

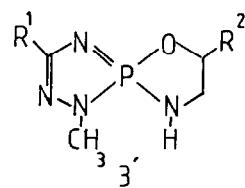
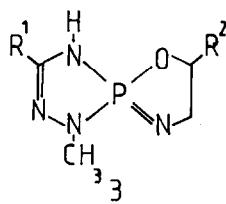
PHOSPHAZENE SPIRANNIQUE A PARTIR DE DERIVES DU PHOSPHORE DICOORDINE

M.R. MARRE, M.T. BOISDON et M. SANCHEZ, Equipe de Recherche Associée au C.N.R.S. n° 926
Université Paul Sabatier 31062 Toulouse Cédex FRANCE.

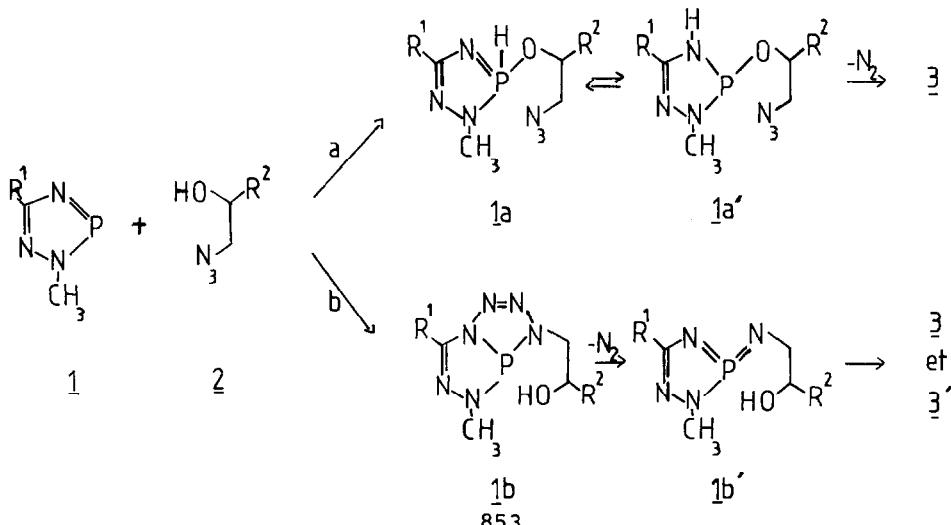
Summary :

The reaction of azidoalcohol 2 on triazaphosphole 1 takes place according to pathway a and not b, as shown by the isolation of spirannic phosphazene 3. The diazadiphosphetidines 4, dimers of 3 are also characterized.

Notre travail sur les hétérocycles à liaison phosphazène (1) nous amène à étudier la réactivité des azidoalcools sur les dérivés cycliques du phosphore dicoordiné dans le but d'accéder à un type d'imminophosphanes peu connus (2) de formule :



Les réactions connues des alcools (3) et des azotures (4) sur des composés du phosphore dicoordiné (le plus souvent acycliques) montrent que 2 pourrait réagir sur 1 suivant les deux possibilités du schéma ci-dessous :



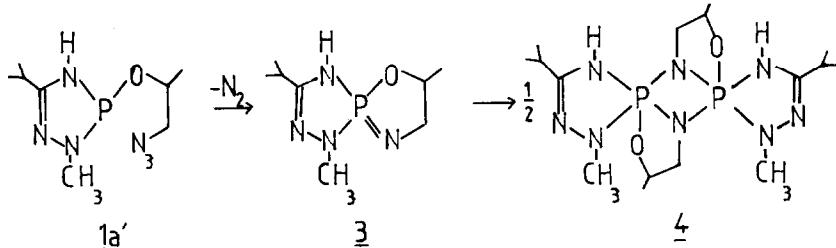
Dans cet article, nous allons démontrer quel est le déroulement effectif de la réaction et déterminer la structure des composés isolés.

Résultats et discussions

- Etude en RMN de ^{31}P

A $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ on ajoute à une solution du triazaphosphole 1 ($\text{R}^1 = \text{iPr}$) ($0,25 \cdot 10^{-2}$ mole) dans 0,5 ml de toluène deutérié une solution de l'azidoalcool 2 ($\text{R}^2 = \text{Me}$) ($0,25 \cdot 10^{-2}$ mole) dans 0,5 ml du même solvant. La RMN de ^{31}P montre la disparition du signal de 1 à $\delta = 251$, et l'apparition de deux doublets dans le domaine des noyaux de phosphore tricoordiné à $\delta = 82,9$ et $\delta = 79,0$ ($^{2}\text{J}_{\text{p-H}} = 23,6$ Hz). Lorsque le mélange est ramené à la température ordinaire, on observe un dégagement gazeux (N_2) et dans le spectre de RMN de ^{31}P apparaissent trois multiplets à $\delta = 18,4$; -39 et -53 . Au bout de deux heures, les signaux $\delta = 79,0$ et $82,9$ ont disparu. A $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ dans CDCl_3 la même réaction permet d'observer en plus des deux signaux P^{III} à $\delta = 79,0$ et $\delta = 82,9$, la présence d'un doublet P^{IV} à $\delta = 8,9$; $^{1}\text{J}_{\text{pH}} = 665$ Hz. Quand la température augmente, les deux types de signaux (P^{III} et P^{IV}) disparaissent ensemble et le spectre final à température ordinaire est semblable à celui réalisé dans le toluène deutérié.

Ces résultats démontrent, sans conteste, que la première étape de la réaction est bien la voie a, c'est à dire l'addition oxydante de la fonction alcool de 2 sur 1. Dans CDCl_3 , à basse température, nous avons identifié l'iminophosphane 1a, forme tautomère de l'amino-phosphane 1a' (5). Les deux signaux P^{III} à $\delta = 79$ et $\delta = 82,9$ correspondent bien aux deux diastéréoisomères attendus pour 1a'. Dans la deuxième étape intervient une réaction de Staudinger (6) interne conduisant uniquement au composé 3 ($\delta = 18,4$), celui-ci par dimérisation donne les diazadiphosphétidines 4 ($\delta = -39$ et $\delta = -53$) (2,7).



Les expériences décrites ont un caractère général : réalisées entre 1 ($\text{R}^1 = \text{C}_6\text{H}_5$, $-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$) et 2 ($\text{R}^2 = \text{C}_6\text{H}_5$) elles conduisent à des résultats analogues aux précédents.

- Obtention et caractérisation de 3

1,1g d'azidoalcool 2 ($1,1 \cdot 10^{-2}$ mole) dans 5ml de benzène sont ajoutés par petites quantités à une solution de 1,55g de triazaphosphole 1 ($1,1 \cdot 10^{-2}$ mole) dans 40 ml de benzène maintenue à $0\text{ }^{\circ}\text{C}$. L'addition terminée, la solution est ramenée à la température ordinaire et le volume d'azote est obtenu quantitativement après chauffage au reflux du solvant pendant quatre heures. Après concentration, on obtient une huile, d'où l'on isole des cristaux blancs ($\text{F} = 172\text{ }^{\circ}\text{C}$). Les paramètres physico-chimiques suivants permettent d'attribuer la structure 3 au composé isolé :

- la spectrographie de masse (ionisation par impact électronique à 70 eV) montre un pic moléculaire à $m/e = 216$ qui correspond bien à la masse moléculaire de 3, les pics de base à $m/e = 161$ et 104 prouvent l'existence des cycles triazaphosphole et oxazaphospholane dans 3



On observe d'autres pics de fragmentation caractéristiques à $m/e = 144$, 128, 116, 91 et 86 (8) :

- la spectrographie I.R. (dans KBr) montre la présence des bandes : $\nu_{\text{N-H}} = 3240 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{C=N}} = 1510 \text{ cm}^{-1}$ et $\nu_{\text{P=N}} = 1250 \text{ cm}^{-1}$. En solution dans le chloroforme : $\nu_{\text{N-H}} = 3480 \text{ cm}^{-1}$.
- la RMN de ^{31}P (solvant CDCl_3 , r^ef. H_3PO_4 à 85%) donne un signal unique large à $\delta = 21,6$.
- la RMN de ^1H (solvant CDCl_3) montre les signaux caractéristiques, en déplacement chimique et intensité des protons : >N-CH_3 (doublet ; $\delta = 3,0$; $J = 10 \text{ Hz}$) ; $-\text{CH}_3(\text{iC}_3\text{H}_7$ de 1 et CH_3 de 2) : multiplet à $1,1 < \delta < 1,2$.

- Obtention et étude des entités du type 4

Quand on traite une solution de 500mg du produit brut de l'expérience précédente, dans 5 ml de benzène par 10 ml d'éther, on observe la formation d'un solide blanc qui est isolé. Son spectre de masse (ionisation en désorption de champ) présente deux pics à $m/e = 432$ et 864, confirmant ainsi l'existence à l'état solide du dimère de 3 : la diazadiphosphétidine 4 (432) mais aussi la présence d'une forme tétramère (864) (9). La RMN de ^{31}P (solvant CDCl_3) donne deux signaux complexes situés à $\delta = -49,2$ et $-58,1$. Cette complexité des signaux résulte du nombre de diastéréoisomères possibles quatre pour les diazadiphosphétidines (10). Cette structure est confirmée par RMN de ^1H , les signaux dûs aux protons >N-CH_3 (solvant CDCl_3) se présentent sous la forme de deux pseudotriplets caractéristiques d'un système de type $(\text{X}_3\text{A}_2)_2$ ($\text{A} = \text{P}$, $\text{X} = \text{H}$) à $\delta = 2,9$ et $\delta = 3,2$. Les spectres de RMN (^1H ou ^{31}P) ne permettent pas de vérifier la présence de la forme tétramère en solution. Chauffé dans le toluène à 70 °C le solide 4 se transforme progressivement en 3, montrant ainsi que la transformation : dimère (ou oligomère) → monomère est favorisée par élévation de la température.

REFERENCES

- 1 - M. Sanchez, J.F. Brazier, D. Houalla et R. Wolf, *Nouveau Journal de Chimie*, 3, 775 (1979).
- M.R. Marre, M. Sanchez, J.F. Brazier, J. Bellan et R. Wolf, *Canad. J. Chem.*, accepté pour publication (1981).
- 2 - H. Tautz et A. Schmidpeter, *Chem. Ber.*, 114, 825 (1981).
- 3 - E. Niecke, W. Flick, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 12, 585 (1973).
- Y. Charbonnel et J. Barrans, *Tetrahedron*, 32, 2039 (1976).
- 4 - S. Pohl, E. Niecke et H.G. Schäfer, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 17, 135 (1978).
- E. Niecke et W. Flick, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 13, 134 (1974).
- O.J. Scherer et N. Kuhn, *Chem. Ber.*, 107, 2123 (1974).
- 5 - A. Schmidpeter et H. Rossknecht, *Z. Naturforsch.*, 26b, 81 (1971).
- Yu.V. Balintskii, Yu. G. Gololobov, V.M. Yurtchenko, M. Yu Antinin, Yu T. Stroutckov et I.E. Boldeskoul, *Zh. Obsch. Khim.*, 50, 291 (1980).
- 6 - H. Staudinger et J. Meyer, *Helv. Chim. Acta*, 2, 635 (1919).
- 7 - V.A. Schmidpeter, H. Tautz et F. Schreider, *Z. anorg. allg. chem.*, 475, 211 (1981).
- 8 - Y. Charbonnel, *Thèse Doctorat d'Etat, Université Paul Sabatier*, n° 656 (1975).
- 9 - C. Malavaud, M.T. Boisdon, Y. Charbonnel et J. Barrans, *Tetrahedron Letters*, 20, 447 (1979).
- 10 - R.O. Day, R.R. Holmes, H. Tautz, J.H. Weinmaier et A. Schmidpeter, *Inorg. Chem.*, 20, 1222 (1981).

(Received in France 20 November 1981)