

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>

LES PHOSPHORANES A LIAISON P-H ACIDES DE BRONSTED-REACTIVITE DE LEURS BASES CONJUGUEES-SYNTHESE DE NOUVEAUX PHOSPHORANES IONIQUES

Lydia Lamande^a, Aurelio Munoz^a

^a Unité associée au CNRS N° 454, Université Paul Sabatier, Toulouse Cedex, France

To cite this Article Lamande, Lydia and Munoz, Aurelio(1987) 'LES PHOSPHORANES A LIAISON P-H ACIDES DE BRONSTED-REACTIVITE DE LEURS BASES CONJUGUEES-SYNTHESE DE NOUVEAUX PHOSPHORANES IONIQUES', *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 32: 1, 1 – 17

To link to this Article: DOI: 10.1080/03086648708080648

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/03086648708080648>

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.

LES PHOSPHORANES A LIAISON P-H ACIDES DE BRONSTED-REACTIVITE DE LEURS BASES CONJUGUEES-SYNTHESE DE NOUVEAUX PHOSPHORANES IONIQUES†

LYDIA LAMANDE et AURELIO MUNOZ*

Unité associée au CNRS N° 454, Université Paul Sabatier, 118 route de Narbonne,
31062 Toulouse Cedex, France

(Received August 1st, 1986; in final form September 19, 1986)

Hydridophosphoranes prepared from α -hydroxyacids, react in presence of triethylamine, on sulfur, selenium, Lawesson's reagent, tosylazide giving triethylammonium salts of phosphoranes with exocyclic anionic groups: $-S^-$, $-Se^-$, $-PS_2-C_6H_4-OCH_3(p)$, $-N=SO_2-C_6H_4-CH_3(p)$. The compounds obtained with sulfur and selenium represent good models of intermediates of substitution reactions on thio or (and) seleno phosphoric (phosphonic) esters. Reacting with trimethylchlorosilane, conjugated bases of the preceding hydridophosphoranes, gave instead of the corresponding trimethyl silyl phosphoranes, the isomeric phosphorous ester.

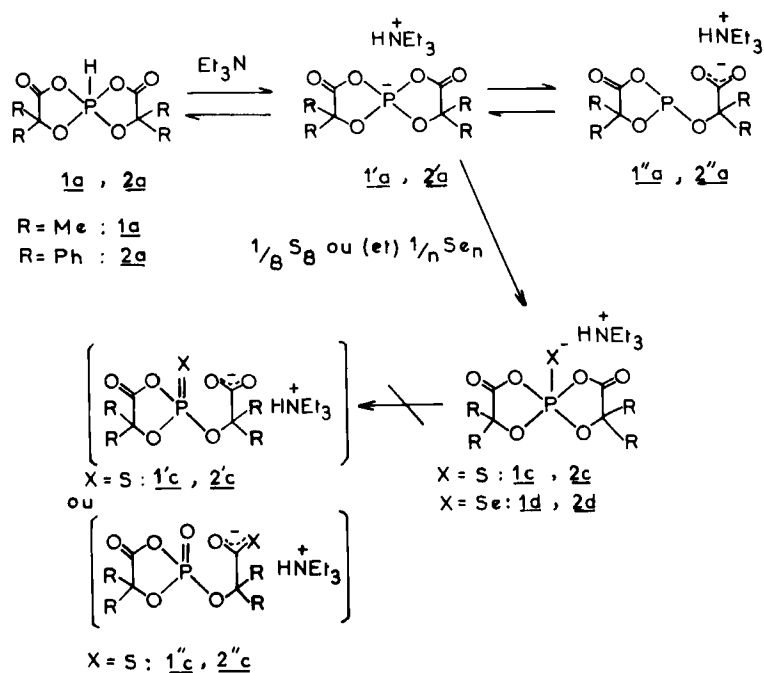
Les phosphoranes à liaison P-H préparés à partir des α -hydroxyacides réagissent en présence de triéthylamine, sur le soufre, le sélénium, le réactif de Lawesson, l'azoture de tosylé pour conduire à des phosphoranes portant les groupements anioniques: $-S^-$, $-Se^-$, $-PS_2-C_6H_4-OCH_3(p)$, $-N=SO_2-C_6H_4-CH_3(p)$. Les composés obtenus à partir du soufre et du sélénium représentent de bons modèles d'intermédiaires de réactions de substitution nucléophile sur des esters thio et sélénophosphoriques (phosphoniques). Les bases conjuguées des phosphoranes précédents réagissent avec le chlorotriméthylsilane, donnant, au lieu du triméthylsilyl phosphorane correspondant, le phosphite isomère.

I. INTRODUCTION

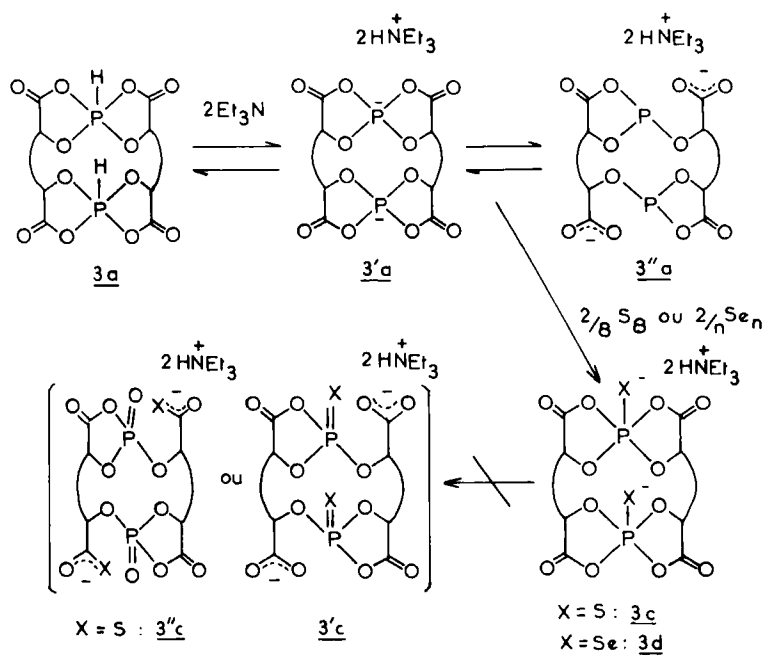
Dans des travaux antérieurs, nous avons montré que les phosphoranes préparés à partir d' α -hydroxyacides étaient des acides de Brønsted assez forts pour être déprotonnés par des bases moyennes comme la triéthylamine. Les bases conjuguées sont, au regard de la RMN de ^{31}P , le phosphoranure en équilibre avec le phosphite isomère (Schéma 1).¹ D'autres phosphoranes donnent lieu aux mêmes phénomènes en particulier le bis-spirophosphorane préparé à partir de l'acide tartrique (Schéma 2)² et un composé contenant deux restes perfluoropinacol.³ Pour ce dernier, les auteurs ont montré qu'à l'état solide, il existait sous la forme de phosphoranure plutôt que de phosphite.³

Ces systèmes manifestent des propriétés nucléophiles nettement plus marquées que les composés à phosphore tricoordonné isologues, et qui peuvent être attribuées aux phosphoranures. C'est ainsi qu'ils réagissent facilement sur des électrophiles variés (halogénures d'alcoyle, disulfure de carbone, azoture de

† Ce travail a fait l'objet d'une note préliminaire: L. Lamandé, A. Munoz et D. Boyer, J. Chem. Soc. Chem. Comm., 225 (1984). Entre le dépôt du manuscrit et la sortie des épreuves, nous avons relevé un article sur le même thème: G. V. Roeschenthaler, R. Bohlen, D. Schomburg, Z. Naturforsch. B. Anorg. Chem. Org. Chem., **40B**, 1589 (1985) et C.A., **105**, 133979j (1986).



SCHEMA 1



SCHEMA 2

phényle, orthoquinones, acide benzoylformique), pour donner naissance aux phosphoranes correspondants ou à des composés du phosphore hexacoordonné.⁴ Continuant ce travail, nous avons étudié l'action des bases conjuguées des phosphoranes **1a–3a** (Schémas 1 et 2) sur le soufre, le sélénium, le réactif de Lawesson l'azoture de tosylo et le triméthylchlorosilane.

II. RESULTATS ET DISCUSSION

1. Action du soufre

Les phosphoranes **1a–3a** réagissent à la température ambiante sur le soufre, en solution dans le chlorure de méthylène ou le THF, et en présence de triéthylamine. La disparition du doublet P—H des phosphoranes de départ est observée par RMN de ³¹P. A sa place apparaît un singulet à champ fort par rapport au signal de l'acide phosphorique pris comme référence (composés **1a, 2a**) ou légèrement à champ faible (composé **3a**) (Tableau I).

Des poudres microcristallines hygroscopiques ont été isolées, dont l'analyse élémentaire est compatible avec des sels de triéthylammonium de thiophosphoranes ou de composés à phosphore tétracoordonné isomères. Les valeurs des déplacements chimiques en RMN de ³¹P permettent d'écarter formellement les esters thiophosphoriques **1'c–3'c**, dont les signaux devraient se situer à champ nettement plus faible⁵ (Tableau I, Schémas 1, 2). Ils peuvent correspondre, cependant, à des esters phosphoriques avec une chaîne thiocarboxylique **1''c–3''c** (Schémas 1, 2).

Les spectres d'absorption infrarouge sont davantage compatibles avec des structures fermées spirophosphoraniques. En effet, on observe une seule bande d'absorption $\nu_{\text{C=O}}$ à 1735 cm^{-1} , comme pour les sels de triéthylammonium des hydroxyphosphoranes correspondants.^{2,6}

Une similitude indiscutable apparaît également entre les spectres de RMN de ¹H des produits de sulfuration des phosphoranes **1a** et **3a** et les sels de triéthylammonium homologues avec, notamment la présence d'un seul signal pour les protons $\text{CH}_3\text{—C—O—}$ (composé **1a**) et la partie AA' d'un système AA'XX', pour les protons CH—CH— des restes acide tartrique (composé **3a**)².

La structure spirophosphoranique est définitivement confirmée par les spectres de RMN de ¹³C (Tableau I). Pour tous les composés, on observe un seul type d'atomes de carbone (C=O et $\text{R}_2\text{C—O—P}$, avec des doublets dus à des couplages $J_{\text{O=C—O—P}}$ et $J_{\text{R}_2\text{C—O—P}}$, compris entre 4,88 et 11,51 Hz (Tableau I). Les composés isomères **1'c–3'c**, n'auraient pas manqué de donner lieu à deux types de signaux, nettement différenciés suivant que les atomes de carbone O=C—O— et $\text{R}_2\text{C—O—}$ (ou HC—O—P , pour **3c**) seraient inclus dans un cycle oxo-5-dioxaphospholane 1,3,2 ou dans une chaîne ouverte. D'ailleurs, les spectres de RMN de ¹³C des composés **1c–3c** sont comparables à ceux des spirophosphoranes homologues à liaison P—H ou P—OH (P—O[−]) (Tableau I). Dans tous les cas, on observe un blindage systématique des signaux des atomes de carbone O=C—O—P , par rapport au signal de ces mêmes atomes dans l'hydroxyacide correspondant. En revanche, les signaux des atomes de carbone

TABLEAU I
Signaux caractéristiques en RMN de ^{13}C des phosphoranes **1a–15**

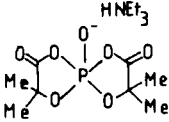
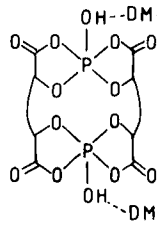
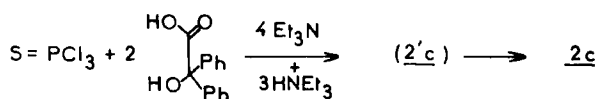
Composés	$\delta^{31}\text{P}$ ppm	Signaux caractéristiques en RMN de ^{13}C	
		$\delta^{13}\text{C}$ ppm	Attribution
Acide α -hydroxyisobutyrique		178.17 71.68 (CD_3CN)	$\text{O}=\text{C}-\text{OH}$ $\text{CH}_3-\text{C}-\text{OH}$
1a	-51^6 $J_{\text{P-H}} = 920 \text{ Hz}$ (CH_2Cl_2)	171.62 (d) 81.33 (d) 25.70 et 24.92 (CDCl_3)	$\text{O}=\text{C}-\text{O}-\text{P}$, $^2J_{\text{P-O-C-O}} = 6.84 \text{ Hz}$ $\text{CH}_3-\text{C}-\text{O}-\text{P}$, $^2J_{\text{P-O-C}} = 4.88 \text{ Hz}$ $\text{CH}_3-\text{C}-\text{O}-\text{P}$
1b	-49^6 (DMSO D6)	173.31 (d) 77.83 (d) 25.44 et 25.11 (DMSO D6)	$\text{O}=\text{C}-\text{O}-\text{P}$, $^2J_{\text{P-O-C-O}} = 12.69 \text{ Hz}$ $\text{CH}_3-\text{C}-\text{O}-\text{P}$, $^2J_{\text{P-O-C}} = 4.88 \text{ Hz}$ $\text{CH}_3-\text{C}-\text{O}-\text{P}$
1c	-4.3 (CH_2Cl_2)	173.15 (d) 77.52 (d) 25.06 (s large) (DMSO D6)	$\text{O}=\text{C}-\text{O}-\text{P}$, $^2J_{\text{P-O-C-O}} = 9.77 \text{ Hz}$ $\text{CH}_3-\text{C}-\text{O}-\text{P}$, $^2J_{\text{P-O-C}} = 4.88 \text{ Hz}$ $\text{CH}_3-\text{C}-\text{O}-\text{P}$
1d	-32.3 $J_{\text{P-Se}} = 953 \text{ Hz}$ (CH_2Cl_2)	172.9 (d) 77.72 (d) 25.71 et 24.35 (CD_3CN)	$\text{O}=\text{C}-\text{O}-\text{P}$, $^2J_{\text{P-O-C-O}} = 7.81 \text{ Hz}$ $\text{CH}_3-\text{C}-\text{O}-\text{P}$, $^2J_{\text{P-O-C}} = 4.88 \text{ Hz}$ $\text{CH}_3-\text{C}-\text{O}-\text{P}$
			
1b			
4	-32.5 $J_{\text{P-S-C-H}} = 20.3 \text{ Hz}$ (THF)	171.8 (d) 81.95 (d) 25.8 et 24.9 (CD_3CN)	$\text{O}=\text{C}-\text{O}-\text{P}$, $^2J_{\text{P-O-C-O}} = 11.72 \text{ Hz}$ $\text{CH}_3-\text{C}-\text{O}-\text{P}$, $^2J_{\text{P-O-C}} = 5.86 \text{ Hz}$ $\text{CH}_3-\text{C}-\text{O}-\text{P}$
6	-49.8 $J_{\text{P-Se}} = 618 \text{ Hz}$ $J_{\text{P-Se-CH}_3} = 19.7 \text{ Hz}$ (THF)	171.1 (d) 81.14 (d) 25.82 et 24.86 9.39 (d) (CDCl_3)	$\text{O}=\text{C}-\text{O}-\text{P}$, $^2J_{\text{P-O-C-O}} = 11.72 \text{ Hz}$ $\text{CH}_3-\text{C}-\text{O}-\text{P}$, $^2J_{\text{P-O-C}} = 5.86 \text{ Hz}$ $\text{CH}_3-\text{C}-\text{O}-\text{P}$ $\text{CH}_3-\text{Se}-\text{P}$, $^2J_{\text{P-Se-C}} = 9.17 \text{ Hz}$
Acide benzi-lique		178.08 81.52 (CDCl_3)	$\text{O}=\text{C}-\text{OH}$ $\text{Ph}-\text{C}-\text{OH}$
2c	-3.3 (CH_2Cl_2)	169.45 (d) 84.3 (s large) (DMSO D6)	$\text{O}=\text{C}-\text{O}-\text{P}$, $^2J_{\text{P-O-C}} = 11.51 \text{ Hz}$ $\text{Ph}-\text{C}-\text{O}-\text{P}$
2d	-27.7 , $J_{\text{P-Se}} = 968 \text{ Hz}$ (CH_2Cl_2)	168.92 (s large) 85.00 (s large) (CD_3CN)	$\text{O}=\text{C}-\text{O}-\text{P}$ $\text{Ph}-\text{C}-\text{O}-\text{P}$
Acide tartrique (R, R)		172.95 72.04 (DMSO D6)	$\text{O}=\text{C}-\text{OH}$ $\text{H}-\text{C}-\text{OH}$

TABLEAU I. *Continued*

Composés	$\delta^{31}\text{P}$ ppm	Signaux caractéristiques en RMN de ^{13}C	
		$\delta^{13}\text{C}$ ppm	Attribution
3a	-38^2 , $J_{\text{P-H}} = 980$ Hz (DMF)	169.68 (d) 81.03 (d) (DMF, CD_3CN)	$\text{O}=\text{C}-\text{O}-\text{P}$, $^2J_{\text{P-O-C-O}} = 4.88$ Hz $\text{H}-\text{C}-\text{O}-\text{P}$, $^2J_{\text{P-O-C}} = 3.9$ Hz
3b	-44^2 (DMSO D6)	163.80 (d) 75.54 (s large) (DMSO D6)	$\text{O}=\text{C}-\text{O}-\text{P}$, $^2J_{\text{P-O-C-O}} = 14.65$ Hz $\text{H}-\text{C}-\text{O}-\text{P}$
3c	$+7$ (CH_2Cl_2)	165.68 (d) 74.5 (s large) (DMSO D6)	$\text{O}=\text{C}-\text{O}-\text{P}$, $^2J_{\text{P-O-C}} = 6.83$ Hz $\text{H}-\text{C}-\text{O}-\text{P}$
3d	-19.3 , $J_{\text{P-Se}} = 988$ Hz (CH_2Cl_2)	171.57 (d) 80.69 (s large)	$\text{O}=\text{C}-\text{O}-\text{P}$, $^2J_{\text{P-O-C}} = 4.88$ Hz $\text{H}-\text{C}-\text{O}-\text{P}$
<div style="text-align: center;">  <p>3 b</p> </div>			
10 (R = Me)	-44 (B) $+75$ (A) $J_{\text{P-P}} = 221$ Hz (CH_2Cl_2)	172.79 (q) 79.42 (q) 25.19 (d) 24.06 (d)	$\text{O}=\text{C}-\text{O}-\text{P}$, $^2J_{\text{P-O-C}} = 2.63$ Hz $^3J_{\text{P-P-O-C}} = 1.81$ Hz $\text{CH}_3-\text{C}-\text{O}-\text{P}$, $^2J_{\text{P-O-C}} = 35.46$ Hz $^3J_{\text{P-P-O-C}} = 4.43$ Hz $\text{CH}_3-\text{C}-\text{O}-\text{P}$, $^3J_{\text{P-O-C-CH}_3} = 4.44$ Hz $\text{CH}_3-\text{C}-\text{O}-\text{P}$, $^3J_{\text{P-O-C-CH}_3} = 9.27$ Hz
13	-58 (CH_2Cl_2)	172.92 (d) 76.52 (d) 25.88 (d) 24.59 (d) (CDCl_3)	$\text{O}=\text{C}-\text{O}-\text{P}$, $^2J_{\text{P-O-C}} = 14.11$ Hz $\text{CH}_3-\text{C}-\text{O}-\text{P}$, $^2J_{\text{P-O-C}} = 32.24$ Hz $\text{CH}_3-\text{C}-\text{O}-\text{P}$, $^3J_{\text{P-O-C-CH}_3} = 5.84$ Hz $\text{CH}_3-\text{C}-\text{O}-\text{P}$, $^3J_{\text{P-O-C-CH}_3} = 4.84$ Hz
14	-48.6^4 (CH_2Cl_2)	245.45 (d) 173.65 (d) 81.35 (d) 27.33 (s) 24.66 (d) (DMF, CD_3CN)	$\text{S}=\text{C}-\text{P}$, $^1J_{\text{P-C}} = 198$ Hz $\text{O}=\text{C}-\text{O}-\text{P}$, $^2J_{\text{P-O-C}} = 4.84$ Hz $\text{CH}_3-\text{C}-\text{O}-\text{P}$, $^2J_{\text{P-O-C}} = 6.25$ Hz $\text{CH}_3-\text{C}-\text{O}-\text{P}$ $\text{CH}_3-\text{C}-\text{O}-\text{P}$, $^3J_{\text{P-O-C-CH}_3} = 10.47$ Hz
15	-29.4 (CDCl_3)	172.50 (d) 81.70 (d) 41.77 (d) 26.20 (d) 24.07 (d)	$\text{O}=\text{C}-\text{O}-\text{P}$, $^2J_{\text{P-O-C-O}} = 7.86$ Hz $\text{CH}_3-\text{C}-\text{O}-\text{P}$, $^2J_{\text{P-O-C}} = 6.04$ Hz $\text{Ph}-\text{C}-\text{P}$, $^1J_{\text{P-C}} = 165.23$ Hz $\text{CH}_3-\text{C}-\text{O}-\text{P}$, $^3J_{\text{P-O-C-CH}_3} = 2.22$ Hz $\text{CH}_3-\text{C}-\text{O}-\text{P}$, $^3J_{\text{P-O-C-CH}_3} = 7.46$ Hz

$R-C-O-P$ sont nettement déblindés (Tableau I). Des couplages $^2J_{P-O-C}$ sont généralement observés allant de 4.88 Hz à 14.65 Hz (atomes de carbone $O=C-O-P$) ou de 4.88 Hz à 5.86 Hz (atomes de carbone $R-C-O-P$). Notons une constance relative des valeurs correspondant aux atomes de carbone $R-C-O-P$ et une dépendance de la nature des substituants exocycliques, pour les paramètres des atomes de carbone $O=C-O-P$, avec des constantes de couplage relativement élevées, en ce qui concerne les phosphoranes à liaison $P-O^-$, $P-S^-$ et $P-S-Me$ (Tableau I).

Le thiophosphorane **2c** ($R = Ph$), a été également préparé en faisant réagir l'acide benzilique sur le trichlorure de thiophosphoryle, en présence de triéthylamine, conformément au Schéma 3. Comme lors des réactions 1, la formation d'un composé à phosphore tétracoordonné, comme l'ester thiophosphorique **2'c**, n'a pas été observée.



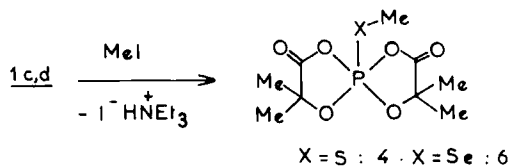
SCHEMA 3

Le soufre réagit encore, quoique plus difficilement, avec les spirophosphoranes **1a-3a**, en l'absence de triéthylamine et en solution dans le DMF. Les spectres de RMN de ^{31}P des mélanges réactionnels présentent, dans le cas des composés **1a**, **2a**, plusieurs signaux situés de part et d'autre du signal de l'acide phosphorique, parmi lesquels on reconnaît celui des thiophosphoranes attendus. On peut également observer un singulet à champ fort correspondant aux hydroxyphosphoranes, dont la formation peut s'expliquer par l'oxydation des thiophosphoranes. Certains signaux situés vers $\delta = -30$ disparaissent au bout d'un temps variable (une à quatre heures) au profit de pics correspondant, sans doute à des esters phosphoriques. A champ plus faible ($55 < \delta < 63$), on note la présence de signaux compatibles avec des esters thiophosphoriques.⁵

Une réaction plus nette a lieu avec le bis-spirophosphorane **3a**: dans un premier temps, le bis-thiophosphorane **3c** est obtenu à l'exclusion de toute autre espèce chimique phosphorée. Cependant, il n'a pas été isolé pur.

Ainsi, les thiophosphoranes ne sont stables qu'à l'état de sels de triéthylammonium **1c-3c**, le dimère étant, toutefois relativement stabilisé par sa structure polycyclique.

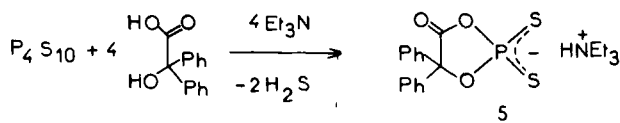
Ces sels réagissent facilement avec l'iodure de méthyle pour conduire aux thiométhylphosphoranes correspondants. C'est ainsi, que le composé **4** a été isolé analytiquement pur (Schéma 4).



SCHEMA 4

Il est intéressant de remarquer que l'iodure de méthyle ne réagit pas sur le sel de triéthylammonium de l'hydroxyphosphorane homologue **1b**, pour conduire au méthoxyphosphorane correspondant. Une quaternairisation au niveau de cation est seulement observée. Ces résultats tendent à montrer que le thiophosphorane est nettement moins dissocié que l'hydroxyphosphorane.

Signalons, enfin, que nous avons essayé de préparer le thiophosphorane **2c**, en faisant réagir l'acide benzilique sur l'anhydride thiophosphorique. En fait, nous avons uniquement isolé l'ester dithiophosphorique **5** (Schéma 5).



SCHEMA 5

Le composé **5** présente comme particularité intéressante une bande d'absorption $\nu_{C=O}$ en infrarouge à fréquence nettement plus élevée que dans les spiroposphoranes **1a-3c** (1780 cm^{-1} contre $1735\text{--}1740\text{ cm}^{-1}$).

2. Action du sélénium

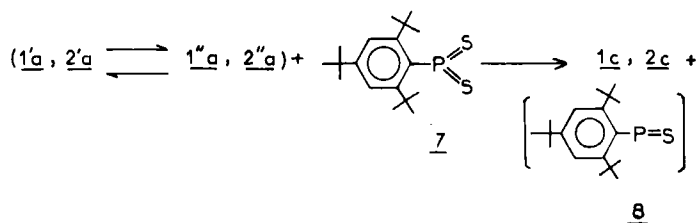
Comme le soufre, le sélénium réagit rapidement et en présence de triéthylamine, sur les phosphoranes **1a-3a**. Le spectre de RMN de ^{31}P des mélanges réactionnels présente un singulet à champ fort, compatible avec un atome de phosphore pentacoordonné (Tableau I).

Des poudres microcristallines, légèrement colorées, ont été isolées dont l'analyse élémentaire correspond aux sels de triéthylammonium des sélénophosphoranes **1d-3d** (Schémas 1, 2). Les spectres IR présentent une bande $\nu_{C=O}$ à 1735 cm^{-1} , en accord avec les structures spiranniques. Les spectres de RMN de ^{13}C offrent encore des analogies étroites avec ceux des composés homologues à liaison P-H ou P-OH (P-O^-), ou encore P-S^- (Tableau I). En RMN de ^{31}P , des valeurs particulièrement élevées ont été observées pour les constantes de couplage $^1J_{\text{P-Se}}$ ($935\text{ Hz} < J_{\text{P-Se}} < 988\text{ Hz}$). Elles sont comparables aux $J_{\text{P-Se}}$ des acides sélénophosphoriques, de leurs sels et des O-esters (respectivement 910 Hz , 808 Hz^{7b} et 1099 Hz^{7c}). Comme les thiophosphoranes, les sélénophosphoranes réagissent avec les halogénures d'alcoyle pour donner les alcoylsélénophosphoranes correspondants. C'est ainsi que nous avons isolé le composé **6** en faisant réagir l'iodure de méthyle sur le phosphorane **1d** (Schéma 4). On peut alors remarquer que la constante de couplage $J_{\text{P-Se}}$ de ce dernier a une valeur nettement plus faible que dans le cas du sel, et qui est normale pour une liaison simple P-Se-C (Tableau I).^{7b} Remarquons que la liaison P-O exocyclique des sels de triéthylammonium des hydroxyphosphoranes est significativement courte et possède, de ce fait, un caractère multiple indéniable.

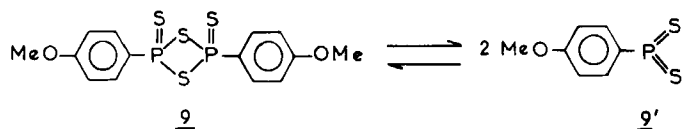
Soulignons, enfin, que les sélénophosphoranes **1d-3d** sont nettement plus stables que les thiophosphoranes **1c-3c**.

3. Action sur deux agents de sulfuration: le réactif de Lawesson et le tritertiobutyl-phényl-méthadithiophosphorane

Le tritertiobutyl-phényl-méthadithiophosphorane **7**, récemment décrit,^{9,10} est doté d'un pouvoir sulfurant puissant vis-à-vis de substrats divers. Les phosphoranes **1a–2a** réagissent instantanément à la température ambiante, en présence de triéthylamine, pour donner le sel de triéthylammonium du thiolophosphorane correspondant, accompagné de composés non identifiés, résultant, sans doute de produits de transformation de l'espèce chimique hypothétique **8** (Schéma 6). Sa formation a été signalée par Nakayama et coll.¹¹



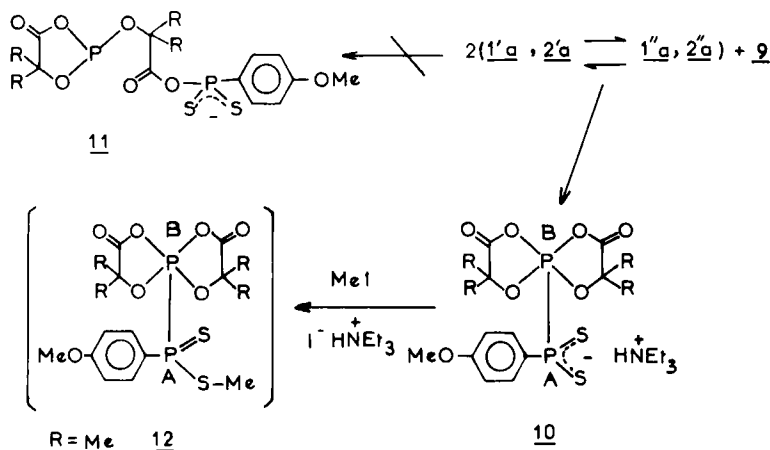
Ce pouvoir sulfurant se retrouve dans l'anhydride de l'acide paraméthoxyphényldithiophosphonique plus communément connu sous le nom de réactif de Lawesson¹² (composé **9**). De nombreux composés organiques comportant un ou plusieurs groupements carbonylés, ont été ainsi sulfurés.^{12,a,b,c,d} D'après les auteurs il réagirait sous sa forme monomère supposée exister en solution.^{12d} (Schéma 7)



En plus des propriétés sulfurantes, le réactif de Lawesson peut présenter une réactivité d'électrophile, au niveau de l'atome de phosphore, vis-à-vis de nucléophiles réputés durs (carboxylates, alcoolates)¹³ donnant lieu à des réactions d'addition.

La confrontation du réactif de Lawesson avec les bases conjuguées des phosphoranes **1a–3a** s'avérerait donc comme riche en possibilités réactionnelles. Elle pouvait donner lieu à une sulfuration "classique" comparable aux réactions 1 et 2, ou à des réactions d'addition entre les nucléophiles présents (composés **1'a–3'a** ou **1''a–3''a**) et l'atome de phosphore de l'espèce monomère **9'**.

Si c'est le phosphoranure qui réagit, il doit conduire à un spirophosphorane anionique **10** comparable aux produits d'addition de ce même phosphoranure avec le disulfure de carbone.⁴ Si c'est le phosphite qui est l'entité réactive, on doit obtenir un anhydride mixte **11** à phosphores tétracoordonné et tricoordonné (Schéma 8).



SCHEMA 8

En fait, les phosphoranes **1a–3a** ne réagissent pas sur le composé **9** en milieu neutre. En présence de triéthylamine, une réaction instantanée a lieu. Dans le spectre de RMN de ^{31}P du mélange brut, on observe deux doublets, l'un à champ faible et l'autre à champ fort, de même constante de couplage. Ils sont compatibles avec les composés à liaison P—P. Les constantes de couplage $^1J_{P-P}$ s'inscrivent parmi les valeurs les plus faibles signalées dans la littérature, pour ce type de composés (Tableau II)¹⁴.

Les composés ainsi obtenus sont peu stables. Cependant, le spirophosphorane **10** ($R = CH_3$) a été isolé analytiquement pur. Ses paramètres RMN (^{13}C , ^{31}P) sont rassemblés dans le Tableau I. La présence de la liaison P—P transparait dans le spectre de RMN ^{13}C avec les dédoublements des signaux des atomes de carbone $O=C-O-P$ et $CH_3-C-O-P$ dûs à des couplages $^3J_{P-P-O-C=O}$ et $^3J_{P-P-O-C-CH_3}$ (Tableau I).

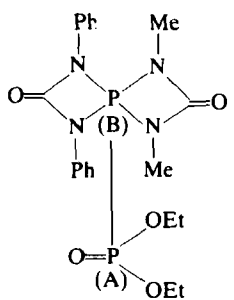
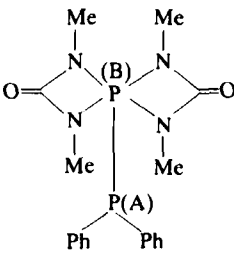
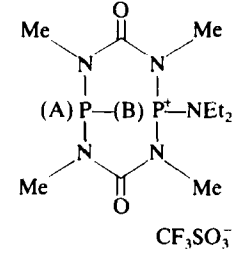
Ainsi le réactif de Lawesson **9** s'est comporté vis-à-vis des bases conjuguées des phosphoranes **1a–3a** comme un réactif électrophile et non plus sulfurant, à la manière du disulfure de carbone dont la réaction avec ces mêmes bases a conduit à l'obtention du composé **14** (Tableau I). Nous pouvons admettre, en première analyse et compte-tenu du faible caractère nucléophile de l'atome de phosphore tricoordonné de la forme **1'a**, que l'espèce chimique réactive est le phosphorane **1'a** (Schéma 8).

Le composé **10** ($R = CH_3$) réagit avec l'iodure de méthyle pour donner le composé **12** à liaison P—S—Me correspondant (Schéma 8). Ce dernier, peu stable n'a pas été isolé, mais a été caractérisé par ses paramètres de RMN de ^{31}P (Tableau II). Remarquons une augmentation de la constante de couplage J_{P-P} par rapport au composé ionique **10**.

Les réactions 8 apparaissent comme une méthode originale de préparation de phosphoranes à liaison P—P dont l'étude est en développement depuis quelques années. La plupart d'entre eux contiennent le ligand urée substituée¹⁴. Les composés **10** constituent donc une variante intéressante.

Il est surprenant au premier abord d'observer seulement une réaction de

TABLEAU II
Paramètres de RMN de ^{31}P de quelques phosphoranes à liaison P—P

Composés	$\delta^{31}\text{P}$ ppm	$J_{\text{P-P}}$ Hz	Références
10 (R = Me)	-44 (B) +75 (A)	221	Ce travail
12	-45.4 (B) +70.6 (A)	390	Ce travail
10 (R = Ph)	-44 (B) +78.6 (A)	165	Ce travail
	12 (A) -80.9 (B)	708.7	14a
	-10.6 (A) -65.8 (B)	269 270	14b
	42.7 (A) 16.2 (B)	170.6	14c

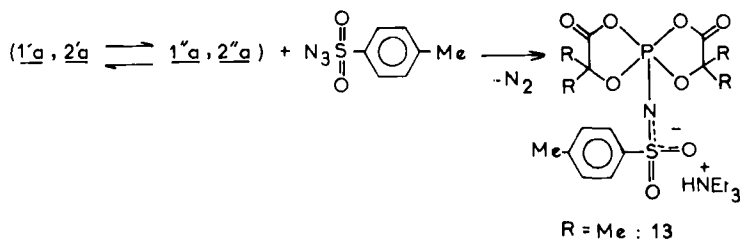
sulfuration avec le dithiométaphosphorane **7** qui présente une insaturation au niveau de l'atome de phosphore, donc un caractère électrophile potentiel, et justement une réaction d'addition électrophile avec le réactif de Lawesson qui n'a plus à priori cette potentialité, du fait de sa structure dimère. En fait, nous pouvons affirmer que dans le composé **7**, l'encombrement important du substituant aromatique empêche l'approche des nucléophiles et contrarie les dispositions électrophiles de l'atome de phosphore.

En revanche elles peuvent se manifester dans le système $9 \rightleftharpoons 9'$, dans lequel l'atome de phosphore est moins encombré. Elles prennent alors le pas sur les réactions de sulfuration.

4. Réaction avec l'azoture de tosylo

On sait que les bases conjuguées du phosphorane **1a** réagissent avec l'azoture de phényle pour donner un phosphorane à liaison exocyclique P—NH—C₆H₅.⁴ Il était intéressant d'étudier la réaction entre ces mêmes bases conjuguées et l'azoture de tosylo qui présente un groupement fortement électroattracteur relié à un atome d'azote.

La réaction est très rapide et se traduit par un dégagement gazeux abondant. Le spectre de RMN de ³¹P fait apparaître, à la place du doublet P—H du phosphorane de départ, un singulet à $\delta = -58$ correspondant au spirophosphorane à liaison P—NH exocyclique, attendu d'après une réaction de Staudinger. En fait le spectre de RMN de ¹H et l'analyse élémentaire indiquent que nous avons affaire à un sel de triéthylammonium de ce phosphorane. Les effets électroattracteurs conjugués des atomes de phosphore et de soufre ont pour résultat de rendre le proton P—NH suffisamment acide pour être arraché par une base moyenne comme la triéthylamine (Schéma 9).



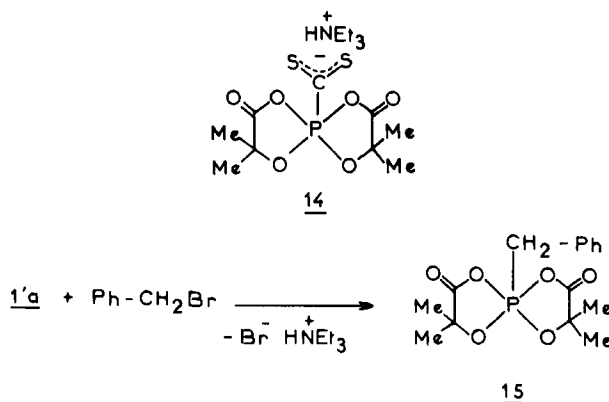
SCHEMA 9

Comme le déplacement chimique en RMN de ³¹P correspond, pour cette famille de composés à un atome de phosphore pentacoordonné et pentavalent,⁶ nous pouvons conclure que la charge négative est délocalisée entre les atomes d'azote et d'oxygène et proposer la structure **13** (Schéma 9).

Rappelons que la réaction de l'azoture de phényle sur les bases conjuguées **1'a**, **1''a**, avait conduit au phosphorane à liaison P—NH—Ph et non au sel P—N⁺—Ph HNEt₃.

Le spectre de RMN de ¹³C présente des analogies étroites avec celui du composé **10**. Il nous a paru intéressant d'étendre la comparaison aux phosphoranes **14** et **15**, ayant également des substituants exocycliques relativement volumineux. Le composé **15** a été préparé à cet effet, par réaction du bromure de benzyle sur le phosphorane **1a**, en présence de triéthylamine (Schéma 10).

Des couplages ²J_{P—O—C—CH₃ importants sont observés dans les spectres des composés **10** et **13** ($J = 35.46$ Hz et 32.24 Hz) (Tableau I), alors que pour les phosphoranes **14** et **15**, ces couplages ne dépassent pas, de façon significative, les valeurs des autres phosphoranes **1c–6** (Tableau I). Pour les quatre composés apparaît une forte inéquivalence des atomes de carbone CH₃ des cycles oxo-5-dioxaphospholane 1,3,2, qui présentent deux doublets nettement séparés ($\Delta\nu = 22.77$ Hz (**10**); 53.80 Hz (**14**); 25.99 Hz (**13**) et 42.92 Hz (**15**)). Le dédoublement provient d'un couplage ³J_{P—O—C—CH₃ qui n'a pas la même valeur}}



SCHEMA 10

pour chaque atome de carbone de chaque cycle. La différence est relativement importante pour **10**, **14**, **15**, et modeste pour **13**. Nous n'avons pas observé de telles multiplicités dans les spectres des composés **1a-6**.

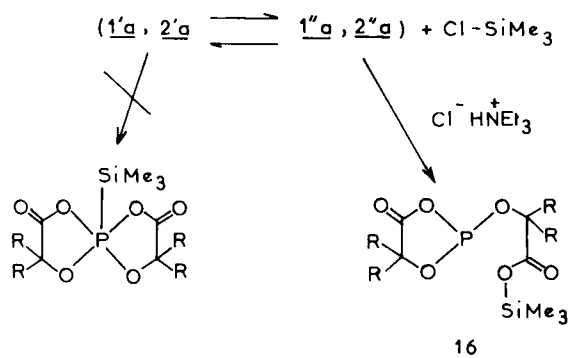
Les phosphoranes **14** et **15** se singularisent par une liaison P—C exocyclique, se traduisant, en RMN de ^{13}C , par un doublet très fortement déblindé, en ce qui concerne le composé **14**. Les constantes de couplage $^1J_{\text{P-C}}$ (198 Hz, **14**, 165.2 Hz, **15**) sont dans l'ordre de grandeur des composés à phosphore tétracoordonné pentavalent (ylures, phosphonates¹⁵).

En résumé, la présence de groupements exocycliques relativement encombrants entraîne, au niveau des spectres de RMN de ^{13}C , des particularités intéressantes par rapport aux phosphoranes à groupements exocycliques de petite taille, notamment une augmentation des constantes de couplage $J_{\text{P} \dots \text{C}}$ et des inéquivalences magnétiques.

5. Réaction avec le chlorure de triméthylsilyle

On sait que les halogénures d'alcoyle réagissent facilement, en présence de triéthylamine, sur les phosphoranes **1a-2a**, pour donner les phosphoranes à liaison P—C correspondants. Nous avons démontré, à cette occasion que l'entité réactive était le phosphoranure **1'a**, **2'a** et non le phosphite isomère **1''a**, **2''a**.⁴ Il nous a paru intéressant d'étendre ces résultats au chlorure de triméthylsilyle afin de préparer des spirophosphoranes à liaison P—Si, le groupement silylé pouvant être ensuite substitué par des composés Cl—X.

En fait, nous avons observé avec le phosphorane **1a**, une réaction légèrement exothermique. Le spectre de RMN de ^{31}P du mélange brut présente un singulet à $\delta = +135$. Cette valeur montre que l'atome de phosphore est tricoordonné. Le spectre de RMN de ^1H et l'analyse élémentaire permettent de proposer la structure **16** (Schéma 11). Ce résultat va dans le sens de la participation de la forme phosphite **1''a**, par sa fonction acide carboxylique, et non plus du phosphoranure **1'a**. Il peut s'expliquer par le rapport des duretés (ou des mollesses), au sens de Pearson, entre les bases conjuguées et les réactifs. Ces derniers (S, Se, réactif de Lawesson, azotures) peuvent être considérés, dans la



SCHEMA 11

plupart des réactions, comme nous. C'est donc un site mou des bases conjuguées de **1a**, **2a**, qui réagit. Ce dernier peut être une base (atomes de phosphore des deux formes en équilibre) ou un acide (atome de phosphore de la forme phosphite qui est biphile). En revanche, dans le chlorure de silyle, le silicium est un acide dur. C'est donc en toute logique que la fonction carboxylique du phosphite **1''a**, **2''a**, qui est une base dure, réagit pour donner naissance, contrairement aux réactions 1-9, à des composés du phosphore tricoordonné.

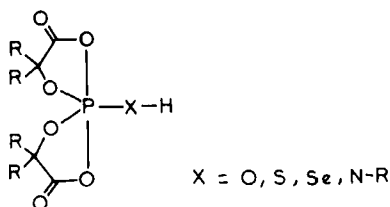
III. CONCLUSION

Les bases conjuguées des phosphoranes **1a-3a** ont servi de point de départ pour la synthèse de nouveaux spirophosphoranes ayant un trait commun: ce sont des sels, la fonction anionique exocyclique étant directement liée à l'atome de phosphore. Parmi eux, les thiolo et sélénophosphoranes occupent une place particulière: ils peuvent être considérés comme de bons modèles des thiolo ou sélénophosphoranes intermédiaires dans les réactions de substitution nucléophile concernant des esters thio ou sélénophosphoriques (ou phosphoniques), au même titre que les hydroxyphosphoranes précédemment étudiés au laboratoire, représentent des modèles des hydroxyphosphoranes intermédiaires dans les réactions similaires avec des esters phosphoriques.⁶

La réaction du réactif de Lawesson a été l'occasion de mettre en évidence ses propriétés électrophiles qui l'ont emporté sur ses propriétés sulfurantes. Ce résultat souligne, si besoin était, les propriétés nucléophiles des systèmes étudiés. Les phosphoranes ainsi obtenus, qui se caractérisent par une liaison P—P exocyclique et par leur nature saline, peuvent présenter un intérêt en chimie de coordination tant leurs possibilités coordinantes potentielles sont évidentes.

Le phosphorane obtenu par l'action de l'azoture de tosylé constitue une première dans la chimie du phosphore: la synthèse sous la forme de sel, d'un acide à atome de phosphore pentacoordonné dont le proton acide est porté par un groupement NH exocyclique. Il rejoint les hydroxy, thiolo et sélénophosphoranes, tous ces composés pouvant être représentés par une formule

unique:



Enfin, la réaction du chlorure de triméthylsilyle met en évidence, la finesse des phénomènes étudiés; le moindre changement dans la dureté, ou la mollesse au sens de Pearson, d'un site réactionnel pouvant entraîner un renversement de la réactivité.

Il est intéressant d'étendre cette étude à des systèmes acido-basiques plus simples, comme celui présenté par un phosphorane bicyclique.^{1,4} Les résultats préliminaires laissent présager la synthèse de phosphoranes bicycliques nouveaux dont la spécificité apportée par leur structure sera sans doute enrichissante.

PARTIE EXPERIMENTALE

Toutes les synthèses ont été réalisées sous atmosphère inerte d'argon. La préparation des spirophosphoranes de départ **1a-3a** a déjà été décrite par ailleurs.^{2,16}

1. Action du soufre et du sélénium sur les phosphoranes **1a-3a**. Synthèse des composés **1c-3c** et **1d-3d**:

Le phosphorane et le soufre (ou le sélénium) sont pesés en quantité équimoléculaire (10^{-2} mole). On introduit 5 ml de solvant (Chlorure de méthylène ou tétrahydrofurane) puis après dissolution du phosphorane de départ, la quantité équimoléculaire de triéthylamine. Les réactions sont instantanées et légèrement exothermiques. On observe la disparition du soufre (ou du sélénium) en suspension. Un prélèvement est effectué et on vérifie par RMN de ^{31}P que le doublet correspondant au phosphorane de départ a entièrement disparu prouvant que la réaction est bien terminée. Le mélange réactionnel est alors traité par de l'éther (20 ml). Il se forme un précipité qui est séparé du surnageant et séché directement dans le tube sous le vide de la pompe à palettes (10^{-2} mm Hg).

Les rendements sont quantitatifs. Les composés **1c-3c** et **1d-3d** sont des poudres blanches à jaune pâle, solubles dans la plupart des solvants organiques.

1c. RMN ^{31}P (CH_2Cl_2) -4.3 RMN ^1H (CDCl_3) 9.07 (s, HN^+ , 1H) 3.3 (q, NCH_2CH_3 , 6H) 1.6 (s, CH_3C) et 1.4 (t, NCH_2CH_3) 21H pour ces deux signaux. Anal. calc. pour $\text{C}_{14}\text{H}_{28}\text{NO}_6\text{PS}$: C 45.52, H 7.64, N 3.79, P 8.39, S 8.86; trv.: C 45.11, H 7.66, N 3.76, P 8.53, S 7.90.

2c. RMN ^{31}P (CH_2Cl_2) -3.3 RMN ^1H (CD_3CN) 8.07 (s, HN^+ , 1H) 7.87-6.93 (m, C_6H_5 , 20H) 3 (q, NCH_2CH_3 , 6H) 1.16 (t, NCH_2CH_3 , 9H) Anal. calc. pour $\text{C}_{34}\text{H}_{36}\text{NO}_6\text{PS}$: C 66.11 H 5.88, N 2.27, P 5.01, S 5.19; trv.: C 64.80, H 6.07, N 2.35, P 4.90, S 4.87.

3c. RMN ^{31}P (CH_2Cl_2) +7 RMN ^1H ($\text{DMSO}-d_6$) 10 (s, HN^+ , 2H) 4.83 (partie AA' du système AA'XX': $\text{P}-\text{O}-\text{CH}-\text{CH}-\text{O}-\text{P}$, $^3J_{\text{P}-\text{O}-\text{CH}} + ^4J_{\text{P}-\text{O}-\text{C}-\text{H}} = |19 \text{ Hz}|$; (X) (A) (A') (X') $^3J_{\text{P}-\text{O}-\text{C}-\text{H}} = |14.6 \text{ Hz}|$ à partir du spectre de ^{31}P ; $^4J_{\text{P}-\text{O}-\text{C}-\text{H}} = |4.4 \text{ Hz}|$) 3.17 (q, NCH_2CH_3 , 12H) 1.03 (t, NCH_2CH_3 , 18H) Anal. calc. pour $\text{C}_{20}\text{H}_{36}\text{O}_{12}\text{N}_2\text{P}_2\text{S}_2$: C 38.58, H 5.83, N 4.50, P 9.95, S 10.30; trv.: C 39.14, H 6.15, N 4.64, P 10.20, S 9.77.

1d. RMN ^{31}P (CH_2Cl_2) -32.3 ($J_{\text{PSe}} 953 \text{ Hz}$) RMN ^1H (CD_3CN) 9 (s large, HN^+ , 1H) 3.5 (q, NCH_2CH_3 , 6H) 1.6 (s, CH_3C) et 1.2 (t, NCH_2CH_3) 21H pour ces deux signaux Anal. calc. pour $\text{C}_{14}\text{H}_{28}\text{NO}_6\text{PSe}$: C 40.39, H 6.78, N 3.36, P 7.44, Se 18.97 trv.: C 40.36, H 6.96, N 3.49, P 7.53, Se 19.07.

2d. RMN ^{31}P (CH_2Cl_2) -27.7 ($J_{\text{PSe}} 968 \text{ Hz}$) RMN ^1H (CD_3CN) 9 (s large, HN^+ , 1H) 8-7 (m, C_6H_5 , 20H) 3 (q, NCH_2CH_3 , 6H) 1.13 (t, NCH_2CH_3 , 9H) Anal. calc. pour $\text{C}_{34}\text{H}_{28}\text{NO}_6\text{PSe}$: C 61.44, H 5.42, N 2.11, P 4.67, Se 11.90; trv.: C 60.10, H 5.59, N 2.24, P 4.03, Se 10.28.

3d. RMN ^{31}P (CH_2Cl_2) -19.3 ($J_{\text{PSe}} 988 \text{ Hz}$) RMN ^1H (CD_3CN) 8.5 (s, HN^+ , 2H) 4.9 (système

AA'XX', 4H) 3.13 (q, NCH₂CH₃, 6H) 1.27 (t, NCH₂CH₃, 9H) Anal. calc. pour C₂₀H₃₆N₂P₂Se₂: C 33.53, H 5.07, N 3.91, P 8.65, Se 22.04; trv.: C 33.93, H 5.30, N 4.11, P 8.29, Se 21.08.

2. Action de CH₃I sur les phosphoranes **1c** et **1d**—Synthèse des composés **4** et **6**.

Pour effectuer la synthèse des composés **4** et **6**, les phosphoranes **1c** et **1d** ont été préparés dans le chlorure de méthylène selon le mode opératoire précédemment décrit mais n'ont pas été isolés. La suite de la synthèse a été réalisée directement sur les solutions. Un excès d'iodure de méthyle (environ 3 équivalents) a été introduit dans le milieu, la réaction est légèrement exothermique. La RMN de ³¹P des bruts réactionnels présente uniquement les signaux des phosphoranes **4** et **6** (quadruplet à $\delta = -32.3$ pour le premier et à -49.8 pour le dérivé sélénié).

Les bruts réactionnels sont traités par le THF de façon à précipiter l'iodhydrate de triéthylammonium. Le surnageant transféré sous argon, est débarrassé du solvant sous 10⁻² mm de Hg abandonnant une poudre cristalline blanche qui retient un peu d'iodhydrate. Les deux composés **4** et **6** ont été obtenus analytiquement purs après un lavage à l'éther.

4. RMN³¹P (CH₂Cl₂) -32.5 RMN¹H (CD₃CN) 2.3 (d, ²J_{HCSF} = 22 Hz, SCH₃, 3H) 1.57 (d, CH₃C, $\Delta\nu = 4$ Hz, 12H) Anal. calc. pour C₉H₁₅O₆PS: C 38.30, H 5.32, P 10.99, S 11.77; trv.: C 38.49, H 5.39, P 11.06, S 10.98.

6. RMN³¹P (CH₂Cl₂) -49.80 (J_{PSe} 618 Hz) RMN¹H 2.3 (d, ³J_{HCSF} = 20 Hz, 3H) 1.63 (d, CH₃C, $\Delta\nu = 3.3$, 12H) Anal. calc. pour C₉H₁₅O₆PSe: C 32.83, H 4.56, P 9.42; trv.: C 34.13, H 4.92, P 9.15.

3. Préparation de **2c** à partir de S = PCl₃:

Dans un pôt de centrifugation de 100 ml, sous atmosphère d'argon, 1.28 g d'acide benzilique (5.6/1000 de mole) et 0.48 g de SPCl₃ (2.8/1000 de mole), sont dissous dans 20 ml de THF. 1.7 g de triéthylamine (1.68/100 de mole) sont ajoutés à 0°C (bain refroidissant de glace + sel). Le chlorhydrate de triéthylamine qui se forme est centrifugé et lavé au THF, qui est réuni au filtrat. Ce dernier est fortement concentré sous 12 torr jusqu'à 10 ml. 20 ml d'éther sont alors ajoutés: le sel de triéthylammonium du thiolo-phosphorane précipite sous la forme d'une poudre microcristalline. Pds: 1.20 g. Rdt: 69%. RMN de ³¹P (CDCl₃): -3.7. RMN de ¹H (CDCl₃): 10.3 (s, 1H, H-NEt₃) 8.06 - 7 (m, 20 H, C₆H₅) 2.93 (q, 6H, N-CH₂-) 1.06 (t, 9H, N-CH₂-CH₃).

4. Action de P₄S₁₀ sur l'acide benzilique: synthèse de **5**

2.67 g d'acide benzilique (1.17/100 de mole) et 0.65 g de P₄S₁₀ (1.46/1000 de mole) sont repris par 20 ml de CH₂Cl₂. 0.9 ml de triéthylamine (6.4/1000 de mole) sont ajoutés. Le sulfure de phosphore en suspension disparaît peu à peu. RMN de ³¹P, trois heures plus tard: +120.7. La solution est concentrée sous 12 torr puis est reprise par 20 ml d'éther. On laisse 16 heures à -20°C. Une poudre blanche se forme qui est centrifugée, lavée à l'éther et séchée. RMN¹H (CD₃CN, CDCl₃): 6.9-7.73 (m, C₆H₅, 10H) 3.07 (q, N-CH₂-, 6H) 1.23 (t, N-CH₂-CH₃, 9H). RMN³¹P (CD₃CN, CDCl₃): +120.2. IR (pastille de KBr): $\nu_{C=O}$: 1780 cm⁻¹. Analyse calc. % C₂₀H₂₆NO₃PS₂: C 56.73, H 6.14, N 3.31, P 7.32, S 15.15. Trv. C 57.86, H 6.43, N 3.26, P 6.67, S 13.07.

5. Action du réactif de Lawesson sur le phosphorane **1a**—Synthèse du composé à liaison P—P **10** (R = Me)

A 0.86 g (3.6 10⁻³ mole) du phosphorane **1a**, dissout dans 3 ml de CH₂Cl₂ on ajoute 0.74 g de réactif de Lawesson (1.8 10⁻³ mole), puis 0.8 ml (soit environ 1.5 équivalents) de triéthylamine. On observe la disparition assez rapide du réactif de Lawesson en suspension. Le brut est alors repris par 10 ml de pentane, une huile incolore précipite, elle est décantée et séchée. Une poudre blanche extrêmement hygroscopique est finalement obtenue.

RMN¹H (CDCl₃) 9.4 (s large, HN⁺, 1H) 8.1 (dd, 2H ortho J_{HH} = 9, J_{PH} = 14) 6.9 (dd, 2H méta, J_{HH} = 9, J_{PH} = 3) 3.97 (q, NCH₂CH₃, 6H) 3.8 (s, OCH₃, 3H) 1.9-0.8 (m, CH₃ + NCH₂CH₃, 21H). Anal. calc. pour C₂₁H₃₅NO₇P₂S₂: C 46.75, H 6.49, N 2.60, P 11.50, S 11.87; trv. C 46.87, H 6.16, N 2.68, P 11.68, S 12.09.

6. Action de l'azoture de tosyloxy sur le phosphorane **1a**—Synthèse du composé **13**

1.38 g du phosphorane **1a** (6 10⁻³ mole) sont dissous dans 5 ml de chlorure de méthylène. 1.18 g (6 10⁻³ mole) d'azoture de tosyloxy sont ajoutés en une seule fois, aucun échauffement ni dégagement gazeux n'est observé. On ajoute alors goutte à goutte, sous agitation magnétique et à -60°C, deux équivalents de triéthylamine (1.5 ml). La réaction est très exothermique et il se produit un abondant dégagement gazeux. Le mélange réactionnel est traité par de l'éther, le composé **13** précipite, il est séparé et séché. Une poudre blanche hygroscopique est finalement obtenue.

RMN³¹P (CH₂Cl₂) -58 RMN¹H (CDCl₃) 10.6 (s, HN⁺, 1H) 7.6 (m, C₆H₄, 4H) 3.15 (q, NCH₂CH₃, 6H) 2.40 (s, CH₃-C₆H₄, 3H); 1.70 (s, CH₃-C) et 1.45 (t, NCH₂CH₃) 21H pour les 2.

IR $\nu_{C=O}$ 1750 cm^{-1} . Analyse pour $\text{C}_{21}\text{H}_{35}\text{N}_2\text{O}_8\text{PS}$: c 49.80, H 6.91, N 5.53, P 6.12, S 6.32, trv. C 49.50, H 7.12, N 5.44, P 6.27, S 6.15.

7. Préparation du spirophosphorane 15

1.03 g de bromure de benzyle (0.6/100 de mole) et 1.42 g de phosphorane **1a** (0.6/100 de mole) sont dissous dans 15 ml de THF et 5 ml d'éther. 1 g de triéthylamine (1/100 de mole) sont ajoutés: un léger échauffement se produit. On laisse se parachever la réaction pendant 30 minutes. Un précipité de bromhydrate de triéthylamine s'est formé qui est centrifugé, lavé à l'éther et séché. Pds: 0.87 g; théoriques: 1.1 g. Le filtrat, débarrassé du solvant sous pression réduite (12 torr) abandonne une poudre blanche qui est lavée sur un filtre de verre fritté N°2 avec 10 ml d'eau distillée froide, puis séché sous 10^{-2} torr. Rendement pratiquement quantitatif.

RMN³¹P (CDCl_3): -29.5. RMN¹H (CDCl_3): 7.4 (s large, C_6H_5 , 5H) 3.6 (d, $\text{CH}_2\text{—Ph}$, $^2J_{P\text{—}C\text{—}H}$ = 21 Hz) 3.58 (d, $\text{CH}_2\text{—P}$, $^2J_{P\text{—}C\text{—}H}$ = 19 Hz) les deux 2H. 1.3 (d, $\Delta\nu$ = 26 Hz, C—CH_3 , 12H). Analyse: calc. % $\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{O}_6\text{P}$: C 55.21, H 5.82, P 9.51. Trv.: C 55.42, H 5.73, P 9.36.

8. Action du chlorure de triméthylsilyle sur le phosphorane 1a Synthèse du composé 16

Dans un pot de centrifugation préalablement purgé à l'argon on dissout 1.86 g du phosphorane **1a** (7.910^{-3} mole) dans 10 cm^3 de THF. On ajoute ensuite sous agitation magnétique et à température ambiante 1.59 g de triéthylamine (2 équivalents) puis 0.86 g de chlorure de triméthylsilyle (1 équivalent).

Un précipité abondant de chlorhydrate de triéthylammonium se forme qui est séparé par centrifugation. Le surnageant est débarrassé du solvant sous 12 torr abandonnant une poudre blanche qui est le composé **16** RMN³¹P (CD_3CN) +135.7, RMN¹H (CD_3CN) 1.23 (s, CH_3 12H) 0 (s, SiCH_3 , 9H) RMN¹³C (CD_3CN) 175.59 et 174.29 O=C ; 81.60, 80.05, 75.77 $\text{CH}_3\text{—C}$; entre 26.8 et 23.2 massif CH_3 , 0 SiCH_3 IR deux C=O différents ν = 1720 et 1775 cm^{-1} Analyse calculé pour $\text{C}_{11}\text{H}_{21}\text{O}_6\text{PSi}$: C 42.85, H 6.87, P 10.05, Tr. C 42.85, H 6.61, P 9.94.

REMERCIEMENTS

Nous remercions MM. Pelletier, Tran et Dall'ava pour leur collaboration technique dans l'enregistrement des spectres de RMN, ainsi que M. Navech qui nous a aimablement fourni le tritertiobutyl-phényl-métadithiophosphorane.

BIBLIOGRAPHIE

1. B. Garrigues, D. Boyer et A. Munoz, *Can. J. Chem.*, **62**, 2170 (1984).
2. A. Munoz, L. Lamandé, M. Koenig, R. Wolf et J. Brossas, *Phosphorus and Sulfur*, **11**, 71 (1981).
3. D. Schomburg, W. Storzer, R. Bohlen, W. Kuhn et G. V. Roeschenthaler, *Chem. Ber.*, **116**, 3301 (1983).
4. B. Garrigues et A. Munoz, *Can. J. Chem.*, **62**, 2179 (1984).
5. M. M. Crutchfield, C. H. Dungan, V. Mark et J. Van Wazer, ³¹P Nuclear Magnetic Resonance *Topics in Phosphorus Chemistry*, ed. M. Grayson et E. J. Griffith, J. Wiley and Sons, New-York, 673 (1967). A. Munoz, M. Gallagher, A. Kláébé et R. Wolf, *Tetrahedron Letters*, 673 (1976).
6. A. Munoz, B. Garrigues et M. Koenig, *Tetrahedron*, **36**, 2467 (1980).
7. a) W. J. Stec, A. Okwszek, B. Uznanski, J. Michalsky, *Phosphorus and Sulfur*, **2**, 97 (1972). b) M. Mikolajczyk, P. Kielbasinski, Z. Goszczynska, *J. Org. Chem.*, **42**, 3629 (1977). c) R. D. Kioshefsky, R. D. Weiss, J. G. Verkade, *Inorg. Chem.*, **18**, 469 (1979).
8. A. Dubourg, R. Roques, G. Germain, J. P. Declercq, B. Garrigues, D. Boyer, A. Munoz, A. Kláébé et M. Comtat, *J. Chem. Res. (S)* **180(M)**, 1901 (1982).
9. J. Navech, J. P. Majoral et R. Kraemer, *Tetrahedron Letters*, **24**, 5885 (1983).
10. R. Appel, F. Knoch et H. Kunze *Angew. Chem.* **95**, 1008 (1983).
11. S. Nakayama, M. Yoshifugi, R. Okazaki, N. Inamoto, *Bull. Soc. Chim. Japan*, **48**, 546 (1975). *ibid.* **48**, 3733 (1975).
12. a) B. S. Pedersen, S. Scheibye, N. H. Nilsson, et S. O. Lawesson, *Bull. Soc. Chim. Belge*, **87**, 223 (1978). b) B. S. Pedersen, S. Scheibye, K. Clausen et S. O. Lawesson, *Bull. Soc. Chim. Belge*,

- 87**, 293 (1978). c) S. Scheibye, J. Kristensen et S. O. Lawesson, *Tetrahedron*, **35**, 1339 (1979). d) S. Scheibye, B. S. Pedersen et S. O. Lawesson, *Bull. Soc. Chim. Belge*, **87**, 229 (1978).
13. a) U. Pedersen, M. Thorsen, E. E. A. M. El Krisy, K. Clausen et S. O. Lawesson, *Tetrahedron*, **38**, 3267 (1982). b) R. Shabana, N. M. Yousif et S. O. Lawesson, *Phosphorus and Sulfur*, **24**, 327 (1985).
14. a) H. W. Roesky, H. Djarrah, *Inorg. Chem.*, **21**, 844 (1982). b) H. M. Schiebel, R. Schmutzler, D. Schomburg et U. Wermuth, *Z. Naturforsch.* **38b**, 702 (1983). c) D. Schomburg, G. Bettermann, L. Ernst et R. Schmutzler, *Angew. Chem. Int. Ed.* **24**, 975 (1985).
15. G. Gray, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 5092 (1973). T. Botton-Strzalko et J. Seyden-Penne, *J. Org. Chem.*, **43**, 4346 (1978). J. Bellan, M. R. Marre, M. Sanchez et R. Wolf, *Phosphorus and Sulfur*, **12**, 11 (1981).
16. M. Koenig, A. Munoz, b. Garrigues et R. Wolf, *Phosphorus and Sulfur*, **6**, 435 (1979).