

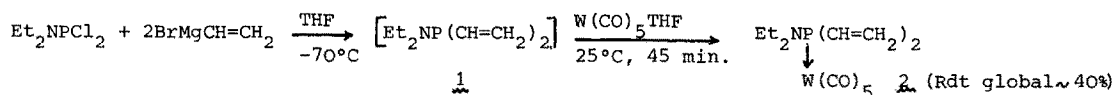
STABILISATION DES VINYL- ET ETHYNYL-PHOSPHINES
SECONDAIRES PAR COMPLEXATION DU PHOSPHORE

François MERCIER et François MATHEY

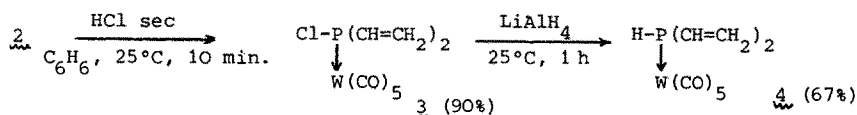
Laboratoire CNRS-SNPE, 2-8 rue Henry Dunant, 94320 Thiais (France)

Summary : A stable divinylphosphine $P-W(CO)_5$ complex is prepared in 2 steps from the corresponding divinyl-diethylaminophosphine complex by cleavage of the P-N bond by HCl followed by reduction of the P-Cl bond thus formed by $LiAlH_4$; a similar scheme is used for the synthesis of stable tungsten complexes of vinyl- and phenylethynyl-diethylaminophosphines.

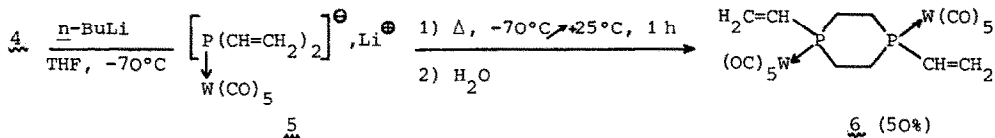
L'addition des liaisons P-H sur les liaisons carbone-carbone doubles et triples est une des principales méthodes de synthèse de la liaison P-C [1]. Ce type d'addition se produit en présence de catalyseurs acides ou basiques mais également par initiation radicalaire ou photochimique. Il n'est donc pas étonnant que les vinyl- et éthynyl-phosphines primaires et secondaires restent aujourd'hui encore pratiquement inconnues, leurs liaisons P-H s'avérant incompatibles avec leurs insaturations. Les quelques essais de synthèse effectués dans cette direction illustrent d'ailleurs bien l'instabilité de telles molécules. Ainsi, l'addition radicalaire de PH_3 sur l'allène produit l'isopropénylphosphine $CH_2=C(Me)PH_2$, avec seulement 3% de rendement [2] et la β -styrylphosphine $PhCH=CHPH_2$ est décrite comme un liquide rapidement polymérisable [3]. De même, une tentative récente de préparation de la divinylphosphine s'est soldée par un échec [4]. Or de telles phosphines primaires et secondaires présentent un potentiel synthétique important à cause de leurs deux sites réactionnels et sont d'un intérêt tout particulier en chimie de coordination. Nous avons donc cherché à les stabiliser. Pour ce faire, nous avons décidé de travailler dans la sphère de coordination du tungstène. Nous avons en effet récemment montré que la complexation du phosphore par $W(CO)_5$ conférait une grande stabilité à diverses molécules comprenant des liaisons P-H et normalement instables à l'état libre, telles que $RP(H)OH$, $RP(H)OR'$, $RP(H)NH_2$, $RP(H)Cl$, $RP(H)CH_2CHO$, etc... ($R=Ph$ [5,6], $R=H$ [7]). Nous ne disposons d'aucune explication précise de ce phénomène mais nous soupçonnons que l'origine en réside dans un renforcement de la liaison P-H lors de la complexation freinant tous les processus nécessitant une coupure homolytique à ce niveau. Quoiqu'il en soit, cette approche s'est révélée très positive comme nous allons le voir. Par exemple, il est possible de préparer la divinylphosphine dans la sphère de coordination du tungstène en procédant comme suit. L'aminodivinylphosphine 1 est tout d'abord préparée selon la méthode de Issleib [4] en versant du bromure de vinylmagnésium sur Et_2NPCl_2 à $-70^\circ C$ dans le THF. La phosphine 1 n'est pas isolée mais simplement complexée in situ par $W(CO)_5$ THF et le complexe ainsi obtenu est purifié par chromatographie rapide sur silice avec du toluène.



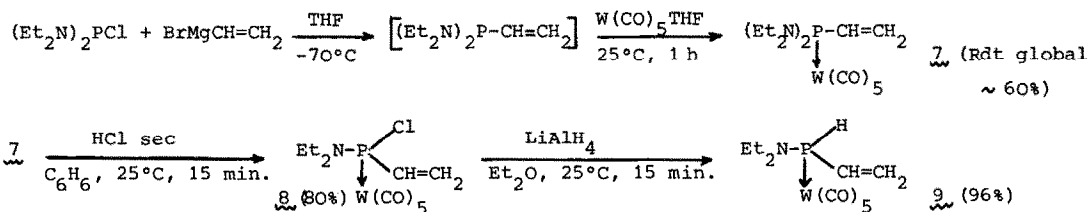
Le complexe 2 est ensuite traité par HCl gazeux sec dans le benzène. Une simple filtration du chlorhydrate de diéthylamine formé permet d'obtenir une solution pure du complexe 3. La coupure de la liaison P-N est démontrée par RMN du proton. D'après Issleib [4], la chlorodivinyldiphosphine se polymérise instantanément alors que le complexe 3 est raisonnablement stable.



Ce complexe 3 en solution dans le benzène est enfin réduit par une quantité équimolaire de LiAlH₄ en solution dans l'éther. Après hydrolyse (HCl 2N) et extraction à l'éther, le résidu organique est chromatographié rapidement sur silice avec un mélange hexane-benzène 80-20. La divinyldiphosphine complexée 4 est ainsi obtenue sous la forme d'une huile jaunâtre stable, cristallisant au frigidaire, fondant vers la température ambiante et pouvant être conservée plusieurs mois à l'abri de la lumière. Alors que le complexe 4 est stable, l'anion correspondant 5 se dimérise instantanément et, après hydrolyse, on récupère le diphosphorinane-1,4 complexé 6 qui est purifié par chromatographie sur silice avec de l'hexane :

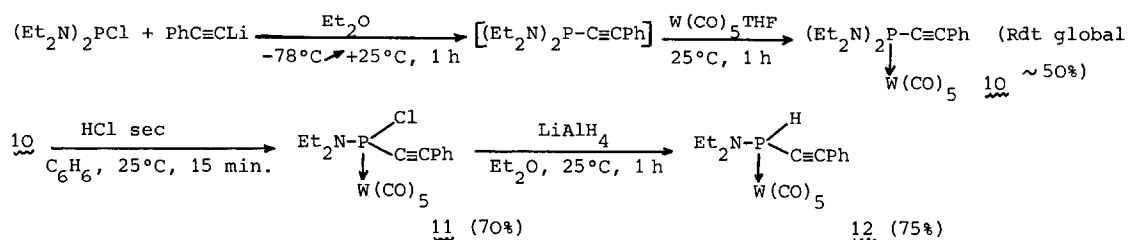


La structure dimère de 6 a été démontrée par analyse élémentaire (C, H, P, W) et spectrométrie de masse (I.E., 70eV, ¹⁸⁴W) : m/e 820 (M, 70%) ; 680 (M-5CO, 100%). La RMN du proton prouve la présence dans la molécule de 8 protons aliphatiques pour 6 protons vinyliques et la RMN du phosphore l'absence de liaison P-H et l'existence d'un seul isomère. Ainsi la complexation par le tungstène bloque la polymérisation radicalaire de 4 mais ne bloque pas sa dimérisation anionique qui équivaut à une classique addition de R₂P[⊖] sur une vinylphosphine. L'addition de RPH₂ sur Et₂NP(CH=CH₂)₂ en présence de base conduit d'ailleurs aussi aux diphosphorinanes-1,4 [8]. En transposant le schéma de synthèse de 4, on peut également préparer un complexe stable de la vinyldiéthylaminophosphine :



Il faut souligner ici que même en prolongeant sa réaction avec HCl, il s'avère impossible de couper la seconde liaison P-N de 7. Bien évidemment, lors de la réduction de 8 par LiAlH₄, la présence de cette liaison P-N impose l'utilisation en fin de réaction d'une hydrolyse douce par le méthanol de façon à ne pas détruire 9 qui est purifié par chromatographie rapide sur silice avec de l'éther.

Ce même schéma de base permet aussi la préparation de complexes stables de phosphines secondaires acétyléniques comme l'exemple suivant le démontre :



Le complexe 12 est purifié par chromatographie sur silice avec le mélange hexane-toluène 80-20. Le potentiel synthétique important de complexes tels que 3, 4, 8, 9, 11 et 12 qui n'ont pas d'équivalents en série non complexée mérite une exploration attentive que nous conduisons présentement.

Appendice : Caractéristiques spectrales des produits préparés

Spectres de RMN : δ positifs à champs faibles, références TMS ou H₃PO₄ suivant les cas.

- 2 : $\delta^{31}\text{P}$ (CDCl₃) +60,1 ppm, $^1\text{J}(^{31}\text{P}-^{183}\text{W})$ 258,8 Hz ; RMN ^1H (CDCl₃) : δ 1,06 (t, $^3\text{J}(\text{H}-\text{H})$ 7,1 Hz, 6H, Me) ; 3,16 (dq, $^3\text{J}(\text{H}-\text{P})$ 11,7 Hz, 4H, CH₂N) ; 5,33-6,70 (m, 6H, H vinyles) ppm ; IR (decaline) : $\nu(\text{CO})$ 2060 f, 1935 FF cm⁻¹.
- 3 : $\delta^{31}\text{P}$ (C₆D₆) +78,4 ppm, $^1\text{J}(^{31}\text{P}-^{183}\text{W})$ 278,3 Hz ; IR (decaline) : $\nu(\text{CO})$ 2075 f, 1950 FF cm⁻¹.
- 4 : $\delta^{31}\text{P}$ (CDCl₃) -37,9 ppm, $^1\text{J}(^{31}\text{P}-^{183}\text{W})$ 227 Hz ; RMN ^1H (CDCl₃) : δ 5,92 (dt, $^1\text{J}(\text{H}-\text{P})$ 349,6 Hz, $^3\text{J}(\text{H}-\text{H})$ 4,5 Hz, 1H, PH) ; 5,63-7,35 (m, 6H, H vinyles) ppm ; RMN ^{13}C (CDCl₃) : δ 128,95 (d, $^1\text{J}(\text{C}-\text{P})$ 40,3 Hz, CH-P) ; 131,77 (d, $^2\text{J}(\text{C}-\text{P})$ 2,4 Hz, =CH₂) ; 195,83 (d, $^2\text{J}(\text{C}-\text{P})$ 6,1 Hz, cis CO) ; 198,86 (d, $^2\text{J}(\text{C}-\text{P})$ 20,7 Hz, trans CO) ppm ; IR (decaline) : $\nu(\text{CO})$ 2065 f, 1945 FF cm⁻¹.
- 6 : $\delta^{31}\text{P}$ (CDCl₃) -20,9 ppm ; RMN ^1H (CDCl₃) : δ 2,34 (pseudo d, $^2\text{J}(\text{H}-\text{P})$ 9,8 Hz, 8H, P-CH₂-CH₂-P) ; 5,50-6,50 (m, 6H, H vinyles) ppm ; IR (CH₂Cl₂) : $\nu(\text{CO})$ 2065 f, 1935 FF cm⁻¹.
- 7 : $\delta^{31}\text{P}$ (CDCl₃) +98,8 ppm, $^1\text{J}(^{31}\text{P}-^{183}\text{W})$ 288 Hz ; RMN ^1H (CDCl₃) : δ 1,10 (t, $^3\text{J}(\text{H}-\text{H})$ 7,1 Hz, 12H, Me) ; 3,14 (dq, $^3\text{J}(\text{H}-\text{P})$ 10,3 Hz, 8H, CH₂N) ; 5,4-6,5 (ABCX, 3H, H vinyles) ppm ; la simulation du système ABC conduit à : δ H_A 6,34 ; δ H_B 5,74 ; δ H_C 5,59 ppm ; J(H_A-H_B) 12,1 ; J(H_A-H_C) 18,3 ; J(H_B-H_C) 1,8 Hz ; RMN ^{13}C (CDCl₃) : δ 14,16 (d, $^3\text{J}(\text{C}-\text{P})$ 3,6 Hz, Me) ; 41,80 (d, $^2\text{J}(\text{C}-\text{P})$ 7,3 Hz, CH₂N) ; 125,22 (d, $^2\text{J}(\text{C}-\text{P})$ 4,9 Hz, CH₂=) ; 138,80 (d, $^1\text{J}(\text{C}-\text{P})$ 57,4 Hz, CH=) ; 197,50 (d, $^2\text{J}(\text{C}-\text{P})$ 7,3 Hz, cis CO) ppm ; IR (decaline) : $\nu(\text{CO})$ 2060 f, 1935 FF cm⁻¹.
- 8 : $\delta^{31}\text{P}$ (CDCl₃) + 117,2 ppm, $^1\text{J}(^{31}\text{P}-^{183}\text{W})$ 310 Hz ; RMN ^1H (CDCl₃) : δ 1,18 (t, $^3\text{J}(\text{H}-\text{H})$ 7,1 Hz, 6H, Me) ; 3,33 (m, 4H, CH₂N inéquivalents) ; 5,80-6,62 (m, 3H, H vinyles) ppm ; IR (decaline) $\nu(\text{CO})$ 2075 f, 1950-1955 F cm⁻¹.
- 9 : $\delta^{31}\text{P}$ (CDCl₃) +40,2 ppm, $^1\text{J}(^{31}\text{P}-^{183}\text{W})$ 249 Hz ; RMN ^1H (CDCl₃) : δ 1,11 (t, $^3\text{J}(\text{H}-\text{H})$ 7,3 Hz,

6H, Me) ; 3,12 (dq, $^3J_{\text{H-P}}$ 12,2 Hz, 4H, CH₂N) ; 5,30-6,70 (m, 3H, H vinyles) ; 6,90 (dd, $^1J_{\text{H-P}}$ 367,4 Hz, $^3J_{\text{H-H}}$ 7,1 Hz, 1H, PH) ppm ; IR (CH₂Cl₂) : $\nu(\text{CO})$ 2065 f, 1935 FF cm⁻¹.
10 : $\delta^{31}\text{P}$ (CDCl₃) +73,0 ppm, $^1J(^{31}\text{P}-^{183}\text{W})$ 300,3 Hz ; IR (décaldine) : $\nu(\text{CO})$ 2070 f, 1940-1950 F cm⁻¹ ; spectre de masse (I.E., 70eV, ^{184}W) : m/e 600 (M, 4%), 175 (100%).
11 : $\delta^{31}\text{P}$ (CDCl₃) +75,6 ppm, $^1J(^{31}\text{P}-^{183}\text{W})$ 334,5 Hz ; RMN ^1H (CDCl₃) : δ 1,27 (t, $^3J_{\text{H-H}}$ 7,1 Hz, 6H, Me) ; 3,52 (m, 4H, CH₂N) ; 7,3-7,6 (m, 5H, Ph) ppm ; IR (décaldine) : $\nu(\text{CO})$ 2080 f, 1940-1945 FF cm⁻¹.
12 : $\delta^{31}\text{P}$ (CDCl₃) -2,7 ppm, $^1J(^{31}\text{P}-^{183}\text{W})$ 266 Hz ; RMN ^1H (CDCl₃) : δ 1,20 (t, $^3J_{\text{H-H}}$ 7,1 Hz, 6H, Me) ; 3,22 (dq, $^3J_{\text{H-P}}$ 14,2 Hz, 4H, CH₂N) ; 7,30 (d, $^1J_{\text{H-P}}$ 401,6 Hz, 1H, PH) ; 7,40-7,50 (m, 5H, Ph) ppm ; RMN ^{13}C (CDCl₃) : δ 13,39 (d, $^3J_{\text{C-P}}$ 4,9 Hz, Me) ; 45,38 (d, $^2J_{\text{C-P}}$ 2,4 Hz, CH₂N) ; 106,02 (d, $^1J_{\text{C-P}}$ 7,3 Hz, P-C \equiv) ; 121,17 (s, Ph-C \equiv) ; 196,04 (d, $^2J_{\text{C-P}}$ 7,3 Hz, cis CO) ppm ; IR (décaldine) 1970 f, 1940 FF cm⁻¹.

Bibliographie

- (1) L. Maier in "Organophosphorus Chemistry", G.M. Kosolapoff et L. Maier Eds., Wiley-Interscience, New York, 1972, vol I, pp 61-68.
- (2) H. Goldwhite, J. Chem. Soc., 3901 (1965)
- (3) G.M. Bogolyubov et A.A. Petrov, Zh. Obshch. Khim., 33, 3774 (1963)
- (4) K. Issleib et H. Becker, Z. Anorg. Allg. Chem., 428, 282 (1977)
- (5) A. Marinetti et F. Mathey, Organometallics, 1, 1488 (1982)
- (6) A. Marinetti et F. Mathey, Organometallics, 3, 456 (1984)
- (7) F. Mercier et F. Mathey, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 782 (1984)
- (8) R.B. King et W.F. Masler, J. Am. Chem. Soc., 99, 4001 (1977)

(Received in France 23 January 1985)