

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>

### $\alpha$ -Diazophosphines Stables Analogie $\gamma$ 3-Phosphinocarbene/ $\gamma$ 5-Phosphaacetylene

Antoine Baceiredo<sup>a</sup>; Guy Bertrand<sup>a</sup>

<sup>a</sup> U. A 477, Laboratoire des Organométalliques, Université Paul Sabatier, Toulouse Cédex, France

**To cite this Article** Baceiredo, Antoine and Bertrand, Guy(1986) ' $\alpha$ -Diazophosphines Stables Analogie  $\gamma$ 3-Phosphinocarbene/ $\gamma$ 5-Phosphaacetylene', *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 26: 1, 57 — 62

**To link to this Article:** DOI: 10.1080/03086648608084570

**URL:** <http://dx.doi.org/10.1080/03086648608084570>

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.

## α-DIAZOPHOSPHINES STABLES ANALOGIE λ<sup>3</sup>-PHOSPHINOCARBENE / λ<sup>5</sup>- PHOSPHAACETYLENE

ANTOINE BACEIREDO et GUY BERTRAND

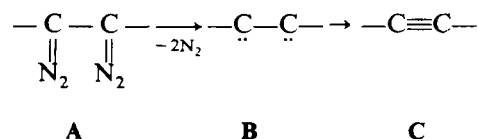
*U.A 477, Laboratoire des Organométalliques, Université Paul Sabatier,  
118 route de Narbonne, 31062 Toulouse Cédex, France*

The photochemical behavior of trimethylsilylbis(diisopropyl-amino)phosphine diazomethane, in the presence of trapping agents, suggests that λ<sup>3</sup>-phosphinocarbenes ( $\text{P}^+-\text{C}^-$ ) can be regarded as phosphorus vinyl ylides ( $\text{P}^+=\text{C}^-$ ) or λ<sup>5</sup>-phosphaacetylenes ( $\text{P}\equiv\text{C}$ ). The synthesis of various stable α-diazophosphorus derivatives is reported.

Le comportement sous photolyse du triméthylsilylbis(diisopropyl-amino)phosphine diazométhane, en présence d'agents de piégeage, montre qu'un λ<sup>3</sup>-phosphinocarbène ( $\text{P}^+-\text{C}^-$ ) présente la réactivité d'un λ<sup>5</sup>-phosphaacétylène très polarisé ( $\text{P}^+=\text{C}^-$  ou  $\text{P}\equiv\text{C}$ ). La synthèse de plusieurs dérivés stables comportant la fonction diazo en α d'un atome de phosphore est décrite.

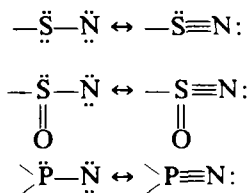
Depuis quelques années, les composés à phosphore doublement lié et à bas degrés de coordination ont fait l'objet de nombreuses études.<sup>1</sup> Par contre, les dérivés possédant un atome de phosphore engagé dans une triple liaison restent rares.<sup>2</sup>

Nous nous intéressons plus particulièrement aux dérivés du phosphore tricoordonné et nous essayons de trouver une méthode générale permettant d'obtenir des espèces du type  $\text{P}\equiv\text{X}$ . L'approche que nous avons choisie est inspirée par une réaction décrite par Curtius en 1889.<sup>3</sup> Cet auteur a, en effet, synthétisé des composés à triple liaison carbone-carbone C par thermolyse de A:

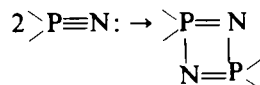


L'α-dicarbène B, très haut en énergie, subit un réarrangement orbitalaire et se stabilise sous forme acétylénique C.

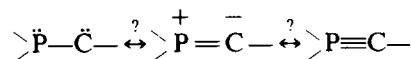
En hétérochimie, on a une configuration électronique similaire lorsqu'on génère une espèce carbénoïde en α d'un hétéroatome porteur d'un doublet libre et d'une orbitale p ou d accessible. C'est le cas des sulfénylnitrènes,<sup>4</sup> des sulfinylnitrènes<sup>5</sup> et des phosphonitrènes<sup>6</sup> qui peuvent respectivement être considérés comme des thiazynes, oxathiazynes et phosphonitriles.



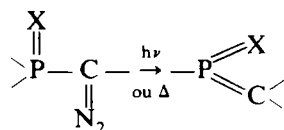
Pour les phosphinonitrènes, la caractérisation du dimère cyclodiphosphazénique<sup>6</sup> montre à l'évidence l'existence d'une liaison multiple phosphore-azote:



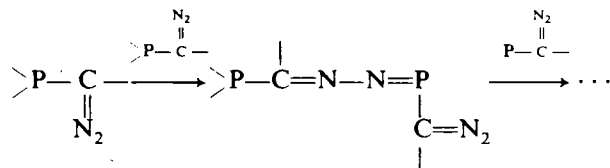
Dans ce mémoire, nous reportons la synthèse et la réactivité d' $\alpha$ -phosphinocarbenes:



Les composés diazoïques étant les précurseurs classiques des carbènes, nous avons choisi de synthétiser des  $\alpha$ -diazophosphines. Il faut cependant noter que les seuls dérivés phosphorés  $\alpha$ -diazoiques connus possèdent un atome de phosphore tétracoordonné.<sup>7</sup> Dans ce cas, il n'y a pas de doublet libre disponible pour stabiliser le carbène sous forme de liaison multiple et sous photolyse ou thermolyse on observe la migration d'un substituant lié au phosphore.

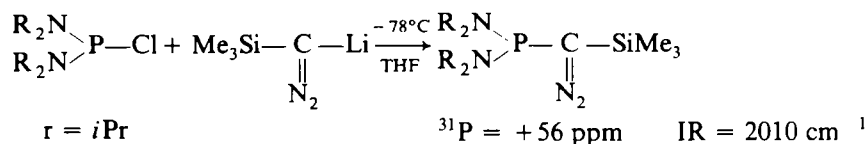


L'absence d' $\alpha$ -diazophosphine peut vraisemblablement s'expliquer par l'existence des réactions de type Staudinger-Meyer.<sup>8</sup> Il est bien connu que les composés diazoïques réagissent avec les phosphines au niveau de la paire libre et on peut donc craindre des réactions intermoléculaires polymérisantes:

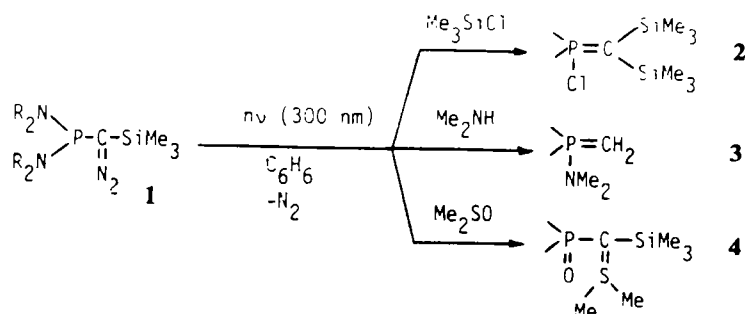


Afin de prévenir ce processus, nous avons masqué la paire libre en utilisant des substituants encombrants sur l'atome de phosphore. Nous avons choisi le groupe diisopropylamino qui s'était avéré très efficace dans le cas des azidophosphines.<sup>6</sup>

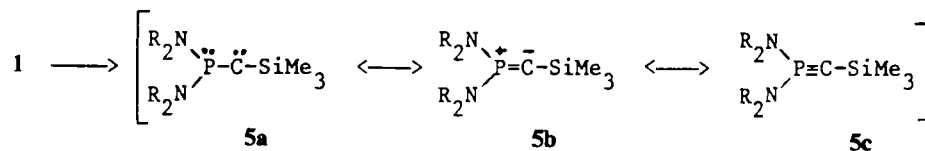
L'action du lithien du triméthylsilyldiazométhane<sup>9</sup> sur la bis(diisopropylamino)chlorophosphine, dans le THF, à  $-78^\circ\text{C}$ , nous a permis d'obtenir le dérivé **1** avec un rendement de 85%. C'est une huile rouge qui possède une stabilité thermique tout à fait remarquable puisqu'on peut la purifier par distillation fractionnée à  $85-90^\circ\text{C}$  sous  $10^{-2}$  mmHg.



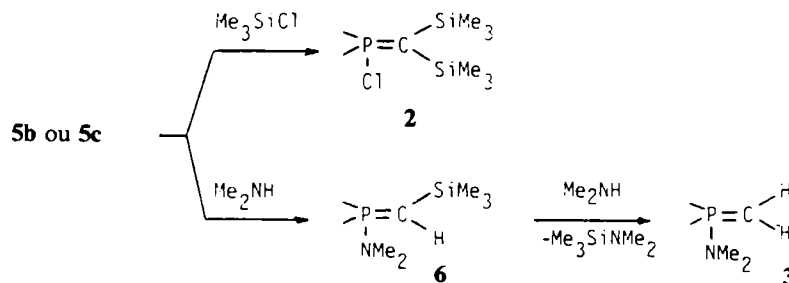
L'irradiation du dérivé **1**, en solution benzénique, à 300 nm, en présence de chlorotriméthylsilane, de diméthylamine ou de diméthylsulfoxyde conduit quantitativement aux composés **2**, **3** ou **4**.



Ces résultats peuvent être aisément rationalisés en faisant intervenir un intermédiaire de type  $\lambda^5$ -phosphaacétyle **5c** ou de type ylure vinylique **5b**. Il est difficile de connaître le degré exact de multiplicité de la liaison phosphore-carbone qui dépend du retour des électrons du carbone dans l'orbitale d vacante du phosphore.

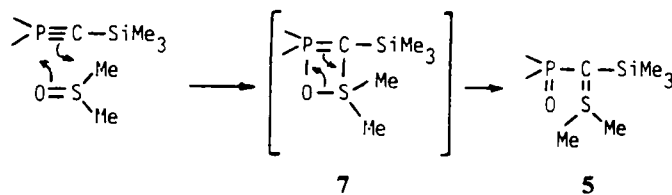


Ainsi, l'action de  $Me_3SiCl$  et de  $Me_2NH$  correspond à une addition [1, 2] sur la liaison multiple phosphore-carbone.

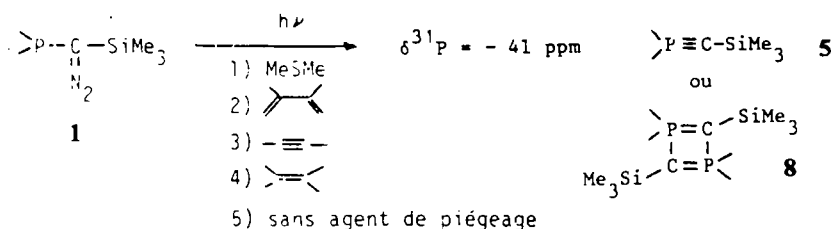


Dans le cas de la diméthylamine, l'excès de réactif clive la liaison carbone-silicium et on observe uniquement la formation de l'ylure **3**. Cette dernière hypothèse a été vérifiée en faisant réagir la diméthylamine sur l'ylure **6** préparé par une autre voie.<sup>10</sup>

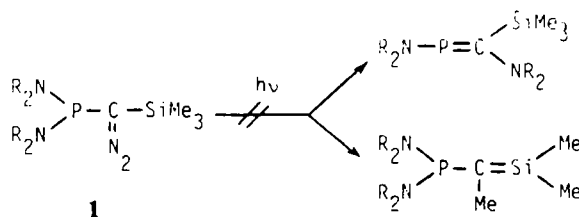
Avec le diméthylsulfoxyde, on a une addition [2 + 2] qui conduit à un cycle à quatre chaînons instable **7** dont l'ouverture donne l'oxyde de phosphine caractérisé **5**.



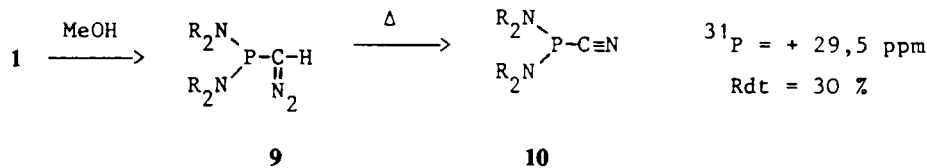
Il est important de noter que les pièges spécifiques des carbènes tels que les diènes, les alcènes, les alcyne ou le diméthylsulfure sont sans action sur l'intermédiaire **5**. En effet, lorsque la photolyse est effectuée en présence de ces réactifs ou en l'absence de tout agent de piégeage, on obtient le même produit majoritaire qui présente un déplacement chimique en RMN du  $^{31}\text{P}$  de  $-41$  ppm. Ce produit est extrêmement fragile et nous n'avons pas pu encore l'isoler. Il n'est pas exclu qu'il s'agisse soit du phosphaacétylène **5**, soit de son dimère **8** (analogue du cyclodiphosphazène obtenu par dimérisation du phosphonitrile<sup>6</sup>).



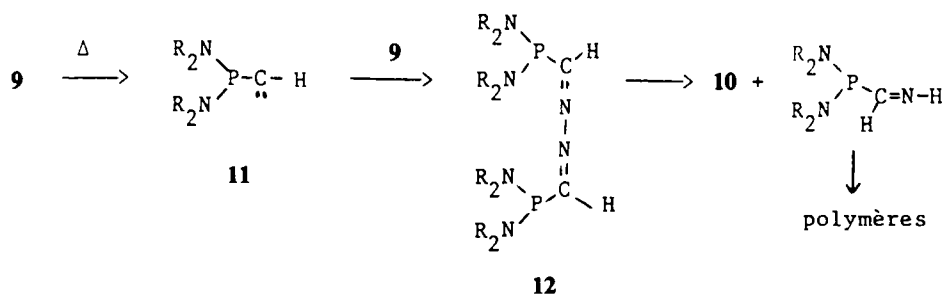
De plus, on n'observe pas de stabilisation du carbène par migration d'un substituant lié au phosphore ou au silicium, ce qui conduirait soit à un dérivé du phosphore dicoordonné, soit à un silaéthylène transitoire.<sup>11</sup>



L'ensemble de ces résultats permet de conclure que l'intermédiaire **5** se comporte comme un dérivé à liaison multiple phosphore-carbone **5b** ou **5c** et noncomme un carbène classique **5a**. Cependant, il est dangereux de généraliser ces résultats dans la mesure où la nature des substituants ou même les conditions expérimentales peuvent interférer grandement sur les populations relatives des formes, **a**, **b** et **c**. Nous avons d'ores et déjà un exemple d' $\alpha$ -diazophosphine qui présente un comportement carbénique. En effet, la thermolyse du bis(diisopropylamino)phosphine diazométhane **9**, synthétisé par méthanolyse de **1**, conduit au phosphinonitrile **10**.

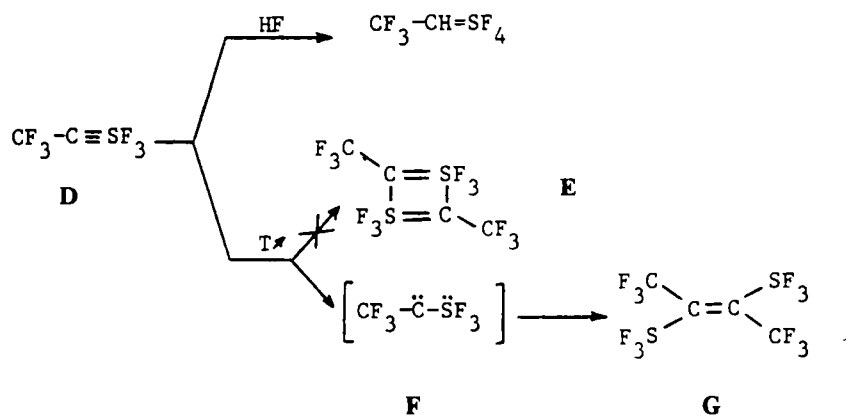


Pour expliquer l'obtention de **10**, il paraît raisonnable de postuler la formation transitoire d'un carbène **11** qui réagirait sur le diazo de départ **9** en donnant l'acétaldazine **12**; ce composé conduirait alors au phosphinonitrile **10** et à des polymères.<sup>12</sup>

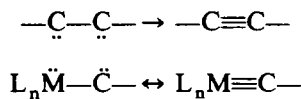


Cette dualité  $\alpha$ -phosphinocarbène ( $\text{>}\ddot{\text{P}}-\ddot{\text{C}}-$ )-phosphaacétylène ( $\text{>P}\equiv\text{C}-$ ) est à rapprocher des résultats décrits récemment par Seppelt et al. en série soufrée.<sup>13</sup>

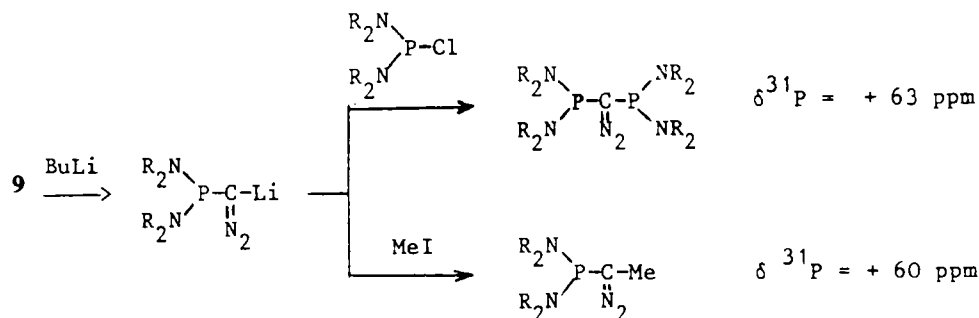
Ces auteurs ont en effet préparé le premier dérivé à triple liaison carbone-soufre **D**. Les résultats de l'analyse par rayons *X* démontrent de façon indiscutable le caractère multiple de cette liaison et l'addition d'acide fluorhydrique le confirme. Par contre, lorsque la température s'élève, le composé **D** se dimérise en donnant non pas un cycle à quatre chaînons **E** (dimère d'un composé à triple liaison) mais l'éthylénique **G** qui est la forme dimère du carbène **F**.



Il apparaît donc clairement que si en série carbonée un  $\alpha$ -dicarbène réagit toujours comme un acétylénique, en hétérochimie les deux formes sont très proches l'une de l'autre.



Pour affiner cette hypothèse, il est bien sûr nécessaire de préparer de nouveaux dérivés diazoïques à substituants variés. Le dérivé **9** s'avère un synthon très intéressant comme le prouvent les premiers résultats obtenus:



L'étude du comportement photochimique de ces nouvelles  $\alpha$ -diazophosphines est en cours.

#### BIBLIOGRAPHIE

1. R. Appel, F. Knoll et I. Ruppert, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **20**, 731 (1981); E. Fluck, *Top. Phosphorus Chem.*, **10**, 193 (1980); M. Regitz et G. Mass, *Top. Current Chem.*, **97**, 71 (1981).
2. T. E. Gier, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 1769 (1961); H. E. Eshtiagh-Hosseini, H. W. Kroto et J. F. Nixon, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 653 (1979); T. A. Cooper, H. W. Kroto, J. F. Nixon et O. Ohashi, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 333 (1980); R. Appel et A. Westerhaus, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **20**, 197 (1980); R. Appel et A. Westerhaus, *Tetrahedron Lett.*, 2159 (1981); G. Becker, G. Gresser et W. Uhl, *Z. Naturforsch. B*, **36**, 16 (1981).
3. Th. Curtius, *Ber. Deut. Chem. Ges.*, **22**, 2161 (1889).
4. O. Glemser et R. Mews, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **19**, 883 (1980) and references cited therein; R. S. Atkinson et B. D. Judkins, *J. Chem. Soc. Perkin I*, 2615 (1981).
5. J. J. Maricich et V. L. Hoffman, *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 7770 (1974).
6. G. Sicard, A. Baceiredo, G. Bertrand et J. P. Majoral, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **23**, 459 (1984); A. Baceiredo, G. Bertrand, J. P. Majoral, G. Sicard, J. Jaud et J. Galy, *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 6088 (1984); G. Trinquier, *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 6969 (1982); A. Baceiredo, G. Bertrand, J. P. Majoral, F. El Anba et G. Manuel, *J. Am. Chem. Soc.*, in press.
7. Pour des revues, voir: M. Regitz "Diazoalkanes"; Thieme: Stuttgart, 1977; M. Regitz et G. Maas, *Topics in Current Chem.*, **97**, 71 (1981).
8. H. Staudinger et J. Meyer, *J. Helv. Chim. Acta*, **2**, 619 (1919); G. Singh et H. Zimmer, *Organometal. Chem. Rev.*, 279 (1967).
9. T. Aoyama, S. Inoue et T. Shioiri, *Tetrahedron Lett.*, **25**, 433 (1984).
10. R. Appel et R. Schmitz, *Chem. Ber.*, **116**, 3521 (1983).
11. Voir par exemple: W. Ando, A. Sekiguchi et T. Migita, *Chem. Lett.*, 779 (1976); A. Sekiguchi et W. Ando, *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 3579 (1981); R. L. Kreeger et H. Schechter, *Tetrahedron Lett.*, **25**, 2061 (1975); M. R. Chedekel, M. Skoglund, K. L. Kreeger et H. Schechter, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 7846 (1976); O. L. Chapman, C. C. Chang, J. Kole, M. E. Jung, J. A. Lowe, T. J. Barton et M. L. Tumey, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 7844 (1976); T. J. Barton et S. K. Hockman, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 1584 (1980).
12. R. K. Brinton, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 842 (1955).
13. B. Pötter, K. Seppelt, A. Simon, E. M. Peters et B. Hettich, *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 980 (1985).