

ACTION DES COMPOSES DICARBONYLES-1,2 SUR DES COMPOSES DU PHOSPHORE
DICOORDONNE A LIAISON P=N ET SUR LEURS OLIGOMERES.

O. DIALLO, M. T. BOISDON, C. MALAUAUD, L. LOPEZ, M. HADDAD et J. BARRANS
Equipe de recherche associée au CNRS, UNIVERSITE PAUL SABATIER
118 Route de Narbonne 31062 TOULOUSE Cedex FRANCE

Triazaphospholes react with 1,2-diketones to give spirocyclic phosphorus compounds by a 1.1 addition at phosphorus atom; with o-quinones one obtains spirobicyclic hexacoordinated phosphorus compounds. The reaction of 1,2-diketones with λ^3 -phosphazene oligomers appears different, to some extent, and can be used as a test for the existence of a monomer-oligomer equilibrium.

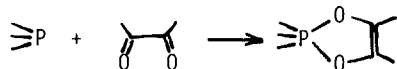
Les propriétés chimiques des composés du phosphore dicoordonné ont encore été peu étudiées. Les plus connues semblent être celles des λ^3 -phosphazènes acycliques $RN=PNR^1R^2$ dans lesquels l'atome de phosphore manifeste des propriétés "biphiles" évidentes: addition 1.1 de composés à hydrogène mobile (1), d'halogénures d'alkyle (2), etc...; il possède aussi un caractère nucléophile marqué puisqu'il additionne facilement le soufre (3).

Les composés tricoordonnés du phosphore trivalent possèdent aussi certaines de ces propriétés comme l'addition 1.1 de composés à hydrogène mobile sur l'atome de phosphore (4), du soufre et même d'halogénures comme CCl_4 (5).

Ce comportement ne se retrouve pas dans les λ^3 -phosphazènes cycliques tels que les triazaphospholes-1,2,4,3 (6), les benzodiazaphospholes (7) et les diazaphospholènes-1,3,2 (9), tous composés du phosphore dicoordonné à liaison P=N intracyclique. En effet, ces composés additionnent, sauf exception (8), les composés à hydrogène mobile en 1.2 sur la liaison P=N et sont inertes vis à vis du soufre (18).

Ces propriétés doivent sans aucun doute, être reliées à la faible disponibilité de la paire libre de l'atome de phosphore. L'examen des potentiels d'ionisation des triazaphospholes montre que l'"HOMO" est une orbitale π (P.I. \neq 9 eV.); la paire libre localisée sur l'atome de phosphore ayant un P.I. voisin de 10,5 eV. (10), son niveau d'énergie est plus bas que celui de la paire libre correspondante du phosphazène cis $HP=NH$: P.I. calculé 9,87 eV. (11).

Pour pousser plus loin la comparaison, nous avons pensé que les composés dicarbonylés-1,2 constituaient de bons réactifs: en effet, ils s'additionnent en 1.1 sur l'atome de phosphore des composés du phosphore III selon la réaction:



Cette réaction et son mécanisme ont été bien étudiés par divers auteurs (12,13). Nous avons donc successivement étudié la réaction de dicétones et de quinones sur un dérivé du triazaphosphole et des oligomères de composés analogues.

Action de dicétones-1,2 sur le phényl-5 méthyl-2 triazaphosphole-1,2,4,3 **1**:

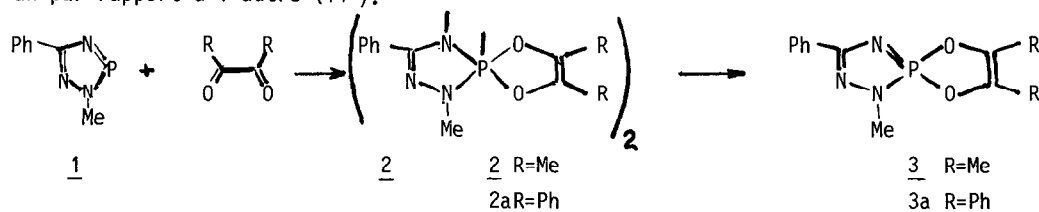
La réaction du diacétyl sur **1** donne un composé d'addition huileux brunâtre qui se décompose lorsque l'on tente de le distiller. Son spectre de masse par impact électronique

et son analyse indiquent que l'addition a eu lieu mole à mole .

Son spectre de RMN de ^{31}P montre un signal double à -39,9 et -41,0 dont la position est caractéristique d'un phosphorane. Au bout de quelques jours ces signaux diminuent au profit d'un autre, unique, à 19 ppm.

Ces résultats s'expliquent facilement par la formation d'une diazadiphosphétidine spirannique 2, produit cinétique, qui, au cours du temps, se décomposerait en monomère 3.

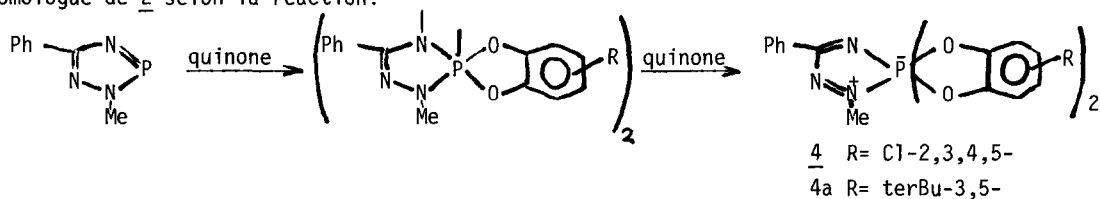
Le composé 2 peut avoir plusieurs isomères structuraux dus à la position des cycles l'un par rapport à l'autre (14).



Notons que la réaction d'orthoquinones sur les trizaphospholes conduit à des dérivés monomères analogues à 3 qui se dimérisent au cours du temps en 2 ; on peut observer un équilibre en fonction de la température (15). La réaction de 1 avec le benzile, beaucoup plus lente (plusieurs heures à 80°C), donne un mélange de dimère 2a ($\delta^{31}\text{P} = -26\text{ppm}$) et de monomère 3a ($\delta^{31}\text{P} = +10\text{ppm}$) que nous n'avons pas isolés.

Action d'orthoquinones sur 1 :

La réaction de 1 avec le chloranil est rapide et l'on obtient un composé solide 4 ($F=250^\circ\text{C}$, $\delta^{31}\text{P} = -99\text{ppm}$); c'est un composé du phosphore hexacoordonné dont l'analyse et le spectre de masse indiquent qu'il résulte de l'addition de deux molécules de chloranil sur une molécule de trizaphosphole; la réaction passe par un intermédiaire (que nous n'avons pas tenté d'isoler) du phosphore pentacoordonné à -37,7ppm qui pourrait être un dimère "cinétique" homologue de 2 selon la réaction:



La di-ter-Bu-3,5-orthoquinone réagit de la même manière; on obtient un composé du phosphore hexacoordonné 4a ($F=176^\circ\text{C}$) sous forme de deux conformères: $\delta^{31}\text{P} = -100,4$ et $-100,1\text{ppm}$.

On peut remarquer le comportement très différent des trizaphospholes et des phosphoalcènes (16). Seul point commun, le composé d'addition d'une molécule de quinone additionne, dans les deux cas, une deuxième molécule de quinone.

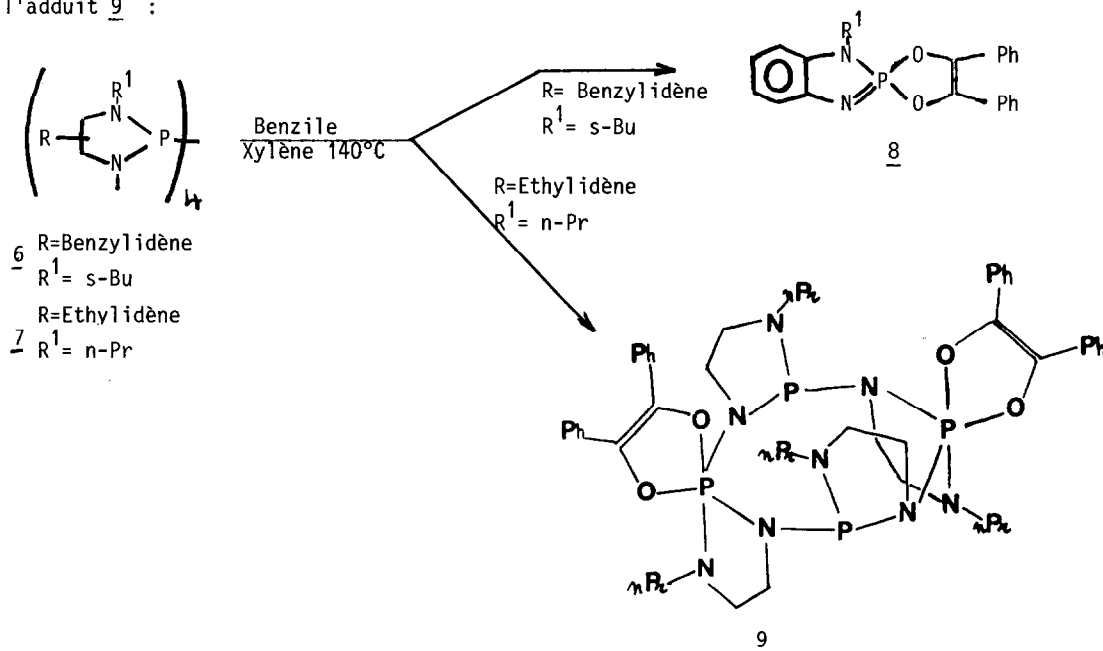
Action des dicétone-1,2 sur les tétramères de λ^3 phosphazènes cycliques :

Le benzile réagit sur le tétramère du N(sBu)-benzo-4,5-diazaphosphole-1,3,2 6, au reflux du xylène, et donne l'analogue 8 de 3 qui existe sous forme de deux diastéréoisomères ($\delta^{31}\text{P} = +15,3$ et $14,9\text{ppm}$). Le spectre de masse de 8 ainsi que son analyse correspondent bien au monomère. A la température de la réaction, le tétramère 6 est en équilibre avec le

benzodiazaphosphole correspondant (9); ce dernier réagit plus vite que 6 sur la dicétone, d'une manière analogue à 1.

Le tétramère 7 du N-propyl-diazaphospholène-1,3,2 ne réagit pas de la même manière : on obtient un composé 9 d'addition de deux molécules de benzile pour une molécule de tétramère.

Son spectre de RMN de ^{31}P indique que l'on a quatre noyaux ^{31}P formant un système AA'XX' ($\delta^{31}\text{P}_A = +103,8$ $\delta^{31}\text{P}_X = -44,5$; $J_{AA'} = 18,9$ Hz, $J_{XX'} = 1,45$ Hz, $J_{AX} = 88$ Hz, $J_{AX'} = 24,1$ Hz). Son spectre de masse par désorption de champ et son analyse élémentaire correspondent bien à l'adduit 9 :



Action du chloranil sur 6 :

Le chloranil réagit sur 6 en donnant d'abord un adduit correspondant à deux molécules de chloranil pour une molécule de tétramère; en RMN de ^{31}P , les quatre noyaux de phosphore formant un système AA'XX'. Cet adduit se "décompose" rapidement pour donner des phosphoranes homologues de 3.

En conclusion, les triazaphospholes réagissent bien sur les composés dicarboxylés-1,2 montrant ainsi un certain caractère nucléophile, si l'on admet le mécanisme de réaction des dicétones-1,2 sur les phosphites ou les aminophosphines proposé par Ogata (17).

Par leur action sur les oligomères 6 et 7 ces composés dicarboxylés pourraient être utilisés comme tests de présence de composés du phosphore dicoordonné.

REFERENCES

- 1- a) E.Niecke et W.Flick ,Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 585 (1973)
- b) V.D.Romanenko, A.V.Ruban, N.N.Kalibabchuk, S.V. Iksanova et L.N.Markowskii , Zh. Obshch. Khim.,51, 1726 (1981)
- c) C.Lehousse , M.Haddad, et J.Barrans , Tetrahedron Lett.,23, 4171 (1982)
- 2- E.Niecke et W.Bitter , Chem. Ber.,109, 415,(1976)

- 3- O.Scherer, J. Org. Metall. Chem., C3, 82 (1974)
- 4- M.T.Boisdon, C.Malavaud, B.Tangour et J.Barrans, Phosphorus and Sulfur, 8, 305 (1980) et références incluses .
- 5- R.Rabinowitz et R.Marcus, J.Amer.Chem.Soc., 84, 1312 (1962).
- 6- Y.Charbonnel et J.Barrans, C.R.Acad.Sci., Sér.C, 278, 355 (1974)
- 7- C.Malavaud, M.T.Boisdon, Y.Charbonnel et J.Barrans, Tetrahedron Lett. 447 (1979).
- 8- M.R.Marre, M.T.Boisdon et M.Sanchez, Tetrahedron Lett., 23, 853 (1982).
- 9- C.Malavaud, T.N'Gando M'Pondo, L.Lopez, J.Barrans et J.P.Legros, Canad. J. Chem., 62, 43 (1984).
- 10- C.Guimon, résultats non publiés.
- 11- D.Gonbeau, G.Pfister-Guillouzo et J.Barrans, Cand.J.Chem., 61, 1371 (1983).
- 12- F.Ramirez, Pure Appl.Chem., 9, 337 (1964).
- 13- F.Ramirez, Bull.Soc.Chim.Fr., 2443 (1966).
- 14- R.O.Day, R.R.Holmes, H.Tautz, J.H.Weinmaier et A.Schmidpeter, Inorg.Chem., 20, 1222 (1981)
- 15- M.R.Marre, Thèse de Doctorat d'état n° 1084, Université Toulouse III (1983).
- 16- Th.A.Van der Knaap et F.Bickelhaupt, Tetrahedron, 39, 3189 (1983).
- 17- Y.Ogata et M.Yamashita, J.Amer.Chem.Soc., 92, 4670 (1970).
- 18- Y.Charbonnel et J.Barrans, Tetrahedron, 32, 2039 (1976).

(Received in France 19 April 1984)