

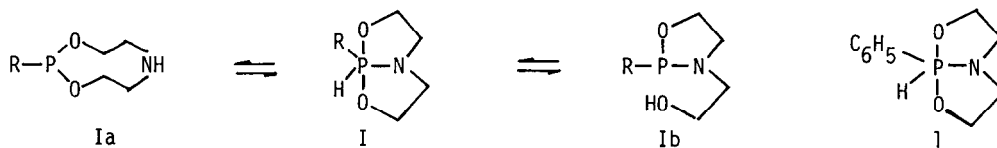
PHOSPHORANES BICYCLIQUES A LIAISON P-H : BASES DE LEWIS POTENTIELLES

Rosalinda Contreras

Centro de Investigacion y de Estudios Avanzados del I.P.N.-A.P.14740 Mexico 14,D.F.Mexique
 Douraid Houalla, Alain Klæbé et Robert Wolf -Equipe de Recherche Associée au C.N.R.S.
 n° 926, Université Paul Sabatier 31062 Toulouse Cedex France .

Summary : By reaction of Borane Dimethyl Sulfide on the bicyclophosphorane 1 the adduct 2 is obtained with 56 % yield ; by-products 3 and 4 are characterized .

Les phosphoranes bicycliques du type I peuvent potentiellement exister en équilibre avec leurs formes tautomères Ia et (ou) Ib :



En l'absence de tout réactif, il n'a pas été possible de détecter ces équilibres en solution (1). En revanche leur existence a été mise en évidence à l'état gazeux par spectroscopie photoélectronique (2) et en solution par de nombreuses réactions réalisées avec les phosphoranes bicycliques : action de D₂O conduisant à un échange équilibré P-H ⇌ P-D (3), addition de l'azoture de phényle (4), obtention de complexes de métaux de transition (5) où l'entité réactive est la forme Ia qui se comporte comme un ligand mono ou bidenté. Actuellement nous explorons l'interaction des phosphoranes I avec des acides de Lewis du type BX₃ (X=H ou F) Avec BH₃ deux voies réactionnelles différentes peuvent être envisagées :
 -substitution de l'hydrogène H-(P) par BH₂ avec dégagement d'hydrogène (6) .
 -addition de BH₃ sur les sites basiques de l'une ou l'autre des formes présentes dans le milieu. Nous rendons compte des résultats obtenus dans l'action de BH₃ sur 1 .

Résultats et discussions 0,370 g de Me₂S-BH₃ à 98 % (4.10⁻³ moles) sont ajoutés par petites quantités à une solution de 0,400 g de 1 (2.10⁻³ moles) dans 5 cm³ de CH₂Cl₂ maintenue à 0°C. L'addition terminée, la solution est ramenée à la température ordinaire et concentrée . Elle laisse déposer des cristaux blancs. Nous pouvons déterminer la structure du composé isolé à partir des données expérimentales suivantes :

-le spectre de R.M.N. ³¹P (solvant CDCl₃ ; réf. H₃PO₄ à 85 %) présente un signal unique et large à δ = 132,4. Le découplage des protons se traduit par un affinement donnant lieu à un ensemble de 4 singulets séparés par une distance de 70 Hz environ. L'allure du signal indique bien que l'atome de phosphore est lié à un atome de bore.

-le spectre de R.M.N. de ¹¹B (même solvant ; réf. Et₂O-BF₃) comporte deux pics ayant sensiblement la même intensité : un signal large centré sur δ = -11 et un multiplet, à l'allure de quintuplet centré sur δ = -41 . Ces déplacements chimiques sont respectivement compatibles avec les environnements H₃B-N (7) et H₃B-P (8). Un découplage de proton montre effectivement que le singulet à δ = -11 n'est pratiquement pas modifié alors que le multiplet à δ = -41 se transforme en un doublet (J = 70 hz)

-en R.M.N. de ¹H (CD₂Cl₂) le spectre comporte les signaux caractéristiques, en déplacement chimique et intensité, des protons de C₆H₅, OCH₂, NCH₂ et BH₃ ainsi qu'un signal complexe et

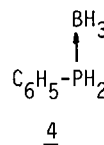
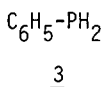
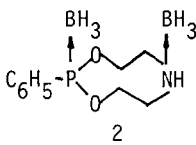
fin à $\delta = 5,32$ qui disparaît en présence de D_2O . La position de ce signal qui correspond à un proton mobile est compatible avec $H-N$.

-des spectres infra rouge ont été enregistrés sur des cristaux dans KBr , aussi en solution dans $CDCl_3$. L'attribution d'une bande fine à 3290 cm^{-1} au vibreur ν N-H libre est non ambiguë (9) et l'on note la présence du massif complexe entre 2200 et 2500 cm^{-1} attribuable aux groupements BH_3 (10).

-la spectrographie de masse (ionisation par impact électronique et désorption de champ) montre un pic moléculaire à $m/e^+ = 239$, qui correspond à la masse moléculaire de 2 augmentée de celle de deux molécules de BH_3 .

-l'analyse élémentaire donne précisément les résultats attendus pour 2, $2 BH_3$.

Toutes ces observations convergent pour démontrer la disparition de la structure phosphorane 1 et la formation d'un adduit comportant deux molécules de BH_3 , l'une sur l'atome de phosphore, l'autre sur l'atome d'azote. En conclusion, c'est l'adduit 2 qui a été isolé. Ce dernier peut exister sous deux formes diastéréoisomères, correspondant aux dispositions cis ou trans des groupements BH_3 . La présence d'une seule bande ν N-H et la finesse des signaux de résonance de ^{11}B nous incitent à considérer que la réaction a été stéréospécifique.



L'adduit 2 a été obtenu avec un rendement de 56 %, il n'est pas la seule entité phosphorée obtenue dans la réaction. Le spectre de R.M.N. de ^{31}P du mélange brut comporte plusieurs signaux étrangers à ceux du composé isolé. Nous avons pu identifier la phényl phosphine 3 ($\delta = -124$, $^1J\text{ H-P} = 200\text{ hz}$) et son adduit avec BH_3 : 4 ($\delta = -49,6$, $^1J\text{ H-P} = 378\text{ hz}$, $^1J\text{ B-P} = 40\text{ hz}$) (11) et noter la présence de deux doublets à $\delta = 60$ et 100 présentant un même couplage de 380 hz . La réaction est donc plus complexe que ne le laisserait croire l'isolement de l'adduit 2.

Références :

- 1 -D.Houalla, J.F.Brazier et R.Wolf, *Tetrahedron Lett.*, 2969 (1972)
- D.Houalla, T.Mouheich, M.Sanchez et R.Wolf, *Phosphorus*, 5, 229 (1975)
- C.Bonningue, J.F.Brazier, D.Houalla et F.H.Osman, *Phosphorus and Sulfur*, 5, 291, (1979)
- 2 -D.Houalla, M.Sanchez, D.Gonbeau et G.Pfister-Guillouzo, *Nouveau J.Chim.*, 3, 507, (1979)
- 3 -C.Bonningue, Thèse Docteur Ingénieur, Université Paul Sabatier n°689 (1980)
- 4 -M.Sanchez, J.F.Brazier, D.Houalla et R.Wolf, *Nouveau J.Chim.* 3 775 (1979)
- 5 -J.Wachter, F.Jeanneaux et J.G.Riess, *Inorg.Chem.* 19, 2169 (1980) et références incluses.
- D.Bondoux, B.F.Mentzen et I.Tkatchenko, *Inorg.Chem.* 20, 839 (1981) et références incluses
- 6 -O.T.Beachley Jr et B.Washburn, *Inorg.Chem.* 15, 725 (1976)
- 7 -C.Jouany, J.P.Laurent et G.Jugie, *J.Chem.Soc.Dalton*, 1510 (1974)
- 8 -L.Elégant, J.F.Gal, C.Jouany et G.Jugie, *Can.J.Chem.* 56, 857 (1978)
- 9 -F.Mathis dans "Monographies de Chimie Organique -Structures et Propriétés Moléculaires" Tome VII, Masson et Cie, Paris, p.438 (1970)
- 10 -L.J.Van De Griend, J.G.Verkaide, J.F.M.Pennings et H.M.Buck, *J.Amer.Chem.Soc.* 99, 2459 (1977)
- 11 -A.H.Cowley et M.C.Damasco, *J.Amer.Chem.Soc.* 93, 6815 (1971).

(Received in France 15 July 1981)