

SYNTHÈSE ET STRUCTURE DES DIOCTYL-PHOSPHINITES ALCALINS

S. RAYNAL*, W. BERGERET, J.C. GAUTIER, A. BREQUE

Centre de Recherches du Bouchet, Société Nationale des
Poudres et Explosifs 91710 Vert-le-Petit, France

Summary : The species $[(C_8H_{17})_2 PO] M$ have been prepared by the reaction of alkali metals or complex bases with $(C_8H_{17})_2 P(O)H$ in THF. The structures were found to exist as $(C_8H_{17})_2 P/O/M$ by ^{31}P NMR.

L'action des métaux alcalins sur les oxydes de phosphines secondaires $R_2P(O)H$ dans des solvants tels que le dioxane, le diglyme, le THF ou le toluène a permis l'obtention d'une grande variété de phosphinites alcalins ¹⁻⁴. Les organolithiens dans le THF et certains alcoolates dans l'éthanol permettent également l'obtention de ces composés ⁵⁻⁷.

L'augmentation du pouvoir basique de l'amidure de sodium constatée lors de la formation des bases complexes ^{8, 9} nous a suggéré que celles-ci pouvaient être des agents de métallation efficaces lors de la préparation des phosphinites alcalins à partir des oxydes de phosphines secondaires, et devaient permettre la condensation d'halogénures variés sur ces intermédiaires.

Lors de notre étude nous avons comparé la structure par RMN ^{31}P des différents phosphinites alcalins obtenus par action soit d'un métal alcalin, soit d'une base complexe sur l'oxyde de dioctylphosphine (DOPO).

Les acides phosphineux se trouvent en solution sous la forme d'oxydes de phosphines secondaires. L'équilibre des formes tautomères décrit par de nombreux auteurs ¹⁰ est à exclure à la suite des travaux de ISSLEIB ¹ qui n'a constaté aucun échange proton-deutérium dans les solutions acides phosphineux $-D_2O$.

Afin de savoir s'il faut attribuer aux dérivés métallés des oxydes de phosphines secondaires les structure du type phosphinite alcalin ou les structures du type oxyde de phosphure alcalin, ISSLEIB et Coll. ¹ ont déterminé les déplacements chimiques en RMN ^{31}P de solutions concentrées de dérivés alcalins des oxydes de phosphines secondaires obtenus par action du métal alcalin sur l'oxyde de phosphine. Ils ont conclu à l'existence d'une structure du type phosphinite alcalin pour ces dérivés. En effet, les déplacements chimiques fortement positifs* observés en prenant H_3PO_4 à 85 % comme référence externe tombent indiscutablement dans le domaine des composés du phosphore d'indice de coordination 3. GRIM et SATEK ⁷ ont par contre montré que par action de l'éthylate de sodium sur $RR'P(O)H$ dans l'éthanol ($R = Ph$; $R' = Ph, Et, sBu$) les produits obtenus ont une structure du type oxyde de phosphure alcalin, les valeurs des déplacements chimiques en RMN ^{31}P étant faiblement positives.

Dans le cadre de notre étude la métallation provenant de la réaction de l'oxyde de dioctyl-

phosphine avec une base complexe, il nous a paru nécessaire de déterminer quel type de structure il fallait leur attribuer. En effet, les bases complexes résultant de l'activation de l'amidure de sodium par un alcoolate, il était possible que nos intermédiaires possèdent l'une ou l'autre structure. Nous avons déterminé les déplacements chimiques en RMN ^{31}P de solutions de dérivés sodés de l'oxyde de dioctylphosphine dans le THF. Lors d'un premier essai, la solution du DOPO dans le THF a été mise au contact d'un miroir métallique pendant 48 h à la température ambiante. Une deuxième solution a été préparée en faisant réagir le DOPO sur la base complexe $\text{M}^+\text{NH}_2^- - \text{tBuOM}$ dans le THF pendant 3 h à 40°C .

Les valeurs des déplacements chimiques observés en prenant H_3PO_4 à 85 % comme référence externe sont indiqués dans le tableau ci-dessous :

Métal	a)	b)	
Li	100	99	
Na	100	98	a) réaction avec le métal alcalin
K	96	94	
Rb	98		b) réaction avec la base complexe
Cs	93		

Nous pouvons constater que pour les deux espèces étudiées les valeurs des déplacements chimiques sont fortement positives et très voisines. Elles correspondent indiscutablement à des composés du phosphore d'indice de coordination 3. L'action d'une base complexe sur le DOPO conduit donc à la formation du phosphinite correspondant.

Dans le spectre de la solution obtenue par réaction du DOPO sur le métal, nous avons observé que le pic à 30,7 ppm, correspondant au DOPO non métallé ne disparaissait pas entièrement ce qui signifie que la réaction est incomplète. Nous n'avons pas relevé la présence de ce pic dans le spectre des solutions obtenues avec les bases complexes. Nous pouvons donc conclure que le DOPO réagit beaucoup plus facilement avec les bases complexes $\text{M NH}_2 - \text{tBu O M}$ qu'avec les métaux pour former les dioctylphosphinites alcalins correspondants.

Nous avons effectué la condensation d'un certain nombre de dérivés halogénés (RX) ou (XRX) sur le phosphinite alcalin obtenu par réaction du DOPO avec la base complexe $\text{NaNH}_2 - \text{tBuONa}$ dans le THF. Nous avons obtenu, avec des rendements compris entre 60 et 80 %, les composés suivants: $(\text{C}_8\text{H}_{17})_2\text{P/O/CH}_2\text{Ph}$ et $(\text{C}_8\text{H}_{17})_2\text{P/O/}(\text{CH}_2)_n\text{P/O/}(\text{C}_8\text{H}_{17})_2$ avec n compris entre 2 et 12.

Nous pouvons constaté que les phosphinites alcalins obtenus par les bases complexes conduisent à la synthèse d'oxyde de phosphines tertiaires disymétriques et symétriques avec de bons rendements. L'étude plus approfondie de ce type de synthèse et la structure de ces composés fera l'objet d'une prochaine publication.

* Les conventions en vigueur, en RMN ^{31}P depuis 1978, attribuent des valeurs positives aux déplacements chimiques à champ faible.

1. K. ISSLEIB, B. WALTHER et E. FLUCK, Z. Chem. 8, 67 (1968)
2. N.G. OSIPENKO et E.N. TSVETKOV, Zh. Obshch. Khim. 47 2620 (1977) C.A. 88, 50978 n (1978)
3. N.N. BYCHKOV, A.G. SHEMYATENKOV, A.I. BOKANOV et B.I. STEPANOV Zh. Obshch. Khim. 47, 2220, (1977) C.A. 88 51 933 f (1978)
4. R.C. MILLER, J.S. BRADLEY et L.A. HAMILTON, J. Am. Chem. Soc. 78, 5299, (1956)
5. T.EMOTO, H.GOMI, M.YOSHIFUJI, R.OKAZAKI et N.INAMOTO Bull. Chem. Soc. Jpn. 47, 2449 (1974)
6. K.GODA, H.GOMI, M.YOSHIFUJI et N.INAMOTO, Bull. Chem. Soc. Jpn, 50, 545 (1977)
7. S.O. GRIM et L.C. SATEK, J. Inorg. Nucl. Chem. 39, 499 (1977)
8. P. CAUBERE, Acc. Chem. Res. 7, 301 (1974)
9. P. CAUBERE, Structure and Bonding 73, 49 (1978)
10. K.D. BERLIN et G.B. BUTLER, Chem. Rev. 60, 243 (1960)