

ETUDE DE L'ACTION DE L'AZODICARBOXYLATE DE DIETHYLE SUR LA TRIS(TERT-BUTYL)PHENYLPHOSPHINE

J. NAVECH *et* M. REVEL

U.A. 454, Université Paul Sabatier, 118, Route de Narbonne, 31062 Toulouse Cédex (FRANCE).

The reaction of diethylazodicarboxylate with tris(tert-butyl)phenylphosphine gives rise to a σ^3, λ^5 -phosphorane. Evidence is given for the transient formation of a diaza-phosphiridine derivative.

Le tris(tert-butyl)phénylphosphinidène 2 a été postulé dans différentes réactions mettant en jeu par exemple la dichlorophosphine ou le sulfure de dichlorophosphine correspondants^(1, 2). En revanche, toute tentative de le générer par photolyse de la tris(tert-butyl)phényl(diméthylaminométhylène)phosphine s'est révélée vaine⁽³⁾. Son obtention dans des conditions douces pouvait être envisagée à partir de la phosphine 1 au moyen d'un réactif accepteur d'hydrogène.

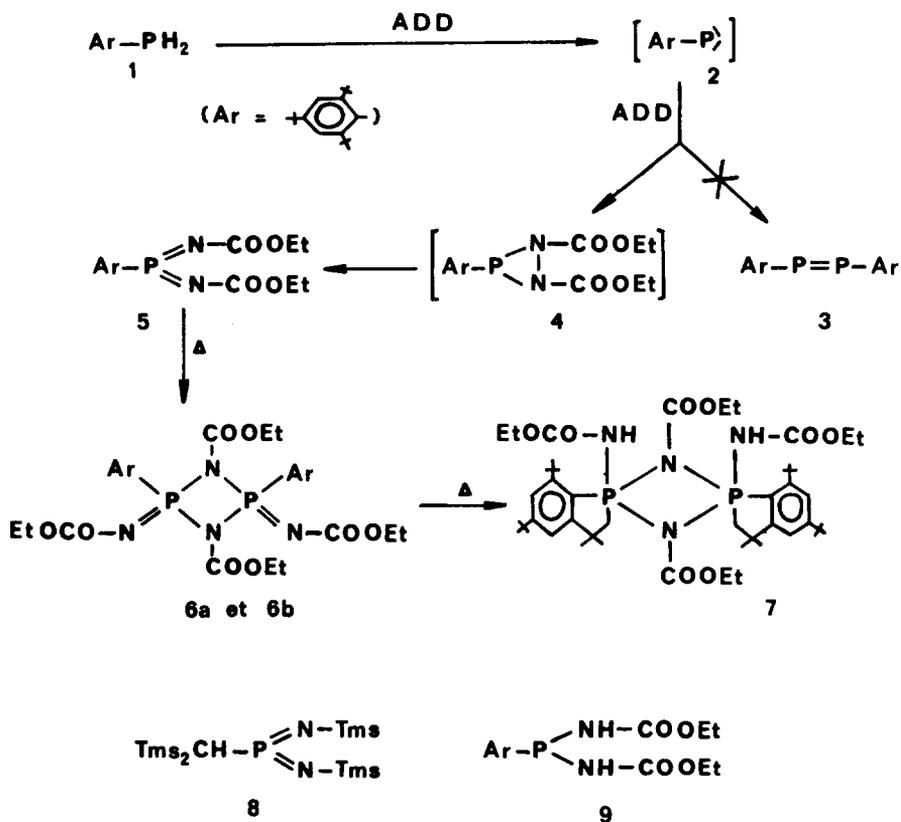
La réaction en solution benzénique de l'azodicarboxylate de diéthyle (ADD) sur la tris(tert-butyl)phénylphosphine 1 en proportions équimoléculaires, effectuée à la température ordinaire et sous atmosphère inerte, conduit à deux composés phosphorés dont les déplacements chimiques de ^{31}P sont respectivement 104 ppm (s) et 12,7 ppm (d, $J_{\text{PH}} = 597,1$ Hz).

La proportion relative du composé correspondant au pic à 104 ppm augmente quand on emploie deux moles du dérivé monoazoïque pour une de phosphine : on obtient alors 80% de ce composé pour 20% de l'autre.

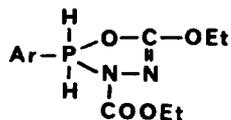
Le composé majoritaire a pu être isolé par concentration à siccité du mélange réactionnel, extraction à l'hexane et recristallisation dans le méthanol du solide obtenu par évaporation de l'hexane (rendement d'environ 60%). Ce composé possède la structure 5 (RMN ^1H dans C_6D_6 , $\delta = 0,97$ (6H), 1,25 (18H), 1,28 (9H), 3,94 (4H), massif vers 7,3 (2H aromatiques); IR : $\nu_{\text{CO}} = 1728 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{P=N anti}} = 1278 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{P=N sym}} = 1020 \text{ cm}^{-1}$; spectre de masse : $\text{M}^+ 450$; analyses correctes).

Il faut noter que la valeur du déplacement chimique de ^{31}P présente un déblindage assez grand par rapport à celui des diimidophosphoranes actuellement connus^(4 à 7). La présence des bandes $\nu_{\text{P=N}}$ et l'absence de bande $\nu_{\text{P=N}}$ vers 900 cm^{-1} en infrarouge permettent d'éliminer une structure 9 à phosphore tricoordonné trivalent qui ne diffère d'un point de vue analytique de la structure 5 que par deux atomes d'hydrogène.

Le composé minoritaire ($\delta = 12,7$ ppm) n'a pas pu être isolé, ni caractérisé.

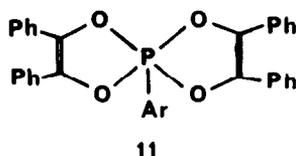


L'obtention du phosphorane 5 peut s'expliquer en envisageant la formation dans un premier stade du phosphinidène 2 qui donnerait ensuite une addition-[1+2] avec une deuxième molécule d'azodicarboxylate de diéthyle. La diazaphosphiridine 4 ainsi formée serait instable (⁸) et s'ouvrirait pour donner le diimido-phosphorane 5. Cette hypothèse a pu être corroborée par les résultats de l'étude de la réaction par RMN de ³¹P en température variable en solution dans le toluène. Entre -70 °C et -50 °C, on observe la présence d'un petit pic à -71 ppm qui pourrait être dû au phosphorane 10. Il n'a pas été possible de vérifier cette attribution par observation du triplet qui devrait apparaître sans découplage du proton car ce signal est trop faible. Ce pic disparaît au-dessus de -50 °C. A -30 °C, le signal correspondant à la phosphine de départ ($\delta = -132,4$ ppm) diminue d'intensité et est remplacé par un pic à + 15,6 ppm. A -10 °C, la phosphine de départ a complètement disparu. Rien ne se passe ensuite jusqu'à + 10 °C. A cette température, le pic à 104 ppm apparaît peu à peu et le pic à + 15,6 ppm commence à disparaître. Après retour à la température ordinaire, on retrouve peu à peu le spectre obtenu quand la réaction est effectuée à température ordinaire.

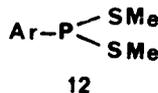


Le composé dont le déplacement chimique de ^{31}P est de + 15,6 ppm est bien un intermédiaire réactionnel. Il ne peut s'agir que de la diazaphosphiridine 4. Certes on observe un déblindage par rapport aux diazaphosphiridines connues à ce jour ($\delta^{31}\text{P}$ compris entre -9 et + 3ppm) (⁸), qui, il est vrai, possèdent un troisième substituant amino sur le phosphore .

Nous avons essayé de piéger le phosphinidène 2. Pour cela, nous avons effectué la réaction en présence de dibenzyle. Nous avons observé la formation majoritaire du phosphorane 5 comme précédemment. Cependant, un petit pic à -10,9 ppm identifié au spiroposphorane 11 (⁹) montre que le dibenzyle n'a piégé qu'une très faible partie du phosphinidène. Il y aurait donc compétition entre le dibenzyle et l'azodicarboxylate de diéthyle, très nettement en faveur du deuxième, ce qui peut s'expliquer par un facteur stérique.



L'essai du piégeage du phosphinidène par le disulfure de diméthyle permet d'obtenir une plus grande proportion de la dithiophosphine 12 (¹⁰) mais, ici aussi, il y a compétition avec l'azodicarboxylate de diéthyle .



Il faut noter que nous n'avons pas pu mettre en évidence la formation de quantités même faibles du diphosphène 3. Il faut croire que la réaction du phosphinidène sur l'azodicarboxylate de diéthyle est trop rapide.

L'eau et le méthanol sont sans action sur le phosphorane 5. Cela montre bien qu'il ne peut s'agir du dérivé du phosphore tricoordonné 9. Ce manque de réactivité doit être dû à une forte délocalisation électronique.

Par effet thermique, ce composé 5 donne un mélange des deux isomères de la diazadi-phosphétidine-1,3,2,4 correspondante 6a et 6b ($\delta^{31}\text{P}$ = 57,2 et 42,6 ppm) dans la proportion de 1 pour 4. Si l'on chauffe pendant plusieurs heures à 110 °C apparaît le composé dispirannique 7 ($\delta^{31}\text{P}$ = -35,3 ppm) résultant de la migration d'un hydrogène d'un reste tert-butyle sur un azote suivie d'une cyclisation intramoléculeaire (¹²).

(¹) M. Yoshifuji, I. Shima, N. Inamoto, K. Hirotsu et T. Higuchi, J. Amer. Chem. Soc., 103, 4587 (1981).

(²) M. Yoshifuji, K. Toyota, K. Ando et N. Inamoto, Chem. Letters, p. 317 (1984).

- (³) J. Navech, J.P. Majoral, A. Meriem et R. Kraemer, *Phosphorus and Sulfur*, 18, 27 (1983).
- (⁴) E. Niecke et W. Flick, *Angew. Chem., Intern. Edit.*, 13, 134 (1974).
- (⁵) R. Appel et M. Halstenberg, *Angew. Chem., Intern. Edit.*, 14, 768 (1975).
- (⁶) L.N. Markovski, V.D. Romanenko et A.V. Ruban, *Synthesis*, p. 811 (1979).
- (⁷) E. Niecke et H.G. Schäfer, *Chem. Ber.*, 115, 185 (1982).
- (⁸) E. Niecke, K. Schwichtenhövel, H.G. Schäfer et B. Krebs, *Angew. Chem., Intern., Edit.*, 20, 963 (1981).
- (⁹) M.J. Gallagher et I.D. Jenkins, *J. Chem. Soc., C*, p. 593 (1971).
- (¹⁰) L'identification de ce composé 12 a été réalisée en faisant réagir le disulfure de diméthyle sur la phosphine 1 à 105 °C dans le toluène pendant une dizaine d'heures. Nous avons mis en évidence la formation intermédiaire de la thiophosphine 13 ($\delta^{31}\text{P} = -32,7$; $J_{\text{PH}} = 221,4$; $J_{\text{PSCH}} = 11,1$ Hz) puis obtenu le dérivé 12 ($\delta^{31}\text{P} = 54,0$). Cette même réaction effectuée à température ordinaire est beaucoup plus lente et ne permet d'obtenir au bout de deux jours qu'une très faible proportion de 12 (5%) par rapport à 13 (95%)



13

La présence de ce composé 12 dans la réaction de la phosphine 1 sur l'azodicarboxylate de diéthyle en présence de disulfure de diméthyle n'est donc pas probante de la formation intermédiaire de phosphinidène (¹¹). Cependant, il faut remarquer que cette réaction est effectuée à température ordinaire et permet d'obtenir la thiophosphine 12 au bout de quelques heures seulement.

- (¹¹) M.J. Gallagher et I.D. Jenkins, *J. Chem. Soc., C*, p. 2176 (1966).
- (¹²) J. Navech, M. Revel et R. Kraemer, *Tetrahedron Letters*, 26, 207 (1985).

(Received in France 24 April 1986)