

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>

Quelques Proprietes Chimiques Du Tris(Tertiobutyl)-2,4,6 Phenylldithiophosphorane

J. Navech^a; M. Revel^a; R. Kraemer^a; S. Mathieu^a

^a U.A. 454-Université Paul Sabatier, 118 Route de Narbonne, Toulouse Cédex, France

To cite this Article Navech, J. , Revel, M. , Kraemer, R. and Mathieu, S.(1986) 'Quelques Proprietes Chimiques Du Tris(Tertiobutyl)-2,4,6 Phenylldithiophosphorane', Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 26: 1, 83 — 89

To link to this Article: DOI: 10.1080/03086648608084573

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/03086648608084573>

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.

QUELQUES PROPRIETES CHIMIQUES DU TRIS(TERTIOBUTYL)-2,4,6 PHENYLDITHIOPHOSPHORANE

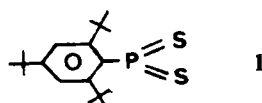
J. NAVECH, M. REVEL, R. KRAEMER et S. MATHIEU

U.A. 454-Université Paul Sabatier, 118 Route de Narbonne 31062,
Toulouse Cédex France

The chemical properties of the dithiometaphosphonate analogue, tris(2,4,6-*t*-butyl)phenyldithiophosphorane (1), are reported in detail.

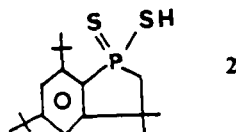
Les métaphosphates et les métaphosphonates sont souvent des intermédiaires dans diverses réactions de composés phosphorés, comme, par exemple, l'hydrolyse de *N*-monoalkylphosphoramidates ou des organomono- et diphosphates, phosphorylation oxydante, transphosphorylation enzymatique ou non enzymatique, etc...

Dans la mesure où nous disposions d'un analogue tel que le tris(tertiobutyl)-2,4,6 phényldithiophosphorane 1,¹⁻³ il était logique d'étudier de façon systématique les propriétés chimiques de ce dithiophosphorane. Cette étude était susceptible d'apporter d'intéressants renseignements sur des composés de ce type.



Ce dithiophosphorane est bien stable à l'état cristallisé, à température ordinaire, en l'absence d'oxygène et d'humidité atmosphérique. Il est bien évident que le reste tris(tertiobutyl)phényle a un rôle stabilisateur, par effet stérique. Cependant, la stabilité de ce composé diminue en solution, dès la température ordinaire.

A 110°C, même en l'absence de solvant, ce composé subit diverses transformations ou décompositions. En premier lieu, il s'isomérisé par migration d'un hydrogène d'un groupe tertibutyle en ortho et cyclisation intramoléculaire: on obtient ainsi le dérivé du phospho-1 indane 2,⁴ obtenu également par Cowley et coll. en faisant réagir du soufre à l'ébullition du toluène sur le di[tris(tertiobutyl)phényl] diphosphène.⁵ La formation de ce composé peut être déjà observée au cours de la réaction de synthèse du dithiophosphorane 1.⁴

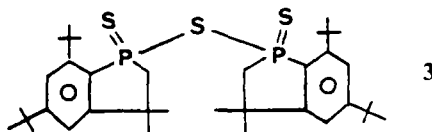


Cette réaction d'isomérisation présente une analogie évidente avec celle décrite par Cadogan *et al.*⁶ dans le cas de l'analogue dioxophosphorane.

Si l'on continue à chauffer, apparaissent deux nouveaux composés phosphorés ($\delta^{31}\text{P} = 67$ et 84 ppm dans CH_2Cl_2), du soufre, du sulfure d'hydrogène et du

tris(tertiobutyl)-1,3,5 benzène. Ce dernier composé ne peut venir que de la coupure de la liaison P—C arylique. Cette coupure est très nette quand on chauffe le dithiophosphorane **1** à 110°C sous vide et sans solvant: il y a sublimation d'une importante quantité de tris(tertiobutyl)-1,3,5 benzène légèrement souillé de traces de soufre.

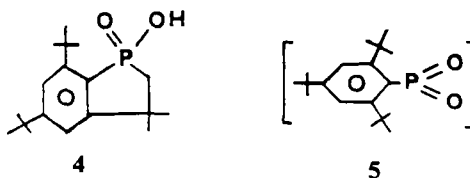
Le composé phosphoré dont le déplacement chimique de ^{31}P est à 67 ppm a pu être isolé par chromatographie sur colonne: il s'agit du dérivé du di(phospha-1 indane) avec un pont P—S—P **3**. (RMN ^1H dans CDCl_3 , $\delta = 1.0$ (18 H), 1.2 (12 H), 1.8 (18 H), massif vers 2.4 (4 H), massif vers 7.3 (4 H); spectre de masse: fragmentation à 355, 339, 307, 341, 325, ...)



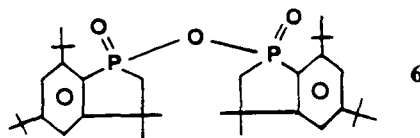
Le composé dont le déplacement chimique de ^{31}P est à 84 ppm n'a pas pu être caractérisé. Comme il s'agit d'une huile et que le signal en RMN ^{31}P est assez large (largeur à mi-hauteur = 160 MHz), on peut penser qu'il s'agit d'un oligomère à liaisons P—S formé par rupture des liaisons P—C aryliques.

Il est actuellement difficile de proposer un ordre de filiation des différents composés apparus au cours de cette décomposition thermique. Il est tentant d'expliquer la formation du dérivé **3** par départ d'une molécule de sulfure d'hydrogène entre deux molécules du phospha-1 indane **2** mais il n'est pas sûr que ce dernier soit un précurseur de l'autre. Par ailleurs, il est peu probable que la décomposition du composé **3** conduise à un oligomère.

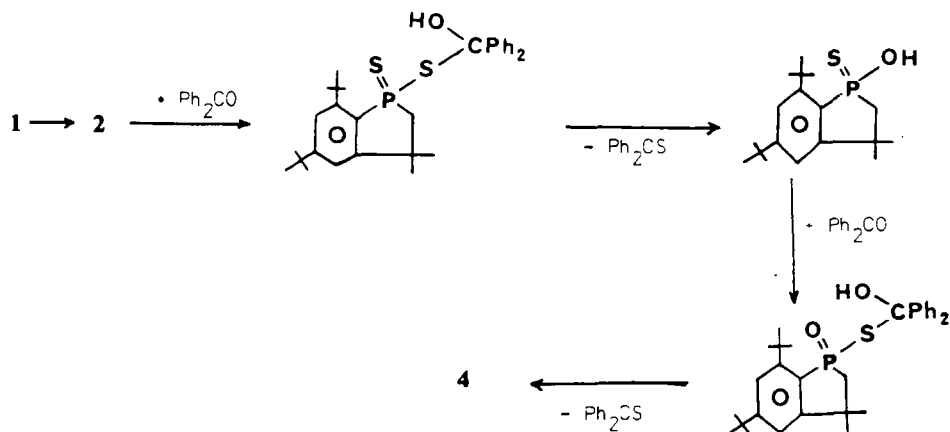
L'action d'un oxydant comme le tétraoxyde de diazote donne un autre dérivé du phospha-1 indane **4**.^{6,7} Deux chemins réactionnels peuvent être proposés pour expliquer cette réaction: ou bien, il y a d'abord isomérisation en dérivé du phospha-1 indane **2** puis remplacement successif de chacun des atomes de soufre par un atome d'oxygène; ou bien, le remplacement des sulfures par des oxygènes a lieu avant l'isomérisation, ce qui implique la formation intermédiaire du dioxophosphorane **5**. Le fait que l'essai d'oxydation du dérivé **2** par le tétraoxyde de diazote ne conduise pas à **4** semble indiquer que la deuxième hypothèse est la plus probable.



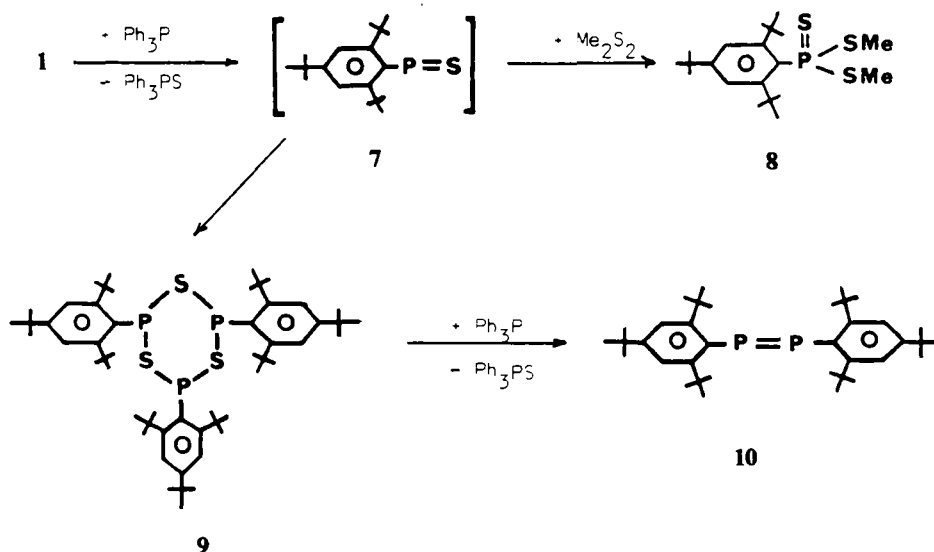
L'action du diméthylsulfoxyde utilisé comme solvant est plus lente. Elle conduit à un autre dérivé du di(phospha-1 indane) avec un pont pyro **6**.⁷



Le dithiophosphorane **1** est un analogue du réactif de Lawesson mais, il est vrai, sous une forme monomérique. Comme tel, il doit présenter un pouvoir sulfurant. Effectivement, il réagit sur la benzophénone pour donner la thiobenzophénone et le dérivé du phospho-1 indane **4**, selon un mécanisme qui doit faire intervenir une double transposition-1,3.



Ce phosphorane **1** réagit également à température ordinaire sur une phosphine tertiaire, comme la triphénylphosphine ou la tris(diméthylamino)phosphine pour donner le sulfure de phosphine correspondant et le sulfure de phosphinidène **7**, intermédiaire qu'il a été impossible d'isoler ou simplement de mettre en évidence par RMN de ^{31}P , même à basse température, mais dont la formation a pu être prouvée par piégeage avec le diméthylsulfure et obtention du trithiophosphonate **8** (RMN ^{31}P dans CH_2Cl_2 , $\delta = 77.7$). En l'absence de tout agent de piégeage, cet intermédiaire dicoordonné **7** se trimérise instantanément en cyclotriphosphathiane **9** qui donne en présence d'un excès de phosphine le diphosphène **10**.⁸

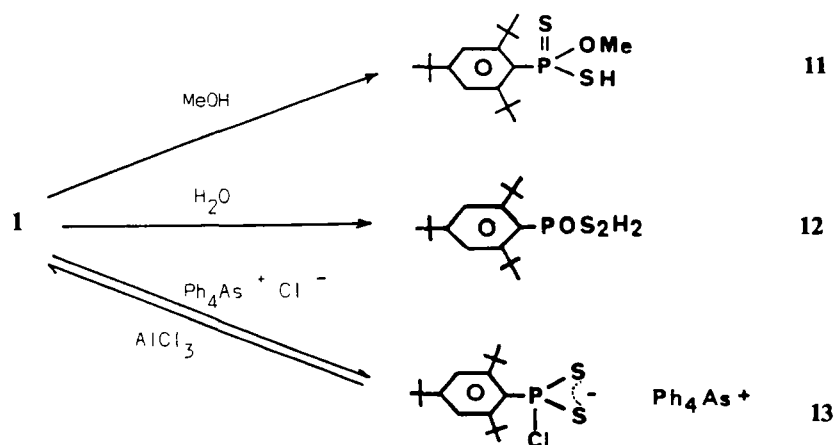


Ainsi donc, la réaction d'une phosphine tertiaire sur le dithiophosphorane **1** est une réaction qui permet de passer d'un dérivé du phosphore tricoordonné pentavalent à un dérivé du phosphore dicoordonné trivalent à double liaison —P=P— . Plus encore, comme le dithiophosphorane **1** peut être obtenu à partir d'un dérivé du phosphore dicoordonné trivalent à double liaison P=C ,³ cette réaction peut être considérée comme une méthode permettant de passer d'un composé de structure —P=C< à un diphosphène.

Compte tenu de nos résultats sur l'effet de la chaleur et sur la désulfuration par une phosphine, il semble que l'on puisse confirmer l'hypothèse de Cowley et Pakulski⁵ selon laquelle la sulfuration du diphosphène **10** à reflux du toluène se ferait par l'intermédiaire du sulfure de phosphinidène **7** et (ou) du phosphorane **1**. Cette dernière réaction serait exactement la réaction inverse de celle que nous avons observée ici.

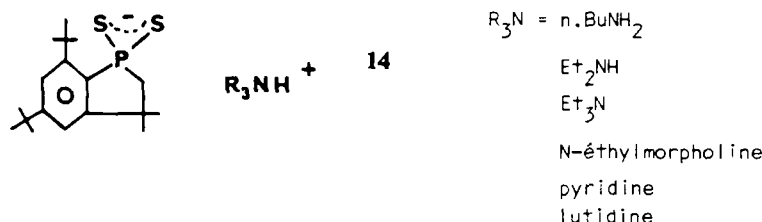
Rien, *a priori*, ne nous permet de préciser quel est le mécanisme réactionnel qui intervient dans la désulfuration du dithiophosphorane **1** par une phosphine tertiaire. Cependant, on peut imaginer qu'il y a attaque nucléophile de la triphénylphosphine sur l'atome de phosphore du phosphorane puis départ de sulfure de triphénylphosphine. Cela suppose que l'atome de phosphore du composé **1** est électrophile et porteur d'une charge partielle δ^+ . C'est une hypothèse que nous avons déjà émise à cause du fort déblindage que l'on observe en RMN ^{31}P ($\delta = 295.3$ ppm) et qui ne semble pas déraisonnable dans la mesure où différents auteurs ont proposé un type analogue de polarisation pour d'autres dérivés du phosphore tricoordonné pentavalent.^{9,10}

Nous avons pu prouver cette électrophilie en faisant réagir divers nucléophiles. Le méthanol donne bien l'addition-1,2 attendue.^{1,3} De même, l'action de l'eau conduit à l'acide dithiophosphonique **12**. Le chlorure de tétraphénylarsonium permet d'obtenir le composé **13** mais, ici, il est possible de revenir au phosphorane de départ par adjonction de chlorure d'aluminium.⁴



Compte tenu de ces résultats, on pouvait s'attendre à ce que les amines primaires et secondaires donnent une addition-1,2. De même, les amines tertiaires auraient pu conduire à un adduit zwitterionique analogue à ceux qui ont été préparés par Meisel et Grunze.¹¹

En fait, les amines qu'elles soient primaires, secondaires ou tertiaires provoquent l'isomérisation en phospho-1 indane **2** dès la température ordinaire et la salification de la fonction SH.⁴



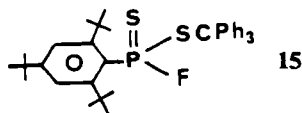
Une corrélation entre la basicité de l'amine et la vitesse de la réaction a pu être mise en évidence: avec la *n*-butylamine, la diéthylamine, la triéthylamine et la *N*-éthylmorpholine, la réaction est très rapide (de quelques minutes à une heure environ); avec la pyridine et la lutidine, elle est beaucoup plus lente (un à deux jours); enfin avec la diphénylamine, il n'y a pas de réaction observable au bout d'un mois.

Cette corrélation permet de penser que l'utilisation d'amines suffisamment basiques rend la réaction d'isomérisation plus rapide, à température ordinaire, parce qu'elles favorisent le départ électrofuge d'un proton d'un reste tertibutyle en ortho. La cyclisation est ensuite réalisée par attaque du carbanion ainsi formé sur l'atome de phosphore.

Ainsi donc, cette réaction, bien qu'elle ne conduise pas au résultat attendu, ne vient pas infirmer le caractère électrophile de l'atome de phosphore du phosphorane **1**.

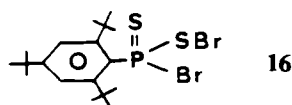
Dans la mesure où l'atome de phosphore est porteur d'une charge partielle δ^+ , on pouvait s'attendre à ce que le (ou les) atome (s) de soufre porte (nt) une charge partielle δ^- et donc présente (nt) une certaine nucléophilie. Nous avons donc fait réagir divers électrophiles mais le triflate de méthyle et l'hexafluorophosphate de triéthylxonium n'ont donné aucune réaction même au bout d'un mois: on obtient uniquement les produits de la décomposition thermique.

Dans le cas de la réaction avec l'hexafluorophosphate de triphénylcarbénium, on obtient également les produits de la décomposition thermique et, avec un faible rendement (environ 15%), le dérivé fluoré du phosphore tétracoordonné **15** (RMN ^{31}P dans CH_2Cl_2 , $\delta = 122$, d, $^1J_{PF} = 1070$ Hz; RMN ^{19}F dans CH_2Cl_2 , $\delta = 21$, $^1J_{PF} = 1070$ Hz). La présence de ce composé ne peut s'expliquer qu'en faisant réagir à la fois la partie anionique et la partie cationique du réactif.

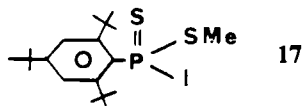


L'action du brome pouvait conduire à un adduit-1,2 **16**. En fait, ici aussi, il n'y a pratiquement pas de réaction entre le brome et le phosphorane **1**, même au bout de trois semaines. En effet, nous n'avons pu mettre en évidence que des traces de l'adduit attendu **16** par spectrométrie de masse dans l'une des fractions provenant de l'extraction du mélange réactionnel par différents solvants: nous avons bien observé

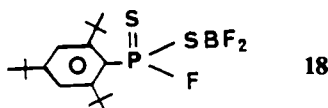
entre $m/e = 498$ et $m/e = 504$ un amas isotopique correspondant à cette structure **16** avec deux atomes de brome et deux atomes de soufre mais la proportion de cet amas isotopique est inférieure à 0.5% et il nous a été impossible de trouver le signal correspondant en RMN de ^{31}P . Pour l'essentiel, nous avons obtenu, une fois de plus, les produits de la décomposition thermique auxquels il faut ajouter ici des quantités non négligeables d'acide bromhydrique.



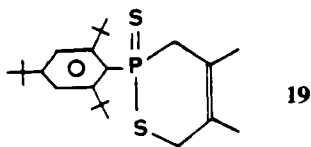
L'iodure de méthyle conduit, avec un mauvais rendement (20%), au composé d'addition-1,2 **17** (RMN ^{31}P dans CH_2Cl_2 , $\delta = 103$).



L'action de l'éthérate de trifluorure de bore sur le phosphorane **1** ne conduit pas à une complexation mais à une addition du réactif sur une liaison $\text{P}=\text{S}$ avec formation du composé **18** (RMN ^{31}P dans CH_2Cl_2 , $\delta = 125.5$, d, $^1J_{\text{PF}} = 1050$ Hz; RMN ^{19}F dans CH_2Cl_2 , $\delta = 19$, d, $^1J_{\text{PF}} = 1050$ Hz, **1F**; -55 , **2F**; RMN ^{11}B dans CH_2Cl_2 , $\delta = -1.8$; spectre de masse: fragmentation à 378, 326).



Une seule réaction de cycloaddition a pu être observée avec le dithiophosphorane **1** celle du diméthyl-2,3 butadiène qui conduit à la tétrahydro thiophosphorine-1,2 **19**.³



Le dithiophosphorane **1** peut donc se comporter comme un agent de sulfuration. Son atome de phosphore présente une électrophilie certaine, ce qui peut s'expliquer par une polarisation d'une (ou des) double(s) liaison(s) $\text{P}=\text{S}$. En revanche, la nucléophilie de l'atome (ou des atomes) de soufre est moins évidente: cela doit pouvoir s'expliquer par le fait que le soufre est un centre mou. Il faut noter la relative fragilité de la liaison $\text{P}-\text{C}$ arylique puisqu'on observe très souvent, même à température ordinaire, le départ de tris(tertobutyl)benzène.

REFERENCES

1. J. Navech, J. P. Majoral et R. Kraemer, *Tetrahedron Letters*, **24**, 5885 (1983).
2. R. Appel, F. Knoch et H. Kunze, *Angew. Chem., Internat. Edit.*, **22**, 1004 (1983).
3. J. Navech, M. Revel et R. Kraemer, *Phosphorus and Sulfur*, **21**, 105 (1984).
4. J. Navech, M. Revel et R. Kraemer, *Tetrahedron Letters*, **26**, 207 (1985).
5. A. H. Cowley et M. Pakulski, *Tetrahedron Letters*, **25**, 2125 (1984).
6. J. I. G. Cadogan, A. H. Cowley, I. Gosney, M. Pakulski et S. Yaslak, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, p. 1408 (1983).
7. S. Magid, thèse, Toulouse, 1983.
8. B. Cetinkaya, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, A. J. Thorne et H. Goldwhite, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, p. 691 (1982).
9. T. A. Van der Knaap, M. Vos et F. Bickelhaupt, *J. Organometallic Chem.*, **244**, 363 (1983).
10. E. Niecke et W. Flick, *Angew. Chem., Internat. Edit.*, **13**, 134 (1974).
11. M. Meisel et H. Grunze, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **360**, 277 (1968).