

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>

ETUDE DE L'ACTION DU SOUFRE SUR LA TRIS(TERTIOBUTYL)PHENYLPHOSPHINE

Jacques Navech^a; Monique Revel^a; Raymond Kraemer^a

^a E.R.A. 926, Université Paul Sabatier, Toulouse Cédex, France

To cite this Article Navech, Jacques , Revel, Monique and Kraemer, Raymond(1984) 'ETUDE DE L'ACTION DU SOUFRE SUR LA TRIS(TERTIOBUTYL)PHENYLPHOSPHINE', *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 21: 1, 105 – 110

To link to this Article: DOI: 10.1080/03086648408073132

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/03086648408073132>

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.

ETUDE DE L'ACTION DU SOUFRE SUR LA TRIS(TERTIOBUTYL)PHENYLPHOSPHINE

JACQUES NAVECH, MONIQUE REVEL et RAYMOND KRAEMER

*E.R.A. 926, Université Paul Sabatier, 118 route de Narbonne, 31062, Toulouse
Cédex (France)*

(Received March 29, 1984)

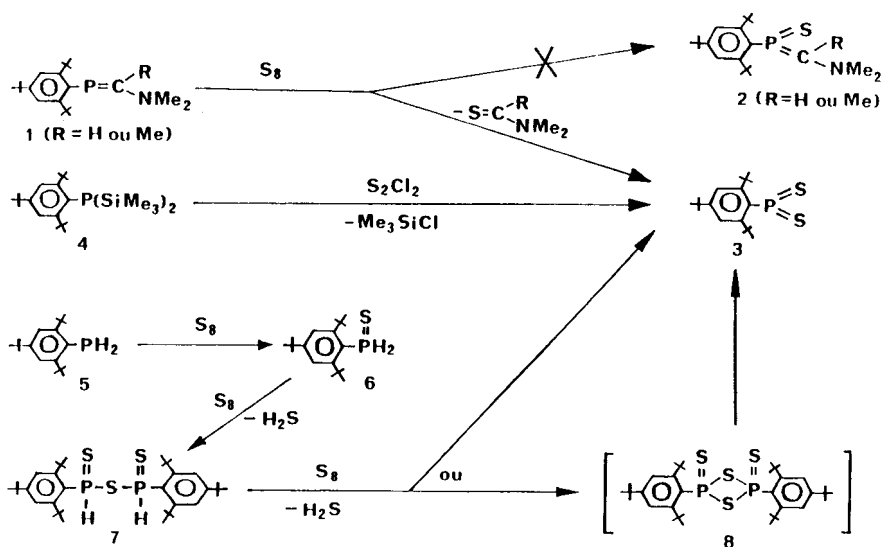
Sterically protected tris(tertiarybutyl)phenylphosphine reacts with sulfur, giving rise to the corresponding sulphide which reacts further to produce bis[tris(tertiarybutyl)phenyl]trithiodiphosphinate. This last compound finally affords the first stable metadithiophosphonate.

Les dérivés phosphorés ou arséniés du tris(tertiobutyl)benzène se sont multipliés ces dernières années dans le domaine des basses coordinences du phosphore ou de l'arsenic. Cet intérêt pour le groupe tris(tertiobutyl)phényle provient évidemment du rôle stabilisateur que joue ce substituant dans ces molécules. C'est également cette propriété qui explique le résultat que nous avons obtenu au cours de nos recherches sur la réactivité thermique et photochimique des phosphaalènes:^{1,2} nous nous sommes aperçu que la réaction du soufre sur les composés **1** ne conduisait pas au produit d'addition attendu **2** mais au premier métadithiophosphonate stable **3**,^{2,3} composé qui a été simultanément isolé par Appel et coll.⁴ par action de la tris(terbutyl)phényl-bis-(triméthylsilyl)phosphine **4** sur le dichlorure de disoufre. Ce métadithiophosphonate **3** pouvait être également obtenu par action du soufre sur la phosphine **5**. Nous avons signalé³ que, au cours de cette dernière réaction, il y avait formation intermédiaire du sulfure de phosphine **6**, préparé en même temps par Yoshifuji et coll.⁵, puis d'un composé encore non identifié (δ ^{31}P dans le benzène 49.8; $J_{\text{PH}} = 572.2$ Hz)*. Il était intéressant d'isoler et de caractériser ce composé intermédiaire qui pouvait fournir une indication sur le chemin réactionnel conduisant au métadithiophosphonate **3**.

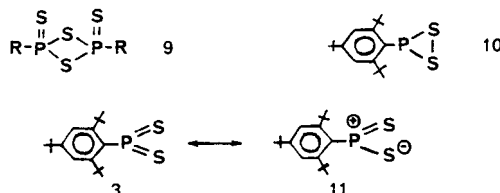
La réaction du soufre sur les phosphines RPH_2 est bien connue:⁶ elle conduit aux thioanhydrides des acides dithiophosphoniques **9**, composés également synthétisés par d'autres méthodes.^{7,10} Cependant le résultat de l'action du soufre sur la phosphine **5** ne peut être un dimère de ce type. En effet, le déplacement chimique de ^{31}P de ces thioanhydrides des acides dithiophosphoniques **9** se situe entre 14 et 35 ppm.¹⁰

Le déplacement chimique de ^{31}P du composé que nous avons obtenu (295.3 ppm) a une valeur beaucoup trop grande pour être un dérivé du phosphore tétracoordonné. Il ne peut non plus s'agir d'un dithiophosphirane **10** pour lequel on devrait noter un très fort blindage.^{11,12} Le déblindage observé est plutôt caractéristique d'une

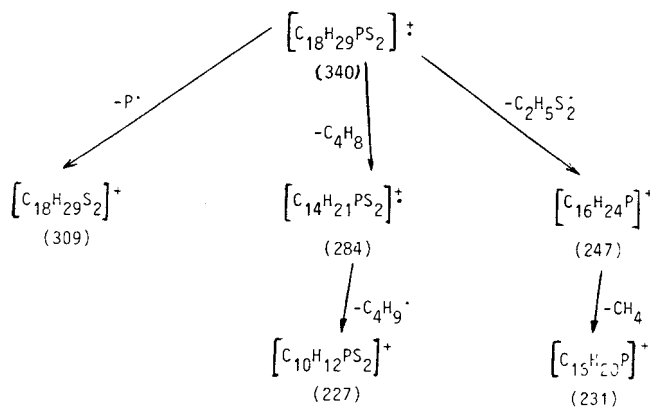
*Nous avons également observé en RMN ^{31}P un signal à 17.6 ppm ($J_{\text{PH}} = 456.5$) qui n'apparaît pas quand on opère en l'absence de tout oxygène. Il s'agit donc vraisemblablement d'un composé oxygéné.



hybridation sp_2 du phosphore avec contribution de la forme phosphénium 11 postulée par Lawesson pour le composé 9 (R = C_6H_4-OMe).¹³

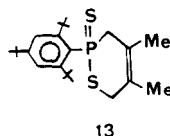
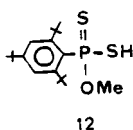


La forme monomère 3 (\leftrightarrow 11) a d'ailleurs été corroborée par spectrométrie de masse: nous avons représenté sur le Schéma 1 les premières fragmentations (m/e supérieur ou égal à 227; intensité > 10%) obtenues à 70°C. Cette structure a vu également sa confirmation dans le résultat de l'étude cristallographique réalisée par Appel et coll.⁴



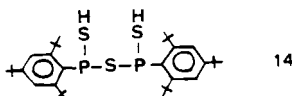
SCHEMA 1

La réaction du méthanol sur le métadithiophosphonate **3** montre bien que le phosphore est porteur d'une charge partielle positive: en effet, elle conduit uniquement au thioester **12** par addition-1,2. C'est une cycloaddition [4 + 2] qu'on observe avec le diméthyl-2,3 butadiène avec formation de la tris(tertiobutyl)phényl-2 thio-2 diméthyl-4,5 tétrahydro-1,2,3,6 thiaphosphorinne-1,2 **13**. Il convient de remarquer que ces deux réactions ne sont pas caractéristiques de la forme monomère **3** puisque les thioanhydrides des acides dithiophosphoniques **9** conduisent à des composés analogues.¹⁴



Si l'on suit la réaction de $\frac{3}{8}$ mole de soufre sur une mole de phosphine **5** dans le toluène à 100°C en résonance magnétique nucléaire de ^{31}P , on s'aperçoit que le signal correspondant au sulfure de phosphine **6** initialement formé ($\delta^{31}\text{P} = -26$ ppm; $J_{\text{PH}} = 469.5$ Hz)³ disparaît au fur et à mesure de l'apparition d'un doublet centré à 50.8 ppm (composé intermédiaire) et d'un singulet à 295.3 ppm (métadithiophosphonate **3**). Quand le sulfure **6** a totalement disparu, la proportion de ces deux composés est d'environ 50/50. Si l'on arrête alors le chauffage, il est possible d'isoler ces deux produits de la réaction. Au contraire, si l'on poursuit le chauffage, le doublet disparaît au profit du singulet et l'on obtient en fin de réaction uniquement le métadithiophosphonate **3**. Par ailleurs, si le composé intermédiaire pur est à nouveau chauffé à 100° dans le toluène en présence de soufre, il donne bien le dérivé phosphoré **3**.

Le composé intermédiaire possède la structure **7**. En effet, il ne peut s'agir du dérivé possédant des atomes de phosphore tricoordonné **14** (du moins, en solution) puisque nous avons mis en évidence un couplage $^1J_{\text{PH}}$.

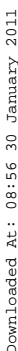


L'étude par résonance magnétique nucléaire de ce composé **7** montre qu'il s'est formé un seul isomère mais ne permet pas de déterminer duquel il s'agit. La constante $^2J_{\text{P-S-P}}$ possède une valeur très faible car elle n'a pu être obtenue ni à partir du spectre de ^{31}P (un simple doublet), ni à partir de celui de ^1H (les deux pics dus aux groupements P—H sont à peine élargis); en RMN de ^{13}C , le massif correspondant au carbone ipso est trop complexe et trop mal résolu pour permettre cette détermination.

Les premières fragmentations (m/e supérieur ou égal à 277, intensité > 10%) obtenues par spectrométrie de masse et les décompositions les plus probables sont représentées sur le Schéma 2. L'identification de ces différents fragments a été réalisée au moyen de l'analyse des amas isotopiques qui permettent de déceler la

Downloaded At: 08:56 30 January 2011

Downloaded At: 08:56 30 January 2011



Downloaded At: 08:56 30 January 2011

d'hydrogène) et l'apparition d'un pont P—S—P donnant le bis tris(tertiobutyl)phényl trithiodiphosphinate 7. La réaction du soufre sur ce composé 7 provoque alors à nouveau l'arrachement des deux hydrogènes restants. Comme aucun autre signal n'est apparu en résonance magnétique nucléaire de ^{31}P dans la zone du phosphore tétracoordonné, le dimère 8, analogue des thioanhydrides des acides thio-phosphoniques 9 déjà cités, n'a pu être mis en évidence mais il n'est pas exclu qu'il se forme de façon transitoire au cours de la réaction. Pour une partie, cette réaction est à rapprocher de la réaction de conversion des nitriles en thioamides obtenue grâce au diphényldithiophosphinate.¹⁵

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Synthèse des tris(tertiobutyl)phényl-1 diméthylamino-2 phosphaéthylène (1, R = H) et phosphapropène-1 (1, R = Me). 2.8 g de tris(tertiobutyl)phénylphosphine 5 (1/100 de mole) et 2.5 g du diméthylacétal du *N,N*-diméthylformamide ou du diméthylacétal du *N,N*-diméthylacétamide (large excès) sont mélangés sans solvant. Le mélange est chauffé à 100°C et agité pendant 6 jours sous atmosphère d'azote dans un appareil à distiller possédant une colonne à reflux très courte. On laisse ensuite refroidir puis le mélange est mis dans un vide de 0.1 mm Hg à 40°C pendant une heure. Le résidu est repris par 40 cm³ du mélange benzène-hexane (proportions: 2/1) et chromatographié sur silice. La solution obtenue est concentrée sous vide. Après séchage, on obtient le phosphaalcène 1. Rendement: 55%. 1, R = H. Les cristaux obtenus sont recristallisés dans le même mélange benzène-hexane F = 96–97°C. Analyse: calculé % pour C₂₁H₃₆NP: C, 75.63; H, 10.88; trouvé %: C, 75.58; H, 10.90. RMN ^{31}P (C₆H₆; réf. ext. H₃PO₄ 85%) δ = 85. RMN ^1H (C₆D₆) δ = 1.06 (18 H, s, *o*-Bu'), 1.5 (9 H, s, *p*-Bu'), 2.07 (6 H, d, $^4J_{\text{PH}}$ = 3.7 Hz, N(CH₃)₂), 7.1 (1 H, d, $^2J_{\text{PH}}$ = 12.7 Hz, P=CH), 7 (2 H, d, H arom.). RMN ^{13}C (CDCl₃) δ = 30.4 (*p*-C(CH₃)₃), 32.6 (*o*-C(CH₃)₃), 32.9 (*p*-C(CH₃)₃), 34.0 (d, *o*-C(CH₃)₂), $^3J_{\text{PC}}$ = 2.3 Hz), 37.5 (NCH₃), 41.5 (d, NCH₃), $^3J_{\text{PC}}$ = 21.7 Hz), 119.2 (d, *m*-arom., $^3J_{\text{PC}}$ = 38.3 Hz), 148.0 (d, ipso-arom., $^1J_{\text{PC}}$ = 40 Hz), 155.0 (d, *o*-arom., $^2J_{\text{PC}}$ = 35.3), 183.9 (d, C-éthylénique, $^1J_{\text{PC}}$ = 90.5 Hz). Spectre de masse (70 eV, 60°C): *m/e* 333 (7%), 278 (7%), 265 (15%), 246 (33%), 231 (100%). 1, R = CH₃. Huile. RMN ^{31}P (C₆H₆) δ = 96.3.

Synthèse du métadithiophosphonate (3). 1—A partir du tris(tertiobutyl)phényl-1 diméthylamino-2 phosphaéthylène (1, R = H). 0.83 g du phosphaalcène (1/400 de mole) est dissous dans du benzène. On ajoute 0.24 g de soufre (3/3200 de mole). Le mélange est chauffé à 65°C pendant 1 h 1/2 puis concentré dans un vide de 0.1 mmHg*.

Le résidu est recristallisé dans l'hexane: on obtient le métadithiophosphonate 3. Rendement = 60%.

2—A partir de la tris(tertiobutyl)phényl phosphine (5). 2.78 g de phosphine (1/100 de mole) sont dissous dans le minimum de toluène. On ajoute 0.96 g de soufre (3/800 de mole) et on chauffe à 105°C pendant 15 h. On concentre ensuite dans un vide de 0.1 mmHg. Le résidu est repris par de l'hexane puis la solution est concentrée. Les cristaux obtenus sont recristallisés dans l'hexane. Rendement = 55%. 3, cristaux jaunes. F = 92–93°C. Analyse: calculé % pour C₁₈H₂₉PS₂: C, 63.49; H, 8.58; P, 9.10; S, 18.83; trouvé %: C, 63.37; H, 8.46; P, 9.21; S, 19.01. RMN ^{31}P (toluène) δ = 295.3. RMN ^1H (C₆D₆) δ = 1.22 (18 H, s, *o*-Bu'), 1.6 (9 H, s, *p*-Bu'), 7.8 (2 H, H arom.). IR (KBr), $\nu_{\text{P-S}}$ 788, 510 cm⁻¹. UV (CH₃CN): λ_{max} = 331 nm (log ϵ = 3.23). Spectre de masse (70 eV, 70°C): *m/e* 340 (3%), 309 (6%), 284 (25%), 247 (39%), 231 (100%), 227 (11%).

Action du méthanol sur le métadithiophosphonate (3). 0.68 g du métadithiophosphonate 3 sont dissous dans environ 5 cm³ de méthanol. Il y a une décoloration presque instantanée. La solution est abandonnée une nuit puis concentrée sous vide. Le résidu est recristallisé dans le méthanol. On obtient 12. Rendement: 90%. F = 70–71°C. Analyse: calculé % pour C₁₉H₃₃OPS₂: C, 61.28; H, 8.93; P, 8.31; S, 17.21; trouvé %: C, 61.15; H, 8.82; P, 8.27; S, 17.49. RMN ^{31}P (CHCl₃) δ = 95.4. RMN ^1H (CDCl₃) δ = 1.23 (18 H, s, *o*-Bu'), 1.43 (9 H, s, *p*-Bu'), 3.66 (3 H, d, $^3J_{\text{PH}}$ = 15 Hz, OCH₃), 7.2 (2 H, H arom.).

*La présence du *N,N*-diméthylthioformamide a pu être décelée dans un piège à air liquide par chromatographie en phase vapeur.

Action du diméthyl-2,3 butadiène sur le métadithiophosphonate (3). 1.36 g du métadithiophosphonate **3** sont dissous dans le minimum de benzène. On ajoute 0.5 g de diméthyl-2,3 butadiène (large excès). On chauffe le mélange à 65°C pendant 10 h sous argon. La solution est concentrée à siccité sous vide. Le résidu est recristallisé dans l'acétate d'éthyle. On obtient **13**. Rendement: 30%. F = 65°C. Analyse: calculé % pour C₂₄H₃₉PS₂: C, 68.20; H, 9.30; P, 7.33; S, 15.17; trouvé %: C, 67.89; H, 9.15; P, 7.41; S, 15.31. RMN ³¹P (CHCl₃) δ = 42.7. RMN ¹H (CDCl₃) δ = 1.25 (18 H, s, *o*-Bu'), 1.55 (9 H, s, *p*-Bu'), 1.68 (3 H, s, Me), 1.90 (3 H, s, Me), entre 2.8 et 4.0 (4 H, m, CH₂), vers 7.6 (2H, H arom.).

Synthèse du bis[tris(tertiobutyl)phényl]trithiodiphosphinate (7). La réaction du soufre sur la phosphine **5** est réalisée comme précédemment mais est suivie par résonance magnétique nucléaire de ³¹P. Quand le sulfure de phosphine **6** initialement formé (δ ³¹P = -26 dans le benzène; ¹J_{PH} = 469.5 Hz) a totalement disparu (environ au bout de 5 h), on laisse revenir le mélange réactionnel à la température ordinaire puis on concentre à siccité sous vide. Le résidu est lavé à l'hexane qui dissout le métadithiophosphonate **3** formé puis repris par le minimum de chloroforme. Cette solution chloroformique est à son tour concentrée. Les cristaux ainsi obtenus sont recristallisés dans le chloroforme. On obtient le composé **7**. Rendement: 35%. F = 159–160°C. Analyse: calculé % pour C₃₆H₄₀P₂S₃: C, 66.42; H, 9.29; P, 9.52; S, 14.78; trouvé %: C, 66.05; H, 9.0; P, 9.35; S, 14.98. RMN ³¹P (toluène) δ = 50.8 (d, ¹J_{PH} = 572.2 Hz). RMN ¹H (CDCl₃) δ = 1.2 (36 H, s, *o*-Bu'), 1.35 (18 H, s, *p*-Bu'), 7.1 (4 H, d, *p*-arom.), 9.03 (2 H, d, ¹J_{PH} = 572 Hz, PH). RMN ¹³C (CDCl₃) δ = 31.0 (*p*-C(CH₃)₃), 34.0 (d, *o*-C(CH₃)₃), ⁴J_{PC} = 1.8 Hz), 35.0 (*p*-C(CH₃)₃), 38.9 (d, *o*-C(CH₃)₃), ³J_{PC} = 3.5 Hz), 124.1 (m, ipso-arom.), 153 (*p*-arom.), 156.3 (d, *o*-arom., ²J_{PC} = 5.4 Hz). IR (KBr) ν_{P=S} 842, 685 cm⁻¹, ν_{P-S-P} 508 cm⁻¹. Spectre de masse (70 eV, 70°C): m/e 650 (très faible), 634 (20%), 389 (45%), 341 (10%), 325 (10%), 309 (90%), 293 (100%), 277 (60%).

BIBLIOGRAPHIE

1. A. Meriem, J. P. Majoral, M. Revel et J. Navech, *Tetrahedron Letters*, **24**, 1975 (1983).
2. J. Navech, J. P. Majoral, A. Meriem et R. Kraemer, International Conference on Phosphorus Chemistry, Nice, 1983; *Phosphorus and Sulfur*, **18**, 27 (1983).
3. J. Navech, J. P. Majoral et R. Kraemer, *Tetrahedron Letters*, **24**, 5885 (1983).
4. R. Appel, F. Knoch et H. Kunze, *Angew. Chem., Internat. Edit.*, **22**, 1004 (1983).
5. M. Yoshifuji, K. Shibayama, K. Toyota et N. Inamoto, *Tetrahedron Letters*, **24**, 4227 (1983).
6. K. H. Worms et M. Schmidt-Dunher, in *Organic Phosphorus Compounds*, John Wiley and Sons, New York, 1976, 7, 78.
7. H. Z. Lecher, R. A. Greenwood, K. C. Whitehouse et T. H. Chao, *J. Amer. Chem. Soc.*, **78**, 5018 (1956).
8. L. Maier, *Helv. Chim. Acta.*, **46**, 1812 (1963).
9. M. Baudler et H. W. Valpertz, *Z. Naturforsch.*, **22b**, 222 (1967).
10. E. Fluck et H. Binder, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **377**, 298 (1970).
11. E. Niecke et O. J. Scherer, *Nachr. Chem. Tech.*, **23**, 395 (1975).
12. E. Niecke et D. A. Wildbrecht, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, p. 72 (1981).
13. S. O. Lawesson, International Conference on Phosphorus Chemistry, Durham, 1981; Actes, p. 279 (1981).
14. A. Ecker, I. Boie et U. Schmidt, *Angew. Chem., Internat. Edit.*, **10**, 191 (1971).
15. S. A. Benner, *Tetrahedron Letters*, **22**, 1851 et 1855 (1981).