

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>

LES PHOSPHORANES MONOCYCLIQUES A LIAISON PH DANS LES REACTIONS DE REDISTRIBUTION DE LIGANDS DES COMPOSES DU PHOSPHORE TRICOORDONNE

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

^a Laboratoire de Chimie Physique R¹, Faculté des Sciences de Tunis, Campus Universitaire, Tunisie ^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. , Malavaud, C. , Boisdon, M. T. and Barrans, J.(1989) 'LES PHOSPHORANES MONOCYCLIQUES A LIAISON PH DANS LES REACTIONS DE REDISTRIBUTION DE LIGANDS DES COMPOSES DU PHOSPHORE TRICOORDONNE', *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 45: 3, 189 — 195

To link to this Article: DOI: 10.1080/10426508908045017

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/10426508908045017>

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 MONOCYCLIQUES A LIAISON PH DANS LES REACTIONS DE REDISTRIBUTION DE LIGANDS DES COMPOSES DU PHOSPHORE TRICOORDONNE

B. TANGOUR,[†] C. MALAUD,[‡] M. T. BOISDON[‡] et 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 October 4, 1988; in final form January 24, 1989)

The oxidative addition of alcohols and amines with 2-alkyl, 2-aryl 1,3,2-dioxaphospholanes, leads to a ring opening reaction and ligands exchange around the phosphorus atom by alcoholysis or aminolysis of P—O or P—N bonds. In nearly all cases, monocyclic phosphoranes with P—H bond have been detected in an intermediate step during the exchange of one tricoordinate form to another one. At last we have discussed the phosphoranyl ring stability.

A la suite de l'addition oxydante d'alcools et d'amines sur les alkyl-2 et aryl-2 dioxaphospholanes, apparaissent des réactions d'ouverture de cycle et de redistribution de ligands autour de l'atome de phosphore, consécutives à l'alcoolyse ou l'aminolyse de liaisons P—O ou P—N. Dans la majorité des cas, nous avons pu détecter des phosphoranes monocycliques à liaison P—H, en tant qu'étape intermédiaire entre le passage d'une forme tri-coordonnée à une autre. Enfin nous avons discuté de la stabilité des cycles phosphoranyliques.

Key words: 1,3,2-Dioxaphospholanes; 1,3,2-oxazaphospholanes; 1,3,2-diazaphospholanes; Monocyclic phosphoranes with P—M bonds; phosphoranyl ring stability.

INTRODUCTION

Les réactions de composés à hydrogène mobile et de composés du phosphore trivalent sont à la base d'un grand nombre de synthèses en chimie organophosphorée.

Plusieurs mécanismes ont été proposés pour les expliquer: mécanismes à 4 centres,^{1,2} ou faisant intervenir des entités chargées.^{3–7}

Lors de travaux antérieurs,^{8–11} nous avons mis en évidence, au cours de ces réactions, la formation de phosphoranes monocycliques à liaison PH postulée par de nombreux auteurs.^{12–21} Nous avons montré qu'ils jouaient le rôle d'intermédiaires dans la synthèse de spiroposphoranes et isolé l'un d'entre eux.⁸ Dans certaines réactions d'addition oxydante sur l'atome de phosphore telles que l'addition d'alcools ou d'amines sur des P-alkyl ou arylphospholanes, la formation de phosphoranes à liaison PH peut être suivie de réactions de coupure du cycle phosphoranyliques.

Au cours de ce travail nous avons étudié les facteurs favorisant ces réactions de

coupure, et recherché leur mécanisme dans le cas des composés suivants:

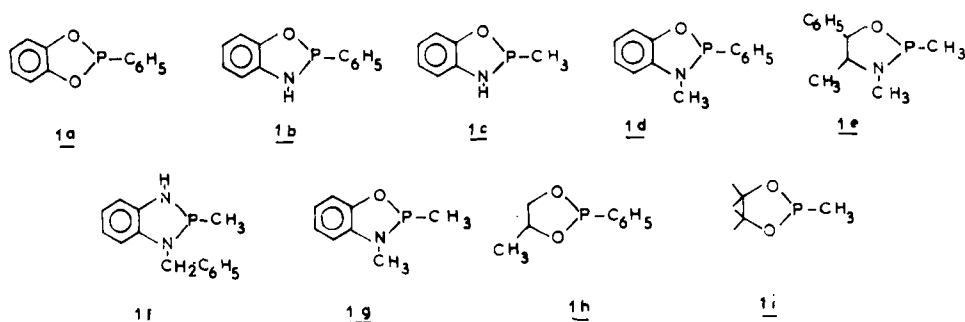


FIGURE 1 Formules des composés de départ.

RESULTATS ET DISCUSSION

1. Les coupures de cycle

Les réactions de coupure des cycles phospholanyles comportant deux hétéroatomes (N, O ou S) en α du phosphore (par exemple, dioxaphospholane) en présence de composés à hydrogène mobile, sont bien connues depuis une vingtaine d'années.²²⁻³⁷ Nous avons observé, de manière systématique, la présence des phosphoranes à liaison P-H (**3** et **3'**) dans l'étape précédant l'ouverture de cycle (Schéma 1), celle-ci conduisant aux produits de coupure **4** et **4'**.

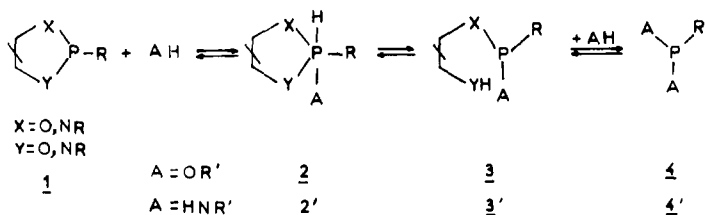


FIGURE 2 Schéma réactionnel 1.

Les oxazaphospholanes s'ouvrent du côté de l'azote, comme les spiroposphoranes correspondants.^{38,39} Pour les diazaphospholanes substitués sur un seul azote, la coupure s'effectue du côté de l'azote non substitué, comme l'indique leur spectre de RMN de ^1H ; en effet, au cours de celle-ci, le couplage $^2J_{\text{PNH}}$ (environ 35 Hz) entre le phosphore et le proton lié à cet azote, disparaît.

Lors de l'action des amines sur **1a** et **1f**, on détecte la présence de deux isomères des composés **4'**.

L'ouverture est généralement suivie d'une deuxième attaque du réactif à hydrogène mobile: on obtient le composé phosphoré **6** (ou **6'**) et le réactif bifonctionnel ayant servi à préparer le phospholane de départ.

L'élévation de la température augmente les réactions de coupure. C'est ainsi que dans la réaction du parachlorophénol sur **1d** dans le toluène, le pourcentage

des produits de coupure passe de 5.6% ($T = 305\text{ K}$) à 16% ($T = 355\text{ K}$), (Tableau III).

Nous avons regroupé dans le Tableau I les déplacements chimiques et les constantes de couplage $^1J_{\text{PH}}$ des produits détectés. Les attributions ont été faites à partir des résultats de la littérature, en particulier ceux de notre laboratoire.^{8-11,42}

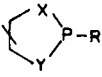
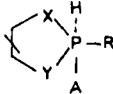
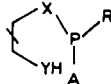

La formation de **6'**, lors de l'attaque des amines sur les dioxaphospholanes (Tableau I), traduit une réaction d'*aminolyse* des liaisons P—O à la température ambiante. Ce type de réaction est peu fréquent car les liaisons P—O sont en général plus stables que les liaisons P—N.

Néanmoins la liaison P—N a une énergie très variable suivant le type de composé dans lequel elle est insérée; certaines liaisons PN sont stabilisées par une interaction $p\pi-d\pi$, et leur formation, au dépens de liaison P—O, peut être envisagée. C'est ainsi que Pilgram⁴¹ a obtenu des diazaphospholanes par action de l'orthophénylène diamine sur une diphénoxy-phosphine, en opérant à chaud et sous pression réduite.

L'orthoaminophénol (réactif bifonctionnel) donne des réactions supplémentaires de recyclisation avec des phospholanes autres que **1b** et **1c**. Ces réactions

TABLEAU I

$\delta\ ^{31}\text{P}$ et $^1J_{\text{PH}}$ (en Hz) des composés observés dans les réactions d'ouverture de cycle phospholanyle [Schéma I]

 1		 3 et 3'		 4 et 4'	 6 et 6'
		$\delta^{31}\text{P}$	$^1J_{\text{PH}}$		
1a	CH ₃ OH	-17	656	153	159
	C ₆ H ₅ CH ₂ OH	-20,3	655	163	158
	iPrOH	-20,5	593	163	161
	CH ₃ NH ₂	-29,2	457	120	69
	C ₆ H ₅ CH ₂ NH ₂	-28,8	478	117 et 119	67
	iPrNH ₂	-35,8	471	115 et 114	57
	tBuNH ₂	-46,9	466	109 et 111	45
1c	CH ₃ OH	-29,8	690	182	187
	iPrOH	-34,5	682	179	184
1d	CH ₃ OH	-22,0	458		
	C ₆ H ₅ CH ₂ OH	-22,7	458	153, 75	159, 4
	iPrOH	-27,9	460	151, 2	159, 2
	C ₆ H ₅ OH	-43,5	752	157	159
		-22,5	457		
	p-ClC ₆ H ₄ OH	-41,2	742	160	161
1e		-24,3	478		
	C ₆ H ₅ CH ₂ OH	-42,3	684	183, 5	185, 5
	C ₆ H ₅ CH ₂ NH ₂	-56	378	124 et 126	62
1f	C ₆ H ₅ OH	-46,8	627	120	179
	β Naphtol	-46	680	123	180
1g	C ₆ H ₅ OH	-39,5	738	182	179
1h	CH ₃ OH	-20,5	605	157, 5	159
		-21,5	620		

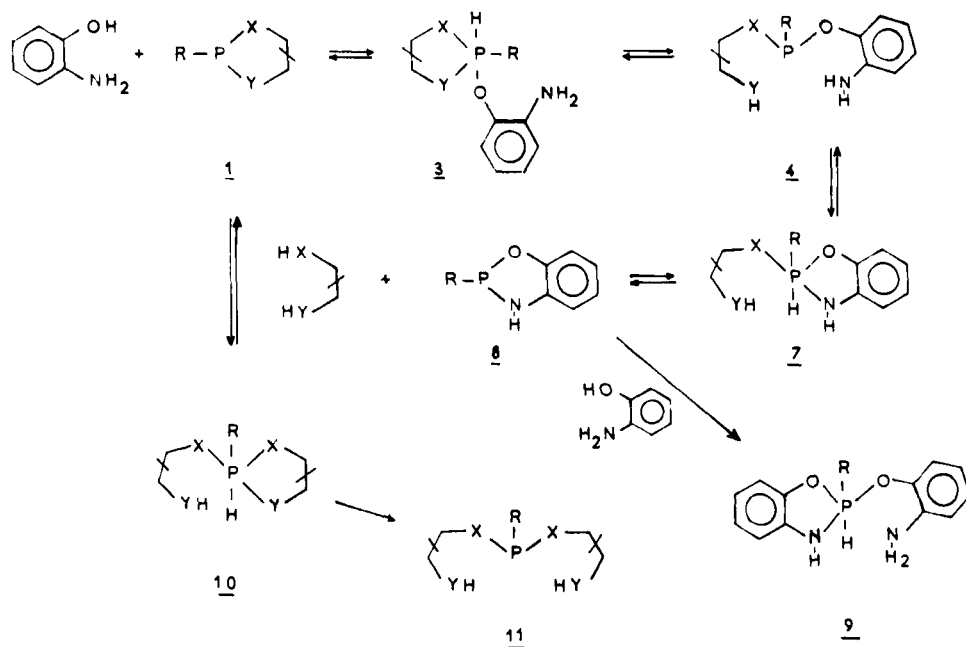


FIGURE 3 Schéma réactionnel 2.

conduisant à la formation de nouveaux phosphoranes monocycliques à liaison PH **7**, **9**, **10** et de composés du phosphore tricoordonné **4**, **8**, **11** (Schéma 2), nous ont permis de mieux cerner le problème de la stabilité des cycles phosphoranyles. Les caractéristiques de RMN de ³¹P de ces composés sont rassemblées dans le Tableau II. Tous les produits détectés semblent en équilibre; en effet l'addition d'acrylonitrile en excès sur le mélange réactionnel conduit à un seul composé résultant de la réaction de la liaison P—H des phosphoranes **3**.⁴² Ils ont une durée de vie assez courte; pour les observer nous avons dû opérer à basse température (−50°C) ou en présence de solvants basiques (Et₃N, N,N-diméthylaniline). Ils finissent par disparaître, quel que soit le phospholane utilisé, au profit du composé **9** déjà isolé au laboratoire.⁸

Dans le cas du phényl-2 méthyl-3 benzoxazaphospholane-1,3,2 **1d**, nous avons montré dans un travail antérieur¹¹ que l'addition des phénols conduit à un

TABLEAU II

$\delta^{31}\text{P}$ et $^1J_{\text{PH}}$ (en Hz) des composés formés par action d'orthoaminophénol sur **1** et observés dans les réactions de redistribution de ligands autour de l'atome de phosphore [Schéma 2]

		3	4	7	8	10	11	9
1e	$\delta^{31}\text{P}$	−46,1	187	−38,4	142	−40,8	188	−33
	$^1J_{\text{PH}}$	717		688		732		719
1f	$\delta^{31}\text{P}$	−44,4	120			−43,2		−33
	$^1J_{\text{PH}}$	646				426		719
1i	$\delta^{31}\text{P}$	−26	182		142		185	−33
	$^1J_{\text{PH}}$	705						719

TABLEAU III

Pourcentage des produits formés dans l'addition oxydante du parachlorophénol sur **1d**, en fonction de la température et du solvant

%	Toluène D ₈				CD ₃ CN				
T _K [*]	1d	2d	3d	4d	T [*]	1d	2d	3d	4d
355	44	40**		16					
335	23	70**		7	330	77	13**		10
325	16,8	54,2	22,7	6,3					
315	16,7	56,8	22,3	5,2	315	70	19**		11
305†	12,1	58,6	23,7	5,6	305	55,8	25,8	8,6	9,8
283†	14,7	55,0	25,3	5,0					
263†	21,1	51,9	19,8	7,1	269	24,3	55,6	8,3	11,8
243†	32,1	44,7	15,6	7,5	249	31,4	48,7	6,7	12,2
233†	38,7	41,2	12,2	7,9	233	39,7	38,6	6,7	15,0

† Référence 42.

* Températures affichées par le contrôleur "Bruker B. VT 1000 non corrigées.

** Signal d'échange dont l'intégration est peu précise.

équilibre entre le phosphorane **3d** et un phosphonium **2d** ($\delta = -20$; $^1J_{\text{PH}} = 450$ Hz). Avec les alcools aliphatiques, on n'observe que la forme **2d** (Schéma 3). Seuls les phénols donnent, à température ambiante, les produits de coupure **4d**; avec les alcools aliphatiques il faut chauffer le mélange pour observer **4d** ce qui semble confirmer que ces produits sont bien issus de $\mathbf{3d} \rightleftharpoons \mathbf{2d}$.

Les solvants polaires stabilisent la forme phosphonium **2d** par rapport au phosphorane **3d**; de plus ils favorisent les réactions de coupure ultérieures.

Dans cette réaction nous avons aussi observé¹¹ la formation d'un nouveau composé à liaison PH ($\delta = -19.0$ et $^1J_{\text{PH}} = 482$ Hz), à basse température, qui précède la formation de **6d**. Ses caractéristiques semblent indiquer que nous sommes en présence d'un second ion phosphonium, ce qui nous amène à penser

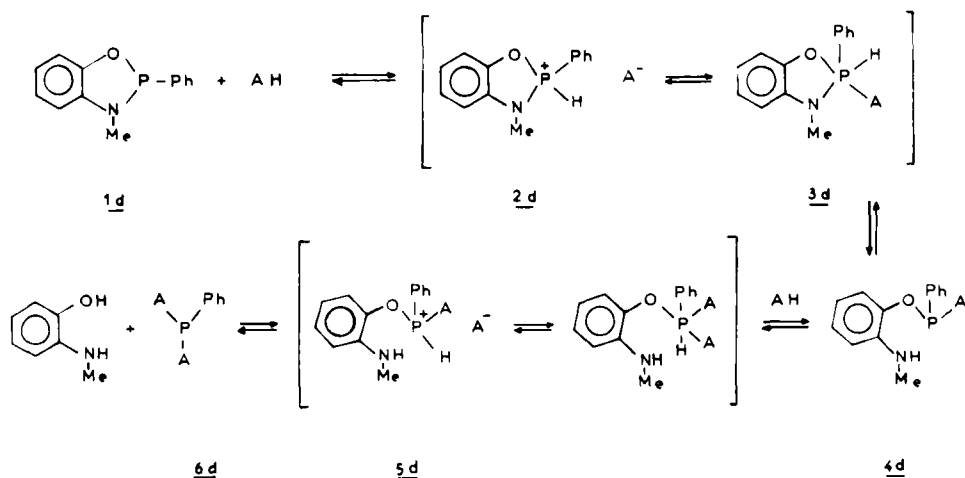


FIGURE 4 Schéma réactionnel 3.

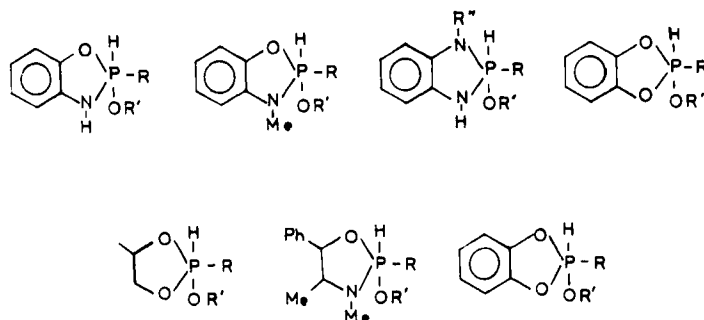
que le passage de **4** à **6** pourrait suivre le même mécanisme que celui de **1** à **4** (Schéma 3).

D'une façon générale, le processus serait le suivant: formation d'un phosphorane à liaison P—H, suivie d'une ouverture de cycle; ensuite une nouvelle attaque oxydante de réactif à hydrogène mobile conduit à un autre phosphorane; ce dernier est en équilibre avec un nouveau composé du phosphore tricoordonné, et ainsi de suite jusqu'à l'obtention du composé thermodynamiquement le plus stable.

Il est intéressant de noter que même le cycle tétraméthyl-4,4,5,5 dioxaphospholanyle, réputé pour sa stabilité,⁴⁴⁻⁴⁶ n'échappe pas à cette règle.

Jusqu'à maintenant les réactions de coupure des cycles phospholanyles en présence des composés à hydrogène mobile, étaient discutées en terme de stabilité de ces cycles. C'est ainsi qu'en présence d'orthoaminophénol, **1i** s'ouvre alors que **1c** reste stable; inversement en présence de méthanol, **1i** est stable¹⁰ alors que nous venons d'observer l'ouverture de **1c**. Comme nous avons toujours observé la formation de phosphoranes monocycliques avant l'ouverture des cycles, il est légitime de considérer que les réactions de coupure de cycle permettent d'obtenir une échelle de mesure de la stabilité thermodynamique des phosphoranes.

Cette stabilité dépend du composé à hydrogène mobile utilisé. Pour R'OH = orthoaminophénol, nous avons pu établir l'ordre de stabilité croissante suivant, en nous basant sur la proportion des produits de coupure par rapport au phosphorane formé dans les mêmes conditions expérimentales:



R'OH = 2-aminophénol

FIGURE 5 Ordre de stabilité des phosphoranes.

2. Transposition des phosphoranes **9b** et **9c**

Les composés **9b** et **9c** ne donnent pas de réactions de coupure dans les conditions précédentes. Par contre, ils évoluent très lentement (après quelques mois), à la température ambiante, vers un nouveau composé du phosphore tétracoordonné à liaison P—H **12** en libérant une molécule d'orthoamino-phénol selon le Schéma 4.

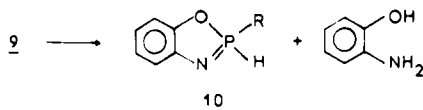


FIGURE 6 Schéma réactionnel 4.

Les composés **12b** et **12c** dissous dans l'alcool à 95° cristallisent avec deux molécules d'eau; ils acquièrent alors une grande inertie chimique.

Un homologue de **12** ($R = C_2H_5$) a déjà été observé:⁴³ il résulte d'une prototropie de l'homologue de **1c** ($R = C_2H_5$).

Le composé **1f**, dissous dans $CHCl_3$, semble donner le même type de composé ($\delta^{31}P = 25$, $9^1J_{HP} = 511$ Hz) qui n'a pas été isolé.

CONCLUSION

Des redistributions de ligands bi-fonctionnels ont été déjà signalées dans les réactions faisant intervenir des spiroposphoranes^{1,31,33} mais c'est la première fois, à notre connaissance, que des phosphoranes monocycliques à liaison $P-H$, sont observés comme intermédiaires dans ces réactions.

Dans les réactions de phospholanes avec des composés à hydrogène mobile les réactions de coupure de cycle phospholanyle semblent conditionnées par la stabilité du phosphorane intermédiaire.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Les réactions que nous venons de décrire sont souvent rapides et les produits détectés tous en équilibre n'ont pas été isolés; les attributions sont faites à partir des spectres de RMN de ^{31}P par comparaison avec des composés phosphorés d'environnement voisin, en particulier ceux qui sont cités dans nos travaux antérieurs.⁸⁻¹¹ Ces réactions ont été suivies par RMN, sans solvant ou en présence de solvants neutres (benzène, toluène). Nous avons souvent utilisé la diméthylaniline pour ralentir la réaction⁴⁷ et faciliter l'observation des phosphoranes à liaison $P-H$. Seuls les produits **12b** et **12c** ont été isolés et recristallisés dans l'alcool à 95°.

12b, RMN ^{31}P (36.44 MHz, pyridine): 13.5 ($^1J_{PH} = 525$ Hz) RMN 1H (100 MHz, pyridine) 6.7 à 8.2 (9H, m, arom.); 8.05 (1H, d, $^1J_{HP} = 525$ Hz, $P-H$); 10.2 (4H, large, $2H_2O$)

12b, $2H_2O$: Calc. pour $C_{12}H_{14}NO_3P$: C = 57.37; H = 5.58; N = 5.58; P = 12.35%; tr.: C = 57.33; H = 5.64; N = 5.51. P = 12.53%.

12c, RMN ^{31}P (36.44 MHz, pyridine) = 22.4 (dq, $^1J_{PH} = 514$, $^2J_{PH} = 15$ Hz) RMN 1H (100 MHz, pyridine); 1.53 (3H, dd, $^2J_{HP} = 15.7$, $^3J_{HH} = 1.9$ Hz); 6.7 à 7.3 (4H, m, arom.); 7.57 (1H, dq, $^1J_{HP} = 514.5$, $^3J_{HH} = 1.9$ Hz, $P-H$); 9.34 (large, H_2O)

12c, $2H_2O$: calc. pour $C_7H_{12}NO_3P$: C = 44.44; H = 6.35; N = 7.41; P = 16.40%; tr.: C = 44.08; H = 6.44; N = 7.11; P = 15.57%.

Les spectres de RMN de ^{31}P ont été enregistrés sur un spectromètre Bruker AC 80 FT opérant à 32, 44 MHz.

Les mesures à température variable ont été effectuées avec découplage "large bande" des protons, ce qui peut introduire une exaltation des signaux $P-H$ par effet NOE.

A chaque palier de température, on a vérifié que l'équilibre était bien atteint.

Les délais entre les impulsions ont été de 2s pour la solution toluénique ($c = 0.8375$ mole/l) et de 15s pour la solution dans l'acétonitrile ($c = 0.923$ mole/l).