléfine cyclique [5]. Sa structure **1** [6] comporte des liaisons Ti-H. Il provient probablement du réarrangement d'espèces intermédiaires plus actives, comprenant des liaisons Ti-Ti, telles que **2** préparé en réduisant  $Cp_2TiCl_2$  par le naphthalène-potassium dans le THF à  $-80^\circ C$  [7].



Les essais initiaux ont été conduits avec l'oxyde de phospholène **3**. Des différents systèmes possibles, celui qui s'est avéré le plus commode d'emploi et qui nous a fourni les meilleurs rendements, est à base de  $Cp_2TiCl_2$  et de magnésium dans le THF au reflux. La réaction est conduite sous atmosphère d'azote U ou d'argon, l'azote se révélant légèrement plus favorable que l'argon, peut-être parce qu'il stabilise les espèces réductrices (voir référence [4]). Il s'est avéré préférable de mélanger directement l'oxyde de phosphine, le magnésium et le dichlorure, plutôt que de préformer le titanocène dimère **1** en chauffant préalablement le magnésium et le dichlorure, puis d'ajouter l'oxyde de phosphine. L'observation la plus frappante concerne la stoechiométrie de la réduction. L'optimum est atteint pour un rapport molaire oxyde de phosphine/ $Cp_2TiCl_2$  = 1/1. Tout excès de  $Cp_2TiCl_2$ , même faible, conduit à une baisse de rendement. Pour un rapport 1/2, le rendement devient nul. Il est possible que la phosphine formée soit piégée par le titanocène excédentaire pour fournir une espèce telle que **4** [8].

Sur la base de ces observations, nous avons mis au point le mode opératoire suivant : Dans un erlenmeyer, soigneusement séché à la flamme et parcouru d'un courant d'azote U parfaitement sec, sont placés 0,01 mole d'oxyde de phosphine fraîchement distillé, 2,49 g de  $Cp_2TiCl_2$ , 1 g

de magnésium séché à l'étuve et 100 cm<sup>3</sup> de THF fraîchement distillé sur benzophénone-sodium puis désoxygéné par barbotage d'argon. Le tout est porté au reflux et agité pendant 18 heures. La phosphine est soit isolée directement par chromatographie après hydrolyse, soit sulfurée "in situ" si elle est très oxydable. Nous avons ainsi obtenu les résultats consignés dans le tableau.

Tableau : Réduction des oxydes de phosphines par Cp<sub>2</sub>TiCl<sub>2</sub> + Mg

Produit de départ	Produit final	Rendement
$\begin{array}{c} \text{3} \\ \text{---} \\ \text{---} \\ \text{---} \end{array}$		57% (2/3 + 1/3)
Bu <sub>3</sub> PO	—	0%
PhP(O)Me <sub>2</sub>	PhP(S)Me <sub>2</sub>	21%
Ph <sub>2</sub> P(O)Me	Ph <sub>2</sub> P(S)Me	41%
Ph <sub>3</sub> PO	Ph <sub>3</sub> P	70%

Deux remarques s'imposent à la lecture de ce tableau : a) Comme cela était prévisible sur la base des données de la littérature [9], le système Cp<sub>2</sub>TiCl<sub>2</sub> + Mg provoque l'isomérisation partielle du cycle phospholène-3. b) Ce réactif n'est utilisable que pour la réduction des oxydes de phosphines comprenant au moins une liaison P-aryle. Une telle sensibilité à la nature des substituants sur le phosphore, avait déjà été notée lors de l'étude de la réduction des sulfures de phosphines par TiMe<sub>4</sub> [10]. Nous en ignorons la raison, mais il nous semble peu probable qu'elle soit d'origine purement thermodynamique ; en effet, D<sub>P=O</sub> ne varie que de 128 à 137 kcal/mole lorsque l'on passe de Ph<sub>3</sub>PO à Bu<sub>3</sub>PO [11].

Si l'on compare cette méthode de réduction des P=O à la méthode utilisant les silanes, il est donc clair qu'elle est moins générale, mais : 1) lorsqu'elle est utilisable, elle est d'un emploi plus commode [12] 2) comme le rendement optimum est atteint pour la stricte stoechiométrie et que le type de substitution joue un rôle exceptionnellement important, elle est tout spécialement adaptée à la réduction sélective de certains phosphoryles dans une molécule polyphosphorylée et aucune méthode connue ne peut se targuer d'une telle sélectivité.

Pour terminer, notons que le même système a déjà été utilisé pour réduire les halogénures en alcanes [13] et que, parallèlement à ce travail, il a été montré que le dibenzène-titane était capable de désoxygéner Ph<sub>3</sub>PO [14].

## BIBLIOGRAPHIE

- [1] H. Fritzsche, U. Hasserodt et F. Korte, Chem. Ber., 97, 1988 (1964) ; 98, 171 (1965) ; K. Naumann, G. Zon et K. Mislow, J. Am. Chem. Soc., 91, 7012 (1969).
- [2] G.W. Watt, L.J. Baye et F.O. Drummond Jr., J. Am. Chem. Soc., 88, 1138 (1966).
- [3] J.J. Salzmann et P. Mosimann, Helv. Chim. Acta, 50, 1831 (1967).
- [4] E.E. van Tamelen et H. Rudler, J. Am. Chem. Soc., 92, 5253 (1970).
- [5] H. Antropiusová, V. Hanuš et K. Mach, Transition Met. Chem., 3, 121 (1978).
- [6] A. Davison et S.S. Wreford, J. Am. Chem. Soc., 96, 3017 (1974).
- [7] G.P. Pez, J. Am. Chem. Soc., 98, 8072 (1976).
- [8] J.E. Bercaw, R.H. Marvich, L.G. Bell et H. Brintzinger, J. Am. Chem. Soc., 94, 1219 (1972).
- [9] F. Tureček, H. Antropiusová, K. Mach, V. Hanuš et P. Sedmera, Tetrahedron Letters, 21, 637 (1980) et références citées.
- [10] F. Mathey, Comptes Rendus Acad. Sci. Paris, 279c, 53 (1974).
- [11] R.F. Hudson, "Structure and Mechanism in Organophosphorus Chemistry", Academic Press, London (1965) p. 68.
- [12] Contrairement aux silanes, qui sont en général des liquides toxiques et réactifs vis à vis de l'air ou de l'humidité, Cp<sub>2</sub>TiCl<sub>2</sub> est un solide inoffensif, stable et manipulable à l'air sans précautions. Il est en outre peu coûteux commercialement.
- [13] T.R. Nelsen et J.J. Tufariello, J. Org. Chem., 40, 3159 (1975).
- [14] I. Tkatchenko, Communication personnelle. Pour diverses désoxygénations par ce réactif, voir : H. Ledon, I. Tkatchenko et D. Young, Tetrahedron Letters, 20, 173 (1979).

(Received in France 12 April 1980)