

ETUDE DE LA REACTIVITE DU TRIS(TERTIOBUTYL)PHENYLDITHIOPHOSPHORANE

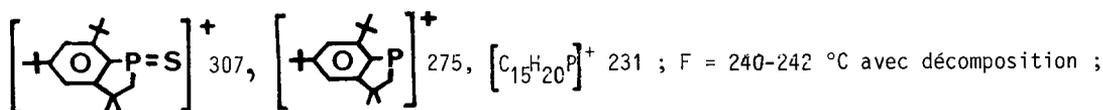
J. NAVECH, M. REVEL et R. KRAEMER

UA 454, Université Paul Sabatier, 118 Route de Narbonne, 31062 Toulouse Cédex (France)

Heating of tris(tertiobutyl)phenyldithiophosphorane gives rise to an isomer with a tetracoordinated phosphorus atom. The action of triphenylphosphine leads to a tricyclophosphathiane which can be transformed in diphosphene by an excess of triphenylphosphine. Reactions with various nucleophilic derivatives (pyridine, triethylamine, diethylamine, butylamine, water, tetraphenylarsonium chloride) are described.

Nous avons précédemment montré que l'action du soufre sur la tris(tertiobutyl)phosphine 1 à 100 °C conduisait au tris(tertiobutyl)phényldithiophosphorane 2 par l'intermédiaire du sulfure de phosphine correspondant à 1 et d'un trithiodiphosphinate (1 à 3). Au cours de cette réaction, nous avons également observé la formation d'autres composés que nous n'avions pas encore identifiés.

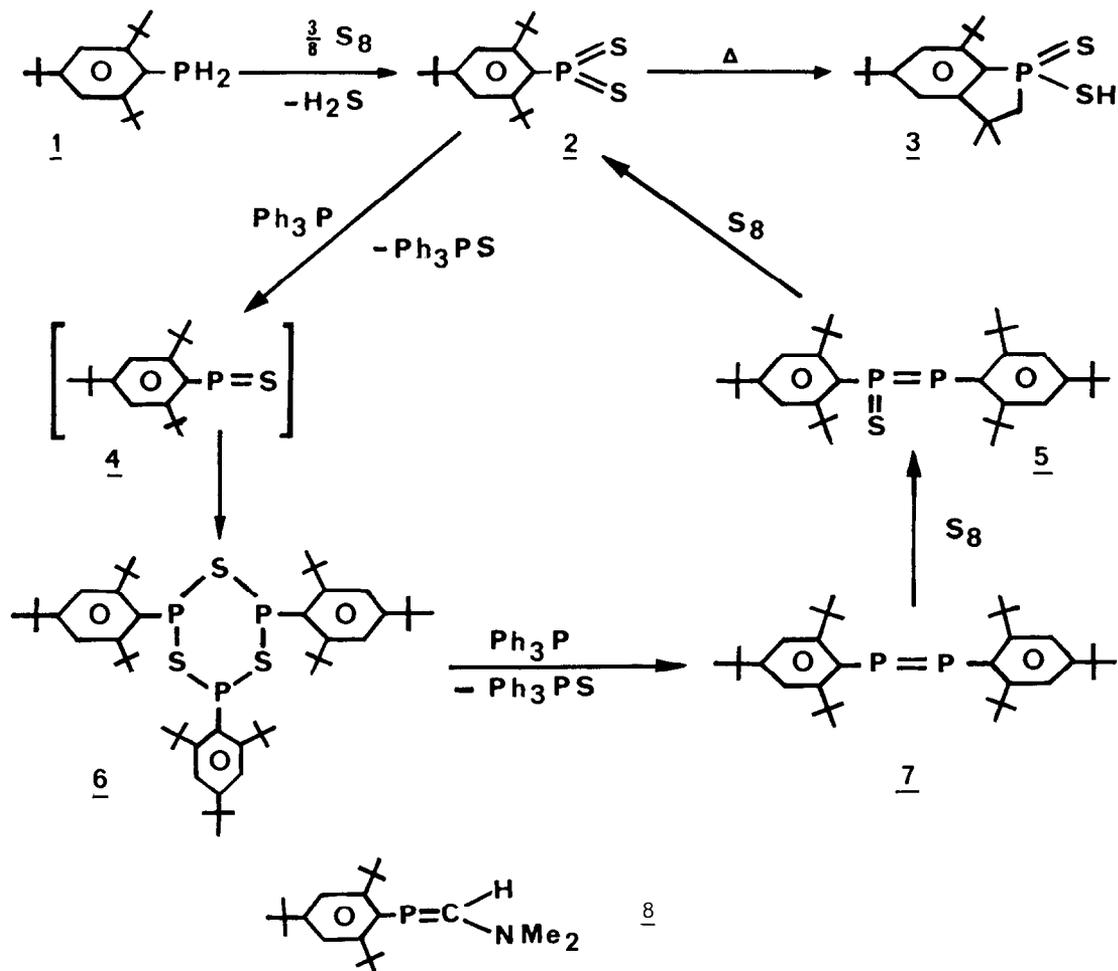
Nous avons pu isoler un de ces composés et nous avons pu lui attribuer la structure 3 (RMN ³¹P dans CH₂Cl₂, δ = 76,1 ppm ; RMN ¹H dans CDCl₃, δ = 1,28 (9H), 1,47 (6H) ; 1,58 (9H) ; massif vers 2,35 (2H), massif à 7,2 (2H aromatiques) ; spectre de masse : M⁺ 340,



analyse correcte). Ce même composé a simultanément été synthétisé par sulfuration à 110 °C du di[tris(tertiobutyl)phényl]diphosphène 7 par Cowley et Pakulski (⁴) et leur détermination de structure corrobore notre résultat. Ce dithiophosphinate 3 peut être également obtenu par chauffage du phosphorane 2 : cette réaction procède donc bien d'une isomérisation thermique et présente une analogie évidente avec celle décrite par Cadogan et al. (⁵) dans le cas d'un métaphosphate.

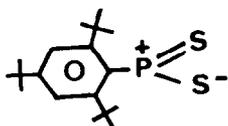
La triphénylphosphine se comporte vis-à-vis du tris(tertiobutyl)phényldithiophosphorane 2 comme un agent de désulfuration. On obtient le cyclotriphosphathiane 6 déjà isolé, d'une part par Cetinkaya et al. (⁶), d'autre part par Yoshifuji et al. (⁷) (RMN ³¹P, δ = 91 ppm ; F = 169-170 °C). Il est tout à fait possible que cette réaction se fasse par l'intermédiaire du dérivé du phosphore dicoordonné 4 avec trimérisation immédiate mais il nous a été impossible de le mettre en évidence, même à basse température. L'action d'un excès de triphénylphosphine conduit au diphosphène 7 (RMN ³¹P, δ = 494 ppm) comme l'avaient déjà observé Cetinkaya et al. (⁶). Ainsi donc la réaction de la triphénylphosphine sur le dithiophosphorane 2 est la première réaction qui permette de passer d'un dérivé du phosphore tricoordonné pentavalent

à un dérivé du phosphore dicoordonné trivalent à liaison P=P ou encore, d'un dérivé du phosphore dicoordonné à liaison P=C au diphosphène puisque la première synthèse du phosphorane 2 a été réalisée à partir du composé 8 (1 à 3).



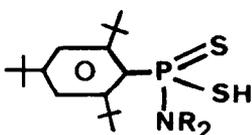
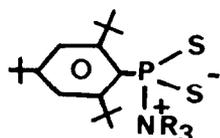
La réaction d'isomérisation du composé 2 décrite plus haut confirme l'hypothèse de Cowley et al. (4) selon laquelle la sulfuration du diphosphène 7 à reflux du toluène se ferait par l'intermédiaire de ce phosphorane 2. Compte tenu de nos résultats précédents, il semble qu'on puisse envisager deux chemins réactionnels pour cette réaction de sulfuration. Ou bien, dans un premier temps, le diphosphène 7 est transformé en sulfure 5 déjà décrit par Yoshifuji et al. (8) puis ce dernier composé est clivé par le soufre pour conduire au dithiophosphorane 2. Ou bien la réaction de sulfuration de ce composé 7 est exactement la réaction inverse de celle que nous avons observée avec la triphénylphosphine, avec passage par le trimère 6.

Nous avons précédemment suggéré (3) que le fort déblindage du signal de RMN ^{31}P de 2 était plutôt caractéristique d'une hybridation sp^2 du phosphore, ce qui, en d'autres termes, signifie une participation, du moins en solution, de la forme limite

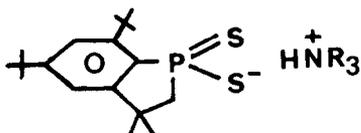


Dans ces conditions, l'atome de phosphore devrait posséder une assez grande électrophilie. La réaction de la triphénylphosphine pourrait d'ailleurs être considérée, dans une première étape, comme une attaque nucléophile de la phosphine sur 2 suivie d'un réarrangement et du départ de sulfure de phosphine.

L'électrophilie de l'atome de phosphore aurait été très bien illustrée par l'action des amines primaires, secondaires ou tertiaires (butylamine, diéthylamine, pyridine, triéthylamine) dans la mesure où elles auraient donné soit une addition-1,2 9a, soit un adduit 9b apparenté au dérivé isolé par Meisel et Grunze (⁹).

9a9b

En fait, c'est la réaction d'isomérisation du phosphorane 2 en 3 qui a eu lieu à température ordinaire, avec salification de la fonction SH : ainsi ont été obtenus les composés 10a à 10d. En revanche, la diphénylamine ne donne pas de réaction.



10a NR₃ = NH₂Bu ($\delta^{31}\text{P}$ = 72,2 dans CH₂Cl₂).

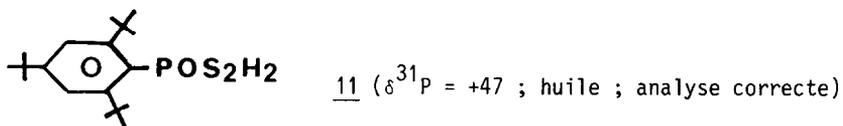
10b NR₃ = NHEt₂ ($\delta^{31}\text{P}$ = 72,6 dans CH₂Cl₂, 72,0 dans C₆H₆; RMN ¹H dans C₆D₆; δ = 0,93 (6H, t, ³J_{HH} = 7,7 Hz), 1,07 (9H), 1,30 (6H), 1,88 (9H), 2,23 (4H, quadr., ³J_{HH} = 7,7 Hz), massif à 2,67 (2H), massif à 7,1 (2H aromatiques); F = 145-6 °C; analyse correcte).

10c NR₃ = NC₅H₅ ($\delta^{31}\text{P}$ = 72,6 dans CH₂Cl₂, 68,9 dans C₆H₆; RMN ¹H dans C₆D₆: δ = 1,30 (9H), 1,42 (6H), 2,03 (9H), massif à 2,93 (2H), massif à 7,1 (2H aromatiques), massif entre 6,8 et 8,4 (5H pyridiniques); F = 280-1 °C; analyse correcte).

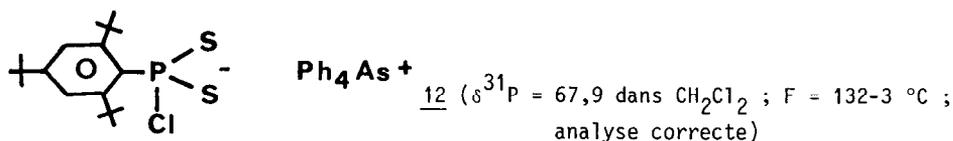
10d NR₃ = NEt₃ ($\delta^{31}\text{P}$ = 72,8 dans CH₂Cl₂).

L'existence de l'ion >NH_2^+ ou >NH^+ est prouvée par la présence en infrarouge de bandes de vibration de valence vers 2700-2800 cm⁻¹ (10b) ou 2850-2900 cm⁻¹ (10c) et d'une bande de vibration de déformation à 1600 cm⁻¹ (¹⁰). Le composé 10b a pu être obtenu par action directe de la diéthylamine sur le dithiophosphinate 3, à température ordinaire.

Ce résultat est très différent de celui que nous avons obtenu dans le cas de l'action du méthanol où nous avons observé une addition-1,2 (¹ à ³) ou dans le cas de l'eau qui conduit à l'acide dithiophosphonique 11. L'utilisation des amines rendrait donc la réaction d'isomérisation 2 → 3 plus rapide, à température plus basse, en favorisant le départ électrofuge d'un proton d'un groupe tertibutyle en ortho et, par suite, cyclisation du carbanion ainsi formé sur l'atome de phosphore électrophile.



L'électrophilie du phosphore est également mise en évidence par l'action du chlorure de tétraphénylarsonium qui donne le dérivé du phosphore tétracoordonné 12 qui pourrait présenter des propriétés analogues aux dérivés synthétisés d'une part par Roesky et al. (¹¹ et ¹²), d'autre part par Meisel et Donath (¹³). Le chlorure d'aluminium libère à nouveau le phosphorane 2 de ce sel.



- (¹) J. Navech, J.P. Majoral, A. Meriem et R. Kraemer, Communication à International Conference on Phosphorus Chemistry, Nice, 1983 ; Phosphorus and Sulfur, 1983, 18, 27.
- (²) J. Navech, J.P. Majoral et R. Kraemer, Tetrahedron Letters, 1983, 24, 5885.
- (³) J. Navech, M. Revel et R. Kraemer, Phosphorus and Sulfur, sous presse.
- (⁴) A.H. Cowley et M. Pakulski, Tetrahedron Letters, 1984, 25, 2125.
- (⁵) J.I.G. Cadogan, A.H. Cowley, I. Gosney, M. Pakulski et S. Yaslak, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1983, p. 1408.
- (⁶) B. Cetinkaya, P.B. Hitchcock, M.F. Lappert, A.J. Thorne et H. Goldwhite, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1982, p. 691.
- (⁷) M. Yoshifuji, K. Ando, K. Shibayama, N. Inamoto, K. Hirotsu et T. Higuchi, Angew. Chem., Int. Ed., 1983, 22, 418.
- (⁸) M. Yoshifuji, K. Shibayama, N. Inamoto, K. Hirotsu et T. Higuchi, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1983, p. 862.
- (⁹) M. Meisel et H. Grunze, Z. Anorg. Allg. Chem., 1968, 360, 277.
- (¹⁰) F. Mathis, in Structure et Propriété Moléculaires, tome 7, Masson et Cie, Paris, 1970, p. 567.
- (¹¹) H.W. Roesky, F.N. Tebbe et E.L. Muetterties, J. Amer. Chem. Soc., 1967, 89, 1272.
- (¹²) H.W. Roesky, F.N. Tebbe et E.L. Muetterties, Inorg. Chem., 1970, 9, 831.
- (¹³) M. Meisel et C. Donath, Z. Anorg. Allg. Chem., 1983, 500, 73.

(Received in France 1 October 1984)