

This article was downloaded by:
On: 29 January 2011
Access details: Access Details: Free Access
Publisher Taylor & Francis
Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements

Publication details, including instructions for authors and subscription information:
<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713618290>

ETUDE DE QUELQUES REACTIONS DE LA TRIS(TERT-BUTYL)PHENYLPHOSPHINE

J. Navech^a; H. Germa^a; S. Mathieu^a

^a UA. 454, Université Paul Sabatier, Toulouse, Cedex, France

To cite this Article Navech, J. , Germa, H. and Mathieu, S.(1988) 'ETUDE DE QUELQUES REACTIONS DE LA TRIS(TERT-BUTYL)PHENYLPHOSPHINE', Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 35: 3, 247 — 260

To link to this Article: DOI: 10.1080/03086648808074328

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/03086648808074328>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

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

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

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

ETUDE DE QUELQUES REACTIONS DE LA TRIS(TERT-BUTYL)PHENYLPHOSPHINE

J. NAVECH, H. GERMA et S. MATHIEU

UA.454, Université Paul Sabatier, 118, route de Narbonne 31062 Toulouse Cedex
(France)

Received January 27, 1987; in final form July 27, 1987

The reaction of tris(tert-butyl)phenylphosphine with some hydrogen acceptors has been investigated. Triphenylcarbenium hexafluorophosphate allows to obtain a phosphonium salt: the possibility of preliminary formation of phosphenium with a P—H bond during this reaction is discussed. With methyltrifluoromethanesulfonate, two pentacoordinated phosphorus compounds are isolated. Diethylazodicarboxylate gives rise to a σ^3 , λ^5 -phosphorane. The transient formation of phosphinidene and of 1,2-bis(ethylcarboxylate) 3-tris(tert-butyl)phenyldiazaphosphirine is discussed.

L'effet stabilisant du reste tris(tert-butyl)phényle est bien connu et a permis d'isoler de nouveaux composés qui n'auraient pu l'être en son absence.^{1 à 3} L'arrachement d'un ou deux atomes d'hydrogène de la tris(tert-butyl)phénylphosphine était susceptible de conduire à des dérivés phosphorés particulièrement intéressants. Nous avons étudié l'action de deux électrophiles (l'hexafluorophosphate de triphénylcarbénium et le trifluorométhanesulfonate de méthyle) et de l'azodicarboxylate de diéthyle.

1. ACTION DES ÉLECTROPHILES SUR LA PHOSPHINE 1

1. *Hexafluorophosphate de triphénylcarbénium*

L'arrachement d'un ion hydrure pouvait permettre d'obtenir l'hexafluorophosphate de phosphénium 2 (voir schéma 1).

En fait, la réaction réalisée en solution benzénique et à température ordinaire est lente et complexe. Elle n'est jamais totale. Si l'on suit la réaction par RMN ^{31}P , on peut mettre en évidence, dès le début de la réaction, la formation de composés dont la proportion varie avec le temps: par exemple, au bout de 3 heures, on observe à côté du triplet correspondant à la phosphine de départ 1 (20%) des signaux à -74,2 ppm (5%), -48,9 ppm (5%), -19,2 ppm (10%, triplet, $^1J_{\text{PF}} = 974,4$ Hz), 0,2 ppm (15%), 29,3 ppm (35%, doublet, $^1J_{\text{PH}} = 505,6$ Hz) et 47,8 ppm (10%, doublet, $^1J_{\text{PH}} = 472,6$ Hz). Il n'a pas été possible d'isoler la plupart des composés correspondants car l'évaporation du solvant conduit à un mélange qui contient un très grand nombre de produits en faible quantité. Si l'on laisse la réaction se poursuivre normalement en solution benzénique, un certain nombre de composés intermédiaires disparaissent peu à peu. Au bout de 24 heures, le spectre de RMN ^{31}P montre la présence d'un signal assez intense à 22,8 ppm (40%) à côté d'assez nombreux signaux peu intenses et du triplet de la phosphine de départ à -131 ppm (20%).

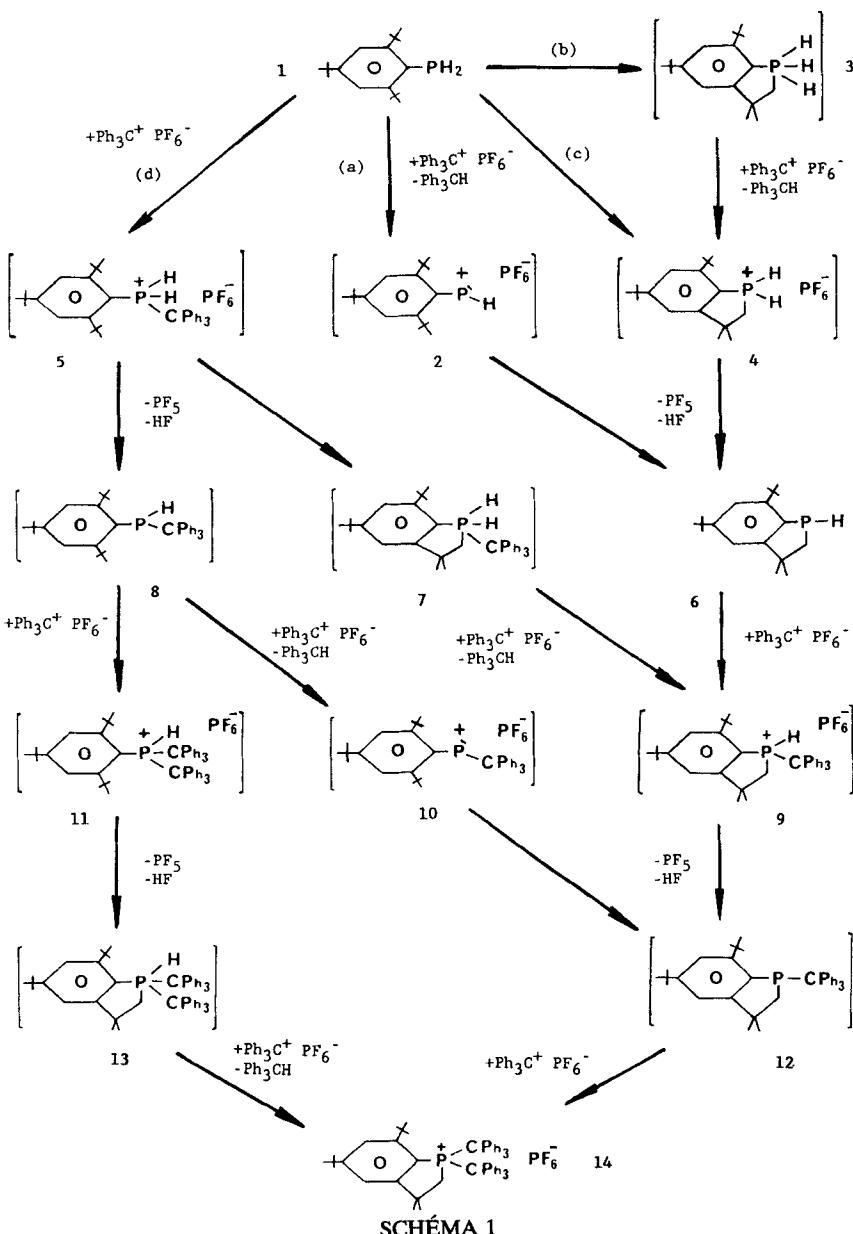


SCHÉMA 1

Le composé correspondant au signal à 22,8 ppm a pu être isolé en faible quantité (rendement de 5 à 10%) et identifié au sel de phosphonium **14**. Le type de phospha-1 indane ainsi obtenu a été fréquemment observé dans diverses réactions faisant intervenir un dérivé phosphoré possédant le reste tris(tert-butyl)phényle directement fixé sur le phosphore.^{4,5} La présence des différents singulets dûs aux groupes méthyle et au massif des protons méthyléniques en RMN ¹H ainsi que la multiplicité des carbones méthyléniques en RMN ¹³C est en bon accord avec cette structure.

Au cours de cette réaction, la présence d'acide fluorhydrique, de pentafluorure de phosphore et de triphénylméthane a pu être également mise en évidence.

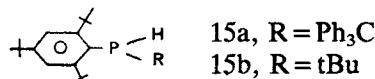
Il est en tous cas impossible de faire un bilan complet de la réaction. Par ailleurs, le manque de solubilité de l'hexafluorophosphate de triphénylecarbénium dans le benzène oblige à faire la réaction en phase hétérogène: on n'a donc jamais un mélange en proportions bien définies. On n'observe effectivement aucune modification de l'évolution de la réaction lorsqu'on fait varier les proportions des réactifs. On peut tout au plus estimer qu'il y a toujours excès de la phosphine **1**.

Quand la réaction est effectuée à basse température (-70°C) en solution toluénique, le spectre de RMN ^{31}P montre qu'aucune réaction n'a lieu jusqu'à -30°C . A cette température, apparaît le signal précédemment observé à $-74,2\text{ ppm}$. Si l'on fait le spectre sans découplage du proton, on obtient un massif assez complexe qui correspond bien à la partie X d'un système ABKX qu'il est impossible de calculer, faute de pouvoir accéder aux parties A, B et K.⁶ A $+10^{\circ}\text{C}$, apparaît le triplet centré à $-19,2\text{ ppm}$; à 0°C , celui à $0,2\text{ ppm}$. Ce n'est qu'à 30°C et qu'au bout d'une dizaine de minutes que commence à apparaître le signal à $29,3\text{ ppm}$. Les signaux ainsi obtenus sont donc les mêmes que ceux qu'on observe lorsque la réaction a lieu à température ordinaire.

L'hexafluorophosphate de triphénylecarbénium est sensiblement plus soluble dans le dichlorométhane. Par ailleurs, vraisemblablement à cause de la polarité du solvant, les proportions des composés intermédiaires sont différentes. C'est ainsi que, au bout de 3 heures, le spectre de RMN ^{31}P fait apparaître à côté de l'heptuplet centré à -145 ppm (PF_6^-) et du signal dû à la phosphine de départ (10%), des signaux à $-74,5\text{ ppm}$ (5%), $-31,3\text{ ppm}$ (5%), $-20,6\text{ ppm}$ (20%, triplet, $^1J_{\text{PF}} = 974,2\text{ Hz}$), $0,6\text{ ppm}$ (5%), $29,3\text{ ppm}$ (20%, doublet, $^1J_{\text{PH}} = 505,4\text{ Hz}$), $32,8\text{ ppm}$ (20%, doublet de doublet, $^1J_{\text{PF}} = 1003\text{ Hz}$, $^1J_{\text{PH}} = 630,6\text{ Hz}$), $54,8\text{ ppm}$ (15%, doublet, $^1J_{\text{PH}} = 567,6\text{ Hz}$). Si l'on poursuit la réaction pendant 24 heures, le produit à $29,3\text{ ppm}$ devient majoritaire (40%) et il apparaît un peu du composé vu en solution benzénique à $22,8\text{ ppm}$ (10%). Dans ces conditions, nous avons pu isoler une très faible quantité du composé à $29,3\text{ ppm}$ (rendement: environ 5%). Les résultats analytiques et de RMN ^1H (présence d'un doublet P-H et des deux groupes méthyle fixés sur le cycle pentatomique, proportion des protons phényles) permettent de lui attribuer la structure **9**.

Pour certains des composés intermédiaires observés lorsque la réaction est effectuée dans le benzène, une structure peut être proposée, compte tenu de la valeur des déplacements chimiques et des constantes de couplage.

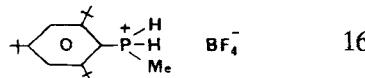
Le singulet observé à $-74,2\text{ ppm}$, qui, en l'absence de découplage du proton, correspond à la partie X d'un système ABKX à -30°C , ne peut être dû à une structure telle que **15a** qui devrait donner dans cette région un doublet avec une constante de couplage $^1J_{\text{PH}}$ voisine de 220 Hz : en effet, au composé **15b** correspond un doublet à -72 ppm avec un $^1J_{\text{PH}}$ de 218 Hz .^{7,8} L'apparence du signal semble plutôt indiquer qu'il s'agit de la structure **6**.^{7,9}



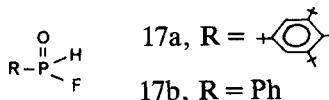
Le signal à $-48,9\text{ ppm}$ est un singulet qui devient un multiplet quand on supprime le découplage. La complexité du massif et une mauvaise résolution ne

permettent pas de déterminer la valeur des constantes de couplage du phosphore avec les protons voisins: la faible largeur du massif permet seulement de leur attribuer une valeur faible. Compte tenu de ce résultat et du fait que le déplacement chimique de ^{31}P des phosphines tertiaires a une valeur proche de -48 ppm ,¹⁰ le composé mis ici en évidence pourrait avoir la structure **12** pour laquelle le phosphore est la partie X d'un système ABK_6X avec des constantes $^2J_{\text{AX}}$, $^2J_{\text{BX}}$ et $^4J_{\text{KX}}$ petites.

Le triplet centré à $-19,2\text{ ppm}$ ne peut pas correspondre au sel de phosphonium **5** dont un analogue **16** est connu ($\delta = -28,5\text{ ppm}$, $^1J_{\text{PH}} = 521\text{ Hz}$, $^2J_{\text{PH}} = 17\text{ Hz}$):⁸ la valeur de la constante de couplage $J = 974,4\text{ Hz}$ paraît beaucoup trop grande. On peut penser qu'il s'agit d'un couplage du phosphore avec deux atomes de fluor. Il n'a pas été possible d'isoler le composé correspondant qui paraît instable mais le déplacement chimique de ^{31}P semble indiquer qu'il s'agit d'un dérivé du phosphore pentacoordonné PF_2 .



Quant au composé correspondant au doublet de doublet à $32,8\text{ ppm}$, il possède vraisemblablement la structure **17a** puisque les données de RMN concernant **17b** sont $\delta = 33,2\text{ ppm}$, $^1J_{\text{PF}} = 1000\text{ Hz}$, $^1J_{\text{PH}} = 612\text{ Hz}$.¹¹ La proportion de ce composé diminue très fortement quand on emploie du dichlorométhane parfaitement anhydre et dégazé avec soin. Sa formation doit s'expliquer par la présence d'acide fluorhydrique et de traces d'eau et(ou) d'oxygène dans le milieu réactionnel.



Faute d'un bilan précis, on ne peut que proposer un chemin réactionnel. Nous avons représenté sur le schéma 1 toutes les possibilités de réaction, l'hexafluorophosphate pouvant réagir soit avec fixation d'un reste triphénylméthyle sur l'atome de phosphore, soit par arrachement d'un ion hydrure avec départ de triphénylméthane. Au départ, les quatre chemins (a) à (d) sont envisageables.

La voie (b) paraît peu probable. Elle implique, en effet, la migration d'un ion hydrure d'un groupe tert-butyle en ortho sur l'atome de phosphore en présence d'un électrophile puissant. Par ailleurs, un phosphorane du type **3** n'a jamais été aperçu dans le mélange réactionnel.

On ne peut écarter l'hypothèse de la voie (c): la proximité de l'atome de phosphore nucléophile peut favoriser la formation d'un carbocation sur un groupe tert-butyle en ortho en présence d'un électrophile. Cependant, le fait que, au cours de la réaction, ne soit jamais apparu le signal correspondant à l'ion phosphonium **4** déjà décrit dans littérature ($\delta = 17,7\text{ ppm}$, triplet, $^1J_{\text{PH}} = 528\text{ Hz}$), même à basse température, ne permet pas de retenir cette hypothèse.

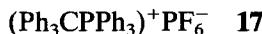
La formation de la phosphine **6** permet d'éliminer la voie (d). Par ailleurs, cette voie (d) aurait dû conduire au sel de phosphonium **5**, dont le signal n'a jamais été décelé, même à basse température (voir plus haut).

Il semble donc que le phosphénium **2** à liaison P-H ait été l'étape transitoire

suivie d'élimination de pentafluorure de phosphore et d'acide fluorhydrique avec formation de la phosphine **6**. L'action d'une deuxième molécule d'hexafluorophosphate de triphénylcarbénium conduirait au sel de phosphonium **9** qui, à son tour, donnerait la phosphine tertiaire **12** par départ de pentafluorophosphorane et d'acide fluorhydrique. Enfin, une troisième molécule du réactif s'additionnerait sur cette dernière phosphine pour conduire au composé **14**.

Le phosphénium **2** n'a pas été décelé, même à -70°C, mais on peut penser qu'il s'agit d'un composé très réactif et qu'il n'est donc jamais en quantité suffisante dans le milieu réactionnel pour être vu en RMN (passage de **1** à **2**: étape lente; passage de **2** à **6**: étape rapide).

Nous avons essayé de mettre en évidence ce phosphénium **2** par piègeage avec différents réactifs (soufre, triphénylphosphine, . . .). La réaction avec le soufre est lente: à côté des composés mentionnés précédemment, on observe la présence du sulfure de tris(tert-butyl)-2,4,6 phénylphosphine résultant de l'action du soufre sur la phosphine **1** à température ordinaire.¹³ Quant à la triphénylphosphine, elle réagit uniquement sur l'hexafluorophosphate de triphénylcarbénium pour donner le sel **17** ($\delta = 23,6$ ppm).

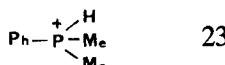


2. Trifluorométhane sulfonate de méthyle

La réaction avec un excès de réactif (3 moles de $\text{F}_3\text{CSO}_3\text{Me}$ pour 1 de phosphine) est nettement moins complexe que précédemment, bien qu'elle se fasse également en phase hétérogène et qu'elle soit aussi lente. Un spectre de RMN ^{31}P réalisé au bout de 12 heures permet d'observer essentiellement quatre groupes de signaux: un triplet centré à -40,8 ppm (35%, $^1J_{\text{PH}} = 515,7$ Hz), un doublet à -12,9 ppm (50%, $^1J_{\text{PH}} = 503,5$ Hz) un doublet à -2,4 ppm (10%, $^1J_{\text{PH}} = 490,2$ Hz), un autre triplet à 8,6 ppm (5%, $^1J_{\text{PH}} = 558,9$ Hz).

Au bout de vingt-quatre heures, il ne reste pratiquement plus que les signaux à -40,8 ppm (35%) et -12,9 ppm (65%). Le composé à -12,9 ppm a pu être isolé. Son spectre de RMN ^1H montre qu'il possède, à côté des groupes tert-butyle, deux méthyles fixés sur l'atome de phosphore. Compte tenu de la présence d'un couplage $^1J_{\text{PH}}$, il doit donc correspondre à la structure **22** (voir schéma 2), ce que viennent de confirmer les résultats de la RMN ^{13}C . L'autre composé ($\delta = -40,8$ ppm) n'a pas pu être isolé mais le spectre de RMN ^1H de son mélange avec le précédent permet de lui attribuer une structure analogue **19**.

Le composé intermédiaire dont le signal est le doublet à -2,4 ppm possède un déplacement chimique et une constante de couplage $^1J_{\text{PH}}$ très voisins de ceux du phosphonium **23** ($\delta = -1$ ppm, $^1J_{\text{PH}} = 500$ Hz).¹⁴ Par ailleurs, la largeur des deux pics du doublet montre qu'il existe un petit couplage avec plusieurs protons. Cela est en bon accord avec la structure **21**.



Lorsque le mélange réactionnel est effectué à -70°C dans le toluène, on n'observe aucune réaction. Il faut remonter jusqu'à 0°C pour voir démarrer la

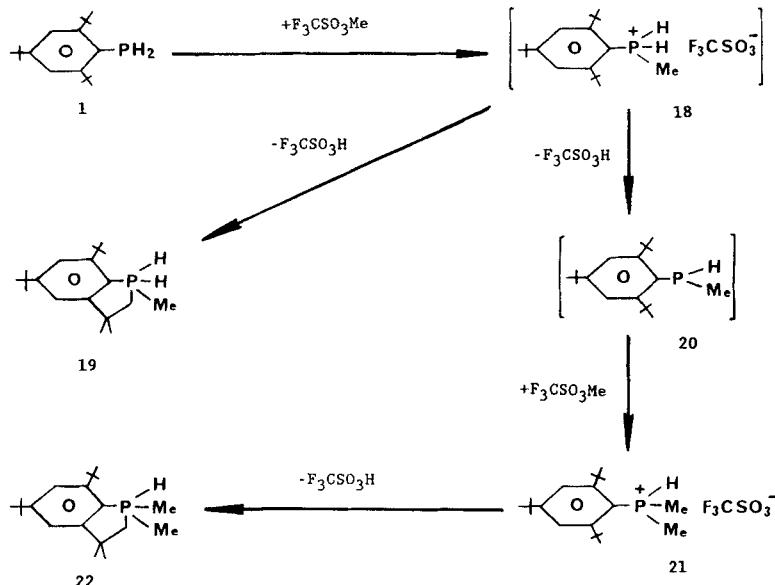


SCHÉMA 2

réaction et apparaître le signal à $-2,4$ ppm. Quand on revient à la température ordinaire, on obtient le même spectre de RMN ^{31}P que précédemment.

Compte tenu de ces résultats, un chemin réactionnel peut être proposé (voir schéma 2). Le réactif provoquerait une méthylation de la phosphine de départ **1** avec formation du sel de phosphonium **18** qui n'a cependant pas été observé.⁸ L'anion triflate serait alors assez nucléophile pour arracher un proton de deux manières différentes :

– ou bien, il y aurait arrachement d'un proton d'un reste tert-butyle en ortho avec formation d'un carbanion qui donnerait immédiatement le phosphorane **19** par cyclisation intramoléculaire; cette réaction serait favorisée par la proximité d'un phosphore électrophile, comme nous l'avions déjà observé;^{4,5}

– ou bien, c'est un proton fixé sur le phosphore qui partirait pour donner la phosphine **20** qui réagirait immédiatement avec une deuxième molécule de trifluorométhanesulfonate de méthyle avec formation du sel de phosphonium **21** que nous pensons avoir observé; ce dernier composé conduirait alors au sel de phosphonium **22** par le même type de réaction que précédemment.

Le pouvoir méthylant bien connu du trifluorométhanesulfonate de méthyle est en bon accord avec ce chemin réactionnel. La méthylation de la phosphine l'emporte donc sur le départ d'un ion hydrure observé en présence de l'hexafluorophosphate de triphénylcarbenium.

II. ACTION DE L'AZODICARBOXYLATE DE DIÉTHYLE SUR LA PHOSPHINE 1

L'azodicarboxylate de diéthyle est un oxydant capable d'arracher une molécule d'hydrogène.^{15 à 17} Il était intéressant de voir ce que pourrait donner son action sur la phosphine 1.¹⁸

La réaction a été étudiée en solution benzénique, à la température ordinaire et sous atmosphère inerte. Si les réactifs sont utilisés en quantités équimoléculaires, l'étude par RMN ³¹P du mélange réactionnel montre qu'il y a eu formation de deux composés dont les déplacements chimiques sont respectivement 104 ppm (singulet, 65%) et 12,7 ppm (doublet, $^1J_{PH} = 597,1$ Hz, 35%). La proportion relative du composé correspondant au pic à 104 ppm augmente quand on emploie deux molécules du dérivé monoazoïque pour une de phosphine: on obtient alors 85% de ce composé pour 15% de l'autre. Cela indique que la réaction de formation du composé majoritaire consomme deux molécules d'azodicarboxylate de diéthyle.

Le composé minoritaire ($\delta^{31}\text{P} = 12,7$ ppm) n'a pas été isolé, ni caractérisé.

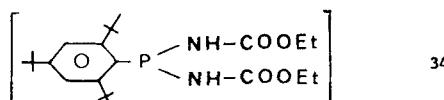
Le composé majoritaire a été isolé. Il possède la formule brute $C_{24}H_{39}O_4N_2P$ (m/e 450). Pour préciser à la fois la structure de ce composé et le chemin réactionnel, nous avons réalisé une étude par RMN ³¹P, en température variable, dans le toluène, en utilisant deux moles du réactif pour une de phosphine. Aucune réaction apparente n'a lieu en dessous de -30°C. A -30°C, l'intensité du signal de la phosphine de départ ($\delta = -132,4$ ppm) diminue et il apparaît un singulet à 15,6 ppm. A -10°C, la phosphine de départ a complètement disparu et un pic à 12,7 ppm commence à surgir qui augmente jusqu'à +10°C. A cette température, le pic à 104 ppm apparaît et remplace peu à peu le pic à 15,6 ppm. Après retour à la température ordinaire, on retrouve le spectre obtenu précédemment.

Si cette étude à basse température est effectuée en utilisant des quantités équimoléculaires, on obtient un résultat analogue aux proportions près, ce qui ne fournit aucune indication sur la nature du composé dont le signal sort à 12,7 ppm.

Nous avons de plus observé que l'eau et le méthanol sont sans action sur le composé majoritaire ($\delta = 104$ ppm) et que le soufre ne donne aucune réaction d'addition.

D'après ces différents résultats:

1) La structure 34 qui possède un phosphore tricoordonné et qui ne diffère du point de vue analytique de la formule brute trouvée que par deux atomes d'hydrogène est à éliminer car il n'y a pas de vibrations de valence du groupement NH en spectrographie infrarouge.



2) Nous pouvons également éliminer la structure 31 (voir schéma 3) dans laquelle les deux restes éthyle sont inéquivalents, ce qui est en contradiction avec les résultats de la résonance magnétique protonique. Ce composé

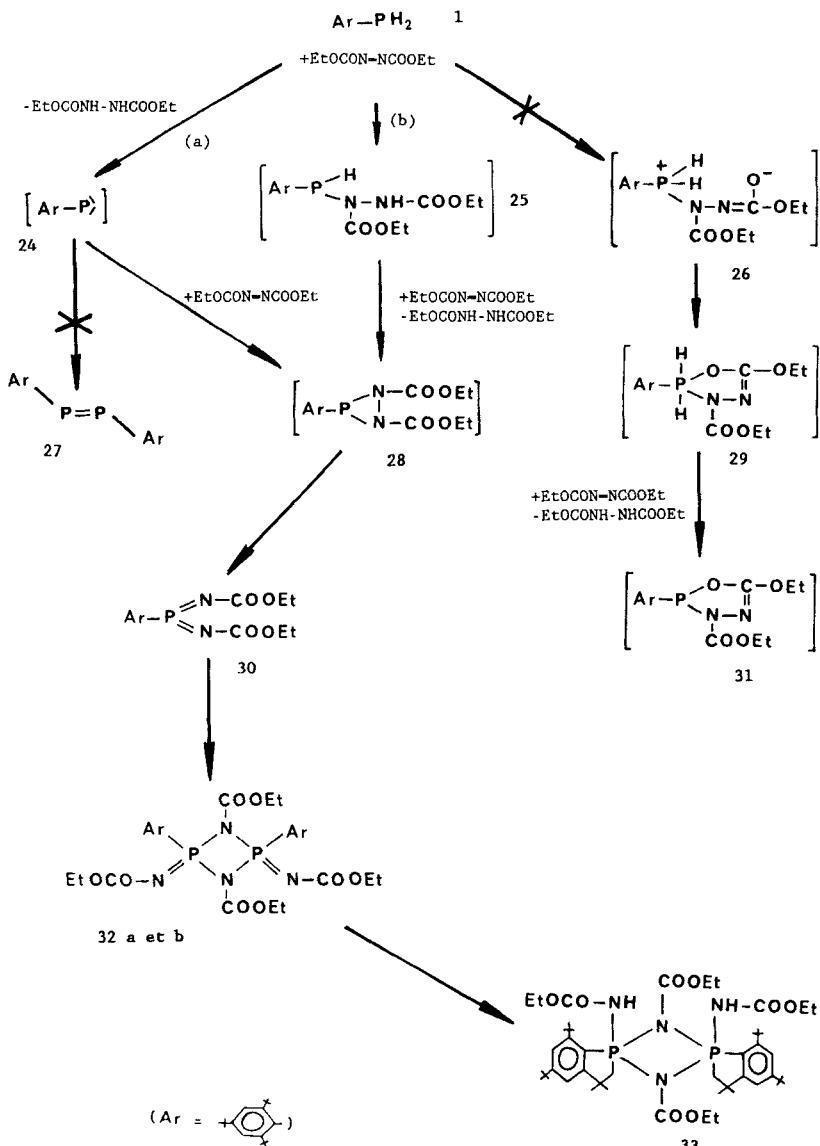
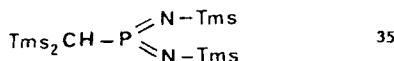


SCHÉMA 3

31 pourrait provenir d'une réaction avec formation intermédiaire du zwittéron **26** et/ou du composé **29**. Nous n'avons jamais décelé la présence de telles entités dans le milieu réactionnel. Par ailleurs, le dérivé **31** contenant un atome de phosphore tricoordonné devrait réagir sur l'eau, le méthanol et le soufre.

3) Le déplacement chimique de ^{31}P est incompatible avec la structure diazaphosphoridine **28** pour laquelle on devrait observer un blindage beaucoup plus grand.

4) La seule structure **30** est en bon accord avec les résultats de l'infrarouge ($\nu_{\text{CO}} = 1728 \text{ cm}^{-1}$; $\nu_{\text{P}=\text{N}}$ anti = 1278 cm^{-1} ; $\nu_{\text{P}=\text{N}}$ sym = 1020 cm^{-1}) et de la résonance magnétique protonique (2 groupes tert-butyle équivalents; groupes éthyle équivalents). La valeur du déplacement chimique de ^{31}P (104 ppm) montre que l'atome de phosphore du composé **30** est déblindé si on le compare à celui des diimidophosphoranes de la littérature:^{19 à 22} par exemple, le signal du phosphorane **35** est à 83,4 ppm. Ce déblindage peut s'expliquer soit par la présence de groupes attracteurs d'électrons sur les deux atomes d'azote, soit par une délocalisation électronique sur l'ensemble de la molécule, qui serait en accord avec l'absence de réactivité vis-à-vis de l'eau et du méthanol.



Dans ces conditions, le composé observé à -30°C ($\delta^{31}\text{P} = 15,6$ ppm) ne peut être que la diazaphosphiridine **28**. Ici aussi, le signal en résonance magnétique nucléaire de ^{31}P est situé vers des champs plus faibles que celui des diazaphosphiridines connues à ce jour ($\delta^{31}\text{P}$ compris entre -9 et $+3$ ppm), qui, il est vrai, possèdent un troisième substituant amino sur l'atome de phosphine.²³ La présence de groupes attracteur d'électrons sur les azotes cycliques semble être à l'origine de ce déblindage.

D'après les résultats de l'étude par résonance magnétique nucléaire en température variable, cette diazaphosphhiridine **28** serait donc instable à température ordinaire et s'ouvrirait pour donner le diimidophosphorane **30**. Deux chemins réactionnels conduisant à cette diazaphosphhiridine **28** peuvent être envisagés:

- a) ou bien, dans un premier stade, il y aurait formation du phosphinidène 24 qui réagirait ensuite sur une deuxième molécule d'azodicarboxylate de diéthyle;

Le deuxième chemin réactionnel est peu probable car nous n'avons pas pu mettre en évidence, même à basse température, un doublet dû au couplage $^1J_{\text{PH}}$.

La formation transitoire du phosphinidène **24** semble ne pouvoir être exclue, bien que la présence des phosphinidènes soit contestée dans de nombreuses réactions. S'il est vrai que les phosphinidènes possèdent une réactivité de type radicalaire, plus ou moins anarchique, puisque leur état fondamental est un état triplet de spin,²⁴ il est difficile d'expliquer le mécanisme d'obtention de la diazaphosphiridine **28**. Compte tenu de la très faible électrophilie des phosphinidènes et de leur incapacité à donner des cycloadditions, peut-être faut-il invoquer une attaque nucléophile du phosphinidène **24** sur l'azodicarboxylate de diéthyle. Rien ne permet de l'affirmer.

Nous avons néanmoins essayé de mettre en évidence la formation intermédiaire du phosphinidène **24** par des réactions de piégeage. Pour cela, nous avons tout d'abord effectué la réaction en présence de benzile. Nous avons comme précédemment observé la formation majoritaire du diimidophosphorane

30 (90%). Cependant, la résonance magnétique nucléaire de ^{31}P a montré la présence à $-10,9$ ppm (10%) du petit signal du spirophosphorane **38** (schéma 4).²⁵ La présence de ce signal ne prouve pas la formation intermédiaire du phosphinidène: on peut imaginer un chemin réactionnel mettant en jeu le phosphorane **36** qui, par déshydrogénération grâce à l'azodicarboxylate de diéthyle, donnerait le dioxaphospholène **37**. Or, si l'on fait réagir le benzile sur la phosphine **1**, il n'y a formation ni des phosphoranes **36** et **38**, ni du composé **37**. On peut donc penser que c'est sur le phosphinidène **24** qu'a réagi le benzile et qu'il existe une compétition entre le benzile et l'azodicarboxylate de diéthyle, très nettement favorable au deuxième, peut-être à cause d'un facteur stérique.

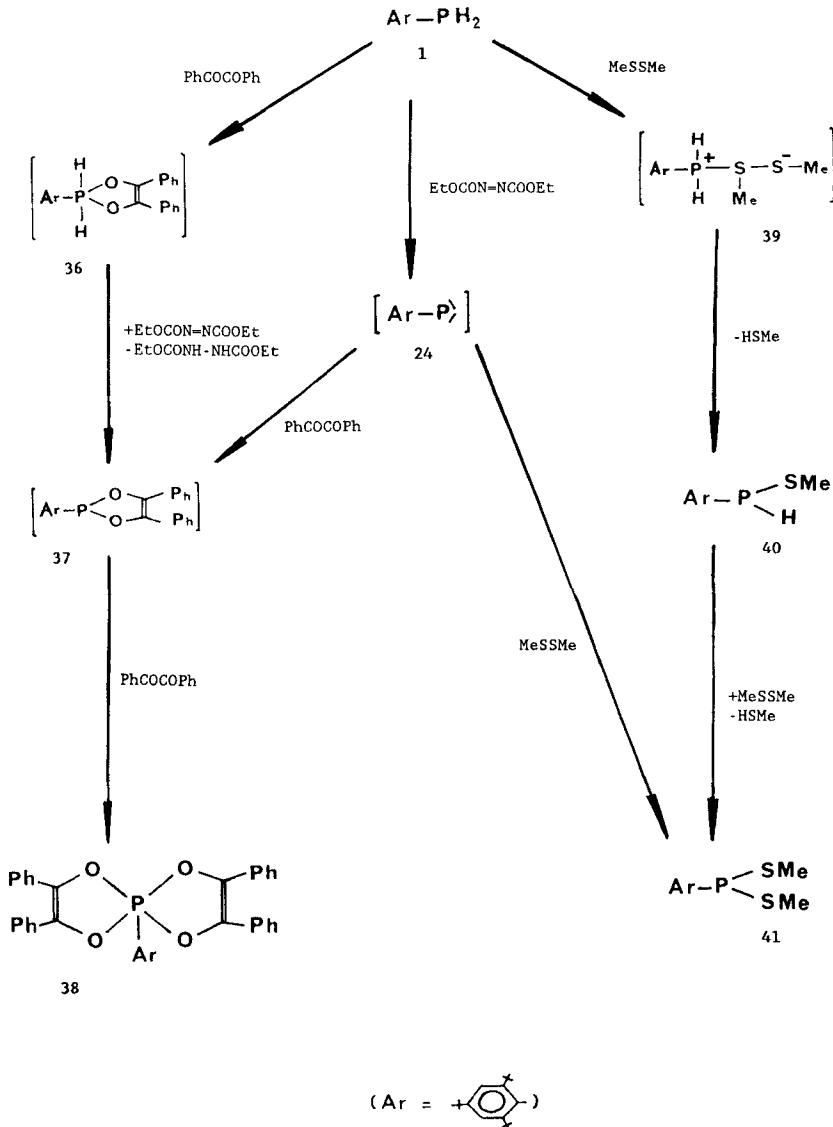


SCHÉMA 4

L'essai de piégeage du phosphinidène **24** par le diméthyldisulfure permet d'obtenir une assez grosse quantité de la dithiophosphine **41** à côté du diimidophosphorane **30** qui reste majoritaire (rapport: 20/80). Ici aussi, il y aurait donc compétition. Mais, comme précédemment, la présence de cette dithiophosphine **41** ne suffit pas à prouver la formation intermédiaire du phosphinidène car elle peut résulter de l'action directe du diméthyldisulfure sur la phosphine de départ.²⁶

Nous avons donc étudié l'action du diméthyldisulfure sur la phosphine **1** en l'absence de l'azodicarboxylate de diéthyle (voir schéma 4). A température ordinaire, comme pour la réaction de piégeage, la réaction entre la phosphine **1** et le diméthyldisulfure est très lente. Si l'on chauffe à 105°C, on voit apparaître au bout d'une dizaine d'heures en résonance magnétique nucléaire de ^{31}P le signal correspondant à la thiophosphine **40** ($\delta = -32,7$; $^1\text{J}_{\text{PH}} = 221,4$ Hz), qui est vraisemblablement obtenue par l'intermédiaire du phosphonium **39** postulé par Gallagher et Jenkins.²⁶ Ce n'est qu'au bout de 24 heures qu'on décèle la présence de 20% de la dithiophosphine **41** ($\delta = 54,0$).

Par ailleurs, si l'on réalise la réaction à basse température, si l'on ajoute le diméthyldisulfure vers 0°C au moment où la diazaphosphiridine **28** est entièrement formée mais où le phosphorane **30** est encore indécelable, puis si l'on revient à la température ordinaire, on n'observe pas la formation de la dithiophosphine **41** mais celle du composé **30**.

Compte tenu de ce dernier résultat et du fait que la dithiophosphine **41** est obtenue en une heure à température ordinaire et en présence d'azodicarboxylate de diéthyle alors qu'il faut chauffer 24 heures à 105°C en l'absence du monoazoïque pour en voir apparaître des traces, il semble donc qu'il faille admettre la formation transitoire du phosphinidène.

Au cours de la réaction de l'azodicarboxylate de diéthyle sur la phosphine **1**, nous n'avons jamais mis en évidence la formation de quantités mêmes faibles du diphosphène correspondant **27**.

Nous avons signalé le manque de réactivité du phosphorane **30** vis-à-vis de l'eau, du méthanol et du soufre. En revanche, il est très sensible à l'action de la chaleur. Dès la température ordinaire, la RMN ^{31}P permet de voir l'apparition très lente de deux nouveaux signaux à 42,6 et 57,2 ppm. La formation de ces deux nouveaux composés est accélérée si l'on chauffe une solution toluénique de **30** à 80°C mais la réaction n'est jamais totale: il reste toujours du **30**. Le composé dont le déplacement chimique est de 42,6 ppm a été isolé et caractérisé. Le dédoublement des groupes éthyle montre bien qu'il s'agit du dimère **32a**; on est tenté d'attribuer à cette diazadiphosphétidine-1,3,2,4 la structure *trans*, vraisemblablement moins encombrée, mais aucune preuve ne vient étayer cette hypothèse. Le deuxième composé ($\delta = 57,2$ ppm) n'a pas été isolé mais comme les analyses centésimales de son mélange avec **32a** et **30** sont identiques à celle de **32a**, on peut penser qu'il s'agit de l'autre isomère **32b**. Quand on laisse la solution toluénique à 110°C, apparaît au bout de 48 heures un troisième composé ($\delta^{31}\text{P} = -35,3$ ppm) qu'il n'a pas été possible de séparer des deux précédents. Les analyses centésimales du mélange montrent qu'il s'agit d'un autre isomère: d'après son déplacement chimique, il pourrait s'agir de la diazadiphosphétidine **33**, résultant de la migration d'un reste tert-butyle sur un azote suivie d'une cyclisation intramoléculaire.^{4,5}

PARTIE EXPERIMENTALE

Les spectres de RMN ^1H , ^{13}C et ^{31}P ont été enregistrés sur un spectromètre Bruker AC-80 fonctionnant respectivement à 80,13, 20,15 et 32,44 MHz avec transformée de Fourier.

Action de l'hexafluorophosphate de triphénylcarbénium sur la phosphine 1

0,83 g de la phosphine **1** ($3 \cdot 10^{-3}$ mole) et 3,48 g d'hexafluorophosphate de triphénylcarbénium ($9 \cdot 10^{-3}$ mole) sont placés dans du benzène anhydre, à la température ordinaire et sous atmosphère inerte. On agite énergiquement pendant 24 heures. Le solvant est alors évaporé sous vide. Le résidu est lavé plusieurs fois à l'hexane. On obtient une huile: **14**. Rendement: 5 à 10%. Analyses: calculé % pour $\text{C}_{36}\text{H}_{58}\text{F}_6\text{P}_2$: C, 74,16; H, 6,45; F, 12,57; P, 6,83; trouvé %: C, 74,90; H, 6,72; F, 12,01; P, 6,55. RMN ^{31}P (C_6D_6): $\delta = 22,8$ et -145 (PF_6^-). RMN ^1H (C_6D_6): $\delta = 1,20$ (9H, s, *o*-Bu^t), 1,29 (3H, s, C-Me), 1,35 (3H, s, C-Me), 1,39 (9H, s, *p*-Bu^t), vers 2,4 (2H, massif mal résolu, CH_2), entre 7,2 et 8,5 (32H arom.). RMN ^{13}C (C_6D_6): $\delta = 30,22$ (d, CH_3 du cycle pentaatomique, $^3J_{\text{PC}} = 9,44$ Hz), 32,02 (s, CH_3 du *p*-Bu^t), 33,12 (s, CH_3 du *o*-Bu^t), 33,87 (d, $\text{C}(\text{Ph})_3$, $^1J_{\text{PC}} = 52,12$ Hz), 34,89 (s, C quaternaire du *p*-Bu^t), 36,81 (d, C méthylénique, $^1J_{\text{PC}} = 71,23$ Hz), 39,04 (d, C quaternaire du *o*-Bu^t), $^3J_{\text{PC}} = 6,44$ Hz), 40,22 (s, C quaternaire du cycle pentaatomique), 111,13 (d, *m*-arom., $^2J_{\text{PC}} = 8,11$ Hz), 114,35 (s, *m*-arom.), 115,22 (s, *m*-arom.), 126,34 (d, ipso-arom., $^1J_{\text{PC}} = 59,62$ Hz), 129,51 (s, ipso-arom.), 146,19 (s, *p*-arom.), 149,87 (s, *p*-arom.), 152,24 (s, *o*-arom.), 155,9 (d, *o*-arom., $^2J_{\text{PC}} = 2,99$ Hz), 159,21 (d, *o*-arom., $^2J_{\text{PC}} = 5,12$ Hz).

La solution hexanique est concentrée sous vide. Le résidu est lavé plusieurs fois à l'éther. La solution éthérale ainsi obtenue est concentrée. On obtient des cristaux qui sont recristallisés dans l'alcool bouillant. F = 93–4°C. Il s'agit du triphénylméthane (litt: F = 94°C). Analyses: calculé % pour $\text{C}_{19}\text{H}_{16}$: C, 93,44; H, 6,56; trouvé %, C, 93,32; H, 6,61.

Dans un piège à air liquide, nous avons recueilli de l'acide fluorhydrique et du pentafluorure de phosphore ($\delta^{31}\text{P} = -35$ ppm).

La même type de réaction a été réalisée en solution dans le dichlorométhane anhydre. Au bout de 24 heures, une huile peut être obtenue par extraction à l'hexane comme précédemment: 9, Rendement: 5%. Analyses: calculé % pour $\text{C}_{36}\text{H}_{44}\text{F}_6\text{P}_2$: C, 66,25; H, 6,80; F, 17,46; P, 9,49; trouvé %: C, 66,88; H, 7,01; F, 17,30; P, 9,29. RMN ^{31}P (CDCl_3): $\delta = 29,3$ ($^1J_{\text{PH}} = 505,6$ Hz). RMN ^1H (CDCl_3): $\delta = 1,21$ (9H, s, *o*-Bu^t), 1,34 (6H, s, C-Me), 1,38 (9H, s, *p*-Bu^t), vers 2,3 (2H, massif mal résolu, CH_2), vers 6,9 (1H, d, $^1J_{\text{PH}} = 505,8$ Hz), entre 7,5 et 8,2 (17H arom.).

On mélange 0,28 g de phosphine **1** (10^{-3} mole), 1,16 g d'hexafluorophosphate de triphénylcarbénium ($3 \cdot 10^{-3}$ mole) et 0,32 g de soufre (10^{-3} mole) dans du benzène anhydre. On agite énergiquement pendant 24 heures. Le spectre de RMN ^{31}P fait apparaître, à côté des pics précédemment observés, un triplet à $-26,1$ ppm (sulfure de tris(tert-butyl)phénylphosphine).¹³

0,28 g de phosphine **1** (10^{-3} mole), 1,16 g d'hexafluorophosphate de triphénylcarbénium ($3 \cdot 10^{-3}$ mole) et 0,79 g de triphénylphosphine ($3 \cdot 10^{-3}$ mole) sont mélangés dans du dichlorométhane anhydre. On agite énergiquement pendant 2 heures. Le spectre de RMN ^{31}P fait apparaître, à côté du septuplet du PF_6^- , un seul signal à 23,6 ppm. Le composé correspondant a été identifié par comparaison avec le composé **17** obtenu par mélange équimoléculaire dans du dichlorométhane de l'hexafluorophosphate de triphénylcarbénium et de la triphénylphosphine.

Action du trifluorométhanesulfonate de méthyle sur la phosphine 1

A 1,5 g de trifluorométhanesulfonate de méthyle ($9 \cdot 10^{-3}$ mole), on ajoute une solution benzénique de 0,83 g ($3 \cdot 10^{-3}$ mole) de la phosphine **1**, à température ordinaire et sous atmosphère inerte. On agite pendant 24 heures. On concentre alors à siccité puis le résidu est lavé plusieurs fois à l'hexane. Le résidu est repris par très peu de benzène, à température ordinaire. Après évaporation du benzène, on obtient des cristaux qui sont recristallisés dans le même solvant. **22**. Rendement: 30%. F = 116–8°C. Analyses: calculé % pour $\text{C}_{20}\text{H}_{35}\text{P}$: C, 70,38; H, 11,51; P, 10,11; trouvé %: C, 70,43; H, 11,66; P 10,04. RMN ^{31}P (C_6D_6): $\delta = -12,9$ ($^1J_{\text{PH}} = 503,5$ Hz). RMN ^1H (C_6D_6): $\delta = 1,20$ (9H, s, *o*-Bu^t), 1,28 (3H, s, C-Me), 1,36 (9H, s, *p*-Bu^t), 1,40 (3H, s, C-Me), 2,02 (6H, doublet de doublets, P-Me), $^2J_{\text{PH}} = 13,7$ Hz, $^3J_{\text{H-Me}} = 5,43$ Hz, vers 2,3 (massif CH_2 en grande partie caché par les P-Me), 7,2 (1H, doublet de multiplets, $^1J_{\text{PH}} = 503,5$ Hz, $^3J_{\text{H-Me}}$ = environ 5,4 Hz), vers 7,3 (2H arom.), RMN ^{13}C (C_6D_6): $\delta = 30,72$ (d, CH_3 du cycle pentaatomique, $^3J_{\text{PC}} = 7,12$ Hz), 31,80 (s, CH_3 du *p*-Bu^t), 33,46 (d, P-CH₃, $^1J_{\text{PC}} = 64,08$ Hz), 33,52 (s, CH_3 du *o*-Bu^t), 35,69 (s, C quaternaire du *p*-Bu^t), 37,16 (d, C méthylénique, $^1J_{\text{PC}} = 75,76$ Hz), 38,41 (d, C quaternaire du *o*-Bu^t, $^3J_{\text{PC}} = 6,01$ Hz), 39,22 (s, C quaternaire du cycle pentaatomique), 112,54 (d, *m*-arom., $^2J_{\text{PC}} = 10,28$ Hz), 119,53 (s, *m*-arom.), 127,24 (d, ipso-arom., $^1J_{\text{PC}} = 54,61$ Hz), 150,20 (s, *p*-arom.), 156,78 (d, *o*-arom., $^2J_{\text{PC}} = 3,42$ Hz), 159,76 (d, *o*-arom., $^2J_{\text{PC}} = 8,06$ Hz).

Le résidu obtenu après extraction du composé précédent est repris par un excès de benzène. On obtient un mélange de deux composés: signaux à $\delta = -12,9$ ppm (65%) et $-40,8$ ppm (35%). Il n'a pas été possible d'isoler le composé correspondant au deuxième signal mais le spectre de RMN ^1H du mélange dans C_6D_6 permet d'assigner sans ambiguïté les signaux de ce composé qui sont en bon accord avec la structure **19**: $\delta = 1,19$ (9H, s, o-Bu^t), 1,25 (3H, s, C-Me), 1,37 (9H, s, p-Bu^t), 1,41 (3H, s, C-Me), 2,1 (3H, doublet de triplets, P-Me, $^2J_{\text{PH}} = 13,4$ Hz, $^3J_{\text{H-Me}} = \text{environ } 5,3$ Hz), vers 2,2 (massif CH₂ presque complètement caché par les autres signaux), 7,3 (2H, doublet de quadruplets, $^1J_{\text{PH}} = 515,7$ Hz, $^3J_{\text{H-Me}} = \text{environ } 5,3$ Hz), 7,3 (2H arom).

Action de l'azodicarboxylate de diéthyle sur la phosphine **1**

A une solution dans CH_2Cl_2 de 0,83 g de phosphine **1** ($3 \cdot 10^{-3}$ mole), on ajoute 1,04 g d'azodicarboxylate de diéthyle ($6 \cdot 10^{-3}$ mole) en refroidissant à 0°C, en agitant énergiquement et sous atmosphère inerte. Après mélange complet, on laisse remonter la température puis on agite à température ordinaire, pendant une nuit. Le solvant est alors évaporé sous vide. Le résidu est lavé plusieurs fois à l'hexane puis repris par le benzène. Après concentration, on obtient des cristaux blancs, recristallisés dans le benzène. **30**. Rendement = 40%. F = 145–7°C. Analyses: calculé % pour $\text{C}_{24}\text{H}_{39}\text{N}_2\text{O}_4\text{P}$: C, 63,98; H, 8,72; N, 6,22; P, 6,87; trouvé %: C, 63,86; H, 8,79; N, 6,17; P, 6,91. RMN ^{31}P (C_6D_6): $\delta = 104$. RMN ^1H (C_6D_6): $\delta = 0,97$ (6H, triplet, C-CH₃, $^3J_{\text{H-Me}} = 7,02$ Hz), 1,25 (18H, s, o-Bu^t), 1,28 (9H, s, p-Bu^t), 3,94 (4H, quadruplet, O-CH₂, $^3J_{\text{H-Me}} = 7,08$ Hz), vers 7,3 (2H arom.). IR: $\nu_{\text{CO}} = 1728 \text{ cm}^{-1}$; $\nu_{\text{P=N anti}} = 1278 \text{ cm}^{-1}$; $\nu_{\text{P=N sym}} = 1020 \text{ cm}^{-1}$. Spectre de masse: $m/e = 450$.

Ce composé **30** est dissous dans le toluène et chauffé à 80°C pendant 4 heures. Le spectre de RMN ^{31}P montre l'apparition, à côté du pic toujours présent à 104 ppm (35%), de deux signaux à 42,6 ppm (45%) et 57,2 ppm (20%). Le mélange réactionnel est lavé plusieurs fois à l'hexane. La solution hexanique est concentrée à siccité: on obtient une huile. **32a**. Rendement: 5%. Analyses: calculé % pour $\text{C}_{24}\text{H}_{39}\text{N}_2\text{O}_4\text{P}$: C, 63,98; H, 8,72; N, 6,22; P, 6,87; trouvé %, C, 63,41; H, 8,87; N, 6,35; P, 6,51. RMN ^{31}P (C_6D_6): $\delta = 42,6$. RMN ^1H (C_6D_6): $\delta = 0,92$ (6H, triplet, C-CH₃, $^3J_{\text{H-Me}} = 7,87$ Hz), 0,95 (6H, triplet, C-CH₃, $^3J_{\text{H-Me}} = 6,91$ Hz), 1,22 (36H, s, o-Bu^t), 1,27 (18H, s, p-Bu^t), 3,78 (4H, quadruplet, O-CH₂, $^3J_{\text{H-Me}} = 7,87$ Hz), vers 7,4 (4H arom.). Le spectre RMN ^{31}P de la solution benzénique résiduelle après extraction à l'hexane montre la présence de signaux à 104 (40%), 42,6 (35%) et 57,2 ppm (25%). Le solvant est éliminé sous vide. Les analyses centésimales (trouvé %: C, 63,79; H, 8,75; N, 6,15; P, 6,83) montrent que le composé à 57,2 ppm est un isomère (ou un dimère) des deux autres.

Si l'on poursuit le chauffage de la solution toluénique à 110°C pendant 48 heures, on voit apparaître un nouveau signal à $-35,5$ ppm (proportions: $\delta = -35,5$ ppm, 25%; $\delta = 104$ ppm, 25%; $\delta = 57,2$ ppm, 15%; $\delta = 42,6$ ppm, 35%). Les analyses centésimales de l'huile obtenue après évaporation du solvant ne montrent aucun changement appréciable: trouvé %, C, 63,66; H, 8,71; N, 6,09; P, 6,85. Si l'on continue à chauffer la solution toluénique, il y a multiplication des signaux.

Comme précédemment, on ajoute 0,35 g d'azodicarboxylate de diéthyle à une solution dans le chlorure de méthylène de 0,28 g de la phosphine **1** et 0,21 g de benzile. Le spectre de RMN ^{31}P effectué 24h après montre l'apparition, à côté du pic à 104 ppm, d'un petit signal à $-10,9$ ppm identifié comme étant celui du spirophosphorane **38**.²⁵

Le même type de réaction est effectué dans le benzène avec 0,28 g de la phosphine **1**, 0,35 g d'azodicarboxylate de diéthyle et 0,1 g de diméthylsulfure. Le spectre de RMN ^{31}P fait apparaître, à côté du signal correspondant au composé **30** (80%), un nouveau signal à 53,9 ppm (20%). Parallèlement, nous avons fait réagir le diméthylsulfure sur la phosphine **1** sans azodicarboxylate de diéthyle:

– à température ordinaire, au bout de 48h, le spectre de RMN ^{31}P montre le signal de la phosphine **1** (environ 50%), un signal à $-32,7$ ppm ($^1J_{\text{PH}} = 221,4$ Hz; $^3J_{\text{PSCH}} = 11,1$ Hz) identifié comme étant celui de la thiophosphine **40** (environ 50%) et un signal très faible à 54,1 ppm;

– à 105°C: au bout d'une dizaine d'heures, il reste encore 60% de la phosphine **1**, il s'est formé 40% du composé **40**; vingt-quatre heures plus tard, il n'y a plus de phosphine, il s'est formé 80% de **40** et 20% du composé **41** ($\delta = 53,9$ ppm).

BIBLIOGRAPHIE

- M. Yoshifuji, I. Shima, N. Inamato, K. Hirotsu et T. Higuchi, *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 4587 (1981).
- R. Appel, F. Knoch, et H. Kunzi, *Angew. Chem., Intern. Edit.*, **22**, 1004 (1983).

3. J. Navech, J. P. Majoral et R. Kraemer, *Tetrahedron Letters*, **24**, 5885 (1983).
4. J. Navech, M. Revel et R. Kraemer, *Tetrahedron Letters*, **26**, 207 (1985).
5. J. Navech, M. Revel, R. Kraemer, et S. Mathieu, *Phosphorus and Sulfur*, **26**, 83 (1986).
6. J. Devillers, J. Navech, et J. P. Albrand, *Org. Magnet. Reson.*, **3**, 177 (1971).
7. A. H. Cowley, communication personnelle.
8. A. H. Cowley et M. K. Pakulski, *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 1491 (1984).
9. A. H. Cowley et M. Pakulski, *Tetrahedron Letters*, **25**, 2125 (1984).
10. V. Mark, C. H. Dungan, M. M. Crutchfield et J. R. Van Wazer, *Topics in Phosphorus Chemistry*, **5**, 227 (1967).
11. U. Ahrens et H. Falins, *Chem. Ber.*, **105**, 3317 (1972).
12. A. H. Cowley, J. E. Kilduff, N. C. Norman, M. Pakulski, J. L. Atwood et W. E. Hunter, *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 4845 (1983).
13. M. Yoshifuiji, K. Toyota, K. Ando et N. Inamoto, *Chem. Letters*, p. 317 (1984).
14. W. McFarlane et R. F. M. White, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, p. 744 (1969).
15. J. F. Carlock et M. P. Mack, *Tetrahedron Letters*, p. 5153 (1978).
16. H. Gonçalves, J. R. Dormay, H. Fauduet, Y. Chapleur, R. Burgada et B. Castro, *Phosphorus and Sulfur*, **8**, 147 (1980).
17. M. Benhammou, R. Kraemer, H. Germa, J. P. Majoral et J. Navech, *Phosphorus and Sulphur*, **14**, 105 (1982).
18. J. Navech et M. Revel, *Tetrahedron Letters*, **27**, 2863 (1986).
19. E. Niecke et W. Flick, *Angew. Chem., Intern. Edit.*, **13**, 134 (1974).
20. R. Appel et Halstenberg, *Angew. Chem., Intern. Edit.*, **14**, 768 (1975).
21. L. N. Markovski, V. D. Romanenko et A. V. Ruban, *Synthesis*, p. 811 (1979).
22. E. Niecke et H. G. Schäfer, *Chem. Ber.*, **115**, 185 (1982).
23. E. Niecke, K. Schwichtenhövel, H. G. Schäfer et B. Krebs, *Angew. Chem., Intern. Edit.*, **20**, 963 (1981).
24. D. Gonbeau, G. Pfister-Guillouzo, A. Marinetti et F. Mathey, *Inorg. Chem.*, **24**, 4133 (1985).
25. M. J. Gallaher et I. D. Jenkins, *J. Chem. Soc., C*, p. 593, (1971).
26. M. J. Gallaher et I. D. Jenkins, *J. Chem. Soc., C*, p. 2176, (1966).