

This article was downloaded by:

On: 30 January 2011

Access details: *Access Details: Free Access*

Publisher *Taylor & Francis*

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713618290>

Heteroallenes comportant un atome de phosphore dicoordonné

Oleg I. Kolodiaznyi^a

^a Institut de chimie organique de l'Académie des Sciences d'Ukraine, KIEV, U.R.S.S.

To cite this Article Kolodiaznyi, Oleg I.(1983) 'Heteroallenes comportant un atome de phosphore dicoordonné', *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 18: 1, 39 — 42

To link to this Article: DOI: 10.1080/03086648308075962

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/03086648308075962>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

HETEROALLENES COMPORTANT UN ATOME DE PHOSPHORE DICOORDONNE

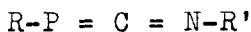
OLEG I. KOLODIAZHNYYI

Institut de chimie organique de l'Académie des
Sciences d'Ukraine, KIEV, U.R.S.S.

Abstract The first stable heterocumulenes with
dicoordinated phosphorus were obtained. The chemi-
cal properties of the new heterocumulenes are
discussed.

La chimie des composés du phosphore comportant des
liaisons (3p - 2p) π a fait de grand progrès depuis
qu'en 1964 DIMROTH a décrit des phosphaméthynecyani-
nes possédant une liaison délocalisée $\text{>C}\cdots\text{P}\cdots\text{C}$ ¹. Ces
dernières années divers types de composés contenant les
liaisons $\text{P}\equiv\text{C}-$, $-\text{P}=\text{C}$, $-\text{P}=\text{N}-$, $-\text{P}=\text{P}-$ ont été obtenus.².

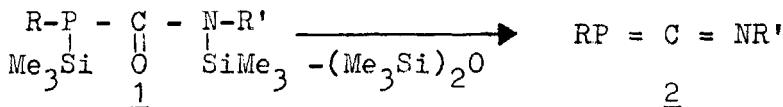
Dans cette communication nous décrivons des hétéro-
allènes comportant un atome de phosphore (P^{II}) double-
ment lié à un carbone allénique (=C=). Nous avons dé-
nommé ces composés, par analogie avec les carbodiimi-
des, - carboimidophosphènes³⁻⁵



Récemment les carboimidophosphènes étaient encore
inconnus. R. APPEL a supposé que les "phosphacarbodiimi-
des" ($\text{PhP}=\text{C}=\text{NAr}$) peuvent se former comme intermédiaires
instables pendant la réaction de $\text{PhP}(\text{SiMe}_3)_2$ avec
 $\text{ArN}=\text{CCl}_2$ ⁶. Cependant, cette réaction conduit seule-
ment à la formation de dimères $(\text{PhP}=\text{C}=\text{NAr})_2$. Les phos-
phacarbodiimides eux-mêmes n'ont pas été mis en évi-
dence.

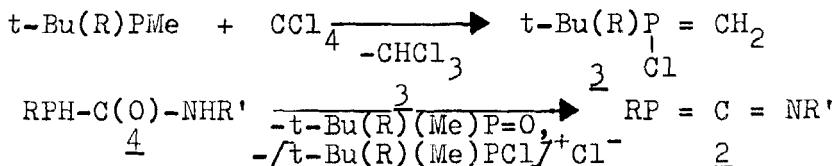
Nous avons isolé et étudié plusieurs carboimido-
phosphènes stables. Ces composés ont été obtenu à

partir des bis-silyl-phosphaurées 1⁷ par élimination d'hexaméthyldisiloxane. La réaction s'effectue facilement en solution de THF en présence d'alcali (KOH, NaOH, etc)

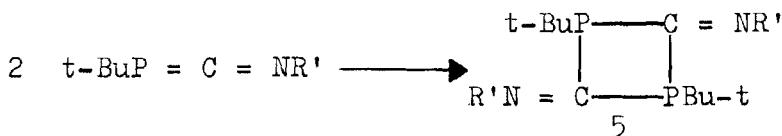


R = t-Bu, i-Pr, Me, Mes, Ph; R' = t-Bu, i-Pr, Ph

La déshydratation des phospha-urées 4 constitue aussi une méthode intéressante d'accès aux carboimidophosphènes 2. Nous avons réussi à effectuer cette déshydratation par action de P-chloroylures 3 qui sont des réactifs accessibles possédant les propriétés les plus variées⁸

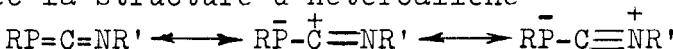


La stabilité des carboimidophosphènes dépend de facteurs stériques. Les substituants volumineux liés à l'azote (R') stabilisent les carboimidophosphènes. Les carboimidophosphènes possédant sur l'atome d'azote le substituant R' = t-Bu sont stables. Les composés 2 comportant R' = i-Pr ou Ph se dimérisent facilement en donnant les diazadiphosphétanediimines sous forme de cristaux 5⁵. La structure 5 a été confirmée par les spectres de masse (pic moléculaire) et de RMN (¹H, ¹³C, ³¹P)

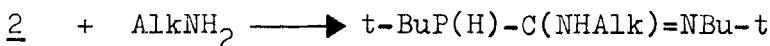


Le di-tert-butylcarboimidophosphène encombré 2 est le plus stable des composés synthétisés. Dans les con-

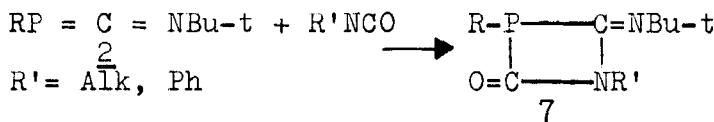
ditions ordinaires c'est un liquide mobile de couleur jaune. Il distille facilement sous pression réduite (E_b 65°C/10 mmHg) et se conserve à la température ambiante. La structure de ce composé est en accord avec les résultats d'analyse élémentaire, la détermination de masse moléculaire, les spectres de masse, de RMN (1H , ^{13}C , ^{31}P), l'UV et l'IR ^{3, 5}. Les spectres de masse des hétéroallènes 2 présentent les pics moléculaires. En infrarouge ces composés possèdent une bande d'absorption très forte à 1900 cm^{-1} , attribuable aux vibrations antisymétriques de valence du groupe $P=C=N$. En RMN de ^{13}C le signal du carbone sp ($=C=$) est déplacé vers les champs faibles et se trouve à +200 ppm, doublet dont le couplage avec le phosphore est de 76 Hz. Le signal RMN ^{31}P de 2 ($R=R'=t\text{-Bu}$) est situé à champ fort à -64.47 ppm; δ_P de 2 ($R=\text{Mes}$, $R'=t\text{-Bu}$) est -127 ppm; δ_P de 2 ($R=\text{Ph}$, $R'=t\text{-Bu}$) est -99 ppm. L'important blindage du noyau ^{31}P est probablement dû à la polarisation de la liaison $P=C$ vers l'atome de phosphore en accord avec la structure d'hétéroallène



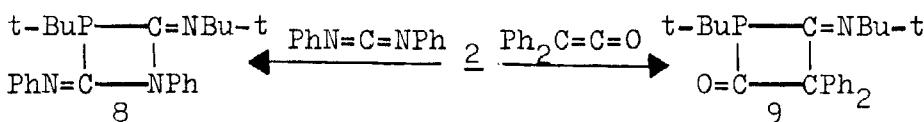
Les propriétés chimiques de ces composés confirment aussi la structure hétéroallénique. Les carboimidophosphènes réagissent avec les alkylamines en donnant des produits d'addition sur la liaison $P=C$ ^{3,5}



Les carboimidophosphènes donnent facilement les réactions de cycloaddition /2+2/ avec les composés insaturés. Nous avons étudié la cycloaddition des carboimidophosphènes avec les isocyanates, carbodiimides, diphenylcétène et CS_2 ³⁻⁵. Les hétéroallènes 2 additionnent facilement les isocyanates pour former avec un bon rendement des hétérocycles à 4 chaînons 7



La cycloaddition de 2 ($R=R'=t\text{-Bu}$) au diphenylcarbodiimide réalisée dans le pentane à -70°C fournit le composé cyclique 8. Dans les mêmes conditions, le diphenylcétène donne l'adduit attendu 9



Les produits d'addition 7-9 ont été isolés purs à l'état cristallin. La structure de ces composés a été confirmée par les spectres de RMN, IR et de masse (pics moléculaires et fragments caractéristiques).

REFERENCES

1. K. Dimroth, Fortschr. Chem. Forsch., 38, 1 (1973).
 2. R. Appel, F. Knoll, I. Ruppert, Angew. Chem. Int. Ed., 20, 731 (1981); G. Becker, Z. Anorg. allg. Chem., 423, 242 (1976); G. Becker, G. Gresser, W. Uhl, Z. Naturforsch., 36b, 16 (1981); E. Nicke, W. Flick, Angew. Chem., 85, 586 (1973); M. Yoshifuji, I. Shima, N. Imamoto, J. Amer. Chem. Soc., 103, 4587 (1981).
 3. O.I. Kolodiaznyi, Tetrahedron Lett., 23, 4933 (1982).
 4. O.I. Kolodiaznyi, Zh. Obshch. Khim., 52, 2361 (1982).
 5. O.I. Kolodiaznyi, Ibid., 53, 1226 (1983)
 6. R. Appel, B. Laubach, Tetrahedron Lett., 21, 2497 (1980).
 7. Les silylphosphines 1 sont obtenues selon: K. Itoh, M. Fukui, Y. Ishii, J. Chem. Soc., C, 2002 (1969).
 8. O.I. Kolodiaznyi, Tetrahedron Lett., 21, 3983 (1980); 22, 1231 (1981); Zh. Obshch. Khim., 51, 2466 (1981); 52, 1086 (1982); 52, 1314 (1982).