

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>

Composes Phosphores Possedant la Structure -P

H. Germ^a; J. Navech^a

^a U.A. 454, Université Paul Sabatier, Toulouse, Cédex, (France)

To cite this Article Germ, H. and Navech, J.(1986) 'Composes Phosphores Possedant la Structure -P', *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 26: 3, 327 – 381

To link to this Article: DOI: 10.1080/03086648608084587

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/03086648608084587>

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.

REVIEW

Composés Phosphores Possédant la Structure $-P\equiv$

H. GERMA et J. NAVÉCH

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

(Received June 3, 1985)

Synthesis, structure and reactivity of tricoordinated pentavalent phosphorus derivatives with the structure $-P\equiv$ are described.

La synthèse, la structure et la réactivité de dérivés du phosphore tricoordonné pentavalent possédant la structure $-P\equiv$ sont décrites.

INTRODUCTION

Les composés phosphorés possédant la structure $-P\equiv$ suscitent un très grand intérêt depuis quelques années tant d'un point de vue synthèse et réactivité que d'un point de vue structure. Pendant longtemps, on a supposé l'existence de composés de ce type comme intermédiaires dans de nombreuses réactions (phosphorylation oxydante, oxydation de perfluoroacylphosphines, hydrolyse de *N*-monoalkylphosphoramides ou des organomono- et diphosphates, transphosphorylation enzymatique ou non enzymatique) et, parfois, on a pu les mettre en évidence en les piégeant avec un réactif approprié.¹⁻⁷

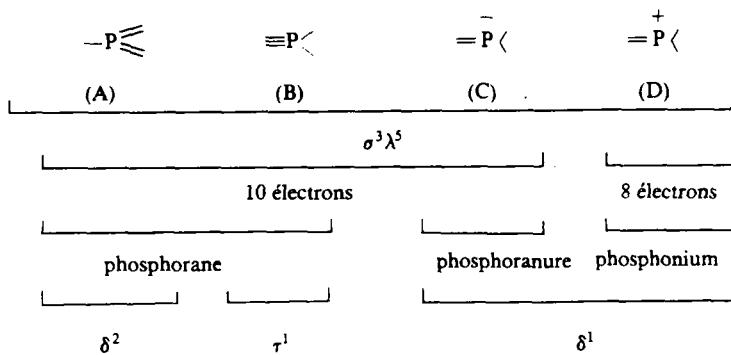
Depuis une dizaine d'années environ, des dérivés possédant cette structure et divers substituants sur l'atome de phosphore ont été isolés et caractérisés.

Nous nous limiterons dans cette mise au point à l'étude des composés présentant une assez bonne stabilité à la température ordinaire et nous ne citerons que les travaux récents dans le cas où les phosphoranes étudiés sont des intermédiaires de réaction. Pour le reste, nous renverrons aux revues de Westheimer⁸ et de Regitz et coll.⁹ De même, nous n'aborderons qu'incidentement le cas des dimères ou des trimères: on se reporterà pour certains d'entre eux à la revue de Maier.¹⁰

NOMENCLATURE

Dans l'état actuel de la nomenclature, il est impossible de désigner par un seul vocable l'ensemble des composés du type X- $P\equiv Y$. La structure autour de l'atome de phosphore doit être précisée. L'utilisation de l'indice de valence formelle et de l'indice σ est insuffisante: en effet, les quatre structures (A), (B), (C) et (D)

correspondent à des dérivés du phosphore $\sigma^3\lambda^5$. De même, le décompte des électrons autour du phosphore ne permet d'éliminer que la structure (D).



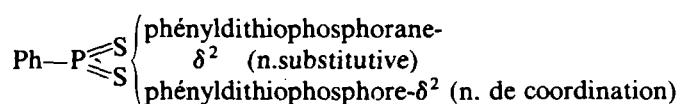
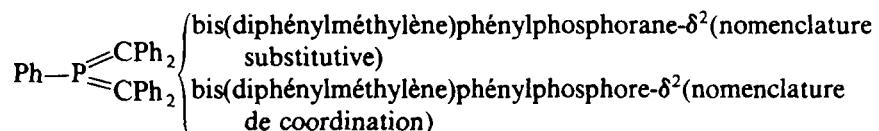
Les composés du type (A) sont, bien entendu, des phosphoranes mais cette désignation ne permet pas de différencier les structures (A) et (B), pas plus que l'association à phosphorane de l'indice de valence formelle, de l'indice σ et du nombre d'électrons. Il convient donc de préciser la présence et le nombre de doubles (ou triples) liaisons autour de l'atome de phosphore. Pour cela, nous suggérons l'emploi de nouveaux indices, les indices de liaisons multiples δ^n pour n doubles liaisons et τ^n pour n triples liaisons.

Dans ces conditions, les composés étudiés ici, type (A), seraient désignés sans ambiguïté par le terme de phosphoranes- δ^2 .

Les indices de liaisons multiples pourraient bien entendu être utilisés avantageusement pour la nomenclature de l'ensemble des dérivés du phosphore (ou de tout autre élément).

Le problème de la dénomination d'un composé est moins complexe dans la mesure où l'énumération des substituants donne une indication sur la structure mais il peut subsister des ambiguïtés dans certains cas. Nous suggérons l'emploi de la nomenclature de substitution ou de la nomenclature de coordination, associées à l'utilisation des indices de liaisons multiples précédemment définis.

Exemples:

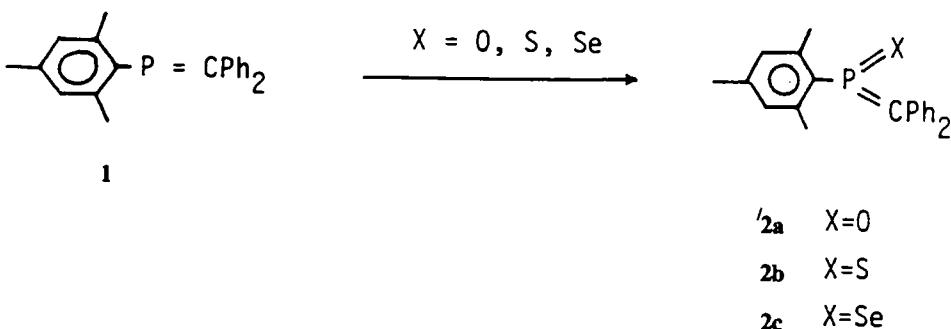


PRÉPARATION

Les modes d'obtention de ces composés sont assez variés. Nous les présenterons suivant la coordinence du dérivé phosphoré de départ.

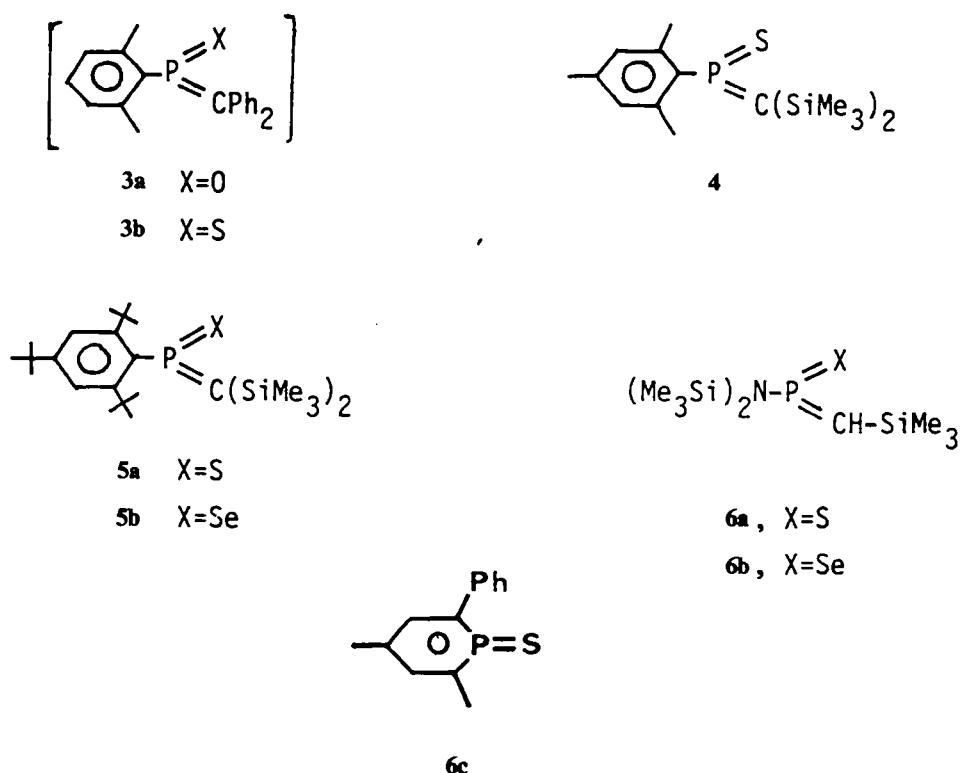
1. *Dérivés du phosphore dicoordonné trivalent ($\sigma^2\lambda^3\delta^1$)*

L'oxygène, le soufre et le sélénium s'additionnent sur le phosphaalcène **1** pour donner les phosphoranes- δ^2 **2**.¹¹⁻¹³

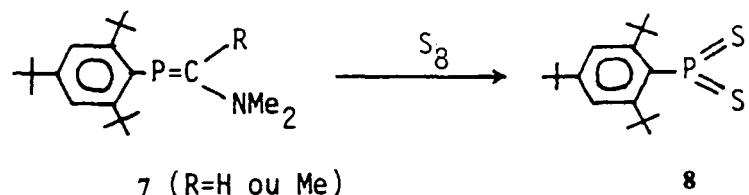


Le dérivé **2a** a été uniquement détecté par piégeage avec l'éthanol. Seul le composé **2c** a été isolé. Le tellure ne réagit pas sur le phosphaalcène **1**.

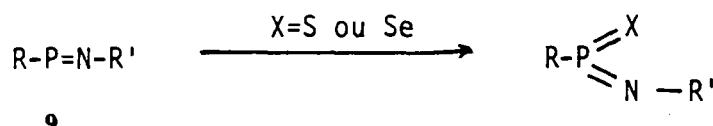
De la même manière, ont été mis en évidence ou obtenus les phosphoranes **3**^{11,12}, **4**¹⁴, **5**¹⁵, **6a**, **6b**^{16,17} et **6c**^{17bis}.



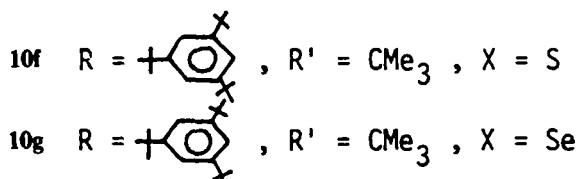
Cependant certains phosphaalcènes se comportent différemment vis-à-vis du soufre: c'est ainsi que les composés 7 conduisent par action du soufre au di-thiophosphorane 8.¹⁸⁻²⁰



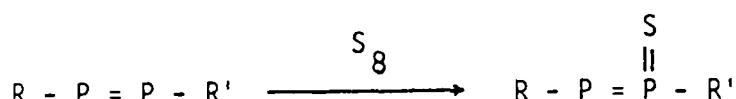
L'addition du soufre et du sélénium aux composés du phosphore dicoordonné à liaison $P=N$ **9** donne également un phosphorane- δ^2 **10**.^{21-24bis} Cependant, le composé formé semble n'être stable qu'avec des substituants encombrants sur les atomes d'azote.

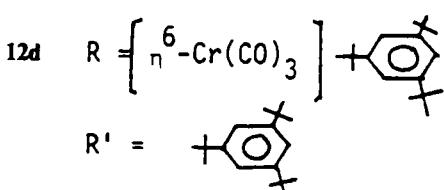
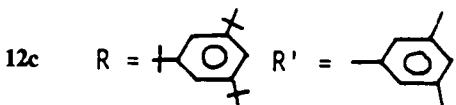
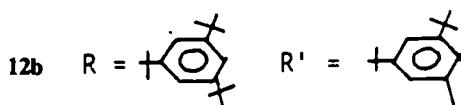
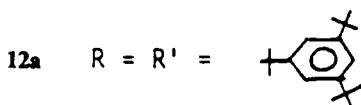
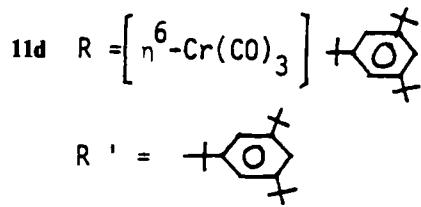
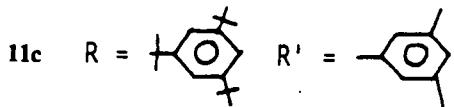


- 10a** $R = N(SiMe_3)_2$, $R' = SiMe_3$, $X = S$
10b $R = N(SiMe_3)_2$, $R' = CMe_3$, $X = S$
10c $R = N(SiMe_3)_2$, $R' = CMe_3$, $X = Se$
10d $R = N(SiMe_3)(CMe_3)$, $R' = CMe_3$, $X = S$
10e $R = N(SiMe_3)(CMe_3)$, $R' = CMe_3$, $X = Se$

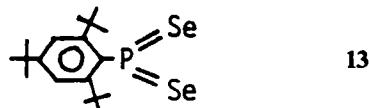


Dans le cas des diphosphènes **11**, on observe également une addition du soufre sur un seul atome de phosphore (apparemment, le moins encombré), ce qui conduit aux composés **12** possédant deux atomes de phosphore de coordinence différente.²⁵⁻²⁷

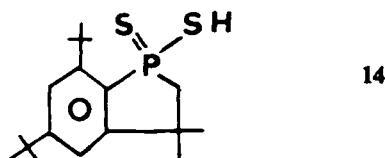




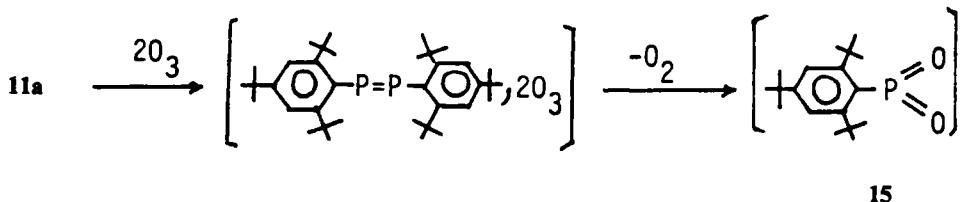
La réaction est moins simple avec le sélénium: on ne s'arrête pas au sélénure correspondant à 12; il y a formation d'un sélénadiphosphirane et du disélénophosphorane 13.²⁸



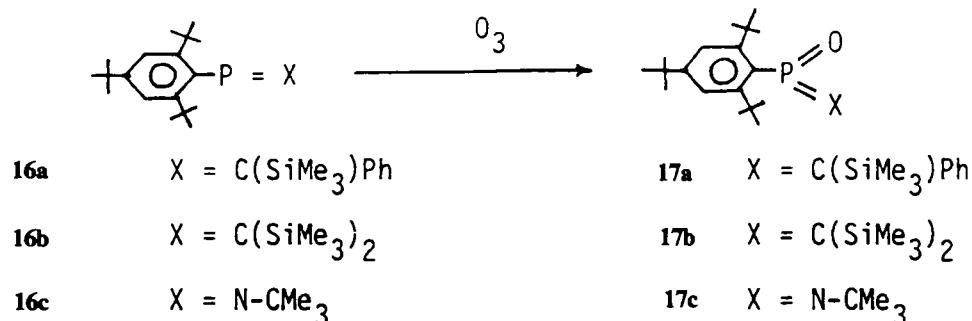
L'action du soufre sur le diphosphène 12a à 110°C conduit au composé bicyclique 14: l'existence du phosphorane 8 a été postulée au cours de cette réaction.²⁹ Nous avons montré que cette hypothèse était, justifiée puisque 14 est le produit de l'isomérisation thermique de 8.³⁰



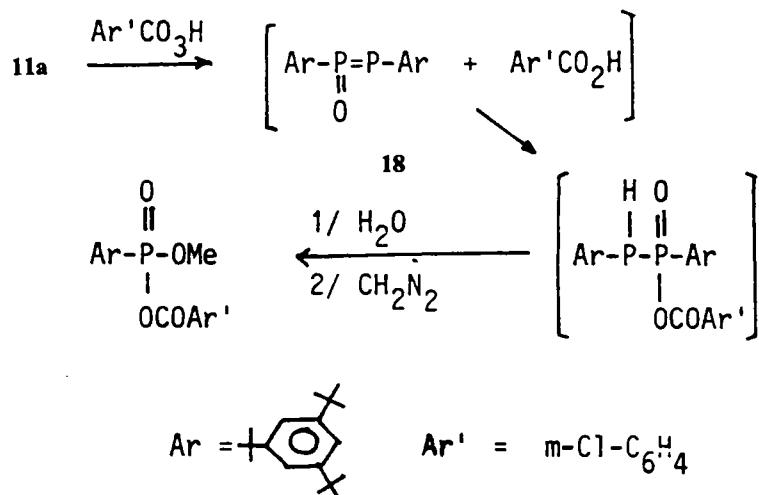
L'ozonolyse du diphosphène 11a à basse température conduit au phosphorane 15, instable à température ordinaire, et qui a pu être piégé, donc caractérisé, par le méthanol.³¹



L'ozonolyse des phosphaalcènes **16a** et **16b** ou du phosphazène **16c** permet d'obtenir les phosphoranes **17**.^{15, 24bis, 32}

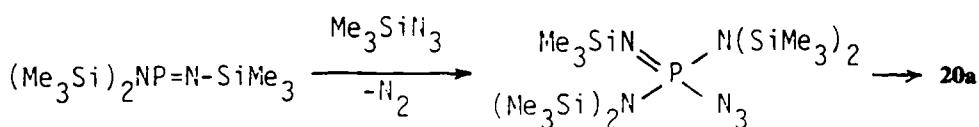


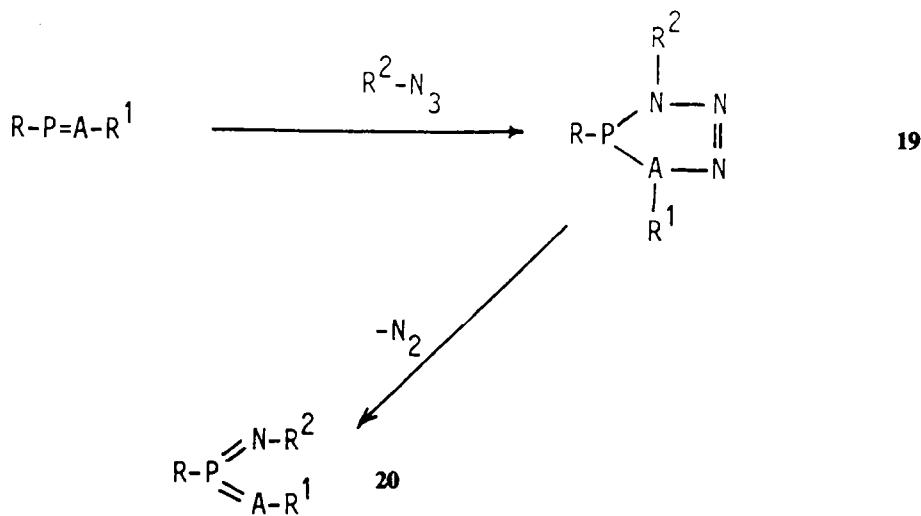
L'oxydation du diphosphène **11a** par l'acide métachloroperbenzoïque donnerait l'oxyde correspondant **18** dont l'existence a été supposée au cours des réactions:



Sa formation est expliquée par un mécanisme analogue à celui de la formation du sulfure de diphosphène **12a**.³³

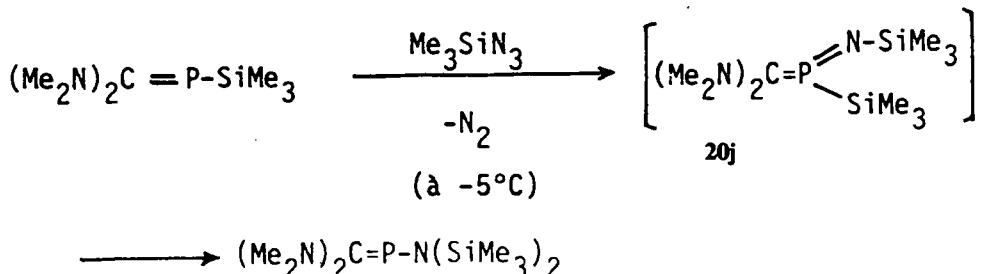
L'oxydation des dérivés du phosphore dicoordonné trivalent δ^1 est également réalisée au moyen des azides selon un mécanisme analogue à celui de la réaction de Staudinger. Cette réaction a été bien étudiée à partir des composés contenant une double liaison $P=N$ ou $P=C$.^{11, 14, 16, 24, 34-44} Elle se ferait en général par l'intermédiaire du cycloadduit thermolabile **19**, susceptible de perdre de l'azote pour conduire aux phosphoranes **20**. La synthèse du composé **20a** procéderait d'un autre mécanisme.³⁵ Le phosphorane **20d** proviendrait de l'isomérisation de **20c**.



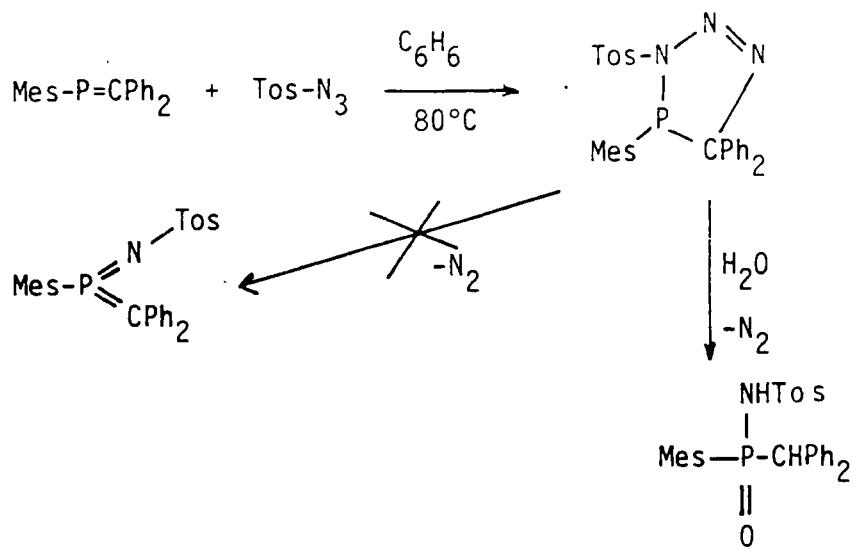


| | | | |
|-----|--|--|------------------------------|
| 20a | $\text{R} = \text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ | $\text{A-R}^1 = \text{N-SiMe}_3$ | $\text{R}^2 = \text{SiMe}_3$ |
| 20b | $\text{R} = \text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ | $\text{A-R}^1 = \text{N-SiMe}_3$ | $\text{R}^2 = \text{CMe}_3$ |
| 20c | $\text{R} = \text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ | $\text{A-R}^1 = \text{N-CMe}_3$ | $\text{R}^2 = \text{CMe}_3$ |
| 20d | $\text{R} = \begin{array}{c} \text{SiMe}_3 \\ \diagup \\ \text{N} \\ \diagdown \\ \text{CMe}_3 \end{array}$ | $\text{A-R}^1 = \text{N-CMe}_3$ | $\text{R}^2 = \text{SiMe}_3$ |
| 20e | $\text{R} = \text{N}(\text{CHMe}_2)_2$ | $\text{A-R}^1 = \text{N-CMe}_3$ | $\text{R}^2 = \text{CMe}_3$ |
| 20f | $\text{R} = \text{—} \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \diagdown \end{array} \text{—}$ | $\text{A-R}^1 = \text{CPh}_2$ | $\text{R}^2 = \text{Ph}$ |
| 20g | $\text{R} = \text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ | $\text{A-R}^1 = \text{CHSiMe}_3$ | $\text{R}^2 = \text{SiMe}_3$ |
| 20h | $\text{R} = \text{—} \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \diagdown \end{array} \text{—}$ | $\text{A-R}^1 = \text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ | $\text{R}^2 = \text{SiMe}_3$ |
| 20i | $\text{R} = \text{—} \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \diagdown \end{array} \text{—}$ | $\text{A-R}^1 = \text{—} \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \diagdown \end{array} \text{—}$ | $\text{R}^2 = \text{Ph}$ |

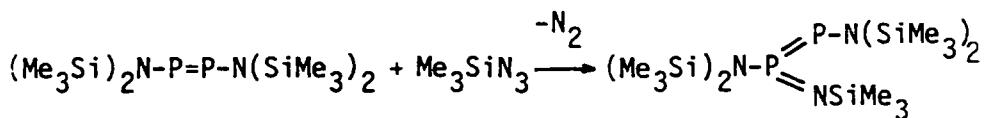
Le passage par le composé **20j** a été supposé dans la réaction suivante:⁴⁴



La réaction de décomposition du cycloadduit **19** en phosphorane n'est pas générale. Elle ne se produit pas dans le cas suivant:⁴²

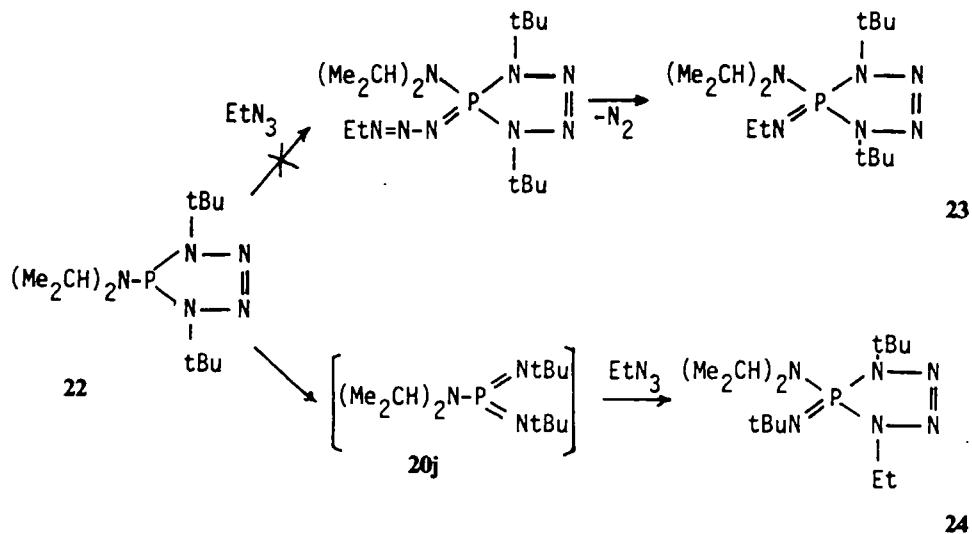


La réaction des azides sur un diphosphène conduit également à un phosphorane $-\delta^2$.⁴⁵

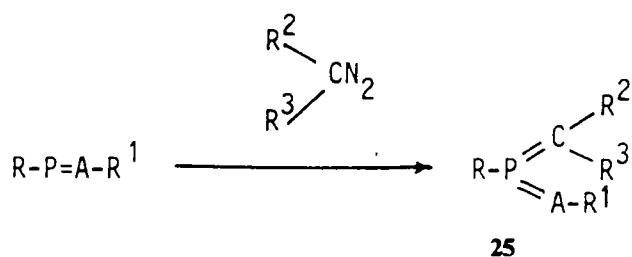


21

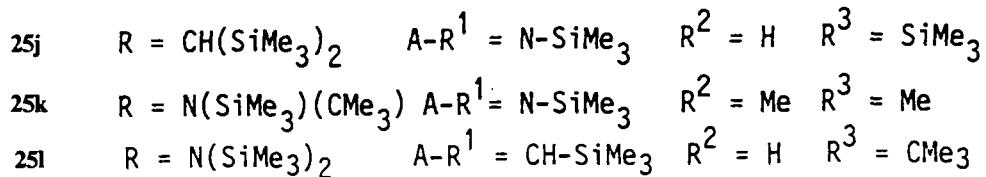
La réaction de l'éthylazide sur la diazaphospholine **22** ne conduit pas au produit de la réaction de Staudinger **23** mais à son isomère **24**: ceci montre qu'il y a eu passage par le phosphorane intermédiaire **20j**.³⁷



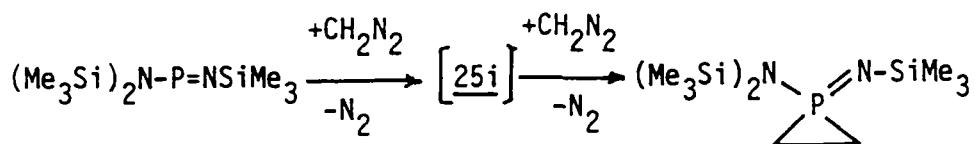
Le même type de réaction est observé avec les diazoalcanes.^{24, 36 et 37, 46 à 49, 107}



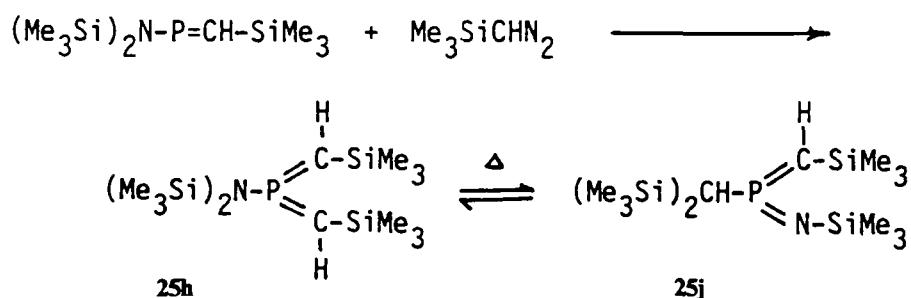
| | | | | |
|-----|-------------------|---------------------|------------|----------------|
| 25a | $R = N(SiMe_3)_2$ | $A-R^1 = N-SiMe_3$ | $R^2 = Me$ | $R^3 = Me$ |
| 25b | $R = N(SiMe_3)_2$ | $A-R^1 = N-SiMe_3$ | $R^2 = Me$ | $R^3 = CH_2Me$ |
| 25c | $R = N(SiMe_3)_2$ | $A-R^1 = N-SiMe_3$ | $R^2 = Me$ | $R^3 = CHMe_2$ |
| 25d | $R = N(SiMe_3)_2$ | $A-R^1 = N-SiMe_3$ | $R^2 = Me$ | $R^3 = CMe_3$ |
| 25e | $R = N(SiMe_3)_2$ | $A-R^1 = N-SiMe_3$ | $R^2 = H$ | $R^3 = Me$ |
| 25f | $R = N(SiMe_3)_2$ | $A-R^1 = N-SiMe_3$ | $R^2 = H$ | $R^3 = CMe_3$ |
| 25g | $R = N(CHMe_2)_2$ | $A-R^1 = N-CMe_3$ | $R^2 = H$ | $R^3 = CMe_3$ |
| 25h | $R = N(SiMe_3)_2$ | $A-R^1 = CH-SiMe_3$ | $R^2 = H$ | $R^3 = SiMe_3$ |
| 25i | $R = N(SiMe_3)_2$ | $A-R^1 = N-SiMe_3$ | $R^2 = H$ | $R^3 = H$ |



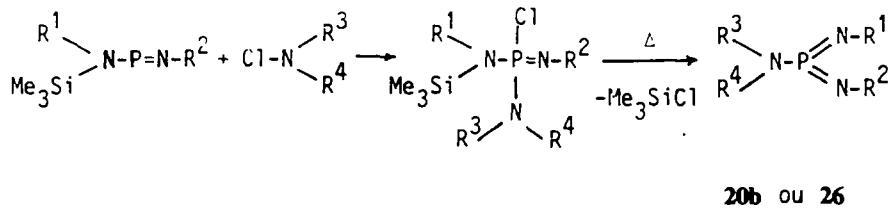
Le phosphorane **25i** n'a pas été isolé mais semble être un intermédiaire dans la réaction.^{27,46}

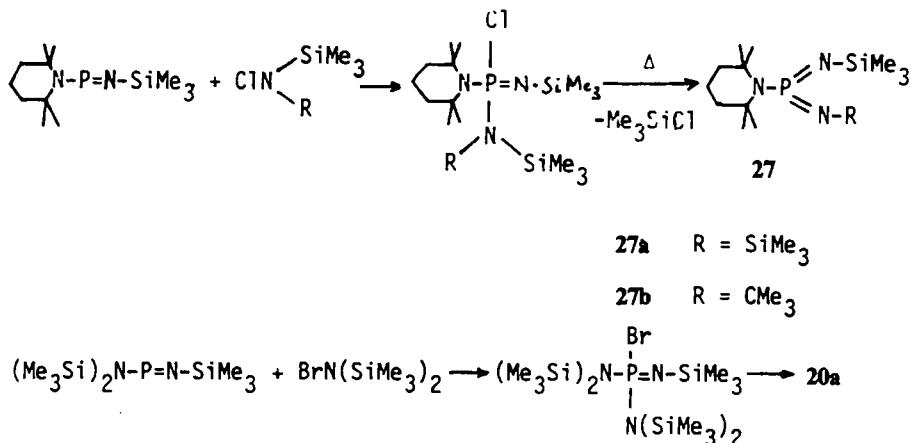


La réaction du diazo (triméthylsilyl)méthane sur la bis(triméthylsilyl)amino(triméthylsilyl)méthylène phosphine conduit dans un premier temps au phosphorane **25h** qui, sous l'influence de la chaleur, s'isomérise en **25i**.¹⁰⁷



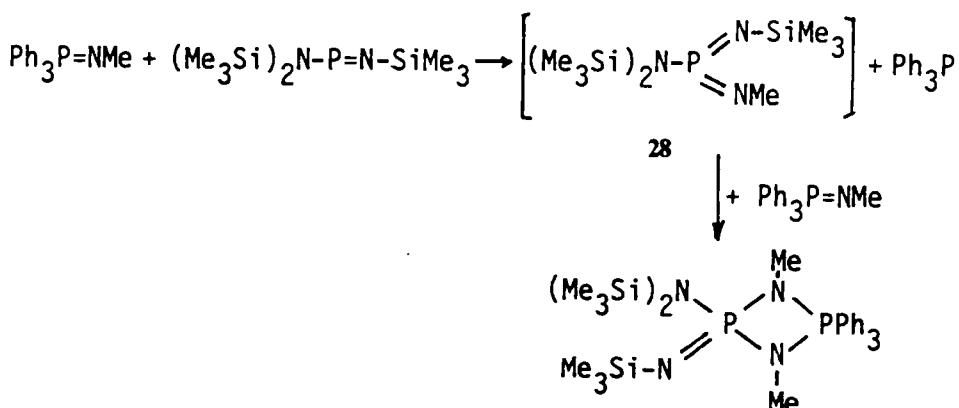
L'action des chloramines (ou des bromamines) sur des aminoiminophosphines- δ^1 conduit à un phosphorane- δ^2 20b, 26, 27 ou 20a par l'intermédiaire d'un phosphorane- δ^1 .⁵⁰





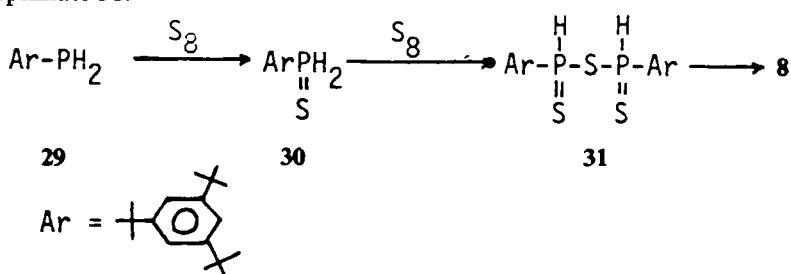
Le composé **20a** est obtenu avec un mauvais rendement quand la dernière réaction est réalisée avec la chloramine correspondante.

Un phosphorane- δ^2 **28** est également observé au cours de la réaction d'un iminophosphorane- δ^1 sur une aminoiminophosphine- δ^1 .⁵¹ En revanche, un tel composé n'est pas observé quand la réaction est réalisée avec une sulfinimine.⁵²

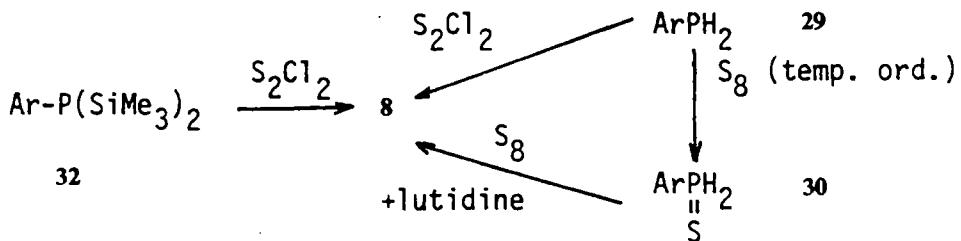


2. Dérivés du phosphore tricoordonné trivalent ($\sigma^3\lambda^3$)

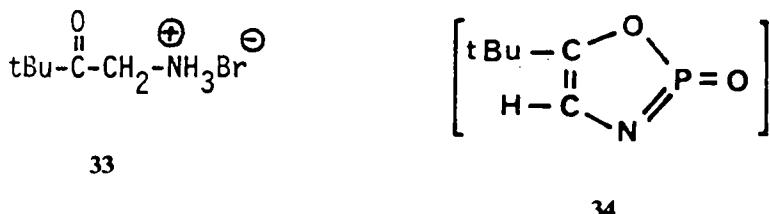
L'action du soufre sur la tris(tertiobutyl)phénylphosphine **29** à 110°C conduit au dithiophosphorane **8** par l'intermédiaire du sulfure de phosphine **30** et du trithiophosphinate **31**.^{19,20}



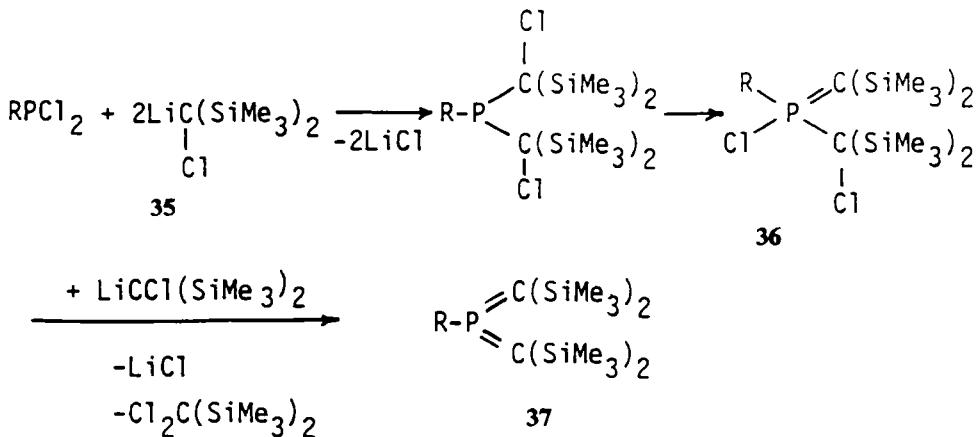
Simultanément, le composé **8** a été obtenu par action du dichlorure de disoufre sur la tris(tertiobutyl)phénylbis(triméthylsilyl)phosphine **32**.⁵³ Puis, un peu plus tard, ce même phosphorane **8** a été préparé d'une part par action du soufre seul à température ordinaire sur la phosphine **29** avec formation du sulfure **30** auquel on ajoute un peu de lutidine, d'autre part par action du dichlorure de disoufre sur la même phosphine.⁵⁴



Au cours de l'action de l'aminocétone **33** sur le trichlorure de phosphore, il pourrait y avoir formation du phosphorane **34** comme intermédiaire puisqu'on obtient finalement son tétramère.⁵⁵



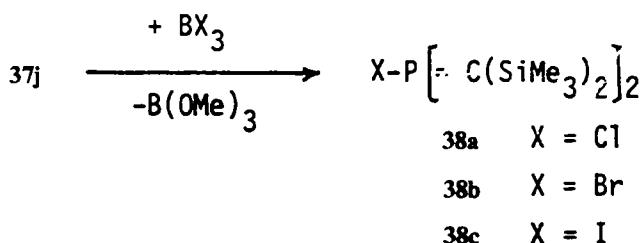
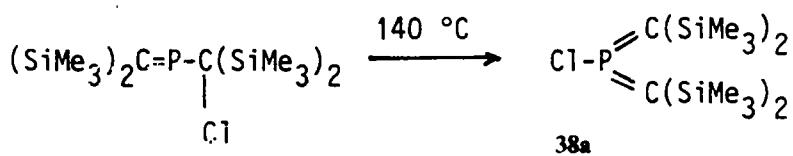
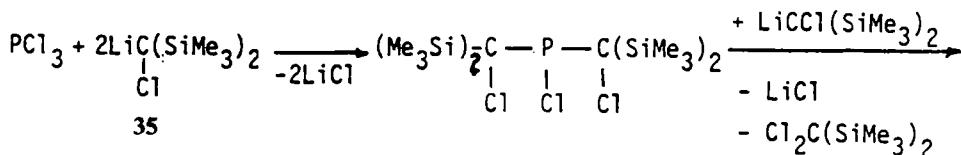
La réaction du lithien **35** sur une chlorophosphine conduit à un phosphorane- δ^2 **37** selon un mécanisme qui fait intervenir une migration étonnante d'un atome de chlore. La même réaction effectuée sur le trichlorure de phosphore conduit au chlorophosphorane- δ^2 **38a**.⁵⁶⁻⁵⁸ L'action d'un trihalogénoborane sur le composé **37j** permet d'obtenir les trois halogénophosphoranes **38**.⁵⁸



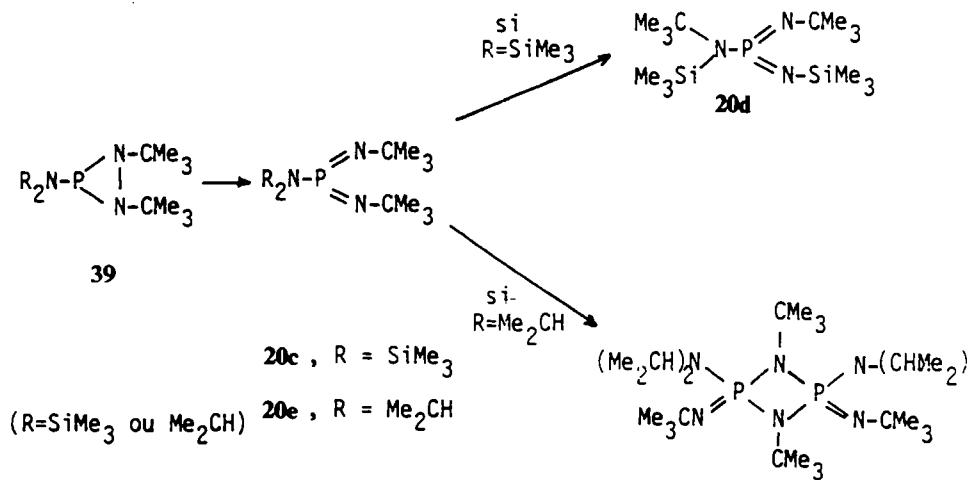
COMPOUNDS WITH THE STRUCTURE $\text{P}\equiv\text{}$

339

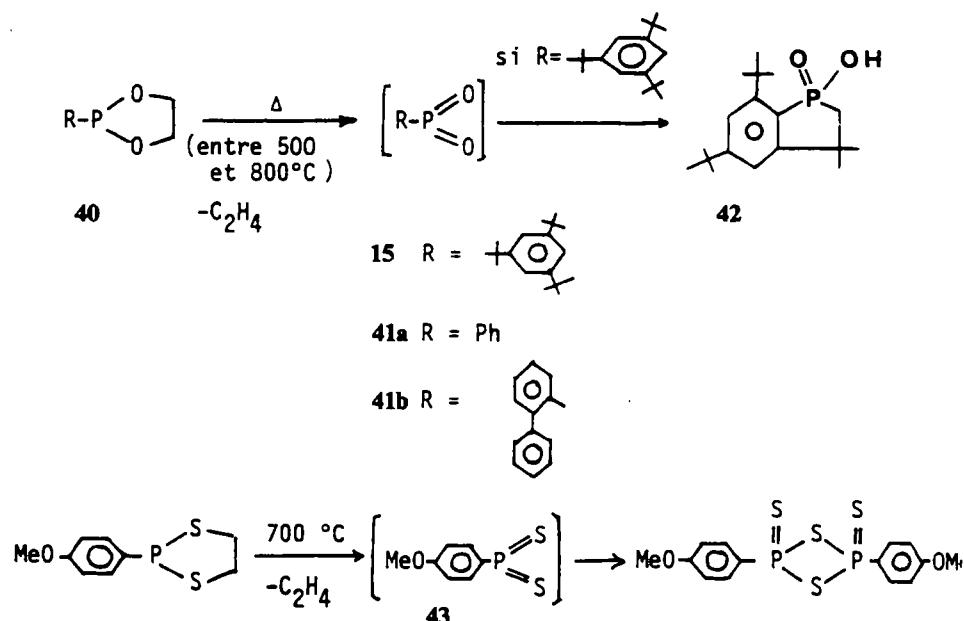
| | | | | | |
|-----|---|-----|--|-----|--|
| 37a | $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_{11}$ | 37g | $\text{R} = \text{Ph}-\text{C}\equiv\text{C}$ | 37l | $\text{R} = \text{Me}_3\text{C}-\text{O}$ |
| 37b | $\text{R} = \text{Ph}$ | 37h | $\text{R} = \text{O}-\text{Me}-\text{C}_6\text{H}_4$ | 37m | $\text{R} = \text{Ph}-\text{O}$ |
| 37c | $\text{R} = \text{Me}_2\text{N}$ | 37i | $\text{R} = \text{fluorényl-9}$ | 37n | $\text{R} = \text{Me}_2\text{CH}-\text{S}$ |
| 37d | $\text{R} = \begin{array}{c} \text{Me} \\ \diagup \\ \text{CH} \\ \diagdown \\ \text{Et} \end{array}$ | 37j | $\text{R} = \text{MeO}$ | 37o | $\text{R} = \text{n-Pent-S}$ |
| | | 37k | $\text{R} = \text{Me}_2\text{CH}-\text{O}$ | 37p | $\text{R} = \text{Ph-S}$ |
| 37e | $\text{R} = \text{Me}_3\text{C}$ | | | | |
| 37f | $\text{R} = \text{Ph}-\text{CH}=\text{CH}$ | | | | |



En solution dans le toluène, les diazaphosphoridines **39** s'isomérisent lentement à 50°C ou en quelques minutes à 100°C pour donner les diimino phosphoranes **20c** ou **20e**. A leur tour, ces deux composés se transforment: le phosphorane **20c** donne le diiminophosphorane **20d** par migration d'un reste triméthylsilyle et l'autre phosphorane **20e** subit une cycloaddition-[2 + 2] avec formation des deux diazadiphosphétidines cis et trans.⁵⁹

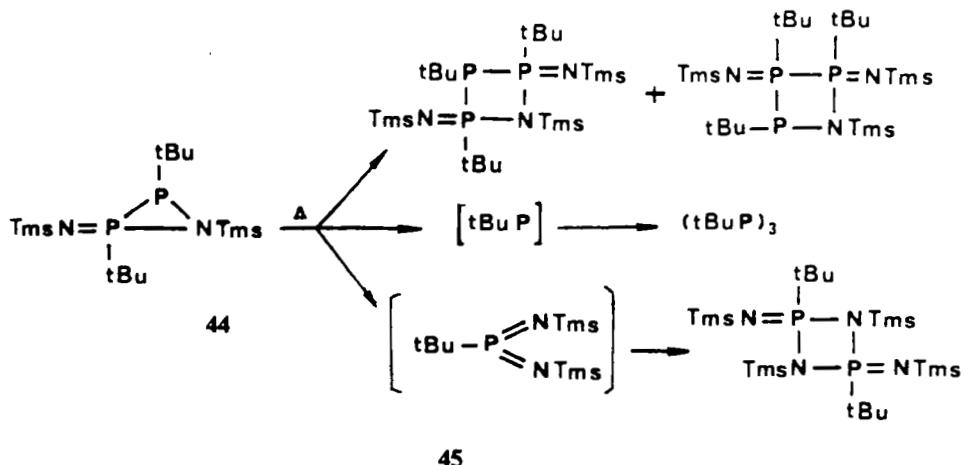


Enfin, la pyrolyse-éclair de différents dioxaphospholanes-1,3,2 **40** donne des phosphoranes- δ^2 **41** qui n'ont pas été isolés mais caractérisés par le produit de la réaction (par exemple **42** dans le cas où R est le groupe tris(tertiobutyl)phényle).⁶⁰⁻⁶² Il en est de même pour le dithiophospholane-1,3,2 **43**.⁶²



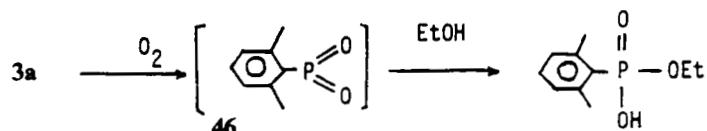
Le chauffage à 140°C de l'azadiphosphhiridine **44** qui contient à la fois un phosphore tricoordonné et un phosphore tétracoordonné provoque une réaction

assez complexe: la diazadiphosphétidine proviendrait de la dimérisation du diimino-phosphorane **45**.⁶³



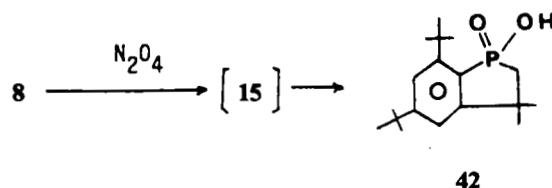
3. Dérivés du phosphore tricoordonné pentavalent ($\sigma^3\lambda^5\delta^2$)

L'oxydation de certains des composés étudiés dans cette mise au point est susceptible de conduire à d'autres phosphoranes- δ^2 . C'est ainsi que l'action de l'oxygène sur le composé **3a** conduit au phosphorane **46** qui a été caractérisé par piégeage avec l'éthanol.¹²



Cette réaction n'a pas lieu avec l'analogue soufré **3b**.

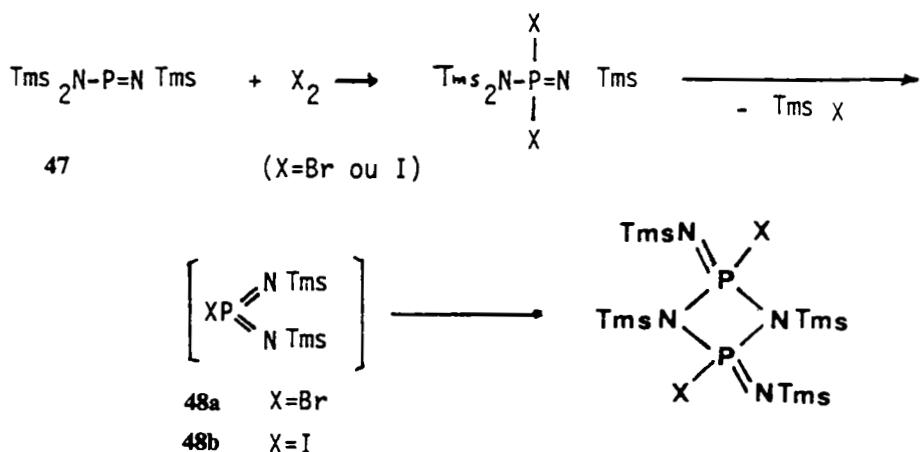
L'action du tétraoxyde de diazote sur le dithiophosphorane **8** conduit au composé **42** selon un mécanisme qui pourrait s'expliquer par la formation intermédiaire de **15**.⁶⁴



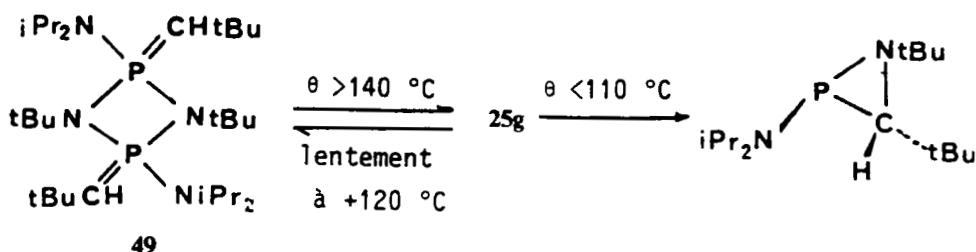
4. Dérivés du phosphore tétracoordonné pentavalent ($\sigma^3\lambda^5\delta^1$)

Nous avons déjà cité l'action du soufre (en présence ou non de lutidine) sur le sulfure de phosphine **30** qui peut être considéré comme un intermédiaire lorsque la réaction est effectuée à partir de la phosphine **29**.

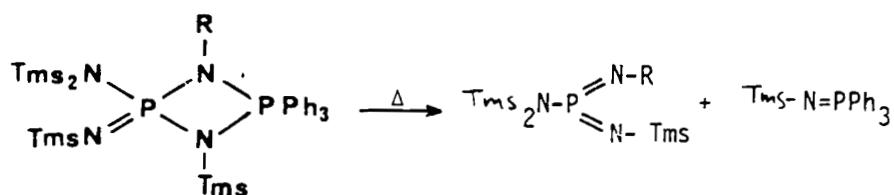
La formation intermédiaire de phosphorane- δ^2 a été postulée dans la synthèse de diazadiphosphétides-1,3,2,4 à partir d'aminoiminophosphines- δ^1 47.⁶⁵



De même, la décomposition thermique de la diazadiphosphétidine **49** se ferait par l'intermédiaire du dérivé du phosphore tricoordonné pentavalent **25g**.⁴⁹

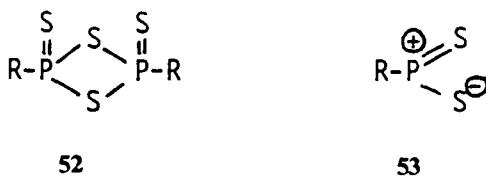


Des phosphoranes- δ^2 **28**, **51a**, **51b** ou **51c** ont pu être observés dans les spectres de masse au cours de la thermolyse des diazadiphosphétides-1,3,2,4 correspondantes **50**.⁶⁶ Le composé **51c** peut d'ailleurs être obtenu dans des conditions douces.

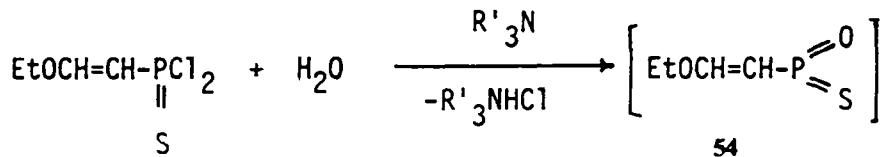


| | | |
|---|-----|---------------------------------------|
| 50 (R=Me, Et, MeCH ₂ CH ₂ , Me ₂ CH) | 28 | R = Me |
| | 51a | R = Et |
| | 51b | R = MeCH ₂ CH ₂ |
| | 51c | R = Me ₂ CH |

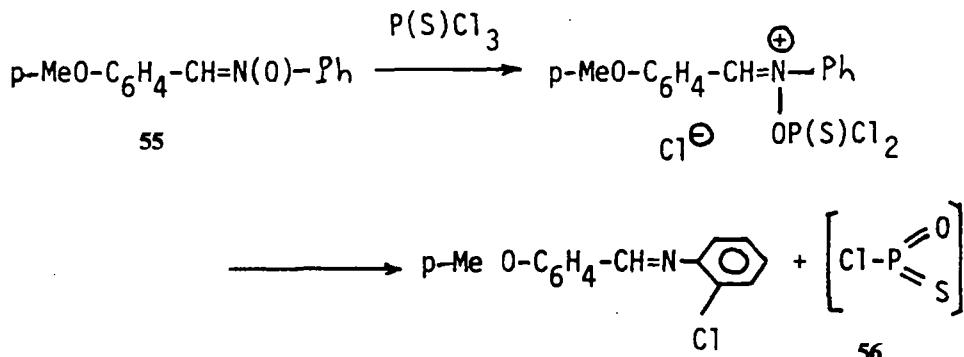
Dans de nombreux cas de synthèse de thioanhydrides de l'acide dithiophosphonique **52**, la présence du monomère **53** comme intermédiaire est possible.⁶⁷⁻⁷² C'est d'ailleurs cette forme monomère que l'on suppose exister en solution.^{68, 73-78}



Les sulfures de dichloro- ou trichlorophosphine donnent naissance à des phosphoranes- δ^2 au cours de certaines réactions. C'est ainsi que l'hydrolyse de dichlorures de certains acides phosphonothioïques conduit à un composé mixte **54**.⁷⁹

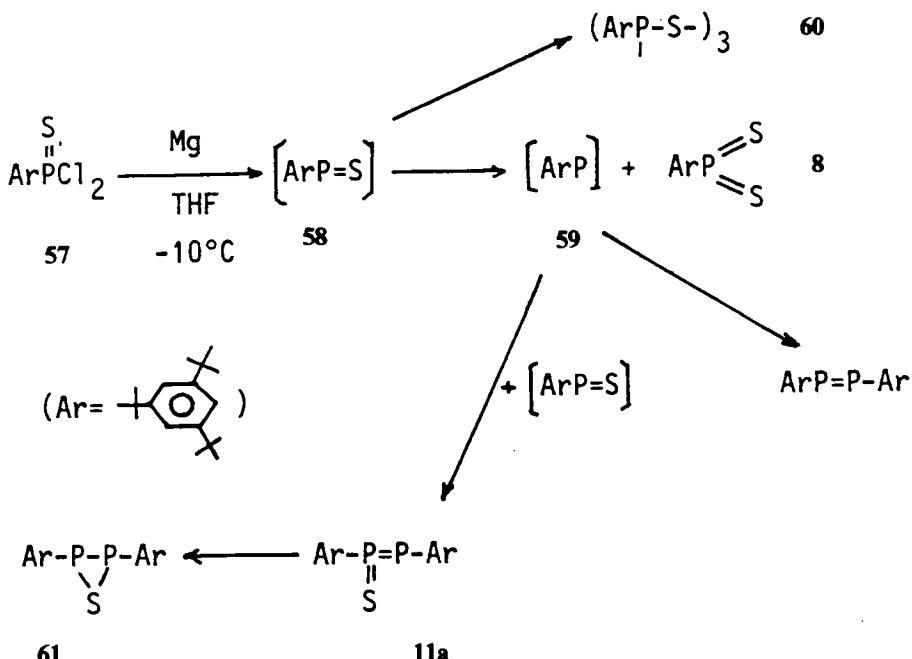


De même la réaction du composé 55 sur le sulfure de trichlorophosphine a été expliquée en supposant la formation du phosphorane 56.⁸⁰

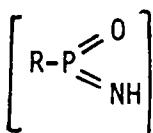


Enfin l'action du magnésium sur le sulfure de dichloro-tris(tertiobutyl)-phénylphosphine **57** conduit à un mélange de différents composés parmi lesquels on retrouve le dithiophosphorane **8**.⁵⁴ Les auteurs ont supposé la formation intermédiaire du sulfure de phosphinidène **58** qui donnerait le phosphorane **8** et le phos-

phnidène correspondant **59** (ainsi que le trimère **60**). Le phosphinidène **59** réagirait alors sur une molécule de **58** donnant naissance à un autre phosphorane- δ^2 **11a** qui, dans les conditions de la réaction, s'isomériserait en composé cyclique **61**.

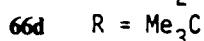
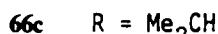
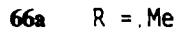
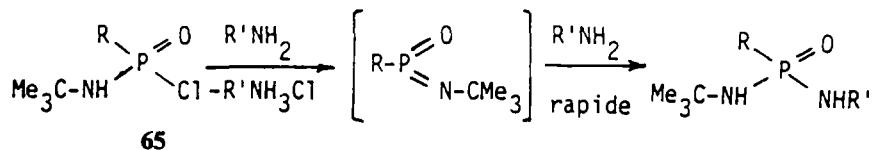


L'action de l'acide chlorhydrique sur le phosphoramidate **62** conduisant au composé **63** se ferait selon un mécanisme qui fait intervenir les intermédiaires **64a** et **64b**.⁸¹

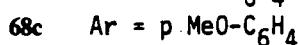
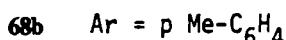
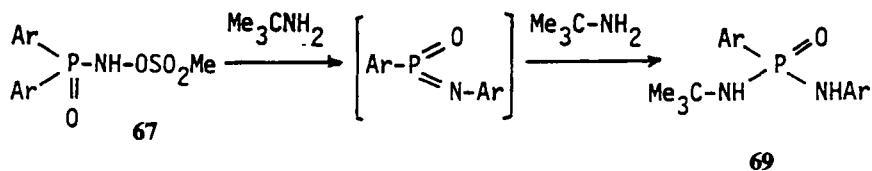
**62****63****64a** $\text{R} = \text{NH}_2$ **64b** $\text{R} = \text{Cl}$

L'étude cinétique de l'action d'une amine sur l'oxyde de chloro(tertiobutylamino)phosphine **65** conduit à admettre la possibilité d'une hydrolyse par un

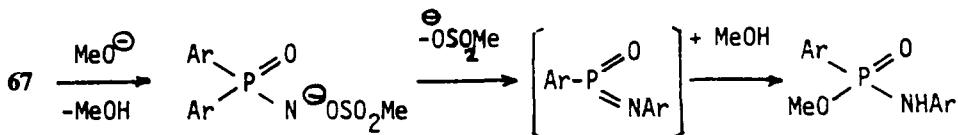
mécanisme d'élimination-addition, probablement selon le schéma:⁸²



C'est un réarrangement du type Lossen qui peut expliquer la formation du phosphoramide **69** par action de la *t*-butylamine sur le composé **67** avec participation de l'intermédiaire phosphorane **68**.⁸³ Un type analogue de réaction a lieu avec l'aniline en présence de triéthylamine; en revanche, l'aniline seule ne donne aucune réaction.⁸⁴

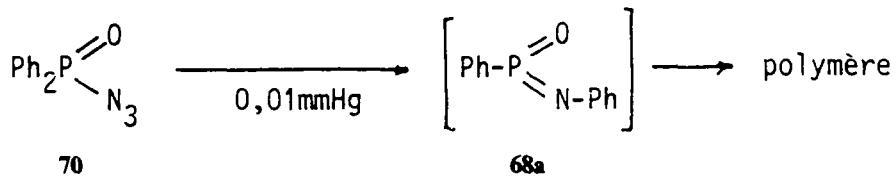


L'action de l'ion méthylate sur le même composé **67** serait analogue à la précédente. Le mécanisme présumé serait représenté par le schéma suivant:⁸⁴

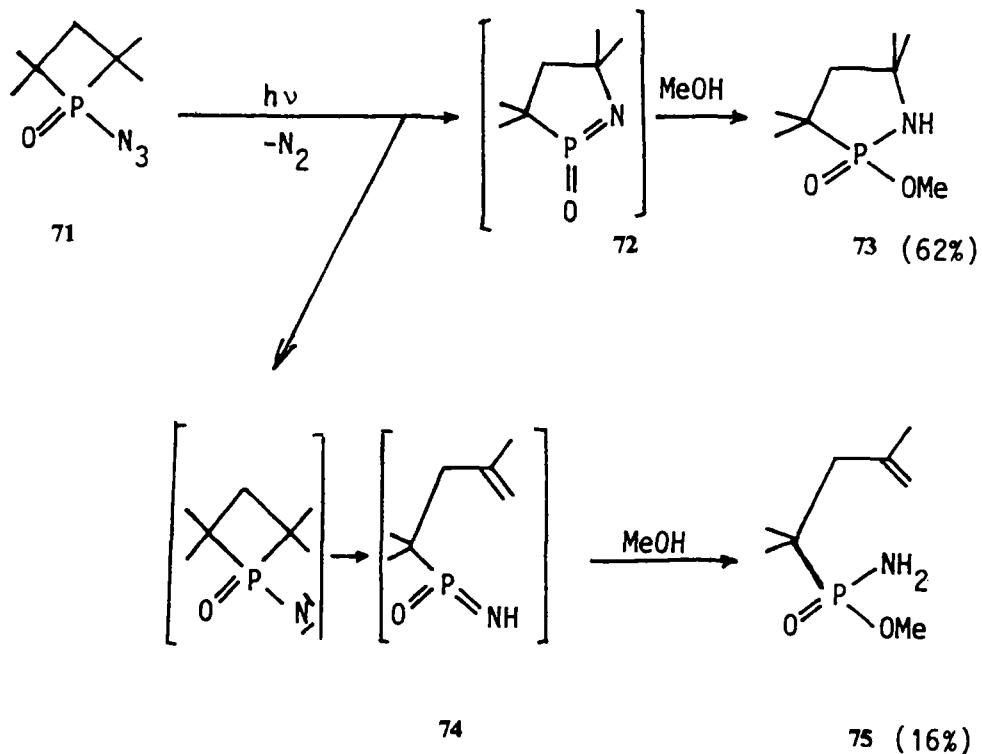


La pyrolyse du phosphorazide **70** sous pression réduite conduit à un polymère possédant un reste phényle directement lié à un atome d'azote. Ceci ne peut

s'interpréter qu'en admettant un réarrangement analogue à celui de Curtius-Schmidt qui implique la formation intermédiaire du composé **68a**.^{85,86}

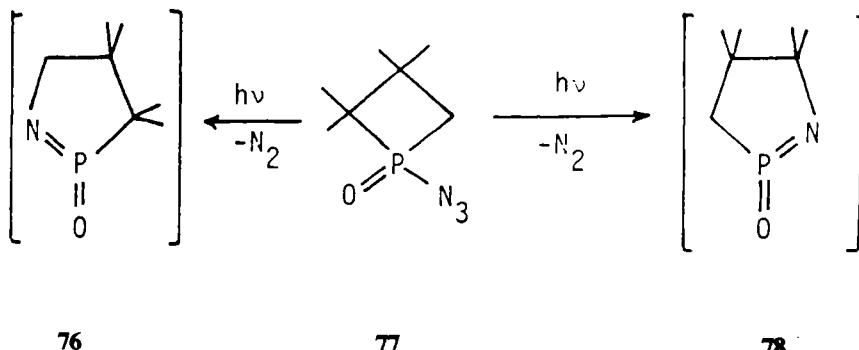


La photolyse des phosphorazides a permis de mettre en évidence la formation de phosphoranes-δ². Ainsi, la photolyse du phosphétanne **71**, en présence de méthanol, conduit à l'azaphospholidine-1,2 **73**, à une faible proportion d'un produit **75** résultant de l'ouverture du cycle, et à quelques autres composés.⁸⁷

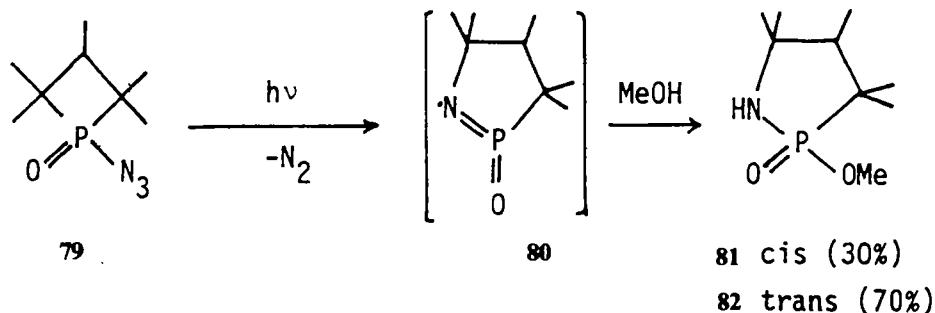


Le mécanisme de cette réaction implique la formation intermédiaire de deux dérivés du phosphore tricoordonné pentavalent **72** et **74**.

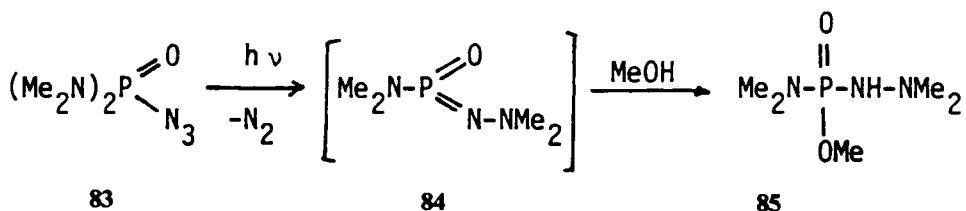
La photolyse du phosphétanne chiral **77** conduit à un mélange équimoléculaire des produits d'addition du méthanol sur les intermédiaires **76** et **78**. Cela signifie que l'insertion de l'azote dans le cycle se fait indifféremment d'un côté ou de l'autre de l'atome de phosphore.⁸⁷



Si l'on part de l'isomère cis ou de l'isomère trans du phosphétanne **79**, on obtient le même pourcentage des isomères finals **81** et **82**: cela démontre sans ambiguïté la présence du phosphorane **80**.⁸⁸

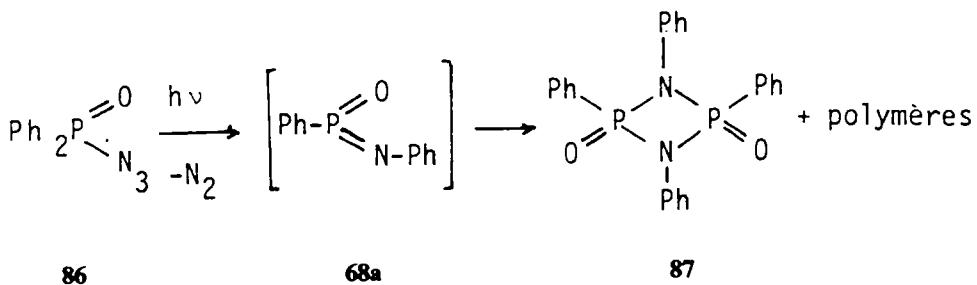


La photolyse du phosphorazide acyclique **83** en présence de méthanol suggère également la présence d'un phosphorane **84** résultant d'une transposition analogue à celle de Curtius-Schmidt.⁸⁹

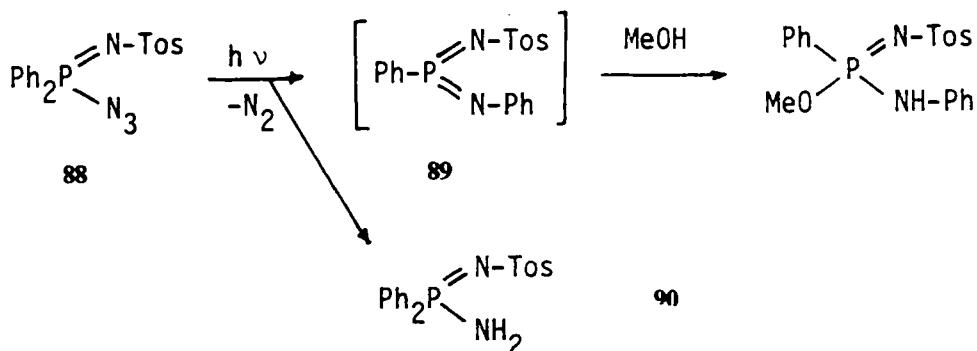


Ces divers travaux sur la photolyse de phosphorazides ont été étudiés en détail par Regitz⁹: les mécanismes proposés ne semblent faire aucun doute.

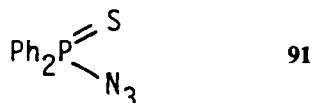
Plus récemment,⁹⁰⁻⁹² la photolyse d'azides possédant un atome de phosphore tétracoordonné a été reprise avec des composés acycliques: dans le cas de l'oxyde de phosphine **86**, elle conduit à la diazadiphosphétidine-1,3,2,4 **87**, dimère du phosphorane-δ² **68a**, et à des polymères.



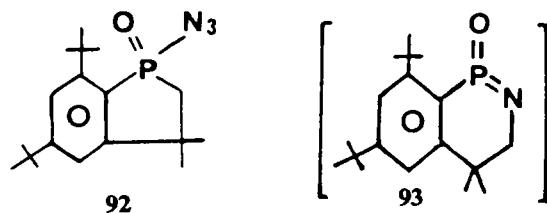
L'existence du phosphorane **68a** a été mise en évidence par quelques réactions de piégeage (méthanol, amine, diol). Des essais similaires avaient été effectués avec l'azidodiphényltosyliminophosphorane- δ^1 **88**.



Cette réaction avait montré la formation de l'aminophosphorane- δ^1 90 qui provient de l'arrachement d'un proton du solvant. C'est une réaction analogue qui a lieu dans le cas de l'azidodiphénylthiophosphorane- δ^1 91 avec lequel la formation intermédiaire d'un phosphorane- δ^2 n'a pas pu être mise en évidence.⁹⁰

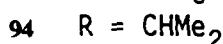
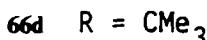


L'irradiation de l'azide **92** conduit à la formation de trois composés phosphorés: la formation intermédiaire de **93** a été postulée.⁹³

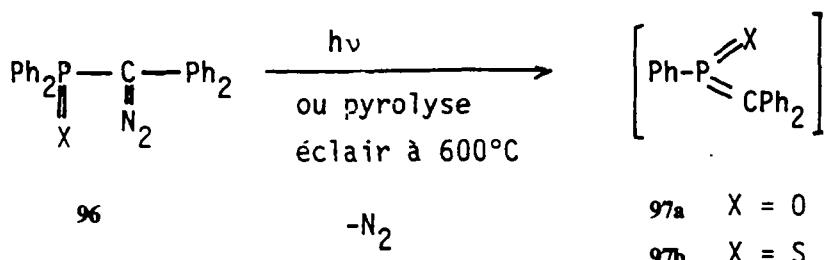


La photolyse d'azides possédant sur l'atome de phosphore deux restes alkyle, dans un solvant protique (méthanol, éthanol, isopropanol), a mis en évidence un

réarrangement du type Curtius-Schmidt et la formation intermédiaire d'un phosphorane **66d** ou **94**. Mais on n'a décelé aucune trace d'arrachement d'un proton par l'azote analogue à celui qui avait conduit à l'ouverture du cycle des azides phosphétiniques. Cet arrachement donnerait, dans le cas où le substituant R est un reste isopropyle, le phosphorane **95** et du propène. Il semblerait donc que le réarrangement se fasse directement à partir des azides excités photochimiquement, par un mécanisme concerté plutôt que par l'intermédiaire d'un nitrène.⁹⁴⁻⁹⁶

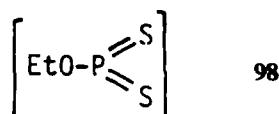


La pyrolyse et la photolyse de certains oxydes ou sulfures d' α -diazophosphines **96** ont été également réalisées.^{2,9} et réf. incluses.^{97,102} Ici aussi les phosphoranes intermédiaires **97** n'ont pas été isolés mais caractérisés par des réactions de piégeage.



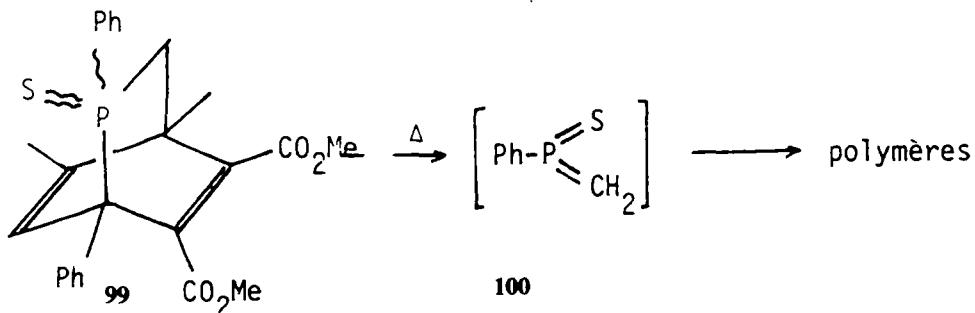
Cette réaction implique la migration d'un reste phényle. Dans certains cas, c'est la migration de l'atome de soufre (X) conduisant à un thiaphosphiranane qui a été observée.⁹⁸

Le phosphorane **98** a été supposé exister de manière transitoire dans la réaction du pentasulfure de diphosphore sur l'orthoformiate de triéthyle.⁹⁹

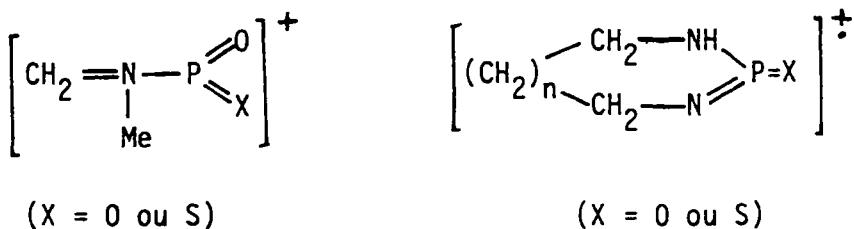


La décomposition thermique du sulfure du phospha-7 bicyclo [2.2.2] octadiène-2,5 **99** conduit en l'absence d'agent de piégeage à des polymères qui ne peuvent que provenir de l'intermédiaire phosphoranique **100**.

La présence de cet intermédiaire a été mise en évidence par piégeage avec différents réactifs.¹²⁷



Pour terminer, signalons la présence de fragments possédant la structure phosphorane-δ² dans les spectres de masse de composés phosphorés cycliques:^{100, 101}



REACTIVITE

La réactivité de ces phosphoranes-δ² a fait l'objet d'assez nombreuses publications. Cependant, compte tenu de la diversité des atomes doublement liés à l'atome de phosphore, il est difficile de considérer l'ensemble de ces composés comme une famille homogène et donc d'en tirer des règles générales.

1. Stabilité

Ainsi que nous l'avons vu précédemment, l'existence de nombreux phosphoranes-δ² a été supposée au vu des produits des réactions, ou bien ils ont été piégés avec des réactifs appropriés au cours de leur synthèse. Cela signifie que leur durée de vie peut être très courte.⁹ et références incluses. 11-13, 15, 27, 31-33, 44, 46, 49, 51, 55, 60-65, 67, 68, 80-99, 102, 103 Par exemple, aucun composé possédant la structure (—P=O) ou la structure (—P≡N—) n'a été isolé.

Dans le cas de ceux qui ont pu être réellement isolés, il faut noter une stabilité thermique ou photochimique variable. Certains phosphoranes-δ² présentent une stabilité remarquable jusqu'à des températures plus ou moins élevées: le composé 10e ne subit aucune décomposition malgré un chauffage à 100°C pendant plusieurs heures et peut être obtenu relativement pur par distillation à 60°C sous 0.01 mmHg;²³ la même stabilité est observée dans le cas du phosphorane 10d;²¹ les

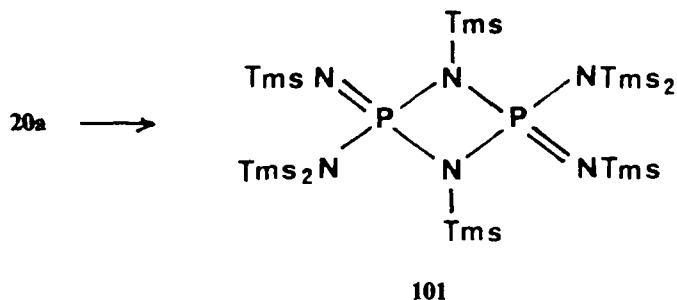
composés **20a**, **20b**, **26**, **27a** et **27b** sont obtenus par distillation à une température comprise entre 57 et 95°C.^{16,24,50}

En revanche, alors que les phosphoranes **8** et **13** sont relativement stables à température ordinaire, ils évoluent à une température plus élevée (le dérivé **13** se décompose à son point de fusion: 45–47°C).^{28–30} C'est également le cas du phosphorane **12a** qui s'isomérisé à 50°C en une nuit ou à 95°C en une demi-heure.²⁶ Il semble néanmoins que les dérivés sélénés sont moins stables que les analogues soufrés.²⁴

Les effets stériques sont dans bien des cas responsables de la stabilité thermique de ces phosphoranes: ainsi, les composés **25a**, **25d** et **25f** sont indéfiniment stables sous gaz inerte; par contre l'analogue **25e** se transforme dès 25°C.^{47,48}

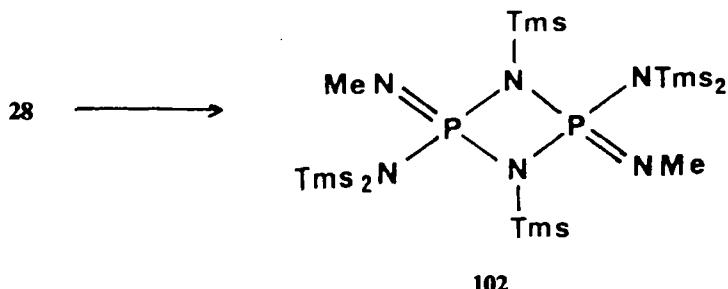
On observe également très souvent une modification photochimique de ces phosphoranes- δ^2 . C'est ainsi que le phosphorane **13** est très sensible à la lumière.²⁷ De même, le sulfure de diphosphène **12a** s'isomérisé sous irradiation à 0°C en cinq minutes avec un rendement presque quantitatif²⁷ (voir plus loin).

Les phosphoranes- δ^2 , qui n'ont pas été réellement isolés ou ceux qui présentent une instabilité thermique ou photochimique plus ou moins grande, se transforment dans la plupart des cas en dimère par une cycloaddition-[2 + 2] avec formation d'un cycle tétraatomique. Le diiminophosphorane **20a** donne la diazadiphosphétidine-1,3,2,4 **101** par chauffage à 190°C pendant 8 h.¹⁰⁴

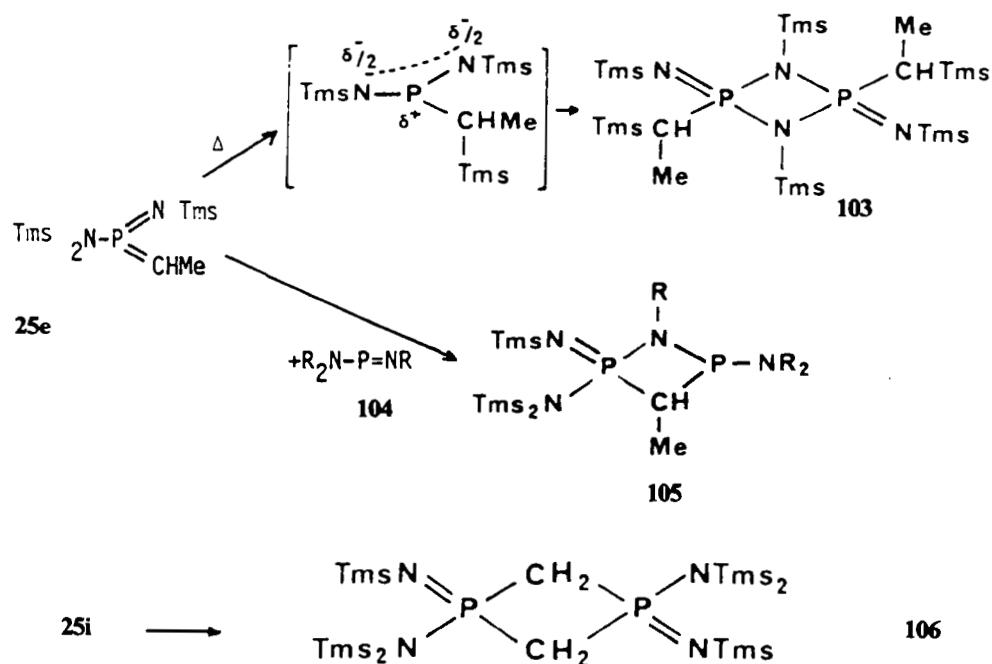


Signalons ici que le phosphorane **8** est le seul composé de cette famille actuellement isolé sous forme monomère. Lorsque le groupement fixé au phosphore par une simple liaison est différent du tris(tertibutyl)benzène, c'est exclusivement la forme dimère **52** qui existe.

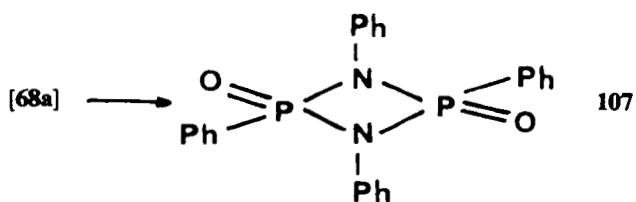
La dimérisation est immédiate dans le cas de **48a** et **48b**.⁶⁶ Le composé **28** donne également une diazadiphosphétidine **102** avec une cycloaddition-[2 + 2] au niveau de la double liaison P=N de l'azote qui porte le groupement tri méthylsilyle **66**.

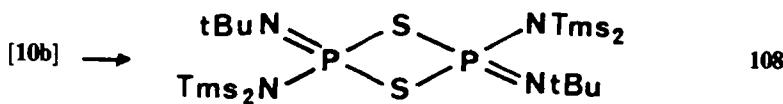


Une orientation de la dimérisation peut être observée chaque fois que les deux atomes doublement liés au phosphore ne sont pas identiques. Dans le cas de l'éthylidène-iminophosphorane **25e**, on obtient une diazadiphosphétidine-1,3,2,4 **103** dont la présence ne peut s'expliquer que par la migration d'un reste triméthylsilyle sur le centre carbanionique avec formation d'un intermédiaire ylure. L'existence de cet ylure aurait été confirmée par la réaction de **25e** sur la phosphine **104** qui conduit à l'azadiphosphétidine-1,2,4 **105**. Le même type de dimérisation est observé en six heures, à une température de 0°C, dans le cas du composé **25g**.⁴⁰ En revanche, le phosphorane **25i**, qui a été supposé se former au cours de la réaction du diazométhane sur la bis(triméthylsilyl)aminotriméthylsilyliminophosphine se dimérisé instantanément en diphosphétane-1,3 **106**.^{47,48}



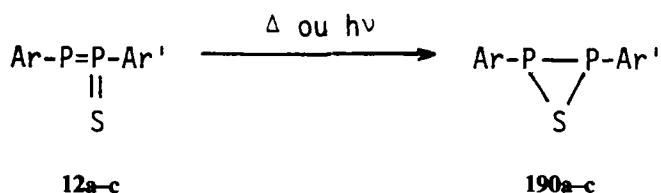
Le diphényliminooxophénylphosphorane **68a**, intermédiaire présumé dans la photolyse de l'oxyde d'azidodiphénylphosphine, donne une diazadiphosphétidine-1,3,2,4 **107**.⁹⁰⁻⁹² Dans le cas du composé **10b**, l'encombrement stérique oriente la dimérisation vers le dithiadiphosphétane-1,3,2,4 **108** et non vers la diazadiphosphétidine-1,3,2,4.¹⁰⁵



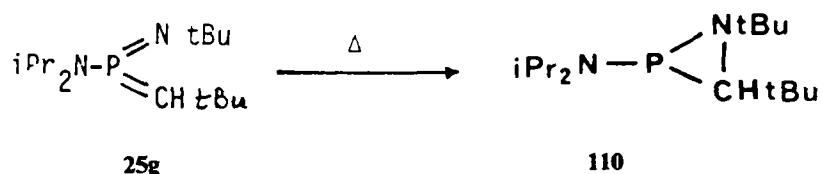


C'est d'ailleurs à des effets stériques défavorisant énergétiquement le dimère cyclique qu'est due très souvent la stabilité du phosphorane- δ^2 .^{35,37,66}

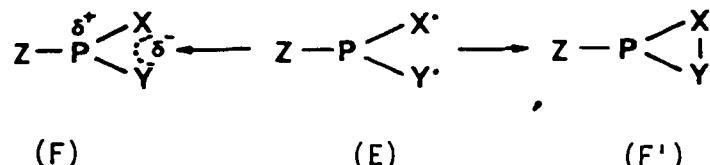
Cependant l'action de la chaleur ou de radiations n'aboutit pas toujours à la formation d'un composé cyclique à 4 chaînons. Ainsi, le phosphorane 12a est transformé en une nuit à 50°C, ou en une demi-heure à 95°C, en dithiophosphiranne 109a avec un rendement presque quantitatif.²⁶ Une irradiation des composés analogues 12b et 12c produit le même effet.²⁷



Nous avons vu que le phosphorane 25g pouvait conduire à une diazadiphosphétidine-1,3,4,5 à 0°C; chauffé à 140°C, il se transforme en 5 minutes en azaphosphoridine 110, avec un rendement de 57%.⁴⁹



Le problème de la stabilité relative des phosphoranes- δ^2 et de leur isomère cyclique à 3 chaînons paraît assez complexe. Il a été très étudié par Niecke et coll.^{16,17,24,36,45,46,48,49,59,106,107} Bien évidemment, interviennent la nature des fragments X et Y et l'énergie de la liaison X—Y.



Une explication pourrait être trouvée dans le principe de Bell-Evans-Polanyi.^{108,109} Dans l'hypothèse où le diradical hypothétique (E) se forme comme intermédiaire au cours de la réaction, deux facteurs influenceront la suite de la réaction:

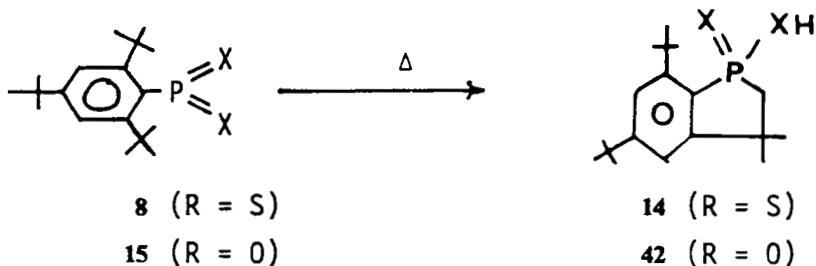
- la grandeur de la stabilisation par résonance va favoriser l'état singulet (F) par rapport à l'état triplet (E);

b. la stabilité de la liaison X-Y va favoriser la forme cyclique (F').

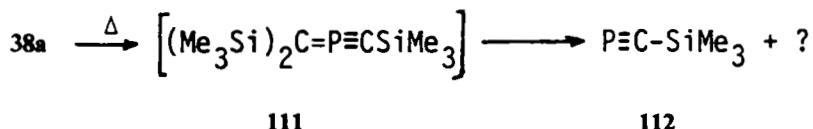
A chacun de ces deux facteurs correspond un gain d'énergie. L'orientation de la réaction dépendra du facteur auquel est associé le gain d'énergie le plus grand. Par exemple, dans le cas de l'action d'un diazoalcane sur une aminométhylénephosphine, des calculs MINDO/3 ont montré que la forme ylure (F) est énergétiquement moins favorisée que l'isomère de valence (F') pour $Z = \text{NH}_2$, $X = Y = \text{CH}_2$.³⁶

De même dans le cas des phosphoranes **12**, des calculs ab initio ont montré que la structure cyclique (F') est plus stable que la forme ouverte (F), ce qui est en bon accord avec les observations expérimentales.¹³⁰

Il existe encore une autre forme d'isomérisation: comme nous l'avons signalé plus haut, le phosphorane **8** se transforme sous l'influence de la chaleur en un composé bicyclique **14** selon un mécanisme qui doit pouvoir s'expliquer par la proximité d'un groupe méthyle et de l'atome de phosphore.³⁰ La même isomérisation semble avoir lieu dans le cas du dioxophosphorane **15**.^{62,64}

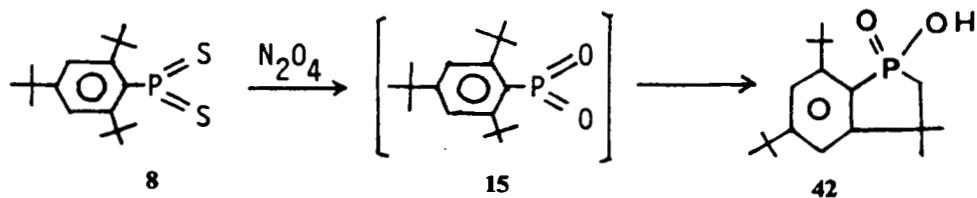


Des décompositions par la chaleur ont également été décrites. Par exemple, la thermolyse en phase gazeuse du phosphorane **38a** à 750°C provoque l'élimination de chlorure de triméthylsilyle et la formation d'un dérivé du phosphore monocoordonné **112**; aucune preuve spectroscopique de la structure **111** n'a été donnée.⁵⁶



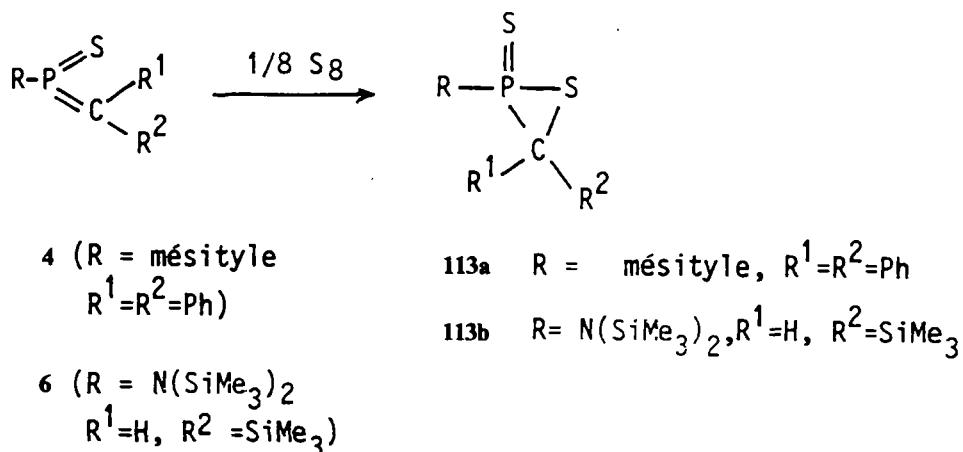
2. Oxydation

Seule a été étudiée jusqu'ici l'action du téraoxyde de diazote sur le phosphorane **8**. Elle conduit au composé bicyclique **42**. Il est possible que ce produit se forme par l'intermédiaire du dioxophosphorane **15**.⁶⁴



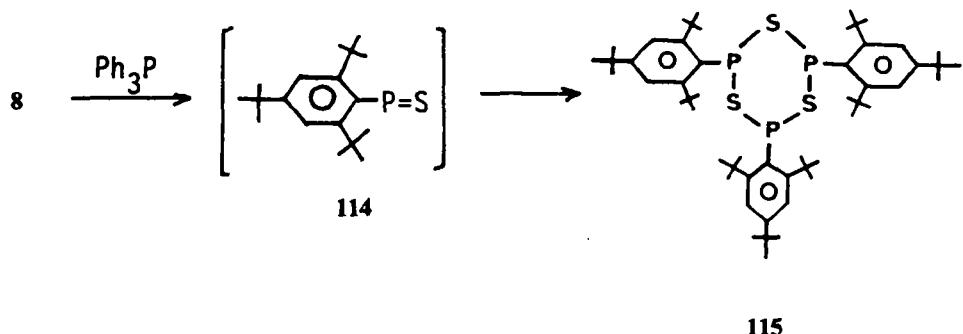
3. Action du soufre

L'action du soufre sur les méthylénethiophosphoranes **4** et **6** conduit aux sulfures de thiaphosphiranne **113**.^{14,17}



4. Désulfuration

La triphénylphosphine se comporte vis-à-vis du tris(tertiobutyl)-phényldithiophosphorane **8** comme un agent de désulfuration: il se forme le cyclotriphosphathiane **115**³¹ avec passage par l'intermédiaire **114** qui possède un atome de phosphore dicoordonné. Un excès de triphénylphosphine conduit ensuite au diphosphène **11a**^{30,64}

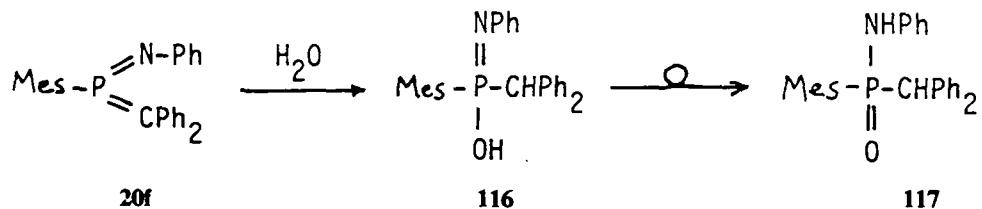


Ce pouvoir sulfurant du monomère **8** se retrouve dans l'anhydride de l'acide (para-méthoxyphényl)dithiophosphonique **52** ($R = p\text{-MeOC}_6\text{H}_4$): cet anhydride permet de sulfurer différents composés (cétones, esters, amides, etc., ...) et, selon les auteurs, réagirait sous sa forme monomère.^{74-78,110-112}

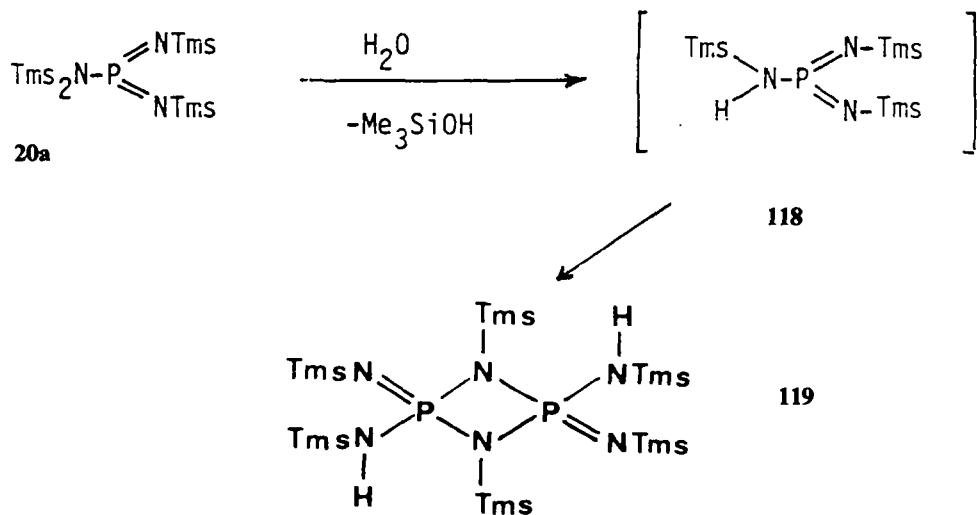
Le phosphorane **12a** peut être désulfuré par la tris(diméthylamino)phosphine à l'obscurité et à température ordinaire, avec en 2 heures un rendement presque quantitatif. On revient ainsi au diphosphène **11a**.²⁶ Le même type de désulfuration est obtenu en traitant les phosphoranes **10d** par la triméthylphosphine.¹¹³

5. Réactifs nucléophiles

L'eau réagit sur le phosphorane **20f** pour donner le composé **117**.⁴² À la différence des imines, ce phosphorane n'est pas méthylé sur l'azote par l'iodure de méthyle. Les auteurs pensent donc que la réaction avec l'eau se fait sur l'atome de carbone doublement lié à l'atome de phosphore et qu'il y a ensuite migration de l'hydrogène du reste hydroxyle sur l'atome de phosphore. Les deux stades peuvent d'ailleurs être concertés.

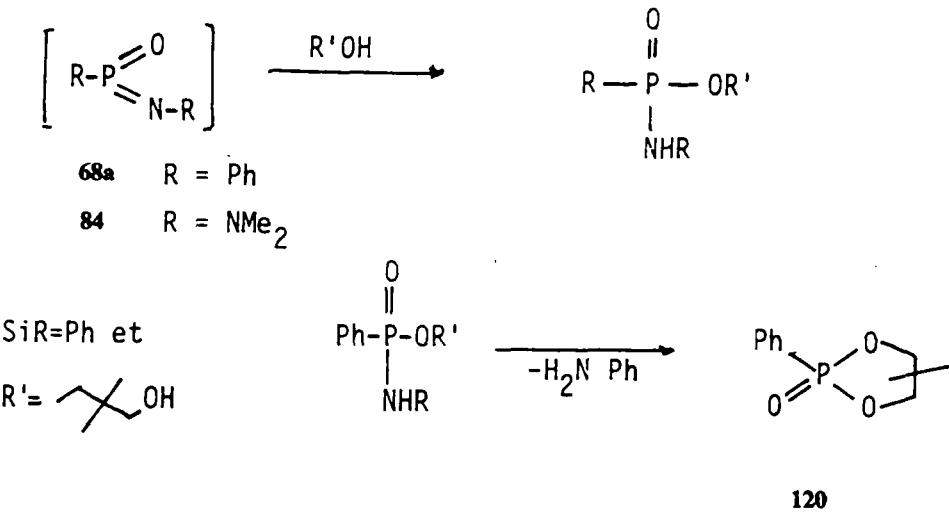


L'eau réagirait de façon curieuse sur le composé **20a**; il y aurait départ de triméthylsilanol et formation du nouveau phosphorane- δ^2 **118**. L'existence de cet intermédiaire est rendue nécessaire par l'obtention de son dimère, la diazadiphosphétidine-1,3,2,4 **119** comme produit de la réaction.²⁴



L'action de l'eau sur le phosphorane **8** conduit à l'acide dithiophosphonique correspondant.³⁰

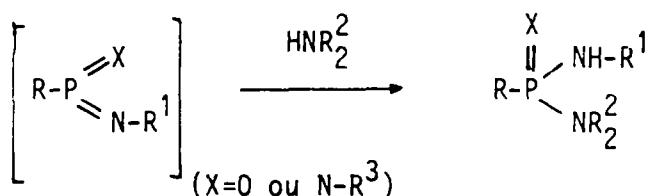
Les alcools et parfois les diols-1,2 ont été utilisés pour piéger les phosphoranes- δ^2 à courte durée de vie, formés pendant certaines réactions. C'est le cas des imino-oxophosphoranes **84** et **68a** avec lesquels on observe une addition-1,2 sur la double liaison $\text{P}=\text{N}$.⁸⁹⁻⁹² L'action du glycol ou du pinacol sur le phosphorane **68a** conduit en définitive à un dioxaphospholane-1,3,2 **120** et à l'aniline.



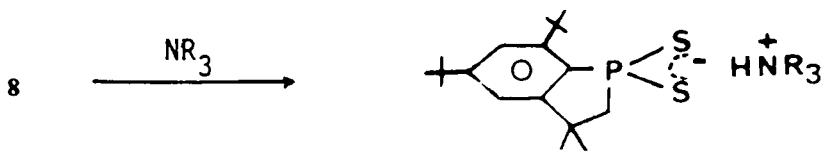
Le même type de piégeage est observé avec les méthylènephosphoranes- δ^2 2a, 2b⁶ et 100¹²⁷: il y a addition-1,2 sur la double liaison P=C.

C'est une également une addition-1,2 que donnent les alcools sur les phosphoranes qui ont pu être isolés. Suivant la nature des substituants, elle se fait en des temps très variables (quelques minutes à quelques heures), à des températures différentes allant de 0°C jusqu'au point d'ébullition de l'alcool.^{6, 16, 20, 24, 32, 79, 113} Quand les groupes doublement liés au phosphore sont différents, il y a orientation de la réaction: elle se fait sur la double liaison P=C dans les méthylèneoxophosphoranes ou les méthylènesélénophosphoranes,^{6, 32} sur la double liaison P=N dans les iminothiophosphoranes¹¹³ et sur la liaison P=O dans le cas de l'oxothiophosphorane 54.⁷⁹

Les amines primaires et secondaires semblent également donner une addition-1,2 avec les iminooxo- ou les diiminophosphoranes.^{90-92, 114}

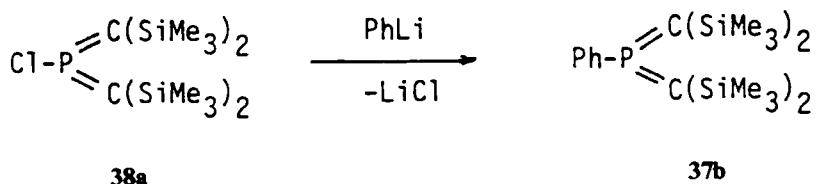


Une réaction inattendue a lieu dans le cas du phosphorane 8.³⁰ Nous avons déjà signalé qu'il s'isomérisé en un composé bicyclique 14 sous l'action de la chaleur. En présence d'amine primaire, secondaire ou tertiaire, cette transformation est très rapide à la température ordinaire. Le mécanisme met très certainement en jeu la protonation de la base par un hydrogène d'un reste tertiobutyle suivie de la cyclisation. La proximité du groupe méthyle concerné et de l'atome de phosphore en est sans doute le facteur déterminant.



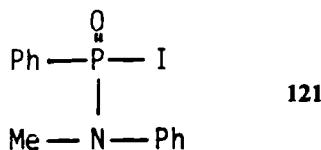
6. Substitution au niveau du phosphore

Le chlorophosphorane **38a** réagit avec le phényllithium pour donner le phosphorane **37b**.⁵⁶

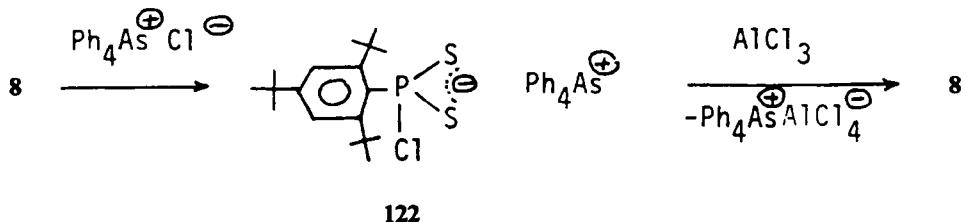


7. Action des composés halogénés

La seule addition d'halogénure d'alcyle décrite dans la littérature est celle de l'iodure de méthyle qui permet de caractériser le phosphorane **68a**:⁹⁰⁻⁹² elle conduit à l'oxyde d'iodophosphine **121**.

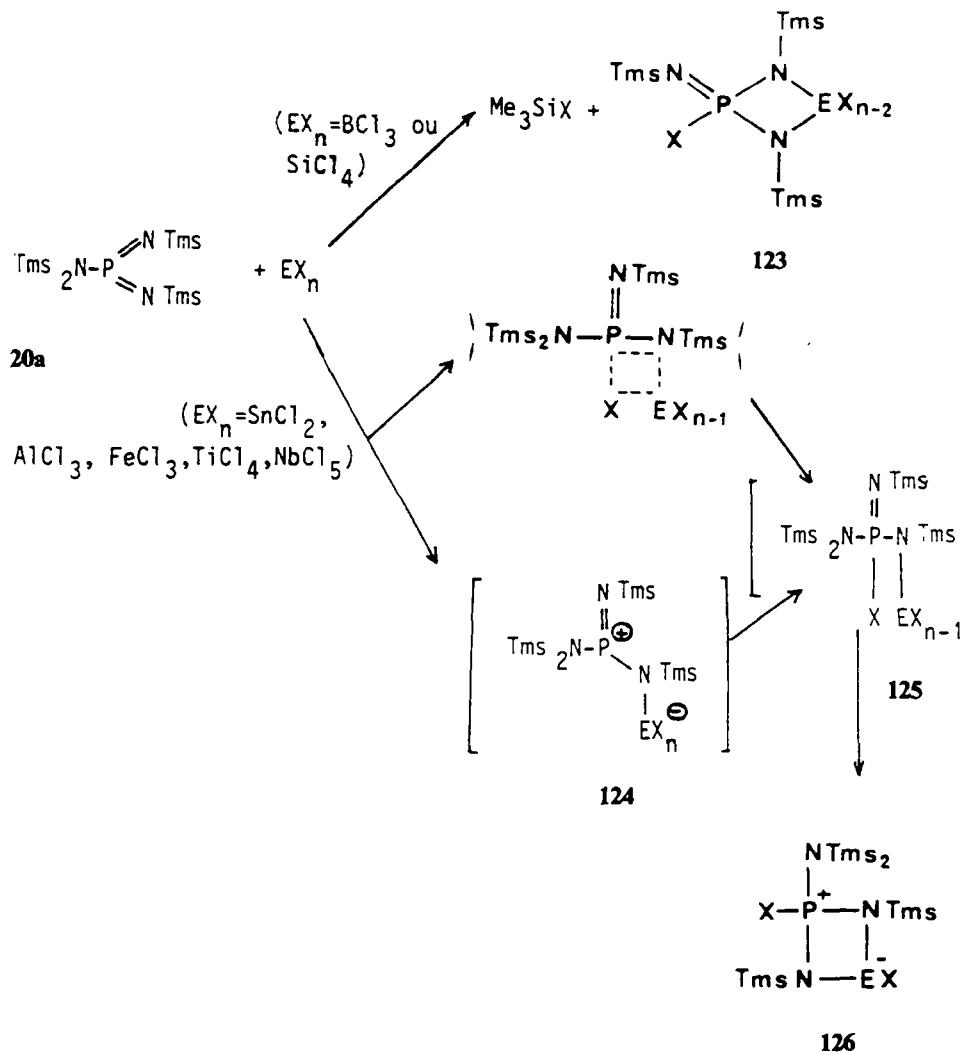


Le chlorure de tétraphénylarsonium se comporte comme un agent chlorant vis-à-vis du dithiophosphorane **8**: il y a formation du composé **122**. Le phosphorane **8** peut être régénéré à partir de ce sel **122** par action du trichlorure d'aluminium.³⁰



Dans les réactions du diiminophosphorane **20a** avec des composés halogénés du type EX_n ($SnCl_2$, $AlCl_3$, $FeCl_3$, $TiCl_4$ ou $NbCl_5$), on peut observer aussi bien

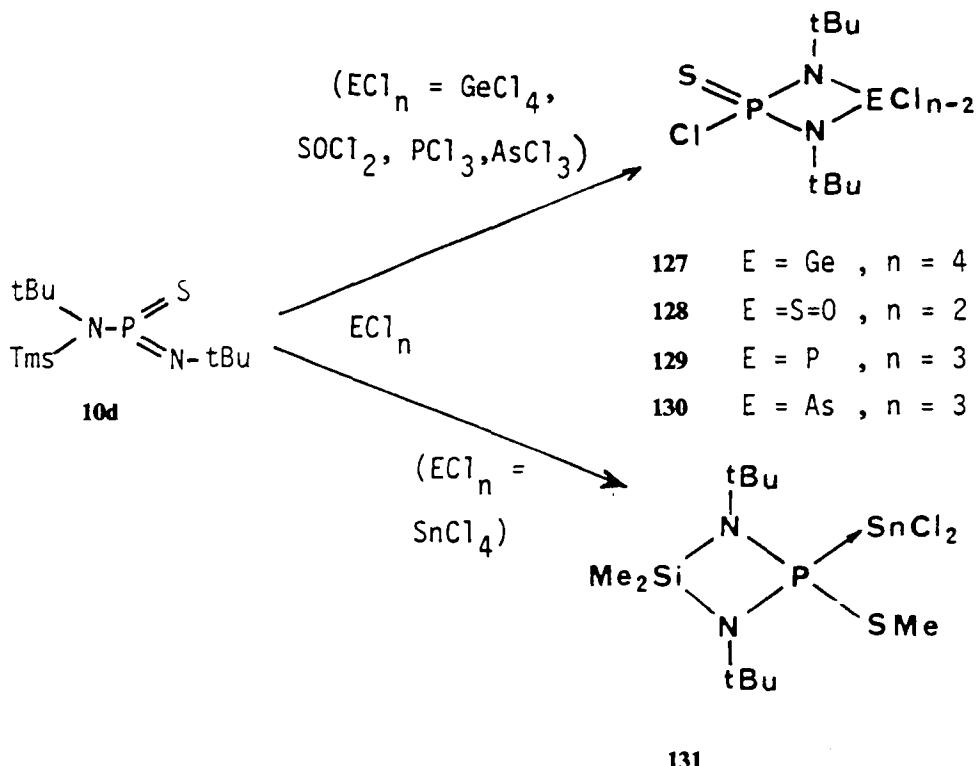
l'élimination d'halogénosilane avec obtention d'un hétérocycle **123** que la formation d'un adduit **125** qui conduit au zwitterion cyclique **126**.^{35,115}



Le mécanisme de formation de l'adduit **125** peut comporter soit une réaction concertée à 4 centres, soit l'addition du composé halogéné sur l'un des atomes d'azote doublement liés au phosphore. Le dernier processus conduirait au phosphonium- δ^1 intermédiaire **124** que stabiliseraient la migration d'un atome de chlore. L'intérêt de cette réaction est de fournir des composés **126** dans lesquels se trouvent des atomes métalliques possédant une coordinence inusuelle.

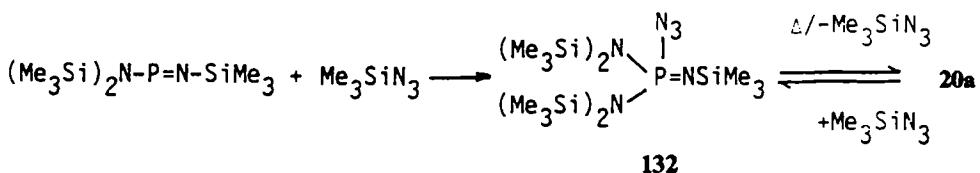
L'action de différents chlorures des éléments des groupes IV à VI sur le phosphorane **10d** aboutit généralement à l'élimination de triméthylchlorosilane et à la formation de composés cycliques à quatre chaînons, analogues à **123**, les composés **127** à **130**.¹¹³ Cependant le tétrachlorure d'étain réagit d'une manière plus complexe

qui conduit au composé **131** (80%) et à un dérivé à caractère phosphonium (20%). On n'obtient que des traces de réaction avec le tétrachlorosilane.



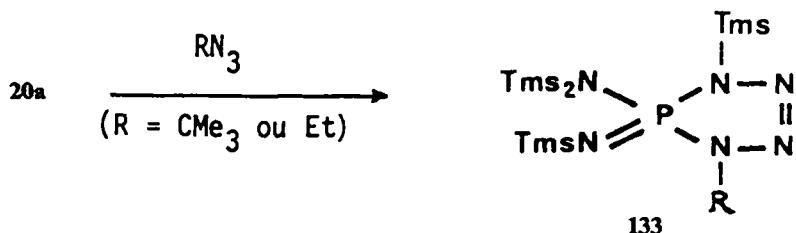
8. Action des azides

Nous avons vu que le phosphorane- δ^2 **20a** pouvait être obtenu par action du triméthylsilylazide sur la bis(triméthylsilyl)aminotriméthylsilyliminophosphine- δ^1 . Cette réaction se ferait par l'intermédiaire d'un composé de structure **132** avec lequel le phosphorane **20a** serait en équilibre.⁴⁰



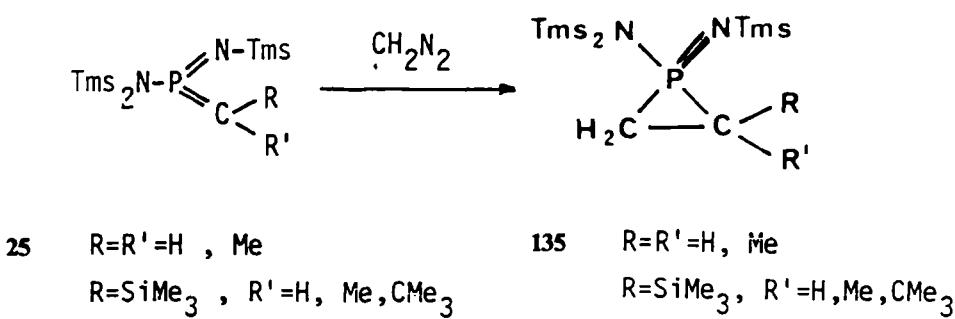
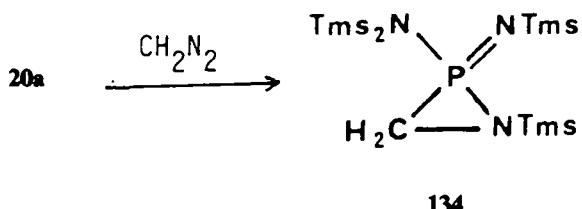
En revanche, l'action du tertiobutylazide ou de l'éthylazide sur ce phosphorane **20a** conduirait à un hétérocycle **133** par une cycloaddition-[2 + 3].^{34,35,39,104} C'est d'ailleurs l'obtention d'un composé analogue **24** qui a permis de confirmer l'ex-

istence d'un intermédiaire phosphorane- δ^2 dans la réaction de l'éthylazide sur le tétrazaphosphole-1,2,3,4,5 22 (voir synthèses).



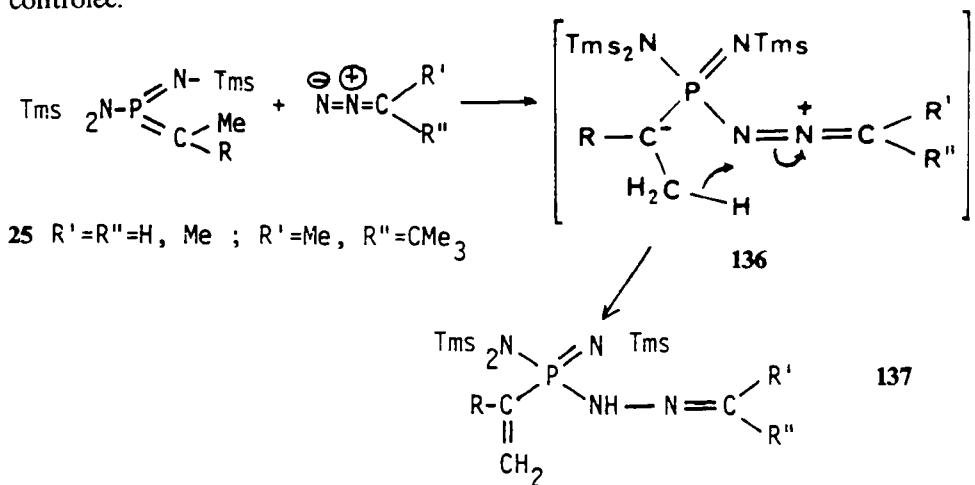
9. Action des diazoalcanes

Le diazométhane réagit sur le phosphorane 20a pour donner une azaphosphiridine 134. Le même réactif conduit à un phosphiranne 135 avec les composés 25. Le même type de réaction a sans doute lieu au cours de l'action du diazométhane sur la bis(triméthylsilyl)aminotriméthylsilyliminophosphine- δ^1 si l'on admet, comme nous l'avons signalé dans la première partie, que le phosphorane 25i est un intermédiaire.^{24,35,46}



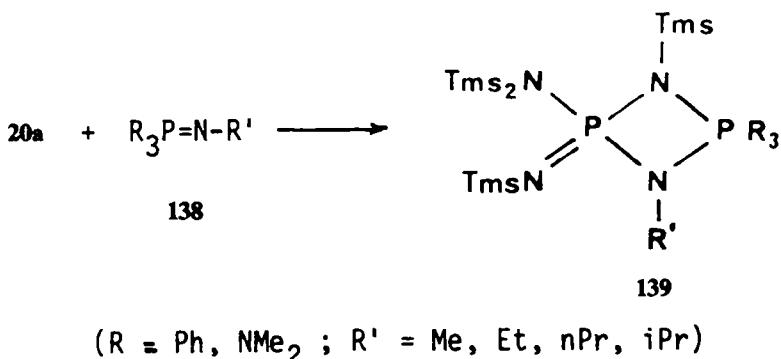
Cependant, par suite d'effets stériques, cette cycloaddition-[2 + 1] est parfois en compétition avec une addition du diazométhane sur la double liaison P=N des iminométhylénephosphoranes 25. On obtient alors un adduit 137 à partir d'un intermédiaire zwittéronique 136 qui subit un transfert d'hydrure. Quand le diazoal-

cane est encombré, le composé 137 se forme dans une réaction cinétiquement contrôlée.^{35,47,48}

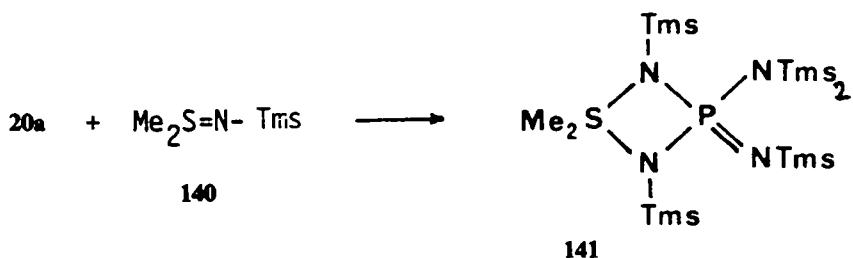


10. Réactions de cycloaddition

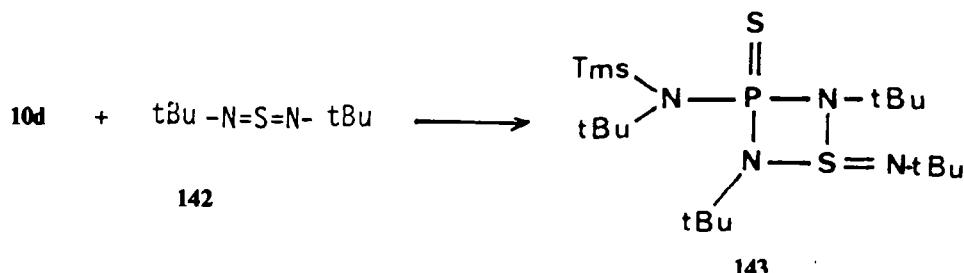
Nous avons déjà mentionné un certain nombre de réactions de cycloaddition. Le phosphorane 20a donne une cycloaddition[2 + 2] avec les iminophosphoranes- δ^1 138, qui conduit à une diazadiphosphétidine-1,3,2,4 comportant deux atomes de phosphore de coordination différente. Cette réaction a été réalisée également avec un composé 138 possédant un atome d'azote ^{15}N -doublement lié au phosphore.^{51,52,66,116}



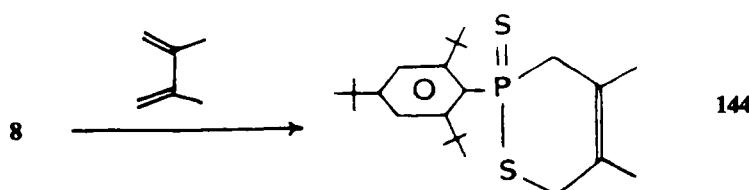
Une réaction analogue a lieu avec le *S,S*-diméthyl-*N*-(triméthylsilyl)sulfimide 140.⁵²



C'est également une cycloaddition-[2 + 2] que donne l'action du tertiobutylsulfonodiimide **142** sur le phosphorane **10d**.¹¹⁷



Le dithiophosphorane- δ^2 **8** réagit avec le diméthyl-2,3 butadiène et donne la thiaphosphorinne-1,2 **144**.¹⁸⁻²⁰ Il faut noter que l'on obtient des analogues de cet hétérocycle lorsqu'on fait réagir le diméthyl-2,3 butadiène sur un thioanhydride de l'acide dithiophosphonique **52**:⁷² ceci signifie peut-être que, dans ce cas, la réaction a lieu sur le monomère intermédiaire.

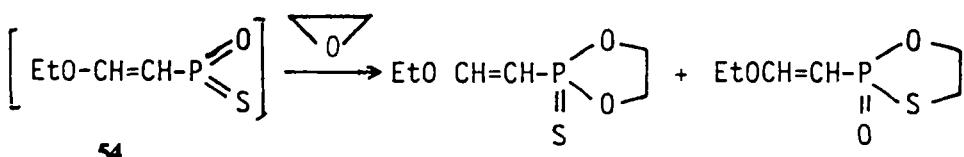


Le même diène donne une réaction analogue avec la phosphorinne **6c**^{17 bis} et le méthylénethiophosphorane **100**.¹²⁷

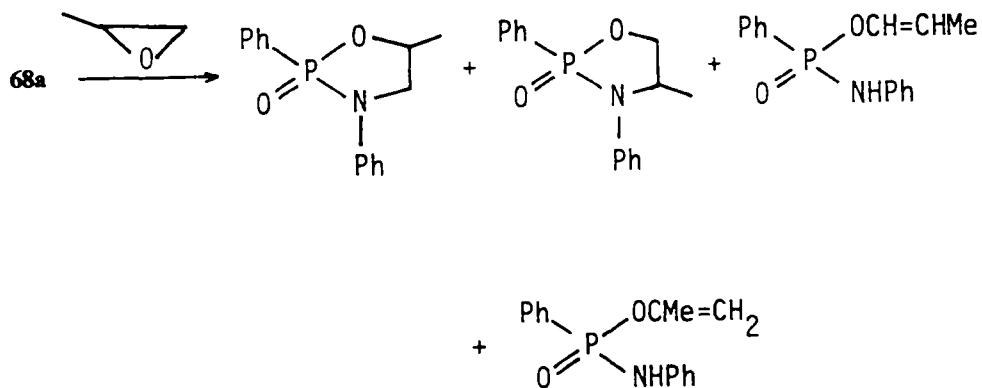
D'autres réactions de cycloaddition sont décrites avec la benzylidène acétophénone,¹²⁷ l'acétaldehyde¹²⁸ et la tropone.¹⁰²

11. Action d'un oxiranne

Une double réaction d'insertion est observée quand on fait réagir l'oxyde d'éthylène sur le phosphorane **54** avec formation à la fois d'un dioxaphospholane-1,3,2 et d'un oxathiaphospholane-1,3,2.⁷⁹

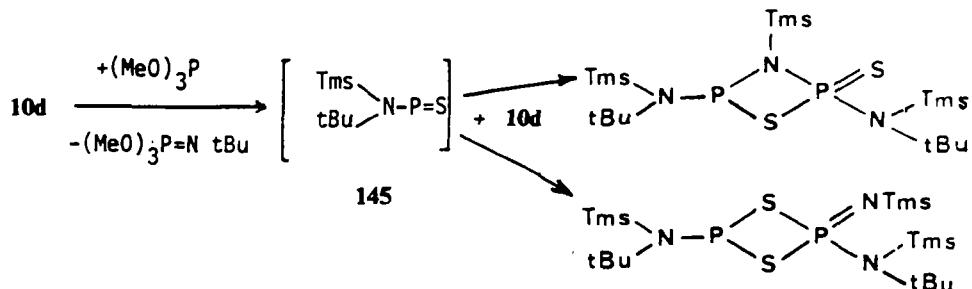


C'est également une réaction d'insertion sur la double liaison P=O du phosphorane **68a** qui peut expliquer l'obtention de deux oxazaphospholidines-1,3,2 par action de l'oxyde de propylène sur ce phosphorane.⁹⁰

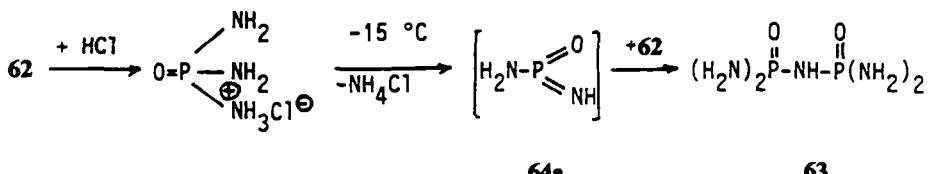


12. Action de quelques dérivés du phosphore tri- ou tétracoordonné

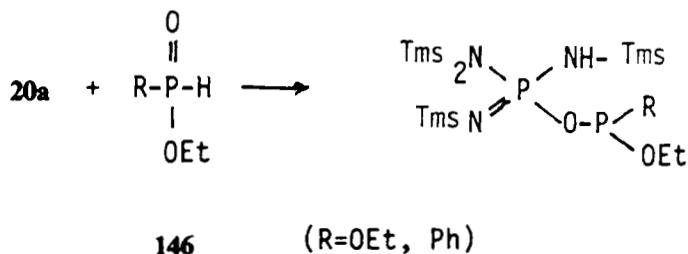
Nous avons vu que la triméthylphosphine permettait de désulfurer le phosphorane- δ^2 10d. La réaction est tout à fait différente avec le triméthylphosphite. Ce dernier provoque la migration du reste tertiobutylimino. Le dérivé intermédiaire ainsi obtenu 145, où l'atome de phosphore est dicoordonné, se condense ensuite sur un excès du phosphorane de départ pour donner deux composés cycliques à quatre chaînons. Cette différence entre la triméthylphosphine et la triméthoxyphosphine est expliquée par la différence de nucléophilie de ces deux phosphines.¹¹³



Ainsi que nous l'avons vu dans la première partie, l'action de l'acide chlorhydrique sur le phosphoramidate 62 conduit au diphosphoramidate 63, vraisemblablement par l'intermédiaire du phosphorane- δ^2 64a. La formation du composé 63 provient dans ces conditions de la condensation du phosphoramidate de départ sur ce phosphorane.⁸¹



On observe également une condensation des phosphinates **146** sur le phosphorane **20a**.¹¹⁸



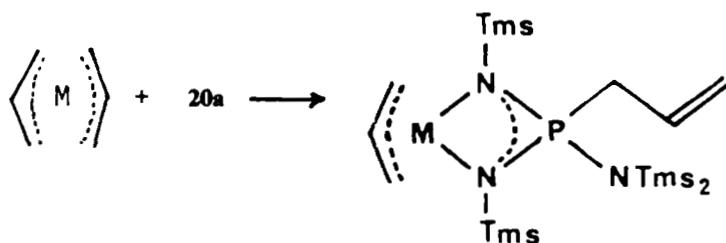
13. Action de l'acide métachlorobenzoïque

Au cours de la réaction de l'acide métachloroperbenzoïque sur le diphosphène **11a**, nous avons vu qu'il y aurait formation intermédiaire de l'oxyde de diphosphène **18** puis addition de l'acide métachlorobenzoïque formé sur la double liaison $\text{P}=\text{P}$ du phosphorane **18** (voir première partie).³³

14. Complexations

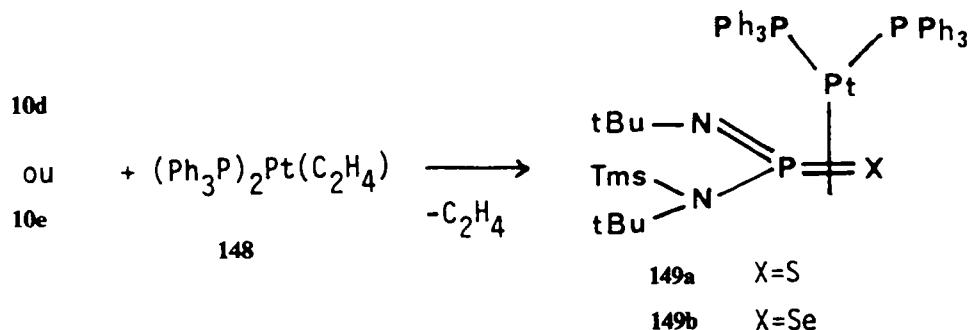
Un certain nombre de complexes de phosphoranes- δ^2 ont déjà été synthétisés.

L'action du composé **20a** sur le bis(η^3 -allyl)nickel ou le bis(η^3 -allyl)palladium met en jeu un réarrangement allylique inattendu qui fixe par une liaison σ un groupe allyle sur l'atome de phosphore. Le complexe du Ni ainsi obtenu **147a** catalyse la polymérisation sous haute pression de l'éthylène, propriété que le complexe du palladium **147b** ne possède pas.¹¹⁹

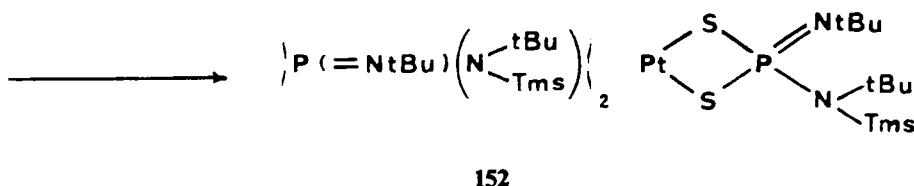
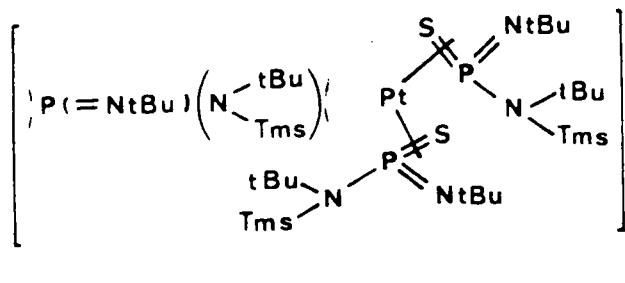
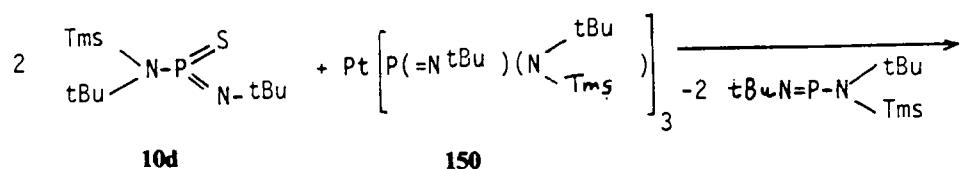


Notons qu'un complexe du platine possédant un cycle analogue à 4 chaînons a pu être obtenu par une méthode tout à fait différente.¹²⁰

Les phosphoranes **10d** et **10e** donnent avec le composé **148** un complexe du platine de type **149**.^{121,122}



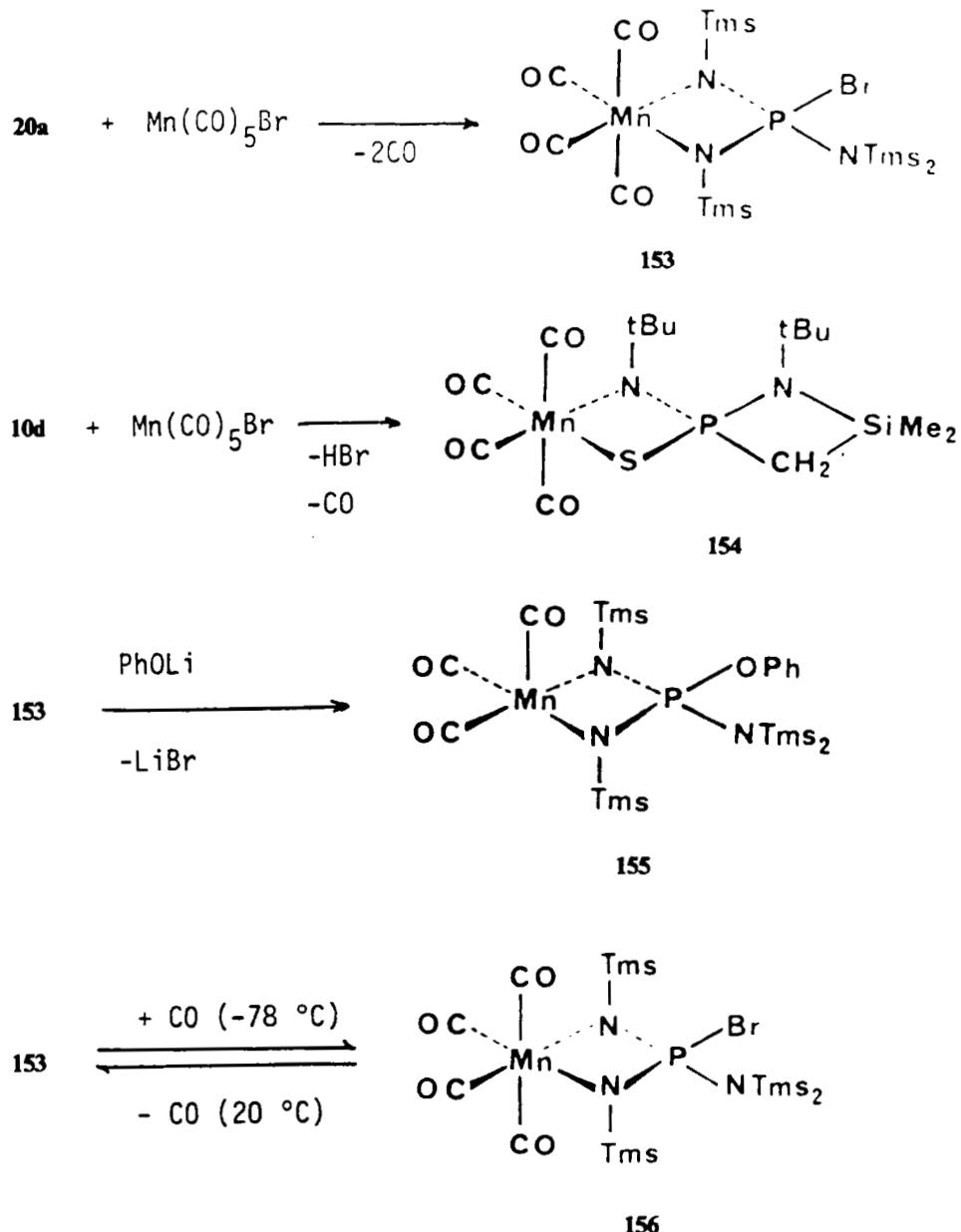
Au contraire, le même phosphorane **10d** réagit sur le complexe du platine **150** pour former un composé **152** dans lequel le platine (II) est lié à deux atomes de soufre.¹²³



Il est fort possible qu'il y ait formation intermédiaire du composé 151 dans lequel deux ligands aminoiminophosphine sont fixés sur l'atome de platine (0).

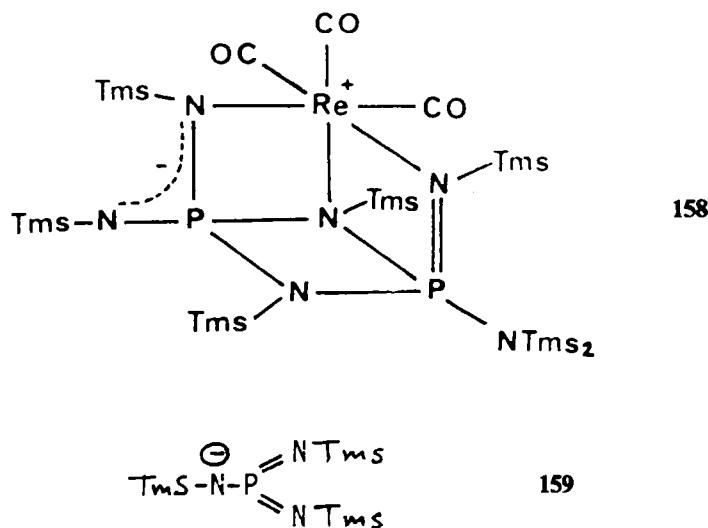
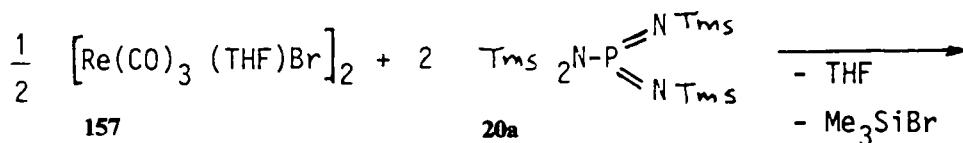
Deux complexes métalliques **153** et **154** ont été obtenus par action du bromure de pentacarbonylmanganèse sur respectivement les phosphoranes **20a** et **10d**.^{124,125} Le

composé **153** possède un atome de manganèse (I) pentacoordonné à 16 électrons (alors que normalement le manganèse (I) a un nombre de coordinence de 6 et un nombre d'électrons de 18). Ce composé peut réagir sur le phénate de Li et l'oxyde de carbone pour donner d'autres complexes du manganèse.



Enfin, l'action du phosphorane **20a** sur le composé **157** conduit au complexe **158**. Celui-ci peut être considéré formellement comme un dérivé du monomère

$\text{Re}(\text{CO})_3(\text{THF})\text{Br}$ où l'on aurait remplacé le brome par l'anion 159 et le tétrahydrofurane par le phosphorane de départ. Le composé 20a serait alors donneur d'électrons.¹²⁶



STRUCTURE

Les phosphoranes- δ^2 ont suscité relativement peu d'études structurales mais les résultats obtenus semblent pouvoir être raisonnablement généralisés.

1. Structure moléculaire

Peu de phosphoranes- δ^2 ont fait l'objet d'une étude cristallographique (voir Tableau I).

Dans ces composés, l'atome de phosphore central présente une structure plane trigonale: la somme des angles autour de cet atome est de 360° pour **12a** et **20a** et de 359.7° pour **17a**. Dans le composé **20a**, les atomes de silicium fixés sur les atomes d'azote imines sont également dans le plan formé par le phosphore et les 3 azotes. Pour ce composé, Pohl et Krebs¹²⁹ excluent, grâce à une étude par diffraction de rayons X à basse température (-130°C), la possibilité pour cette structure plane d'être la moyenne entre plusieurs structures non planes.

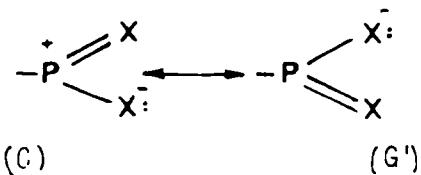
La valeur des longueurs des liaisons doubles $P=O$ de 17a et $P=N$ de 20a semble être la plus petite qui ait été observée jusqu'ici pour de tels enchaînements. Cette

TABLEAU I

Dimensions de quelques phosphoranes-δ²

| COMPOSE | R | X | Y | REF. | LONGUEUR DES LIAISONS (Å) | ANGLES (°) |
|---------|--------------------|-----------------------|-------|-----------------|---|--|
| 8 | | S | | 53 | P=S 1.90 S=P=C 1.17 | |
| 12a | | | S | 26 | P=P 2.054 P=S 1.931 =P-C 1.84 =P-C 1.863 P=C 1.84 =P-C 1.863 | P=P=S 129.0 -P=P-C 106.1 =P=P-C 99.9 S=P-C 124.9 O=P=C 125.6 |
| 17a | | C_{Ph} Tms | O | 32 | P=O 1.458 | O=P=C 121 |
| 20a | (Tms)₂N | N-Tms | N-Tms | 38 et 129 | P=C 1.657 P=N 1.501 P=N 1.638 =N-Si 1.698 —N-Si 1.784 | C=P-C 113.1 N=P=N 133.7 N=P-N 113.2 P=N-Si 148.6 P—N-Si 117.4 Si—N-Si 124.5 |

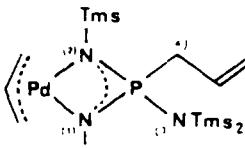
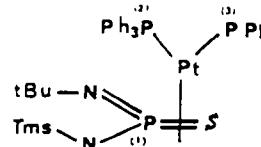
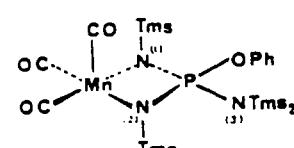
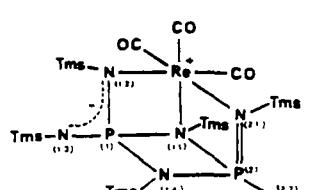
valeur est plus habituelle pour la liaison $P=C$ de **17a** et pour la liaison $P=S$ de **8** et de **12a**. La faible valeur des distances $P=O$ et $P=N$ signifierait que, dans les molécules concernées, on peut totalement exclure des structures du type (G) et (G'). En effet, une participation plus forte de ces structures ioniques provoquerait, à cause de la répulsion des paires libres, une modification de l'hybridation de l'atome azote imine de **20a** et la géométrie de ce dernier se rapprocherait de celle du tétraèdre. On observe, au contraire, que la valeur de l'angle $P=N-Si$ atteint 146.8° .



Le problème des orbitales qui participent aux liaisons Π est loin d'être résolu par les résultats de ces études cristallographiques.

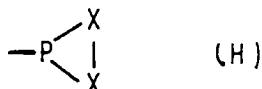
Selon Pohl et Krebs,¹²⁹ la géométrie de la molécule 20a permet de supposer, entre l'atome de phosphore et les atomes d'azote imine, la présence de liaisons $p_{\Pi} - p_{\Pi}$ à côté de liaisons $p_{\Pi} - d_{\Pi}$ déjà existantes. En effet, le squelette σ de la liaison $P=N$ et des deux liaisons $=N-Si$ est plan et il n'apparaît aucune torsion au niveau des atomes d'azote. Les axes des orbitales p_z des atomes de phosphore et d'azote sont

TABLEAU II
Dimensions de quelques complexes de phosphoranes- δ^2

| COMPOSE | REF. | LONGUEUR DES LIAISONS (Å) | | ANGLES (°) | |
|---|------------|--------------------------------|----------|--|-----------|
|  147b | 119 | PN ₁ | 1.602 | N ₁ PN ₂ | 102.5 |
| | | PN ₂ | 1.595 | PN ₁ Pd | 92.9 |
| | | PN ₃ | 1.685 | PN ₂ Pd | 92.6 |
| | | PC ₄ | 1.823 | N ₁ PdN ₂ | 71.7 |
| | | N ₁ Pd | 2.120 | N ₁ PN ₃ | 113.3 |
| | | N ₂ Pd | 2.134 | N ₂ PC ₄ | 110.3 |
| | | | | N ₃ PC ₄ | 105.8 |
|  149a | 121 et 122 | P ₁ =S | 2.073 | PtP ₁ S | 65.9 |
| | | P ₁ =N | 1.566 | P ₁ PtP ₂ | 108.4 |
| | | P ₁ —N | 1.682 | P ₁ PtP ₃ | 147.9 |
| | | P ₁ —Pt | 2.285 | P ₁ SPt | 61.3 |
| | | S—Pt | 2.378 | P ₁ PtS | 52.8 |
| | | | | NP ₁ N | 99.7 |
|  155 | 125 | PN ₁ | 1.595(5) | N ₁ PN ₂ | 100.7 |
| | | PN ₂ | 1.588(6) | N ₃ P ₁ O ₄ | 97.6 |
| | | PN ₃ | 1.645(6) | PN ₁ Mn | 91.7 |
| | | PO | 1.613(5) | PN ₂ Mn | 92.8 |
| | | | | | |
|  158 | 126 | P ₁ N ₁₁ | 1.80 (3) | N ₁₁ P ₁ N ₁₂ | 89.8(13) |
| | | P ₁ N ₁₂ | 1.50 (3) | N ₁₁ P ₁ N ₁₄ | 85.0(13) |
| | | P ₁ N ₁₃ | 1.49 (2) | N ₁₁ P ₂ N ₂₁ | 100.3(14) |
| | | P ₁ N ₁₄ | 1.68 (3) | N ₁₁ P ₂ N ₁₄ | 88.8(13) |
| | | P ₂ N ₁₁ | 1.68 (3) | P ₁ N ₁₁ Re | 98.0(12) |
| | | P ₂ N ₁₄ | 1.69 (3) | P ₁ N ₁₂ Re | 106.1(13) |
| | | P ₂ N ₂₁ | 1.42 (2) | P ₂ N ₂₁ Re | 96.6(11) |
| | | P ₂ N ₂₂ | 1.73 (2) | P ₂ N ₁₁ Re | 97.7(11) |
| | | N ₁₁ Re | 2.12 (3) | P ₁ N ₁₁ P ₂ | 90.8(14) |
| | | N ₁₂ Re | 2.18 (2) | P ₁ N ₁₄ P ₂ | 94.7(15) |
| | | N ₂₁ Re | 2.35 (2) | N ₁₁ —Re—N ₁₂ | 65.8(9) |
| | | | | N ₁₁ Re—N ₂₁ | 64.1(9) |
| | | | | N ₁₂ ReN ₂₁ | 89.6(9) |

donc rigoureusement parallèles et celles-ci peuvent se recouvrir au maximum.

Pour l'atome de phosphore central, on peut toujours admettre une hybridation sp_2 . L'angle $X = P = X$ est dans tous les cas assez grand, sans doute pour des raisons stériques (126° dans **8**; 129.0° dans **12a**, 121° dans **16a** et 133.7° dans **20a**). Ce résultat permet en plus d'éliminer sans hésitation une structure cyclique à 3 chaînons du type (H), ce que confirme d'ailleurs la distance interatomique $S \cdots S$ dans **8** (3.38 \AA).



On peut noter dans le composé **20a** une valeur assez faible de la longueur de la liaison $P—N$ amine: elle peut s'expliquer par une participation du doublet libre à une liaison $p_\Pi - d_\Pi$.

Dans ces quatre composés, le phosphore, insaturé du point de vue de la coordination, doit être stabilisé par des effets stériques dûs aux restes tris(tertiobutyl)phényle ou bis(triméthylsilyl)amino ou imino.

Le reste fixé sur l'atome simplement lié au phosphore (carbone dans **8**, **12a** et **16**, *N*-amino dans **20a**) se place dans un plan qui forme, avec le plan défini par l'atome de phosphore et les trois atomes voisins, un angle proche de 80° (80° pour **8**; 77.9° pour **12a**; 80° pour **16** et 82° pour **20a**).

Quelques complexes de phosphoranes- δ^2 ont également fait l'objet d'une étude cristallographique (voir Tableau II). La structure de l'atome de phosphore est bien entendu changée et devient tétraédrique, même dans le composé **149a** où l'angle \overline{PtPS} est petit (65.9°).

Il faut noter dans le composé **158** l'arrangement presque linéaire du fragment $\text{Me}_3\text{Si}—\text{N}_{(13)}—\text{P}$ (angle $\text{Si}—\text{N}_{(13)}—\text{P} = 173.9^\circ$) et la très faible valeur de la distance $\text{P}_{(2)}\text{N}_{(21)}$ correspondant certainement à une double liaison.

2. Résonance magnétique nucléaire

Ici aussi, le nombre de travaux portant sur l'étude par résonance magnétique nucléaire de ces phosphoranes est relativement réduit.

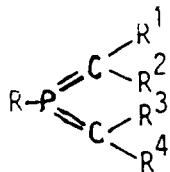
L'ensemble des déplacements chimiques de ^{31}P cités dans la littérature sont réunis dans les Tableaux III à IX. On peut noter une assez grande dispersion des valeurs puisqu'elles occupent la plage qui va de 17.6 à 295.3 ppm.

Ces déplacements chimiques de ^{31}P se trouvent de façon générale à champ plus faible que ceux des phosphoranes- δ^1 correspondants.

Dans une même famille, la variation de ces déplacements chimiques est liée de façon tout à fait normale à la nature des substituants portés par le squelette $-P\equiv X$. C'est ainsi que l'influence du substituant fixé par une simple liaison sur l'atome de phosphore est très nette dans le cas des bisméthylénephosphoranes **25h**, **37** et **38** (voir Tableau III).

On remarque que les thiophosphoranes sont les plus déblindés et que les éléments du groupe VI se classent par effet décroissant sur le blindage de l'atome de

TABLEAU III

Déplacement chimique de ^{31}P et de ^{13}C de quelques phosphoranes- δ^2 de structure

| N° Composé | R | R ¹ à R ⁴ | $\delta^{31}\text{P}$ (ppm) | $\delta^{13}\text{C} (= \text{P})$ (J en Hz) (ppm) | Solvant | Réf. |
|---------------|-------------------------------------|--|-----------------------------|---|-------------------------------|------|
| 25h | (Me ₃ Si) ₂ N | R ¹ = R ³ = H R ² = R ⁴ = SiMe ₃ | 161.3 | 38.5 (112.0) 51.7 (88.4) | CDCl ₃ | 107 |
| 37a | C ₆ H ₁₁ | R ¹ = R ² = R ³ = R ⁴ = SiMe ₃ | 198 | 81.6 (38.2) 174 (46.8) | CDCl ₃ | 57 |
| 37b | Ph | = R ⁴ = SiMe ₃ | | | | |
| 37c | Me ₂ N | | 167 | 55.6 (71.3) | | |
| 37d | Sec-Bu | R ¹ = R ² = R ³ | 198.0 | | | |
| 37e | tert-Bu | = R ⁴ = SiMe ₃ | 204.5 | 84.0 (37.2) | C ₆ D ₆ | 58 |
| 37f | Ph—CH=CH | | 165.8 | 77.6 (49.1) | | |
| 37g | Ph—C≡C | | 109.8 | 80.7 (60.0) | | |
| 37h | O—Me—C ₆ H ₄ | | 161.0 | 78.1 (34.3) | | |
| 37i | fluorenyl | | 171.5 | { 77.5 (38.2) 94.2 (42.9) | | |
| 37j | Me—O | | 174.0 | 55.8 (65.2) | | |
| 37k | iPr—O | | 167.8 | 54.4 (67.9) | | |
| 37l | tBu—O | | 156.5 | 61.3 (70.3) | | |
| 37m | Ph—O | | 162.3 | 57.9 (63.0) | | |
| 37n | iPr—S | | 164.8 | | | |
| 37o | n-pent-S | | 168.8 | | | |
| 37p | Ph—S | | 161.0 | | | |
| 38a | Cl | R ¹ = R ² = R ³ = R ⁴ = SiMe ₃ | 136.8 | 83.3 (38.6) | C ₆ D ₆ | 56 |
| 38b | Br | R ¹ = R ² = R ³ = R ⁴ = SiMe ₃ | 122.5 | 91.3 (30.8) | C ₆ D ₆ | 58 |
| 38c | I | | 84.7 | 102.9 (23.5) | | |

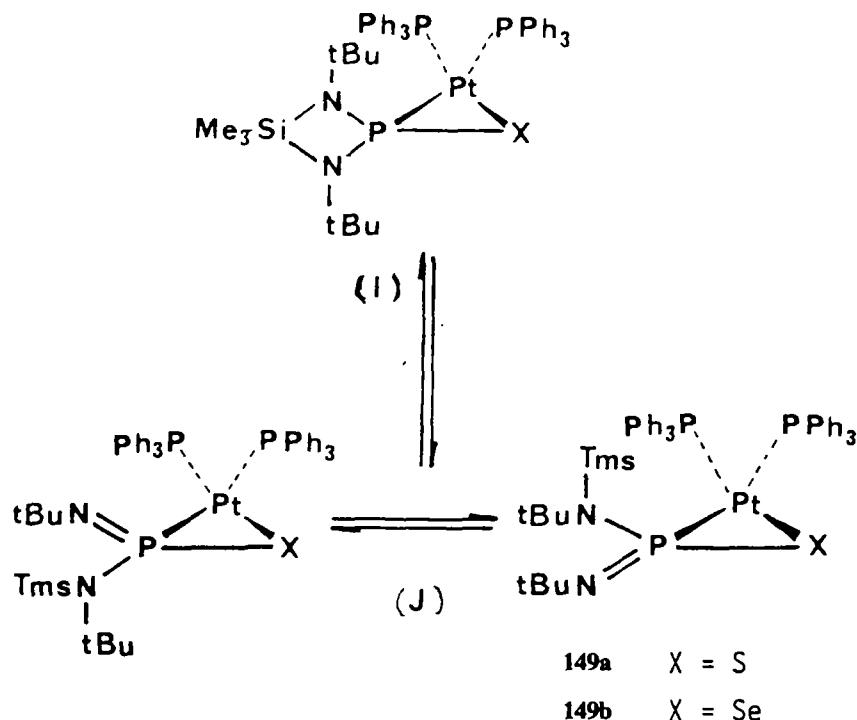
phosphore selon la séquence



(voir les composés 17b, 5a et 5b dans le Tableau V; les composés 17c, 10f et 10g dans le Tableau VII et tous ceux du Tableau IX).

Avec des substituants X et Y identiques, les bisméthylénephosphoranes (Tableau III) sont moins blindés que les amino(méthylène)phosphoranes (Tableau IV) et que les bis(amino)phosphoranes (Tableau VI).

Une remarque doit être faite à propos des composés rassemblés dans le tableau VIII. Alors que le dérivé 18 donne en RMN ^{31}P deux doublets bien différenciés et centrés à 206.5 ppm ($-\text{P}=\text{}$) et 69.8 ppm ($-\text{P}=\text{}$),³³ les spectres des phosphoranes 12a, b, c et d se présentent sous la forme d'un quadruplet AB.²⁷ De plus, dans le cas du composé 12a étudié en solution dans CDCl₃, on observe bien un quadruplet AB à -70°C mais un seul singulet à température ordinaire. On peut donc penser que la structure de ce dérivé n'est pas tout à fait celle qui correspondrait à la présence de deux atomes de phosphore de coordinence différente.



L'étude à température variable, par RMN ^1H et ^{13}C , des complexes **149** suggère la présence d'une forme (I) qui possède un atome de silicium pentacoordonné à basse température. L'équivalence des deux groupes tertiotiobutyle observée à température ordinaire s'explique par une migration-1,3 intramoléculaire du reste triméthylsilyle.^{121,122}

L'étude par RMN ^{13}C des bis(méthylène)phosphoranes montre que le déplacement chimique des atomes de carbone doublement liés au phosphore sont compris entre 37 et 70 ppm, sauf dans le cas des dérivés halogénés et du composé **25h**; la constante de couplage $^1J_{\text{P}=\text{C}}$ varie entre 34 et 70 Hz (voir tableau III).

Les déplacements chimiques des atomes de carbones méthyléniques des phosphoranes **25** dans le Tableau IV se groupent autour de 80 ppm avec une constante $^1J_{\text{P}=\text{C}}$ beaucoup plus grande (entre 190 et 220 Hz).

La valeur de ces déplacements chimiques, très différente de celle des phosphoranes- $\delta^1(\text{P}=\text{C})$ montre que la densité électronique est plus faible sur l'atome de carbone ylure.

La liaison $\text{P}=\text{C}$ est sensible à la nature des substituants du carbone. Le remplacement d'un groupe méthyle par un atome d'hydrogène déplace le signal de ^{13}C vers les champs forts et celui de ^{31}P vers les champs faibles. Il faut sans doute relier ce phénomène au changement de polarité de la liaison et, dans une moindre mesure, à la différence d'hybridation.

L'écart de 40 ppm observé sur les déplacements chimiques du carbone doublement lié au phosphore des phosphoranes **2c** et **6b** (tableau V) est expliqué en faisant intervenir une grande contribution de la forme ionique (L).¹³

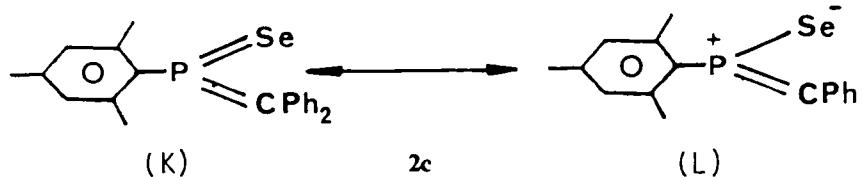
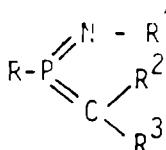
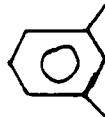
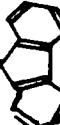


TABLEAU IV

Déplacement chimique de ^{31}P et de ^{13}C de quelques phosphoranes- δ^2 de structure

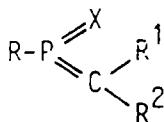


| N° Composé | R | R ¹ à R ³ | δ ³¹ P (ppm) | δ ¹³ C (= P) (J en Hz) (ppm) | Solvant | Réf. | |
|---------------|--|--|--|--|---------------------------------|-------------------|----|
| 20f | mésityle | R ¹ = R ² = R ³ = Ph | 18.8 | 68.26 68.32 (166) (166.5) | C ₆ H ₆ | 42 | |
| 20g | (Me ₃ Si) ₂ N | R ¹ = R ² = SiMe ₃ R ³ = H | 102.6 | | CDCl ₃ | 14 | |
| 20h | Mésityle | R ¹ = R ² = R ³ = SiMe ₃ | 120.0 | | | | |
| 20i |  | R ¹ = Ph R ² = R ³ = |  | 17.6 | 72.1 (152) | CDCl ₃ | 41 |
| 25a | (SiMe ₃) ₂ N | R ¹ = SiMe ₃ R ² = R ³ = Me | 86.4 | 77.5 (215.9) | CH ₂ Cl ₂ | 48 | |
| 25b | | R ¹ = SiMe ₃ | 83.9 | 84.1 (210.3) | | | |
| 25c | | R ² = Me, R ³ = CH ₂ Me | 83.6 | 83.5 (210.6) | | | |
| 25d | | R ¹ = SiMe ₃ | 83.1 | 88.1 (207.4) | | | |
| 25e | | R ² = Me, R ³ = CHMe ₂ | 82.2 | 87.5 (208.2) | | | |
| 25f | | R ¹ = SiMe ₃ | 75.4 | 89.9 (214.0) | | | |
| 25g | (iPr) ₂ N | R ² = Me, R ³ = CMe ₃ R ¹ = SiMe ₃ | 98.1 | 65.6 (201.1) | | | |
| 25h | | R ² = H, R ³ = Me | 105.5 | 65.2 (192.0) | | | |
| 25i | | R ¹ = SiMe ₃ | 81.5 | 76.4 (201.3) | | | |
| 25j | (Me ₃ Si) ₂ CH | R ² = H, R ³ = CMe ₃ | 145.3 | 70.4 (107.1) | | 107 | |
| 25k | Me ₃ Si—N Me ₃ C—N | R ¹ = SiMe ₃ R ² = R ³ = Me | 129.0 | 67.8 (72.5) | | | |
| | | | 86.8 | 83.5 (217.8) | CH ₂ Cl ₂ | 48 | |

Un couplage ${}^1J_{^{31}\text{P}-{}^{75}\text{Se}}$ a été observé dans les phosphoranes **2c** (890 Hz), **10c** (975 Hz) et **13** (854.5 Hz). Ces valeurs élevées traduisent un fort caractère de la liaison P—Se, ce qui est parfaitement cohérent avec l'hybridation sp^2 de l'atome de phosphore.^{13, 22, 28}

Enfin, il faut noter la valeur également élevée des constantes de couplage $^1J_{P-P}$ dans les sulfures de diphosphène **12** et **18** (voir tableau VIII).

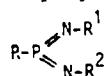
TABLEAU V

Déplacement chimique de ^{31}P et de ^{13}C de quelques phosphoranes- δ^2 de structure

| N° Composé | R | R¹ et R² | X | $\delta^{31}P$ (ppm) | $\delta^{13}C$ ($=P$) (J en Hz) (ppm) | Solvant | Réf. |
|---------------|-----------|-----------------------|----|-------------------------|--|---------|------|
| 17a | | R¹ = SiMe₃ R² = Ph | O | 153.7 | 103.8 (113.8) | C₆D₆ | 32 |
| 17b | | R¹ = R² = SiMe₃ | O | 161.1 | | C₆D₆ | 15 |
| 4 | | R¹ = R² = SiMe₃ | S | 191.9 | | CDCl₃ | 14 |
| 5a | | R¹ = R² = SiMe₃ | S | 204.6 | | C₆D₆ | 15 |
| 6a | (Me₃Si)₂N | R¹ = H, R² = SiMe₃ | S | 185.4 | 97.6 (92.2) | CDCl₃ | 17 |
| 2c | | R¹ = R² = Ph | Se | 125.7 (*) | 152.8 (114) | CDCl₃ | 13 |
| 5b | | R¹ = R² = SiMe₃ | Se | 195.2 | | C₆D₆ | 15 |
| 6b | (Me₃Si)₂N | R¹ = H, R² = SiMe₃ | Se | 172.4 | 110.7 (70.4) | CDCl₃ | 17 |

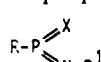
 $^{*}J_{^{31}P-^{75}Se} = 890$ Hz.

TABLEAU VI

Déplacement chimique de ^{31}P de quelques phosphoranes- δ^2 de structure

| N° Composé | R | R ¹ et R ² | $\delta^{31}\text{P}$ (ppm) | Solvant | Réf. |
|---------------|---|---|--------------------------------|---------------------------|-----------------|
| 20a | $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}$ | $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{SiMe}_3$ | 55 | C_6H_{12} | 16 |
| | | | 46.5 | CH_2Cl_2 | 51 |
| | | | 52.0 | C_6H_6 | 50 |
| | | | 55.5 | CH_2Cl_2 | 37 |
| 20b | | $\text{R}^1 = \text{CMe}_3$ | 51.5 | C_6H_6 | 50 |
| | | $\text{R}^2 = \text{SiMe}_3$ | 51.4 | CH_2Cl_2 | 37 |
| 20c | | $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{CMe}_3$ | 52.6 | CH_2Cl_2 | 37 |
| 20d | $\text{Me}_3\text{C}-\text{N}$ $\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}$ | $\text{R}^1 = \text{CMe}_3$ | 53.1 | CH_2Cl_2 | 37 |
| 20e | $(\text{iPr})_2\text{N}$ | $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{CMe}_3$ | 50.5 | CDCl_3 | 37 |
| 26 | $\text{Me}_3\text{C}-\text{N}$ $\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}$ | $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{CMe}_3$ | 35.2 | C_6H_6 | 50 |
| 27a | | $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{SiMe}_3$ | 47.2 | C_6H_6 | 50 |
| 27b | | $\text{R}^1 = \text{CMe}_3$ $\text{R}^2 = \text{SiMe}_3$ | 52.0 | C_6H_6 | 50 |
| 28 | $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}$ | $\text{R}^1 = \text{SiMe}_3$ $\text{R}^2 = \text{Me}$ | 46.7 | CH_2Cl_2 | 51 |
| (sans n°) | $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}$ | $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{SiMe}_3$ | 83.4 | CH_2Cl_2 | cité dans 37 |

TABLEAU VII

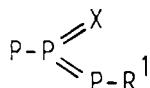
Déplacement chimique de ^{31}P de quelques phosphoranes- δ^2 de structure

| N° Composé | R | R ¹ | X | $\delta^{31}\text{P}$ (ppm) | Solvant | Réf. |
|---------------|---|----------------|----|--------------------------------|---------------------------|-------|
| 17c | | CMe_3 | O | 93.5 | C_6D_6 | 24bis |
| 10b | $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}$ | CMe_3 | S | 135 | | 22 |
| 10d | $\text{Me}_3\text{C}-\text{N}$ $\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}$ | CMe_3 | S | 136 | C_6H_{12} | 21 |
| 10f | | CMe_3 | S | 162.4 | C_6D_6 | 24bis |
| 10c | $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}$ | CMe_3 | Se | 120(*) | C_6H_{12} | 22 |
| 10e | $\text{Me}_3\text{C}-\text{N}$ $\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}$ | CMe_3 | Se | 118.7 | C_6H_{12} | 23 |
| 10g | | CMe_3 | Se | 154.8 | C_6D_6 | 24bis |

^{*} $J^{31}\text{P}-^n\text{Se} = 975$ Hz.

TABLEAU VIII

Déplacement chimique de ^{31}P de quelques phosphoranes- δ^2 de structure



| N° Composé | R et R ¹ | X | δ ³¹ P(*) (ppm) | J_{P-F} (Hz) | Solvant | Réf. | |
|---------------|---------------------------------------|---|--------------------------------------|----------------|---------|-------------------------------|----|
| 18 | R = R ¹ = | | O | 69.8 | 683.6 | CDCl ₃ | 33 |
| 12a | R = R ¹ = | | S | 247.8 255.8 | 629.9 | Et ₃ N | 27 |
| 12b | R = | | S | 239.3 249.1 | 625.0 | C ₆ H ₆ | 27 |
| 12c | R = | | S | 226.7 241.9 | 604.3 | C ₆ H ₆ | 27 |
| | R ¹ = | | | | | | |
| | R = [η^6 -Cr(CO) ₃] | | | | | | |
| 12d | | | S | 247.7 254.1 | 666.5 | CDCl ₃ | 27 |
| | R ¹ = | | | | | | |

(*) Dans le cas du composé 18, seul est indiqué le déplacement chimique du phosphore possédant la structure phosphoranoïque- δ^2 . Pour les autres dérivés, sont mentionnés les deux déplacements chimiques correspondant aux deux atomes de phosphore.

TABLEAU IX

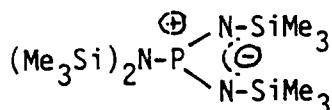
Déplacement chimique de ^{31}P de quelques phosphoranes- δ^2 de structure

| N° Composé | R | X | $\delta^{31}\text{P}$ (ppm) | Solvant | Réf. |
|---------------|---|----|--------------------------------|--------------------------|----------|
| 15 | | O | 13 | CH_2Cl_2 | 31 |
| 8 | | S | 295.3 | C_6D_6 | 19 et 53 |
| 13 | | Se | 273.0 (*) | CDCl_3 | 28 |

(*) $^1J_{^{31}\text{P}-^{75}\text{Se}} = 854.5$ Hz.

3. Spectroscopie infrarouge

Les résultats de la spectrographie infrarouge sont encore plus limités. Pour le composé **20a** (¹⁶), on note une bande large et intense $\nu_{as(P=N)} = 1332 \text{ cm}^{-1}$ et une bande moyenne $\nu_{s(P=N)} = 1018 \text{ cm}^{-1}$. Ces valeurs comparées à celles d'une vibration de valence pure $\text{P}=\text{N}$ suggèrent qu'il y a contribution non négligeable de la structure de résonance polaire:



Ce fait explique bien le caractère électrophile de l'atome de phosphore.

On trouve, par ailleurs, les fréquences $\nu_{\text{P}-\text{N}}$ et $\nu_{\text{P}-\text{C}}$ dans les phosphoranes **25a** et **25d** (respectivement 1275 et 986 cm^{-1} ; 1265 et 957 cm^{-1})⁴⁸ ainsi que les fréquences $\nu_{\text{P}-\text{P}}$ et $\nu_{\text{P}-\text{S}}$ pour les sulfures de diphosphène **12a** à **12d** (respectivement 740 et 624; 734 et 637; 720 et 618; 716 et 620 cm^{-1}).²⁷

BIBLIOGRAPHIE

1. R. F. Hudson, *Structure and Mechanism in Organophosphorus Chemistry*, Academic Press, New-York (1965).
2. A. J. Kirby et S. G. Warren, *The Organic Chemistry of Phosphorus*, Elsevier, Amsterdam (1967).

3. A. F. Gerrard et N. K. Hamer, *J. Chem. Soc., B*, p. 539 (1968).
4. D. L. Miller et T. Ukena, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 3050 (1969).
5. E. Lindner, H. D. Ebert, K. Geibl et A. Haag, *Chem. Ber.*, **104**, 3121 (1971).
6. D. G. Gorenstein, *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 2523 (1972).
7. T. C. Bruice et S. Benkovic, *Biorganic Mechanisms*, Benjamin, New York (1966).
8. F. W. Westheimer, *Chem. Review*, **81**, 313 (1981).
9. M. Regitz et G. Maas, *Topics in Current Chemistry*, **97**, 71 (1981).
10. L. Maier, *Topics in Phosphorus Chemistry*, **10**, 129 (1980).
11. T. A. Van der Knapp, T. C. Kleebach, F. Visser, R. Lourens et F. Bickelhaupt, International Conference on Phosphorus Chemistry, Durham, 1981; *Actes*, p. 401 (1981).
12. T. A. Van der Knapp et F. Bickelhaupt, International Conference on Phosphorus Chemistry, Nice, 1983; *Phosphorus and Sulfur*, **18**, 47 (1983).
13. T. A. Van der Knapp, M. Vos et F. Bickelhaupt, *J. Organometallic Chem.*, **244**, 363 (1983).
14. R. H. Neilson, International Conference on Phosphorus Chemistry, Nice, 1983; *Phosphorus and Sulfur*, **18**, 43 (1983).
15. R. Appel et C. Casser, *Tetrahedron Letters*, **25**, 4109 (1984).
16. E. Niecke et W. Flick, *Angew. Chem., Intern. Edit.*, **13**, 134 (1974).
17. E. Niecke et D. A. Wildbredt, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, p. 72 (1981).
- 17 bis. J. M. Alcaraz et F. Mathey, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, p. 508 (1984).
18. J. Navech, J. P. Majoral, A. Meriem et R. Kraemer, International Conference on Phosphorus Chemistry, Nice, 1983; *Phosphorus and Sulfur*, **18**, 27 (1983).
19. J. Navech, J. P. Majoral et R. Kraemer, *Tetrahedron Letters*, **24**, 5885 (1983).
20. J. Navech, M. Revel et R. Kraemer, *Phosphorus and Sulfur*, **21**, 105 (1984).
21. O. J. Scherer et N. Kuhn, *Angew. Chem., Intern. Edit.*, **13**, 811 (1974).
- 21 bis. E. Niecke et W. Flick, *J. Organomet. Chem.*, **104**, C23 (1975).
22. O. J. Scherer et N. Kuhn, *J. Organometallic Chem.*, **82**, C3 (1974).
23. O. J. Scherer et N. Kuhn, *J. Organometallic Chem.*, **78**, C17 (1974).
24. E. Niecke et O. J. Scherer, *Nachr. Chem. Tech.*, **23**, 395 (1975).
- 24 bis. L. N. Markowski, V. D. Romanenko, A. V. Ruban et A. B. Drapailo, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, p. 1692 (1984).
25. M. Yoshifuji, K. Shibayama, I. Shima et N. Inamoto, International Conference on Phosphorus Chem., Nice, 1983; *Phosphorus and Sulfur*, **18**, 11 (1983).
26. M. Yoshifuji, K. Shibayama, N. Inamoto, K. Hirotsu et T. Higuchi, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, p. 862 (1983).
27. M. Yoshifuji, K. Shibayama et N. Inamoto, *Heterocycles*, **22**, 68 (1984).
28. M. Yoshifuji, K. Shibayama et N. Inamoto, *Chem. Letters*, p. 603 (1984).
29. A. H. Cowley et M. Pakulski, *Tetrahedron Letters*, **25**, 2125 (1984).
30. J. Navech, M. Revel et R. Kraemer, *Tetrahedron Letters*, **26**, 207 (1985).
31. A. M. Caminade, F. El Khatib et M. Koenig, International Conference on Phosphorus Chemistry, Nice, 1983; *Phosphorus and Sulfur*, **18**, 97 (1983).
32. R. Appel, F. Knoch et H. Kunze, *Angew. Chem., Intern. Edit.*, **23**, 157 (1984).
33. M. Yoshifuji, K. Ando, K. Toyota, I. Shima et N. Inamoto, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, p. 419 (1983).
34. E. Niecke et H. G. Schäfer, *Angew. Chem., Intern. Edit.*, **16**, 783 (1977).
35. E. Niecke, 30 Jahre Fonds der Chemischen Industrie, Frankfurt, 1980.
36. E. Niecke, W. A. Schoeller et D. A. Wildbredt, *Angew. Chem., Intern. Edit.*, **20**, 131 (1981).
37. E. Niecke et H. G. Schäfer, *Chem. Ber.*, **115**, 185 (1982).
38. S. Pohl, E. Niecke et B. Krebs, *Angew. Chem., Intern. Edit.*, **14**, 261, (1975).
39. S. Pohl, E. Niecke et H. G. Schäfer, *Angew. Chem., Intern. Edit.*, **17**, 136 (1978).
40. O. J. Scherer et N. Kuhn, *Chem. Ber.*, **107**, 2123 (1974).
41. T. Van der Knaap et F. Bickelhaupt, *Chem. Ber.*, **117**, 915 (1984).
42. T. A. Van der Knaap, T. C. Kleebach, P. Visser, R. Lourens et F. Bickelhaupt, *Tetrahedron*, **40**, 991 (1984).
43. R. J. Thomas, R. R. Ford et R. H. Neilson, International Conference on Phosphorus Chemistry, Durham, 1981.
44. L. N. Markowski, V. D. Romanenko et T. I. Pidvarko, *Zh. Obshch. Khim.*, **52**, 1925 (1982).
45. E. Niecke, R. Rüger, M. Lysek et W. W. Schoeller, International Conference on Phosphorus Chemistry, Nice, 1983; *Phosphorus and Sulfur*, **18**, 35 (1983).
46. E. Niecke et W. Flick, *Angew. Chem., Intern. Edit.*, **14**, 363 (1975).
47. E. Niecke et D. A. Wildbredt, *Angew. Chem., Intern. Edit.*, **17**, 199 (1978).
48. E. Niecke et D. A. Wildbredt, *Chem. Ber.*, **113**, 1549 (1980).
49. E. Niecke, A. Seyer et D. A. Wildbredt, *Angew. Chem., Intern. Edit.*, **20**, 675 (1981).

50. L. N. Markovski, V. D. Romanenko et A. V. Ruban, *Synthesis*, p. 811 (1979).
51. R. Appel et M. Halstenberg, *Angew. Chem., Intern. Edit.*, **14**, 768 (1975).
52. R. Appel et M. Halstenberg, *Angew. Chem., Intern. Edit.*, **14**, 769 (1975).
53. R. Appel, F. Knoch et H. Kunze, *Angew. Chem., Intern. Edit.*, **22**, 1004 (1983).
54. M. Yoshifuji, K. Toyota, K. Ando et N. Inamoto, *Chem. Letters*, p. 317 (1984).
55. M. Y. Antipin, Y. T. Struchkov, Y. V. Balitskii et Y. G. Gololobov, *Zh. Strukc. Khim.*, **22**, 98 (1981).
56. R. Appel et A. Westerhaus, *Tetrahedron Letters*, **23**, 2017 (1982).
57. R. Appel, J. Peters et A. Westerhaus, *Angew. Chem., Intern. Edit.*, **21**, 80 (1982).
58. R. Appel, K. H. Dunker, E. Gaitzsch et T. Gaitzsch, *Z. Chem.*, **24**, 384 (1984).
59. E. Niecke, K. Schwichtenhövel, H. G. Schäfer et B. Krebs, *Angew. Chem., Intern. Edit.*, **20**, 963 (1981).
60. S. Bracher, J. I. G. Cadogan, I. Gosney et S. Yaslak, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, p. 857 (1983).
61. J. I. G. Cadogan, A. H. Cowley, I. Gosney, M. Pakulski et S. Yaslak, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, p. 1408 (1983).
62. J. I. G. Cadogan, S. Bracher, I. Gosney et S. Yaslak, International conference on Phosphorus Chemistry, Nice, 1983; *Phosphorus and Sulfur*, **18**, 229 (1983).
63. E. Niecke, R. Rüger, B. Krebs et M. Dartmann, *Angew. Chem., Intern. Edit.*, **22**, 552 (1983).
64. J. Navech, M. Revel, R. Kraemer et S. Malthieu *Phosphorus and Sulfur*, sous presse.
65. E. Niecke et W. Bitter, *Chem. Ber.*, **109**, 415 (1976).
66. M. Halstenberg et R. Appel, *Chem. Ber.*, **111**, 1815 (1978).
67. P. Fay et H. P. Lankelma, *J. Amer. Chem. Soc.*, **74**, 4933 (1952).
68. P. E. Newall, J. P. Chupp et L. C. D. Groenweghe, *J. Org. Chem.*, **27**, 3829 (1962).
69. L. Maier, *Helv. Chim. Acta*, **46**, 1812 (1963).
70. M. Baudler, K. Kipker et H. W. Valpertz, *Naturwiss.*, **54**, 43 (1967).
71. M. Baudler et H. W. Valpertz, *Z. Naturforsch.*, **22b**, 222 (1967).
72. A. Ecker, I. Boie et U. Schmidt, *Angew. Chem., Intern. Edit.*, **10**, 191 (1971).
73. H. Z. Lecher, R. A. Greenwood, K. C. Whitehouse et T. H. Chao, *J. Amer. Chem. Soc.*, **78**, 5018 (1956).
74. B. S. Pedersen, S. Scheibye, N. H. Nilsson et S. O. Lawesson, *Bull. Soc. Chim. Belge*, **87**, 223 (1978).
75. S. Scheibye, B. S. Pedersen et S. O. Lawesson, *Bull. Soc. Chim. Belge*, **87**, 229 (1978).
76. B. S. Pedersen, S. Scheibye, K. Clausen et S. O. Lawesson, *Bull. Soc. Chim. Belge*, **87**, 293 (1978).
77. S. O. Lawesson, International Conference on Phosphorus Chemistry, Durham, 1981; *Actes*, p. 279 (1981).
78. K. A. Jorgensen, M. T. M. El-Wassimy et S. O. Lawesson, *Synthesis*, p. 373 (1983).
79. K. A. Petrov, L. V. Treshchalin et A. Sulaimanov, *Zh. Obrshch. Khim.*, **48**, 101 (1978).
80. M. Yoshifuji, R. Nagase, T. Kawashima et N. Inamoto, *Bull. Soc. Chim. Japon*, **55**, 870 (1982).
81. L. Riesel et R. Somieski, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **415**, 1 (1975).
82. M. J. P. Harger, *J. Chem. Soc., Perkin I*, p. 2127 (1983).
83. M. J. P. Harger, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, p. 930 (1979).
84. M. J. P. Harger, *J. Chem. Soc., Perkin I*, p. 2699 (1983).
85. W. T. Reichle, *Inorg. Chem.*, **3**, 402 (1964).
86. F. Weissbach et W. Jugelt, *J. Prakt. Chem.*, **317**, S 394 (1975).
87. M. J. P. Harger, *J. Chem. Soc., Perkin I*, p. 2604 (1974).
88. J. Wiseman et F. H. Westheimer, *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 4262 (1974).
89. R. Breslow, A. Feiring et F. Herman, *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 5937 (1974).
90. G. Bertrand, J. P. Majoral et A. Baceiredo, *Tetrahedron Letters*, **21**, 5015 (1980).
91. J. P. Majoral, G. Bertrand, A. Baceiredo et P. Mazerolles, International Conference on Phosphorus Chemistry, Durham, 1981; *Actes*, p. 597 (1981).
92. A. Baceiredo, G. Bertrand, P. Mazerolles et J. P. Majoral, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, p. 1198 (1981).
93. S. Majid, thèse, Toulouse, 1983.
94. M. J. P. Harger et M. A. Stephen, *J. Chem. Soc., Perkin I*, p. 736 (1981).
95. M. J. P. Harger et S. Westlake, *Tetrahedron*, **38**, 1511 (1982).
96. M. J. P. Harger et S. Westlake, *Tetrahedron*, **38**, 3073 (1982).
97. M. Regitz et R. Martin, International Conference on Phosphorus Chemistry, Nice, 1983; *Phosphorus and Sulfur*, **18**, 163 (1983).
98. M. Yoshifuji, J. Tagawa et N. Inamoto, *Tetrahedron Letters*, **20**, 2415 (1979).
99. B. K. Athawale, J. B. Chattopadhyaya et A. V. R. Rao, *Indian J. Chem.*, **13**, 812 (1975).
100. R. S. Edmunson, *Org. Mass Spectrom.*, **17**, 558 (1982).
101. R. S. Edmunson, *Org. Mass Spectrom.*, **18**, 150 (1983).
102. G. Mass, M. Regitz, K. Urgast, M. Hufnagel et H. Eckes, *Chem. Ber.*, **115**, 669 (1982).

103. M. J. P. Harger et S. Westlake, *Tetrahedron Letters*, **23**, 3621 (1982).
104. R. Appel et M. Halstenberg, *J. Organomet. Chem.*, **121**, C 47 (1976).
105. S. Pohl, *Chem. Ber.*, **109**, 3122 (1976).
106. E. Niecke, A. Nickloweit-Lüke et R. Rüger, *Angew. Chem., Intern. Edit.*, **20**, 385 (1981).
107. E. Niecke, M. Leuer, D. A. Wildbrett et W. W. Schoeller, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, p. 1171 (1983).
108. R. P. Bell, *Proc. Roy. Soc., A*, **154**, 414 (1936).
109. M. G. Evans et P. Polanyi, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **32**, 1340 (1936).
110. S. Scheibye, S. O. Lawesson et C. Roemming, *Acta. Chem. Scand., B*, **35**, 239 (1981).
111. R. Shabana, J. B. Rasmussen et S. O. Lawesson, *Bull. Soc. Chim. Belge*, **90**, 103 (1981).
112. S. Scheibye, R. Shabana et S. O. Lawesson, *Tetrahedron*, **38**, 993 (1982).
113. O. J. Scherer, Ngoc-Tram Kulbach et W. Glässel, *Z. Naturforsch.*, **33B**, 652 (1978).
114. L. N. Markovski, V. D. Romanenko et A. V. Ruban, *Phosphorus and Sulfur*, **9**, 221 (1980).
115. E. Niecke, R. Kröher et S. Pohl, *Angew. Chem., Intern. Edit.*, **16**, 864 (1977).
116. R. Appel, M. Halstenberg et F. Knoll, *Z. Naturforsch.*, **32B**, 1030 (1977).
117. Ngoc-Tram Kulbach et O. J. Scherer, *Tetrahedron Letters*, p. 2297 (1975).
118. V. D. Romanenko, A. V. Ruban et L. N. Markovski, *Zh. Obshch. Khim.*, **50**, 2132 (1980).
119. W. Keim, R. Appel, A. Storek, C. Krüger et R. Goddard, *Angew. Chem., Intern. Edit.*, **20**, 116 (1981).
120. O. J. Scherer et A. Nahrstedt, *Angew. Chem., Intern. Edit.*, **18**, 234 (1979).
121. O. J. Scherer et H. Jungmann, *Angew. Chem., Intern. Edit.*, **18**, 953 (1979).
122. O. J. Scherer, H. Jungmann, C. Krüger et G. Wolmershäuser, *Chem. Ber.*, **117**, 2382 (1984).
123. O. J. Scherer, R. Konrad, E. Guggolz et M. L. Ziegler, *Chem. Ber.*, **116**, 2676 (1983).
124. O. J. Scherer, J. Kerth, B. K. Balbach et M. L. Ziegler, *Angew. Chem., Intern. Edit.*, **21**, 136 (1982).
125. O. J. Scherer, J. Kerth et W. S. Sheldrick, *Angew. Chem., Intern. Edit.*, **23**, 156 (1984).
126. O. J. Scherer, J. Kerth et M. L. Ziegler, *Angew. Chem., Intern. Edit.*, **22**, 503 (1983).
127. E. Deschamps et F. Mathey, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, p. 1214 (1984).
128. G. Maas, M. Regitz et W. Illger, *Chem. Ber.*, **111**, 726 (1978).
129. S. Pohl et B. Krebs, *Chem. Ber.*, **110**, 3183 (1977).
130. T. Matsushita, K. Hirotsu, T. Higuchi, K. Nishimoto, M. Yoshifumi, K. Shibayama et N. Inamoto, *Tetrahedron Letters*, **25**, 3321 (1984).
131. B. Cetinkaya, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, A. J. Thorne et H. Goldwhite, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, p. 691 (1982).

Note ajoutée sur épreuves. Aux travaux précédemment cités, il convient d'ajouter les références récentes ci-après:

- R. Appel et C. Casser, *Chem. Ber.*, **118**, 3419 (1985).
 R. Appel, E. Gaitzsch et F. Knoch, *Angew. Chem., Intern. Edit.*, **24**, 589 (1985).
 E. Niecke, J. Böske, B. Krebs et M. Dartmann, *Chem. Ber.*, **118**, 3227 (1985).