

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>

FORMATION D'ALCOXY ET ALKYLAMINO DIOXA, OXAZA ET DIAZAPHOSPHORANES MONOCYCLIQUES A LIAISON P-H

B. Tangour^a; C. Malavalid^b; M. T. Boisdon^b; J. Barrans^b

^a Laboratoire de Chimie Physique R1, Faculté des Sciences de Tunis Campus Universitaire, ^b Laboratoire de Synthèse, Structure et Réactivité de Molécules Phosphorées U.A., C.N.R.S. 454, Université Paul Sabatier, Toulouse Cédex, France

To cite this Article Tangour, B. , Malavalid, C. , Boisdon, M. T. and Barrans, J.(1988) 'FORMATION D'ALCOXY ET ALKYLAMINO DIOXA, OXAZA ET DIAZAPHOSPHORANES MONOCYCLIQUES A LIAISON P-H', *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 40: 1, 33 — 39

To link to this Article: DOI: 10.1080/03086648808072890

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/03086648808072890>

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.

FORMATION D'ALCOXY ET ALKYLAMINO DIOXA, OXAZA ET DIAZAPHOSPHORANES MONOCYCLIQUES A LIAISON P-H

B. TANGOUR,[†] C. MALAVAUD,[‡] M. T. BOISDON[‡]
and J. BARRANS[‡]

*† Laboratoire de Chimie Physique R1, Faculté des Sciences de Tunis Campus
Universitaire, Tunisie*

*‡ Laboratoire de Synthèse, Structure et Réactivité de Molécules Phosphorées U.A.,
C.N.R.S. 454, Université Paul Sabatier, 118 Route de Narbonne 31062, Toulouse
Cédex, France*

(Received November 2nd, 1987; in final form May 17, 1988)

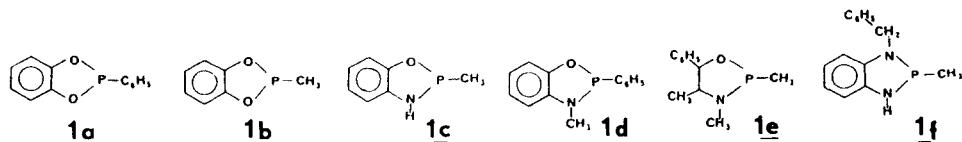
Addition of alcohols and primary amines to several 2-alkyl 1,3,2-dioxa, oxaza and diazaphospholanes leads to monocyclic phosphoranes including a PH bond. These phosphoranes are in equilibrium with the starting phospholanes. It was shown that in the case of phenols, particular phosphoranes including a PH bond are in equilibrium with a phosphonium form.

L'addition des alcools ou des amines primaires et de divers alkyl-2 dioxa, oxaza et diazaphospholanes-1,3,2 amène à la formation de phosphoranes monocycliques à liaison PH, en équilibre avec le phospholane de départ. Certains phosphoranes à liaison PH sont eux-mêmes en équilibre avec un phosphonium à liaison PH. Cet équilibre est sensible à l'influence de la température et des solvants.

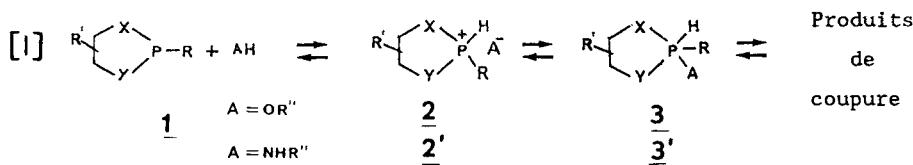
I. RESULTATS

Dans une publication antérieure,¹ nous avons montré la généralité de l'addition oxydante de composés à hydrogène mobile sur les phényl-2 et méthyl-2 tétraméthyl-4,4,5,5 dioxaphospholanes-1,3,2 et nous avons donné quelques-unes de leurs caractéristiques spectroscopiques.

Nous donnons ici les résultats de l'extension de cette addition oxydante d'alcools et d'amines à divers dioxa, oxaza et diazaphospholanes.



Comme dans le cas de tétraméthyl-4,4,5,5 dioxaphosphoranes à liaison PH, ces réactions sont généralement des équilibres;¹ par contre, l'observation de ces nouveaux phosphoranes à liaison PH est plus difficile car leur formation est suivie d'une ouverture du cycle et d'un réarrangement des ligands autour de l'atome de phosphore.²



Nous avons vérifié, à température variable, que toutes ces réactions sont des équilibres: l'abaissement de la température permet l'observation de la forme phosphoranique tandis qu'une élévation de température favorise les réactions de coupure et de redistribution.

Nous avons regroupé dans les Tableaux I or II les caractéristiques de RMN de ^{31}P des phosphoranes et phosphoniums à liaison PH étudiés.

Les réactions de coupure des cycles oxa, aza ou thiophospholanes ainsi que les réactions de redistribution des ligands autour de l'atome de phosphore sont bien connues depuis une vingtaine d'années,³⁻²² par contre l'observation des phosphoranes à liaison PH intervenant dans ce type de réaction est beaucoup plus rare.²³⁻²⁹

II. DISCUSSION

1. Etude des variations des déplacements chimiques δ ^{31}P des phosphoranes 3 et 3'.

Par comparaison avec les méthyl-2 (ou phényl-2) alcoxy-2 ou alkylamino-2 tétraméthyl-4,4,5,5 hydro-1 phosphoranes,¹ l'introduction du cycle aromatique dans le motif phosphoranique a engendré un déblindage systématique du signal de RMN de ^{31}P d'une quinzaine de ppm par rapport à celui des phosphoranes 3a et 3b. Ce déblindage, qui traduit la conjugaison du nuage électronique autour du noyau de phosphore avec le nuage du cycle aromatique, existait déjà, tout en étant moins prononcé, dans les phospholanes correspondants. Ce même effet s'observe aussi avec les oxaza-phosphoranes 3c et 3e.

Le remplacement d'un atome d'oxygène, intra ou extracyclique par un atome d'azote engendre un blindage allant de 5 à 20 ppm et qui est facilement interprétable en terme de différence d'électronégativité entre ces deux atomes. Un effet comparable a été observé par Sanchez,³⁰ dans les spirophosphoranes.

2. Etudes des variations des constantes de couplage $^1J_{\text{PH}}$

Alors que pour les (alcoxy)dioxaphosphoranes, le remplacement d'un atome d'oxygène par un atome d'azote se traduit, pour la constante de couplage $^1J_{\text{PH}}$, par une diminution de quelques dizaines de Hz, cette substitution engendre un abaissement de 200 à 250 Hz pour les constantes $^1J_{\text{PH}}$ des (alkylamino) dioxaphosphoranes.

Nous avons déjà observé une telle variation de $^1J_{\text{PH}}$ avec les alkylamino-2 tétramethyl-4,4,5,5 dioxaphospholanes-1,3,2¹ et nous l'avons attribuée à une

TABLEAU I
Caractéristiques RMN de ^{31}P des alcoxyphosphoniums **2** et alcoxyphosphoranes **3** monocycliques à liaison PH. (Température = 305 K,
solvant = toluène C = 1 M)

| ROH | δ | 3a ($^1J_{\text{PH}}$) | 3b ($^1J_{\text{PH}}$) | δ | 3c ($^1J_{\text{PH}}$) | δ | 2d ($^1J_{\text{PH}}$) | δ | 3d ($^1J_{\text{PH}}$) | δ | 3e ($^1J_{\text{PH}}$) | δ | 3f ($^1J_{\text{PH}}$) | |
|--|----------|------------------------------------|------------------------------------|----------|------------------------------------|----------|------------------------------------|--------------------|------------------------------------|--------------------|------------------------------------|----------|------------------------------------|-------|
| MeOH | -17 | (636) | -9 | (730) | -29.8 | (690) | -22 | (458) | | | | | | |
| PhCH ₂ OH | -20.3 | (655) | | | -32.3 | (691) | -22.7 | (458) | | | | | | -42.3 |
| iPrOH | -20.5 | (593) | | | -34.5 | (682) | -29 | (464) ³ | | | | | | 684 |
| PhOH | -21.3 | (729) | -12 | (739) | -35.5 | (716) | -22.5 | (457) | -43.5 | (752) | -46 | (696) | -46.8 | (627) |
| pClC ₆ H ₄ OH | | | | | | | -21.5 | (470) ¹ | | | | | | |
| oHN ₂ C ₆ H ₄ OH ⁴ | -12.5 | (739) | | | -33 | (720) | -21.58 | (478) | -41.2 | (742) ³ | | | | |
| α -Naphthol | | | | | | | -41 | (480) | -41.2 | (762) ³ | | | | |
| β -Naphthol | | | | | | | | | -41 | (778) | -46.1 | (717) | -44.4 | (646) |
| | | | | | | | | | | -46.3 | (688) | -46 | -43.5 | (646) |
| | | | | | | | | | | | | | -46 | (680) |

¹ (CD₂Cl₂).² dimethylamine.³ CD₃CN.⁴ DMF.

TABLEAU II

Caractéristiques RMN ^{31}P des alkylaminophosphoranes monocycliques à liaison PH.
(Température: 305 K, solvant: toluène + amine en excès)

| | 3a' | | 3d' | | 3e' |
|-----------------------------------|------------|-------------------|------------|-------------------|------------|
| RNH ₂ | δ | $^1J_{\text{PH}}$ | δ | $^1J_{\text{PH}}$ | δ |
| MeMH ₂ | -29.2 | 457 | | | |
| PhCH ₂ NH ₂ | -28.8 | 478 | -37.4 | 418 | -56 |
| iPrNH ₂ | -35.8 | 471 | -42.3 | 388 | -62.1 |
| sBuNH ₂ | -33.7 | 478 | -41 | 401 | -59.1 |
| tBuNH ₂ | -46.9 | 466 | | | |
| PhNH ₂ | -35.4 | 512 | -44.3 | 409 | -55.9 |
| | | | | | 364 |

$-\delta$ (ppm) J (Hz).

modification de la position des ligands dans la structure B.P.T. de ces composés: l'atome d'azote extracyclique occupe préférentiellement une position équatoriale favorisant un recouvrement pII-dII avec l'atome de phosphore, et l'atome d'hydrogène une position axiale.

Cette hypothèse a été confirmée, depuis, par les travaux de Ross et Martin³¹ qui ont observé une constante de couplage $^1J_{\text{PH}}$ de 266 Hz pour un hydrogène en position axiale dans un phosphorane à structure bloquée.

Dans le cas des alkylamino-2 oxazaphosphoranes-1,3,2 à liaison PH, cet abaissement est encore plus grand; on arrive à des valeurs de $^1J_{\text{PH}}$ de l'ordre de 360 Hz alors que celles de leurs homologues "alcoxy" sont de l'ordre de 700 Hz. Il semble donc que la présence d'une premier azote (intracyclique) en position équatoriale favorise ce recouvrement pII-dII. Il est intéressant de noter que la présence d'un cycle benzénique a peu d'influence sur la valeur de la constante de couplage, ce qui indique que le recouvrement pII-dII se fait probablement dans le plan équatorial, le cycle benzénique étant perpendiculaire à ce plan.

On peut, par ailleurs, éliminer la possibilité d'une géométrie pyramidale à base carrée, car la constante de couplage $^1J_{\text{PH}}$ d'un phosphorane de ce type est beaucoup plus élevée, de l'ordre de 650 Hz.³²

Ainsi dans les (alkylamino) oxazaphosphoranes l'atome d'hydrogène a une tendance très marquée à occuper une position axiale.

3. Réaction des phénols et des alcools sur le phényl-2 méthyl-3 benzo-4,5 oxazaphospholane-1,3,2 (**1d**)

L'addition du phénol conduit à l'observation par RMN de ^{31}P d'un doublet attribué au composé **2d** à -22.5 ppm avec $^1J_{\text{PH}} = 457$ Hz, et, à basse température, d'un second doublet à -43.5 ppm et $^1J_{\text{PH}} = 752$ Hz dont les caractéristiques de RMN de ^{31}P montrent bien que c'est le phosphorane attendu **3d**.

Une étude par RMN de ^{31}P à température variable de l'addition du parachlorophénol sur **1d** montre que les composés **1d**, **2d**, et **3d** sont en équilibre. De tels équilibres ont déjà été mentionnés.³³⁻³⁷ Ces équilibres se déplacent vers **1d** quand on abaisse la température (Tableau III), ce qui est contraire à ce que nous avons observé¹ dans le cas des équilibres: $\text{P}^{\text{III}} \rightleftharpoons \text{P}^{\text{V}}$ résultant de l'addition oxydante des alcools et des amines sur divers phospholanes; de plus, le rapport

TABLEAU III

Pourcentage des produits de la réaction du pClPhOH sur **1d** (1:1) en fonction de la température (toluène 1 M)

| <i>t</i> (K) | 1d | 2d | 3d | Produits de coupures | 2d/3d |
|--------------|-----------|-----------|-----------|----------------------|--------------|
| 305 | 12.1 | 58.6 | 23.7 | 5.6 | 2.47 |
| 283 | 14.7 | 55 | 25.3 | 5.0 | 2.17 |
| 273 | 17.0 | 54.1 | 22.3 | 6.7 | 2.42 |
| 263 | 21.1 | 51.9 | 19.8 | 7.1 | 2.61 |
| 243 | 32.1 | 44.7 | 15.6 | 7.5 | 2.86 |
| 233 | 38.7 | 41.2 | 12.2 | 7.9 | 3.38 |
| 223 | 44.6 | 36.2 | 10.3 | 9.0 | 3.5 |

2d/3d augmente. Il semble donc que le phosphonium **2d** se forme préalablement au phosphorane **3d** selon le schéma [I].

Les signaux de RMN de ^{31}P de **2d** et **3d** coalescent vers 335 K. A partir de ce signal composite, on a pu calculer le pourcentage de la forme ionique dans le cas du parachlorophénol (Tableau IV) aussi bien à partir du déplacement chimique que de la constante de couplage. L'addition du phénol sur le diméthyl-2,3 benzoxazaphospholane-1,3,2 (homologue P-méthylé de **1d**) donne seulement le phosphorane homologue de **3d**: $\delta^{31}\text{P} = -39, 5$; $^1J_{\text{PH}} = 758 \text{ Hz}$ (solvant toluène à 305 K).³³ Le phosphonium **2d** serait donc stabilisé par la présence du phényle.

L'addition des alcools aliphatiques sur le phospholane **1d** est plus lente que celle des phénols. On observe par RMN de ^{31}P , quelle que soit la température, un seul doublet de déplacement chimique ($\sim -20 \text{ ppm}$) et de constante de couplage ($^1J_{\text{PH}} \sim 520 \text{ Hz}$), inférieurs à ceux observés pour leurs homologues **2c**; il doit correspondre à la forme phosphonium **2d**.

Lors des expériences à température variable dans divers solvants entre le produit **1d** et les composés hydroxylés ROH, les produits de coupures (schéma [I]) ne se forment jamais en quantité élevée (Tableau II). Ces coupures ne deviennent importantes qu'au bout de quelques jours ou en chauffant quelques heures vers 360 K. Par exemple à 305 K le composé **1d** en solution dans le toluène donne avec l'isopropanol en excès (1:4) moins de 1% de coupure au bout de 24 heures. Dans les mêmes conditions en utilisant l'acetonitrile, les produits de coupure sont formés à environ 10%. Ainsi peut-on considérer que ces coupures n'ont pas d'influence sur nos résultats; elles seront commentées ultérieurement.²

TABLEAU IV

Evolution du déplacement chimique et de la constante de couplage $^1J_{\text{PH}}$ du produit d'addition du p-chlorophénol sur **1d** en fonction de la température (toluène 1 M)

| <i>T</i> (°C) | $\delta^{31}\text{P}$ | $^1J_{\text{PH}}$ (Hz) | Forme ionique (%) |
|---------------|-----------------------|------------------------|-------------------|
| -40 | -21.5 -44.3 | 475 758 | |
| 25 | -23.5 | 505 | ~90 |
| 80 | -30.6 | 680 | ~58 |

III. CONCLUSION

Au cours de ce travail, nous avons généralisé l'observation de phosphoranes monocycliques à liaison PH formés à partir de l'addition oxydante d'alcools et d'amines primaires sur divers dioxa, oxaza et diazaphospholanes. Cependant leurs pourcentages sont généralement faibles.

La grande variation des constantes de couplage $^1J_{\text{PH}}$ (de 759 à 363 Hz) traduit l'évolution de l'équilibre hydrogène équatorial \rightleftharpoons hydrogène axial dans une structure de BPT autour de l'atome de phosphore. Dans les alkylaminophosphoranes ($^1J_{\text{PH}} \sim 360$ Hz) l'atome d'hydrogène se trouve préférentiellement en position axiale.

Nous avons montré que l'addition oxydante de phénols sur le composé **1d** conduit à un équilibre entre un phosphorane et un phosphonium. Ce dernier semble être le précurseur du phosphorane.

IV. CONDITIONS OPERATOIRES

Toutes nos manipulations ont été effectuées sous atmosphère d'argon sec. Nous avons réalisé les synthèses des phospholanes **1** d'après les données de la littérature^{33,38} et contrôlé leur pureté par RMN de ^1H ; les alcools ont été redistillés juste avant emploi et les amines distillées sur potasse sous argon.

Les spectres de RMN de ^{31}P ont été enregistrés sur un spectromètre Bruker AC 80 FT opérant à 32.44 MHz.

Les pourcentages des différents produits de la réaction [I] en fonction de la température (Tableau III), ont été déterminés par intégration des signaux de RMN ^{31}P , sur une solution toluénique équimoléculaire de **1d** (0.1005 g) C = 0.8375 M/l et de parachlorophénol (C = 0.827 M/l).

Les déplacements chimiques ont été comptés positivement vers les champs faibles à partir d'une solution aqueuse d'acide phosphorique à 85% prise comme référence externe.

BIBLIOGRAPHIE

1. M. T. Boisdon, C. Malavaud, B. Tangour et J. Barrans, *Phosphorus and Sulfur*, **8**, 305 (1980).
2. B. Tangour, résultats non publiés.
3. C. Malavaud et J. Barrans, *Tetrahedron Letters*, **35**, 3077 (1975).
4. M. T. Boisdon, C. Malavaud, F. Mathis et J. Barrans, *Tetrahedron Letters*, **39**, 3501, 1977.
5. H. Gonçalves, R. Burgada, M. Willson, H. Boudjbel et F. Mathis, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **3-4**, 621 (1975).
6. L. Lafaille, F. Mathis et J. Barrans, *C.R. Acad. Sc.*, **285C**, 575, 1977.
7. R. Burgada, *Ann. Chim.*, 873, 1963.
8. F. H. Westheimer, *Phosphorus*, **1**, 70, 1967.
9. R. Burgada, M. Willson, H. Gonçalves et H. Boudjbel, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **9-10**, 2207, 1975.
10. H. Germa, M. Willson et R. Burgada, *C.R. Acad. Sc.*, **270C**, 1426, 1970.
11. H. Boudjbel, H. Gonçalves et F. Mathis, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **3-4**, 628, 1975.
12. R. Burgada, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **1-2**, 407, 1975.
13. D. Bernard, C. Laurencó et R. Burgada, *J. Org. Chem.*, **47**, 113, 1973.
14. R. Burgada, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **1**, 136, 1971.
15. R. Burgada, L. Lafaille et F. Mathis, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **1-2**, 341 (1974).

16. R. Burgada et D. Bernard, *C.R. Acad. Sc.*, **273C**, 164, 1971.
17. D. Bernard et R. Burgada, *Phosphorus*, **5**, 285, 1975.
18. B. C. Chang, W. E. Conrad, B. D. Denney, D. Z. Denney, R. Edelman, R. L. Powell et D. W. White, *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 16, 1971.
19. R. Burgada, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **11**, 4161, 1972.
20. R. Burgada, G. Martin et G. Mavel, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 2154, 1963.
21. D. Houalla, M. Sanchez et R. Wolf, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 2368, 1965.
22. O. Diallo et R. Mathis, *Spectrochim Acta*, **39A**, 153, 1983.
23. C. F. Centofanti et R. W. Parry, *Inorg. Chem.*, **12**, 1456, 1973.
24. J. Neilsen et O. Dahl, *J. Chem. Soc. Perkin II*, **3**, 553, 1984.
25. C. F. Centofanti et R. W. Parry, *Inorg. Chem.*, **12**, 1455, 1973.
26. O. Dahl, *Tetrahedron Letters*, **22**, 3281, 1981.
27. Chan Bui Cong, A. Munoz, M. Koenig et R. Wolf, *Tetrahedron Letters*, **26**, 2297, 1977.
28. A. A. Janzen et L. J. Kruczynski, *Can. J. Chem.*, **57**, 1903, 1979.
29. L. V. Griend et R. G. Cavell, *Inorg. Chem.*, **22**, 1817, 1983.
30. M. Sanchez, R. Wolf, R. Burgada et F. Mathis, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **2**, 773, 1968.
31. M. R. Ross et J. C. Martin, *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 1234 (1981).
32. J. E. Richman et T. J. Atkins, *Tetrahedron Letters*, **45**, 4333, 1978.
33. C. Malavaud, Thèse d'Etat, n° 944, 1980, Université Paul Sabatier, Toulouse, France.
34. F. Ramirez, A. V. Patwardhan, H. J. Kugler et C. P. Smith, *Tetrahedron* **24**, 2275, 1968.
35. D. El Manouni, Y. Leroux et R. Burgada, *Phosphorus and Sulfur*, **25**, 319, 1985.
36. F. Acher, S. Juge, M. Wakselman, *Tetrahedron*, **43**, 3821, 1987.
37. P. J. Garegy, T. Regberg, J. Stawinski et R. Strömberg, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II*, 271, 1987.
38. M. Wieber et W. R. Hoos, *Monatsh. Chem.*, **101**, 776, 1970.