

PREMIER HETEROALLENE STABLE COMPORTANT  
 UN ATOME DE PHOSPHORE DICOORDONNE

Oleg I KOLODIAZHNYI

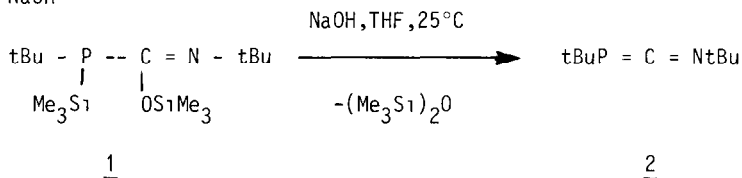
Institut de Chimie Organique de l'Académie des Sciences d'Ukraine,  
 Rue Mourmanskaya 5, KIEV, 252094, URSS

*Abstract* The first stable heterocumulene with dicoordinated phosphorus  $t\text{-BuP}=\text{C}=\text{NBu-t}$  was obtained from  $t\text{-BuP}(\text{SiMe}_3)\text{-C}(\text{OSiMe}_3)=\text{NBu-t}$ . The IR and Mass Spectrum as well as the NMR ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{31}\text{P}$ ) data are discussed. The chemical properties of the new heterocumulene are also described.

La chimie des composés du phosphore comportant des liaisons multiples (3p-2p)  $\pi$  a commence à se développer assez récemment. <sup>1</sup> En 1964, DIMROTH a réalisé la synthèse des sels de phosphaméthynecyanines possédant une liaison délocalisée  $\text{C}=\text{P}=\text{C}$  <sup>2</sup> et un peu plus tard, MARKL a obtenu un 2,4,6-triphényl-phosphabenzène <sup>3</sup> En 1973-1974, NICKE et al <sup>4</sup>, SCHERER et al. <sup>5</sup> ont décrit des amino iminophosphanes  $\text{R}_2\text{N-P}=\text{NR}'$ . Dans les dernières années, BECKER <sup>6</sup>, BICKELHAUPT <sup>7</sup>, et d'autres <sup>1</sup> ont étudié en détail des composés du phosphore dicoordonné du type  $\text{RP}=\text{CR}'_2$ . Et enfin, BECKER vient de décrire la synthèse du premier composé stable contenant une triple liaison phosphore-carbone  $t\text{-Bu-C}=\text{P}$  <sup>8</sup>.

Dans cette communication, nous décrivons le premier hétéroallène stable comportant une atome de phosphore (P<sup>III</sup>) doublement lié à un carbone sp (=C=) le *di-t-butylcarboimidophosphène*.

Le carboimidophosphène 2 a été obtenu à partir d'une silylphosphine 1 par élimination d'hexaméthylidisiloxane. La réaction s'effectue facilement en solution dans le THF en présence de NaOH.



Le carboimidophosphène encombré 2 est un composé stable. Dans les conditions ordinaires, c'est un liquide mobile de couleur jaune. Il distille facilement sous pression réduite et se conserve à température ambiante. Le rendement en produit isolé par rapport à la phosphine de départ 1 est 50%. La structure de 2 est en accord avec les résultats de l'analyse élémentaire, avec la détermination de la masse moléculaire, avec les spectres de masse, IR et de

R.M.N ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{31}\text{P}$ ).  $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{P}=\text{C}=\text{N}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$

Eb  $_{10}$  65-66° C,  $n_D^{20}$  1.4900

Analyse  $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{NP}$

Calculé % C 63.14, H 10.59, N 8.18, P 18.09,

Trouvé % C 62.86, H 10.45, N. 7.75, P 17.98

Masse moléculaire calculée 171.14, trouvée cryoscopiquement dans le benzène 178

Dans le spectre d'impact électronique (70 eV), on observe le pic moléculaire  $\text{M}^+$  171 (59%). Les autres fragments importants observés sont  $m/e$  115 (28%),  $\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_8$ , 100 (12.5%)  $\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_9\text{N}$ , 57 (100%),  $\text{C}_4\text{H}_9$ , 41 (28%),  $\text{C}_3\text{H}_5$

En Infra-Rouge, ce composé possède une bande d'absorption très forte à  $1895\text{ cm}^{-1}$  attribuable à la vibration du groupe  $\text{P}=\text{C}=\text{N}$ . Cette fréquence est comparée avec les valeurs des vibrations antisymétriques de valence des groupes  $\text{X}=\text{C}=\text{Y}$  ( $\text{X}, \text{Y} = \text{C}, \text{N}, \text{O}, \text{S}$ ) des carbodimides et des autres hétéroallènes ( $2000-2250\text{ cm}^{-1}$ ).

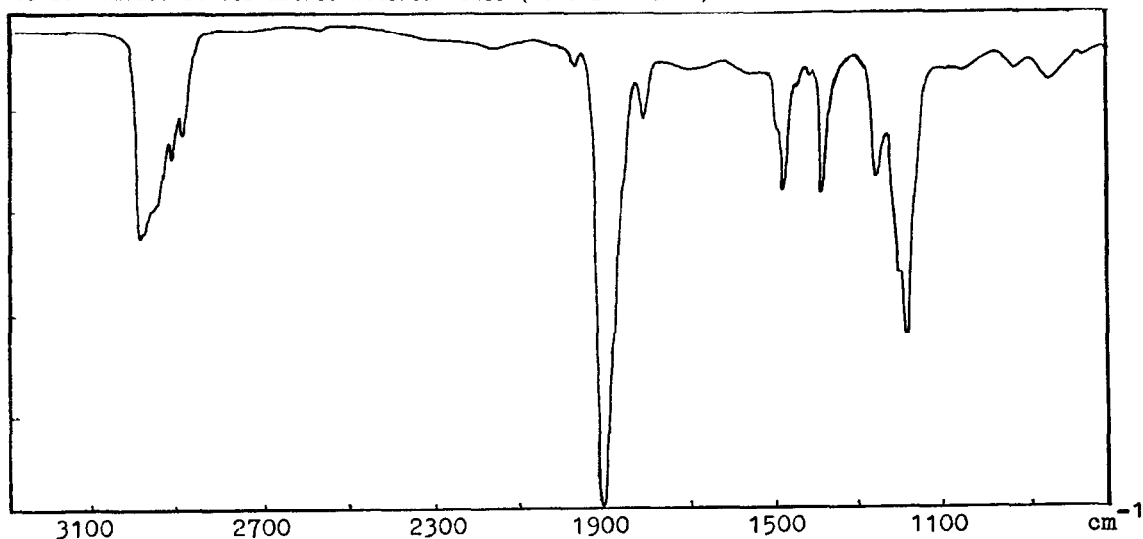
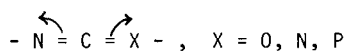


Figure. Spectre I R (film) du di-*tert*-butyl-carbonylphosphène 2

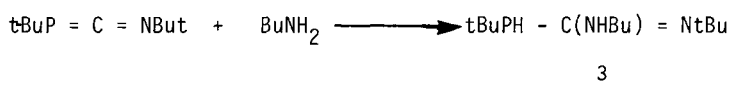
Le spectre de R.M.N  $^1\text{H}$  (solution en  $\text{CDCl}_3$ ) montre les deux signaux correspondant aux groupes  $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{P}$  (1.36 ppm, doublet  $^3\text{J}(\text{PH})$  12 Hz) et  $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{N}$  (1.35 ppm, singulet). La proportion des signaux est 1:1.

Le spectre de R.M.N.  $^{13}\text{C}$  ( $\delta$ , ppm, sans solvant) confirme sans ambiguïté la structure de l'hétérocumulène 2. Le signal du carbone sp ( $=\text{C}=\text{N}$ ) est déplacé vers les champs faibles et se trouve à +199.96, doublet dont le couplage avec le phosphore  $^1\text{J}(\text{PC})$  76 Hz. Les autres signaux sont aussi en accord avec la structure proposée: +62.62,  $d^3\text{J}(\text{PC})$  11 Hz /  $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{N}$  / , +32.44,  $s/(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{N}$  / , +35.9,  $d^2\text{J}(\text{PC})$  14 Hz /  $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{P}$  / , +24.73,  $d^1\text{J}(\text{PC})$  19 Hz /  $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{P}$  / .

Le signal R.M.N.  $^{31}\text{P}$  de 2 est situé à champ fort à -64.47 ppm, décet dont la constante de couplage  $^3\text{J}(\text{PH})$  est 12 Hz. Comme on le sait, les déplacements chimiques  $^{31}\text{P}$  des composés du phosphore dicoordonné dépendent de la polarisation de la liaison  $\text{P}=\text{C}$ , de la charge partielle sur l'atome de phosphore et des angles de valence <sup>1</sup>. Les valeurs  $\delta$   $^{31}\text{P}$  de ces composés varient de +500 à +400 ppm (par exemple, les cations du phosphore dicoordonné  $\text{R}_2\text{N}-\overset{+}{\text{P}}-\text{NR}_2$ ) à -100 à -200 ppm (phosphaméthynecyanines,  $\overset{-}{\text{P}}(\text{CN})_2$  et les autres anions du phosphore dicoordonné)<sup>1</sup>. Il est probable que dans le cas du groupement  $\text{P}=\text{C}=\text{N}$ , la densité électronique de la liaison  $\text{P}=\text{C}$  est déplacée vers l'atome de phosphore



Les propriétés chimiques du carboimidophosphène 2 à la structure d'hétérocumulène Le carboimidophosphène réagit convenablement avec un excès de butylamine (sans solvant, à +25 - +35° C pendant 10 jours) pour donner le produit d'addition sur la liaison  $\text{P}=\text{C}$ .

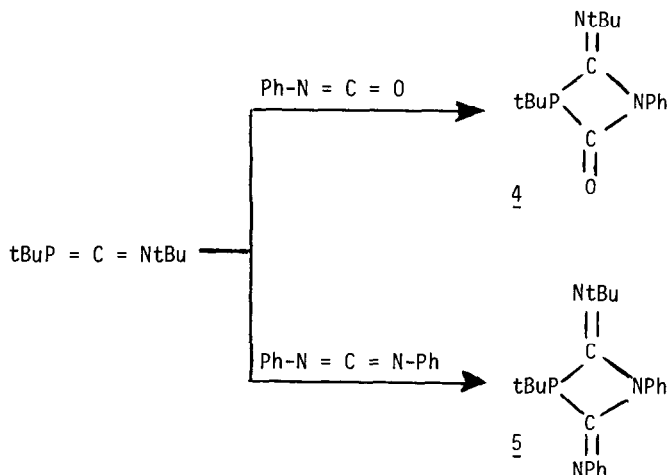


3 Rdt 50% Eb 0 08 80°C

I R ( $\text{cm}^{-1}$ , film) 1600 (C=N), 2280 (PH), 3400 (NH)

R M N.  $^{31}\text{P}$ ,  $\delta$  - 35 ppm, doublet  $^1\text{J}(\text{PH})$  210 Hz

La cycloaddition (2 + 2) du carboimidophosphène 2 au phénylisocyanate, réalisée dans le pentane, à -70°C conduit à la formation du composé cyclique à quatre chaîsons 4 Dans les mêmes conditions, le diphenylcarbodiimide avec l'hétéroallène 2 donne l'adduit attendu 5



La structure des composés 4, 5 a été confirmée par les spectres de R.M.N. et I.R. ainsi que par les spectres de masse et l'analyse (C, H, N, P  $\pm$  0.15% au plus).

- 4 Rdt 55%, F 70-71°C (pentane), cristaux incolores  
 I.R. (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ) 1630, 1670 (C=N), 1750, 1765 (C=O)  
 R.M.N.  $^1\text{H}$  ( $\delta$ , ppm,  $\text{CDCl}_3$ ) 1.71, s, 9H /  $(\text{CH}_3)_3\text{CN}$  / , 1.81, d  $^3\text{J}$  (PH) 12 Hz, 9H /  $(\text{CH}_3)_3\text{CP}$  / , 7.7, m, 5H ( $\text{C}_6\text{H}_5$ )  
 R.M.N.  $^{31}\text{P}$ ,  $\delta$  + 64 ppm  
 Masse (70 eV)  $m/e$  290 ( $\text{M}^+$ ), 262 ( $\text{M}^+ - \text{CO}$ )
- 5 Rdt 50%, F 112°C (hexane), cristaux jaunes  
 I.R. (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ), 1628, 1700 (C = N)  
 R.M.N.  $^1\text{H}$  ( $\delta$ , ppm,  $\text{CDCl}_3$ ) 1.48, d  $^3\text{J}$  (PH) 11.6 Hz, 9H /  $(\text{CH}_3)_3\text{CP}$  / , 1.72, s, 9H /  $(\text{CH}_3)_3\text{CN}$  / , 7.7, m, 10H ( $\text{C}_6\text{H}_5$ )  
 R.M.N.  $^{31}\text{P}$ ,  $\delta$  + 68 ppm  
 Masse (70 eV)  $m/e$  365 ( $\text{M}^+$ )

Nous poursuivons actuellement l'étude des hétéroallènes comportant un atome de phosphore dicoordonné.

#### REFERENCES ET NOTES

- 1 E. Flück, *Topics in Phosphorus Chemistry*, 10, 193 (1980).
- 2 K. Dimroth, P. Hoffmann, *Angew Chem Int Ed*, 3, 384 (1964)
- 3 G. Markl, *Angew Chem Int Ed*, 5, 846 (1966)
- 4 E. Nicke, W. Flick, *Angew Chem*, 85, 586 (1973)
- 5 O.J. Scherer, N. Kuhn, *Chem Ber.*, 107, 2123 (1974)
- 6 G. Becker, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 423, 242 (1976)
- 7 Th. C. Klebach, R. Lourens, F. Bickelhaupt, *J. Amer. Chem. Soc.*, 100, 4886 (1978)
- 8 G. Becker, G. Gresser, W. Uhl, *Z. Naturforsch.*, 36b, 16 (1981)
- 9 La silylphosphine 1 est obtenue par action de  $\text{tBuP}(\text{SiMe}_3)_2$  sur  $\text{tBuNCO}$ , selon  $^{10}\text{1}$  Rdt 70%,  $E_b$  0.07 85°C,  $n_D^{20}$  1.4785
- 10 K. Itch, M. Fukui, Y. Ishii, *J. Chem. Soc.*, C, 2002 (1969)
- 11 Les déplacements chimiques sont comptés positivement vers les champs faibles par rapport à une référence externe /TMS ( $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$ ), solution de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  à 85% ( $^{31}\text{P}$ )

(Received in France 25 June 1982)