

*Journal of Organometallic Chemistry*, 66 (1974) 255—270  
 © Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

## MÉCANISME DE FORMATION ET DE TRANSFORMATION DES SPIROPHOSPHORANES

### V. SYNTHÈSE ET TAUTOMÉRIE $P^{III} \rightleftharpoons P^V$ DES SPIROPHOSPHORANES À LIAISON P—H DÉRIVANT DES $\alpha$ AMINOALCOOLS SUBSTITUÉS AU CARBONE ET À L'AZOTE

R. BURGADA et C. LAURENÇO

*Laboratoire de Synthèse Organique, E.R.A. no. 31, 4 place Jussieu, Tour 44—45, 75230 Paris Cedex 05 (France)*

(Reçu le 26 Juin 1973)

#### Summary

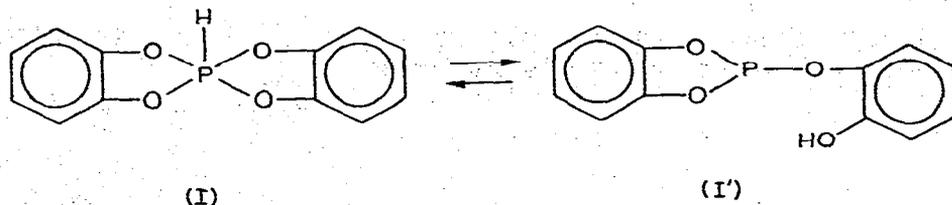
The synthesis of about forty new spirophosphoranes containing a P—H bond offers examples of new cases of tautomeric equilibrium between the tri- and pentacoordinated forms as shown by: (a) recording the  $^{31}\text{P}$  NMR spectra between 20 and 150°, (b) using a chemical test which is specific of the  $P^{III}$  form. These results allowed us to discuss factors influencing the equilibrium  $P^{III} \rightleftharpoons P^V$ .

#### Résumé

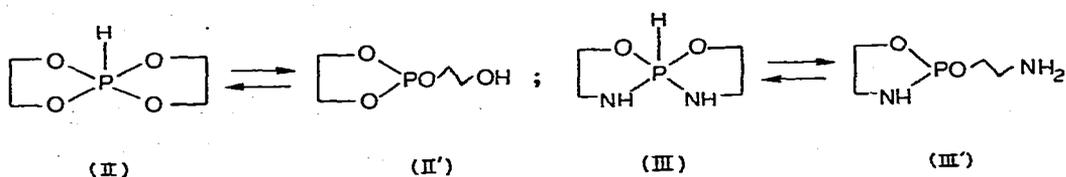
La synthèse d'une quarantaine de spirophosphoranes nouveaux contenant une liaison P—H nous a permis de mettre en évidence de nouveaux cas d'équilibre tautomère entre la forme tri et pentacoordinée par: (a) enregistrement des spectres de  $^{31}\text{P}$  entre 20 et 150°, (b) utilisation d'un essai chimique qui est spécifique de la forme  $P^{III}$ . Ces résultats nous ont permis de discuter les facteurs qui influencent l'équilibre.

#### Introduction

Le premier spirophosphorane à liaison P—H a été préparé en 1928 par Anschutz et Brocker par réaction de  $\text{PCl}_3$  sur le pyrocatechol [1] quoique décrit sous sa forme trivalente (I'), ce composé isolé cristallisé existe en réalité à la température ordinaire [2] sous la forme pentacoordinée (I).



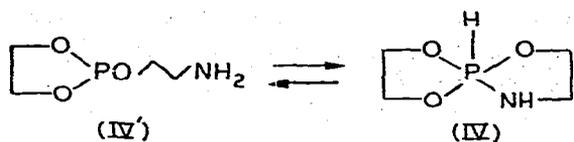
Nous avons démontré l'équilibre tautomère (I) $\rightleftharpoons$ (I') [25% de forme (I') à 100°] [3]. En 1963 l'un de nous a décrit la synthèse [4] des spiroposphoranes (II) et (III) sous leur forme trivalente (II') et (III'), ces composés étant obtenus par alcoolyse de la liaison P<sup>III</sup>NMe<sub>2</sub> ou par transestérification de la liaison P<sup>III</sup>OR au moyen de glycol ou d'éthanolamine.



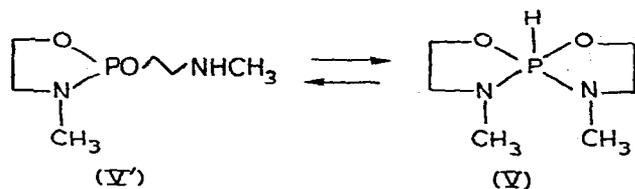
Simultanément Nesterov et coll. [5] décrivaient la synthèse de (II) sous la forme (II'). L'attribution de la structure (II') a été faite de part et d'autre [4,5] sur des critères chimiques. Deux ans plus tard en 1965, Grechkin et coll. [6] et Reetz et Powers [7], utilisant les méthodes décrites ci-dessus, attribuent au dérivé de l'éthanolamine la structure pentacoordinée (III).

Les résultats de ces derniers auteurs nous ont incités à l'époque à reprendre entièrement cette étude; en effet nous avons observé que le composé que nous avons décrit sous la forme (II') présentait en résonance magnétique protonique [8] un couplage phosphore proton de l'ordre de 800 Hz incompatible avec la structure (II') mais compatible avec la structure (II) (proton directement lié au phosphore). Avec la résonance magnétique de <sup>31</sup>P devenue disponible en 1967 nous avons pu confirmer ce résultat [9]: (II') existe à température ordinaire (et dans un solvant donné) sous la forme pentacoordinée (II).

La conjonction des propriétés chimiques [4 - 5] et physicochimiques [8,9] de (II) - (II') nous ont conduit alors à formuler le premier exemple d'équilibre tautomère phosphite spiroposphorane (II) $\rightleftharpoons$ (II'). Celui-ci a été confirmé plus tard par une étude IR [10] et de RMN [11], à température variable sur (II) - (II'). La RM de <sup>31</sup>P à température variable appliquée à une quinzaine de spiroposphoranes dérivant de (II) par substitution au carbone des cycles [3] montre que le phénomène quoique général comporte des restrictions. (A 100°, (II) existe à 50% sous forme (II') [3]). De même dans notre première description [4] nous avons attribué aux spiroposphoranes (III) et (IV) une structure trivalente (III') et (IV') alors que ces composés existent à température ordinaire sous forme pentacoordinée [6,7,9,15]. Cependant comme dans le cas de (II) l'équilibre P<sup>III</sup>  $\rightleftharpoons$  P<sup>V</sup> est mis en évidence à température élevée (environ 50% de forme (IV') à 100° tandis que (III) ne présente à 150° que 25% de forme (III') [21]).



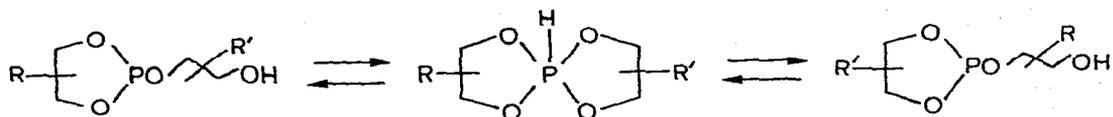
Les aminoalcools non substitués au carbone mais à fonction amine secondaire  $\text{NHCH}_3$  donnent d'après Reetz et Powers [7] uniquement la forme trivalente (V').



En fait bien que, à température ordinaire, l'équilibre soit fortement déplacé vers (V') la forme (V) est présente [12] dans la proportion de 10% (deuxième exemple d'équilibre tautomère). Jusqu'à présent les seuls spirophosphoranes méthylés à l'azote existant uniquement sous forme pentacoordinée, décrits par Ferekh et coll. [16] comportent au moins un cycle constitué à partir de l'éphédrine.

Enfin quelques autres exemples d'équilibre ont été signalés sur des spirophosphoranes dérivant d' aminoalcools à fonction aminée primaire [13] ou secondaire [20].

Dans la troisième partie de ce travail [3] nous avons étudié quelques facteurs qui conditionnent l'équilibre tautomère  $\text{P}^{\text{III}} \rightleftharpoons \text{P}^{\text{V}}$  dans les spirophosphoranes à liaison  $\text{P-H}$  sur des modèles entièrement oxygénés.

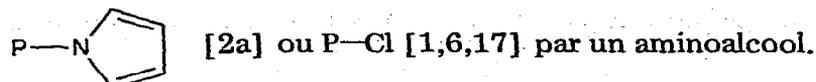


Nous poursuivons cette étude dans le présent travail sur des spirophosphoranes symétriques et mixtes contenant un reste aminoalcool substitué à l'azote et au carbone de structure (A) et (B).



## Résultats

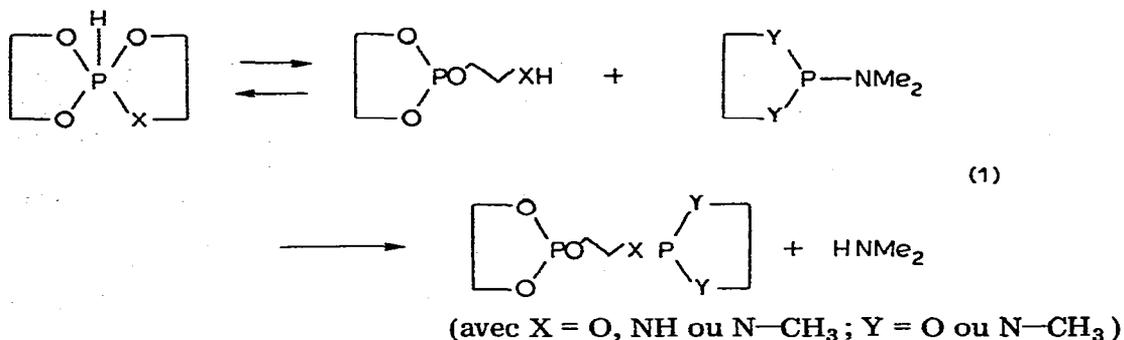
Les nouveaux spirophosphoranes présentés dans ce travail sont préparés par plusieurs méthodes : coupure d'une liaison  $\text{P-NMe}_2$  [4,7,9],



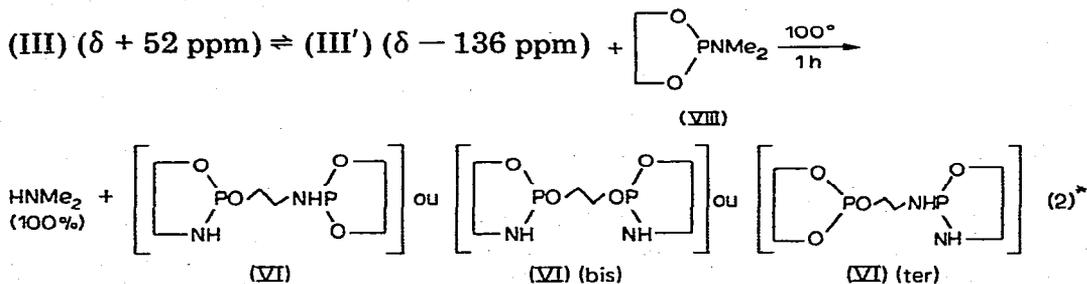
Les mérites respectifs de ces diverses méthodes et l'étude stéréochimique des spirophosphoranes seront détaillés dans un autre article. Les critères d'identification des formes  $P^V$  et  $P^{III}$  par résonance magnétique de  $^1H$  et de  $^{31}P$  ainsi que par IR ont été largement discutés dans des articles précédents [2a,3,9a,17], nous ne reviendrons donc pas sur ce point. Rappelons simplement que la variation de pourcentage des deux formes avec la température est réversible et peut être aisément suivie en observant la variation d'intensité des signaux propres à chaque forme.

#### Mise en évidence de l'équilibre par voie chimique

En dehors des critères physicochimiques présentés ci-dessus nous avons proposé [3,23,4] une méthode chimique permettant de mettre en évidence l'équilibre tautomère (1).

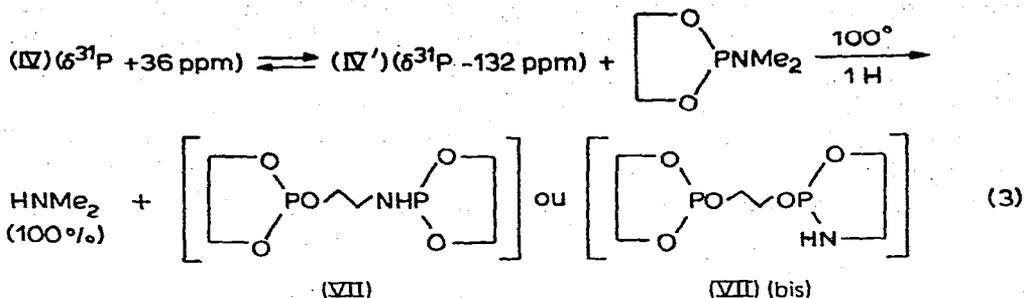


Cette méthode est basée sur le fait que à la forme trivalente correspond une fonction nucléophile  $XH$  susceptible de couper une liaison  $P^{III}N$  l'équilibre étant continuellement déplacé vers la droite par blocage de  $X-H$  sous forme  $X-P$  avec élimination d'amine. Cette méthode a donné de bons résultats dans le cas des tétraoxyspirophosphoranes [3] à liaison  $P-H$  elle se révèle également efficace avec les spirophosphoranes de structure (A) et (B). Le phosphorane (III) par exemple qui ne présente en RMN de  $^{31}P$  que 25% de forme (III') à  $150^\circ$  donne un essai positif.



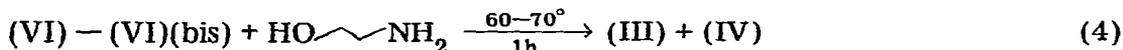
[(VI) ou, (VI) (bis), (VI) (ter),  $\delta^{31}P - 134$  ppm (36%) et  $- 130$  ppm (47%)]  
Il en est de même du spirophosphorane (IV).

\* La formation de (VI)(bis) et (VI)(ter) à partir de (VI), ou de (VII)(bis) à partir de (VII) correspond à une réaction de redistribution par rupture d'une liaison  $P-O$  ou  $P-N$ .



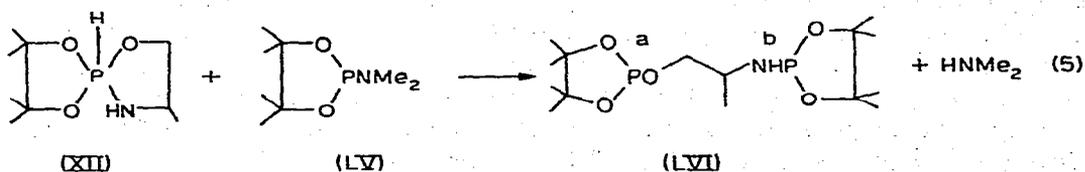
[(VII) ou (VIII) (bis)  $\delta^{31}\text{P}$  -131 ppm (56%) et -134 ppm (34%)]

Les "diphosphites" (VI) et (VII) ne peuvent être correctement purifiés par distillation soit par suite de décomposition soit parce que la distillation provoque un réarrangement de la structure initiale [23]; par contre les composés correspondants méthylés à l'azote sont parfaitement isolables [23]. Dans les réactions (2) et (3), il importe peu que (VI) et (VII) soient des structures parfaitement définies ou des mélanges de (VI) - (VI)(bis) et (VII) - (VII)(bis) (d'ailleurs les pourcentages différents dans les  $\delta$  correspondants sont en faveur de tels mélanges) de plus il est possible de régénérer le spirophosphorane par réaction avec un glycol ou un aminoalcool (réaction 4).



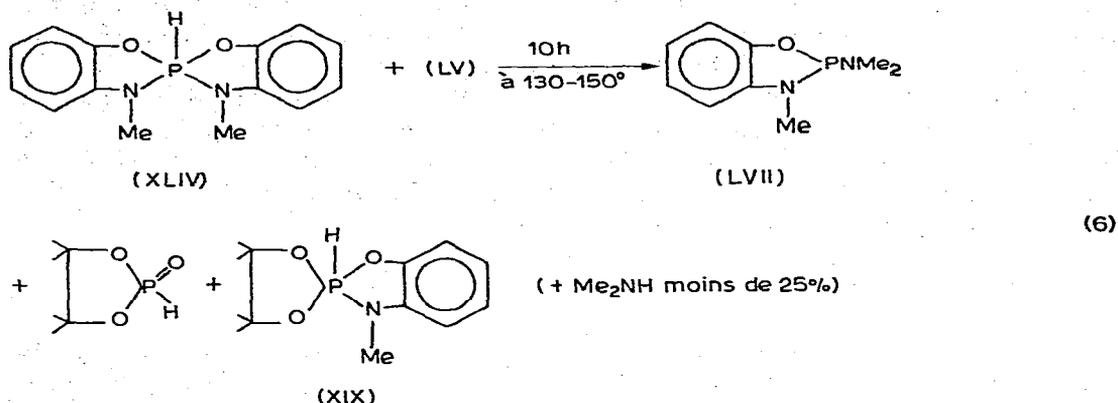
Le point fondamental est l'obtention d'une structure trivalente à partir d'un composé pentacoordiné, réaction qui ne peut selon notre hypothèse se réaliser qu'avec la rupture préliminaire d'un cycle. Il a été montré en effet que: (a) La coupure d'une liaison  $\text{P}^{\text{III}}\text{N}$  par une fonction nucléophile protique NH dépend de la basicité de cette dernière [25,26], la vitesse de réaction augmente avec le  $\text{p}K_b$  de NH. (b) Dans les spirophosphoranes de structure (A) et (B) le groupement NH lié à P avait une basicité voisine de celle du pyrrole [24] or la vitesse de réaction de (VIII) avec une amine de  $\text{p}K$  voisin de celui du pyrrole réalisée dans les mêmes conditions que les réactions (2) et (3) est pratiquement nulle [26]. Il est donc vraisemblable que l'évolution très rapide des réactions (2) et (3) est due à la forte basicité d'une fonction  $\text{CH}_2\text{NH}_2$  résultant de l'ouverture du cycle de (III) et (IV). (c) La rupture des cycles des phosphoranes de structure (A) et (B) se faisait essentiellement entre le phosphore et l'azote [12,17,20,23,27], (d) La même réaction est observée sur les tetraoxyspirophosphoranes à liaison P-H.

Quand le dérivé trivalent du phosphore ne se prête pas à des réarrangements ultérieurs la structure du diphosphite est déterminée sans ambiguïté sur un produit distillé.



En effet les cycles glycol tetraméthylé de (LVI) sont très stables. (LVI)  $\delta^{31}\text{P}$  — 142(b)ppm (50%) et — 149.5 (a)ppm (50%). Un résultat voisin est obtenu avec le spirophosphorane (XI). Par contre les spirophosphoranes comme (XXXVII) et (XXXVIII) (Tableau 2) dans le spectre desquels on ne voit pas de forme trivalente à  $150^\circ$  donnent un essai chimique négatif (dégagement de diméthylamine faible et très lent; par exemple le mélange (XXXVIII) + (VIII) chauffé 18h à  $100^\circ$  donne un dégagement d'amine inférieur à 15% [il était de 100% en 1h dans les mêmes conditions pour les réactions (2) et (3)].

Les essais chimiques négatifs ou douteux sur (XXXVII), (XXXVIII) et (XLIV) en ce qui concerne le dégagement d'amine nous ont permis d'observer une réaction concurrente de redistribution qui conduit à un spirophosphorane mixte (réaction 6);



dans le cas de (XXXVII) les deux réactions aminolyse et redistribution évoluent simultanément. Nous considérons ces réactions de redistribution comme une permutation de ligands entre deux structures trivalentes (LV) et (XLIV') [forme P<sup>III</sup> de (XLIV)], et (LV) et (XXXVII'). Nous considérons que l'évolution du système vers une redistribution, compte tenu de la température élevée nécessaire, résulte dans le cas de (XLIV) d'une diminution importante de la basicité de la fonction NH libérée par l'équilibre tautomère. Ces diverses observations nous paraissent donc justifier le schéma (1) comme méthode chimique de mise en évidence de l'équilibre P<sup>III</sup>  $\rightleftharpoons$  P<sup>V</sup>.

Nous allons examiner successivement l'influence de la nature, du nombre et de la position des substituants des atomes de carbone des cycles ainsi que la substitution de l'atome d'azote.

### Substitution au carbone des cycles

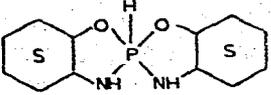
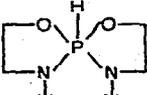
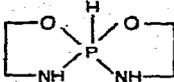
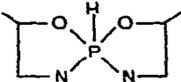
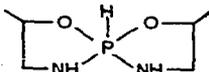
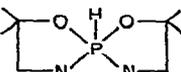
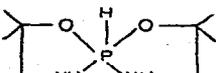
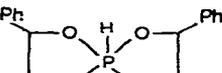
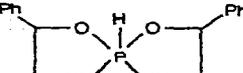
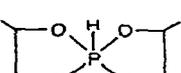
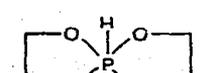
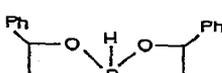
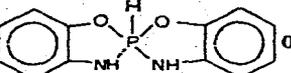
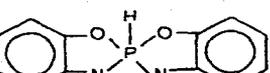
*Nature du substituant.* Les substituants aromatiques favorisent la structure pentacoordinée plus que les substituants aliphatiques; les composés (XL) et (XLI) ainsi que (XLII) et (XLIII) en fournissent l'exemple le plus marqué, l'effet étant plus discret sur les autres composés. Quand les atomes de carbone font eux mêmes partie du cycle insaturé l'effet est de loin le plus important qui ait été observé jusqu'alors comme le montre la comparaison de (XXXIX) (90% de forme P<sup>III</sup> à  $20^\circ$ ) et de (XLIV) (100% de forme P<sup>V</sup> à  $100^\circ$ ).

TABLEAU 1

Phosphorane	pIII(%)		pIII $\delta_{31\text{P}}$ (ppm)	pV $\delta_{31\text{P}}$ J(PH)Hz	Phosphorane	pIII(%)		pIII $\delta_{31\text{P}}$ (ppm)	pV $\delta_{31\text{P}}$ J(PH)
	20°	100°				20°	100°		
	68		-146	+50 777		33	64	-134	+37 850
	9	50	-148	+43.5 777		0	17	-128	+35 830
	0	18	-148	+50 777		0			+37 826
	8	25	-148	+49 770		0	4	-130	+35 830
	4	20	-145	+49 775		0	0		+34.5 826
	0	0		+49 776		0	0		+37 840
	0	0		+47 772		0	0		+35 884
	0	0		+44 826					
	80		-147	+52 785		30	<sup>a</sup>	-128	+49.5 846
	30	70	-146.5	+52 773		0	<sup>a</sup>	-125	+40.5 844
	20	56	-146	+54.5 782		0	15	-134	+42 868
	0	3	-142	+46 824		0	0		+39.5 870
	0	26	-142	+52.5 778		0	1 <sup>b</sup>	-132	+36 880

<sup>a</sup>Le produit commence à se décomposer. <sup>b</sup>Nous avons observé pour ce dérivé un commencement de redistribution à 150° (avec formation des spirophosphoranes symétriques).

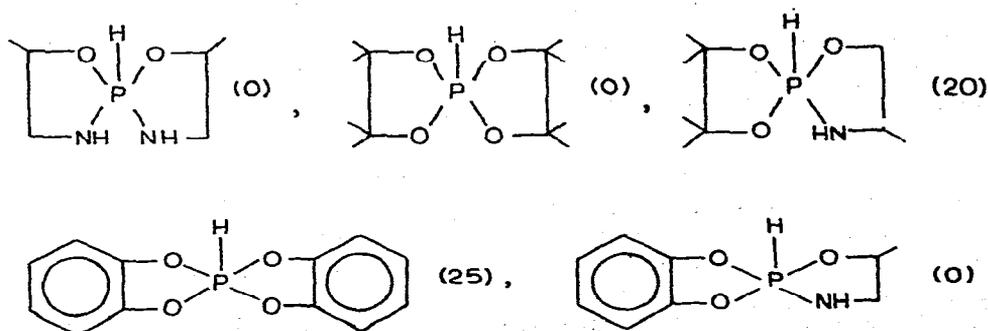
TABLEAU 2

Phosphorane	pIII (%)		pIII $\delta^{31}\text{P}$ (ppm)	pV $\delta^{31}\text{P}$ (ppm)	Phosphorane	pIII (%)		pIII $\delta^{31}\text{P}$ (ppm)	pV $\delta^{31}\text{P}$ (ppm)
	20°	150°				20°	180°		
	0	40	-143	+58 729		90		-137	+63 768
	0	25	-136	+53.5 739		40		-141	+62.5 745
	0	2	-140	+54.5 745		20	64	-138	+66 752
	0	0		+56 738.5		5	60	-136 -141	+63 785
	0	0		+54 780		5	55	-137.5 -147	+67 760
	0	0		+57.5 735		0	6	<sup>a</sup>	+63 778
	0	0		+47.5 835		0	0		+51.5 884

<sup>a</sup>La valeur 6% à 100° est déduite du spectre de <sup>1</sup>H (non visible en RM de <sup>31</sup>P).

La comparaison des dérivés mixtes du Tableau 1 montre également que d'une part ce qui a été observé pour les dérivés symétriques du Tableau 2 est également vrai ici, comparer (XVI) et (XIX), (XXVIII) et (XXXII), (XIX) et (XV), (XXI) et (XXVII), d'autre part que la nature du cycle qui ne participe pas directement au phénomène de tautomérie joue néanmoins un rôle dans l'amplitude de celui-ci. Pour l'ensemble des composés du tableau sur lesquels le phénomène est perçu en RM de  $^{31}\text{P}$  on voit qu'un reste pyrocatechol favorise plus qu'un reste pinacol la structure pentacoordinée.

*Nombre et position des substituants.* À première vue dans chaque série homogène (lecture verticale des tableaux) la forme pentacovalente paraît stabilisée avec la substitution progressive des atomes de carbone des cycles exception faite dans tous les cas des dérivés du cyclohexylaminoéthanol. En ce sens ces composés présentent une analogie avec les spiroposphoranes dérivant des glycols. En fait pour un même degré de substitution l'effet peut être très différent selon que la substitution a lieu en  $\alpha$  de l'atome d'azote ou en  $\alpha$  de l'atome d'oxygène comme le montre la comparaison de (XI) et de (XIII)(bis). Dans (XII) et (XIII) nous observons le même phénomène, l'écart serait ici trop faible pour être considéré si il ne se retrouvait dans les composés (XXIV) et (XXV). De plus en accord avec cette observation nous voyons que dans le passage de (XVII) à (XVIII) (un groupe  $\text{CH}_3$  supplémentaire mais en  $\alpha$  de l'azote) le déplacement vers la forme  $\text{P}^{\text{V}}$  est faible, par contre de (XVII) à (XX) (un groupe  $\text{CH}_3$  supplémentaire mais géminé avec le premier en  $\alpha$  de l'oxygène) le déplacement vers la forme  $\text{P}^{\text{V}}$  est important. La comparaison similaire des composés symétriques (XL), (XL)(bis) et (XLII) montre une incohérence en effet si l'augmentation de forme  $\text{P}^{\text{V}}$  attendue est bien observée entre (XL) et (XL)(bis), (XLII) n'occupe plus la position intermédiaire décelée dans la séquence (XVII)  $\rightarrow$  (XVIII)  $\rightarrow$  (XX). Ceci nous amène à comparer les dérivés symétriques et les dérivés mixtes: dans les séquences suivantes le chiffre indiqué après chaque structure est le pourcentage de forme trivalente à 100°.

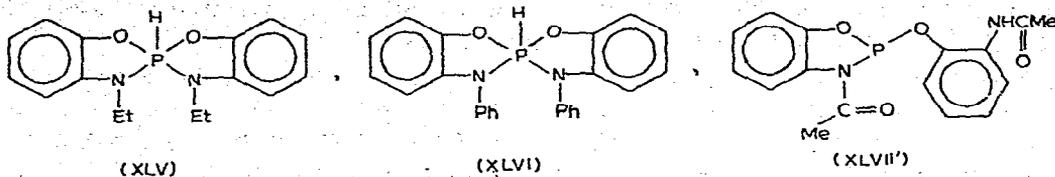


Nous voyons que les dérivés mixtes ne donnent pas une valeur moyenne entre les dérivés symétriques dont ils dérivent une observation similaire a été faite dans le cas d'autres dérivés du Tableau 2: (XXXIII), (XXXIV), (XXXVII) [13] et (XLII).

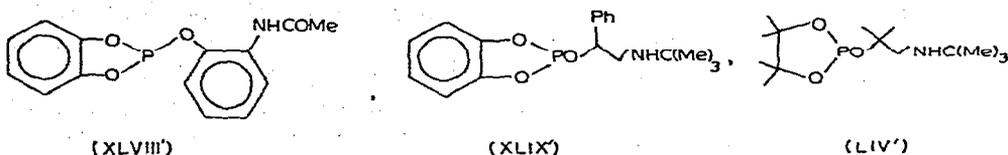
#### *Substitution à l'atome d'azote*

D'une manière générale la substitution à l'atome d'azote par un radical  $\text{CH}_3$  défavorise la structure pentacoordinée cependant cet effet peut être forte-

ment diminué sinon annulé par la substitution au carbone des cycles (Tableaux 1 et 2); on ne connaît que deux ou trois cas concernant l'effet produit par d'autres ligands. Par exemple; dans le composé (XVI) quand le substituant de l'azote est remplacé [20] par  $C_2H_5$  puis par  $C_6H_5$  le taux de forme trivalente passe à 97 puis 100%. Les composés (XLV) à (LIV) ont été préparés dans le but de préciser ce point.



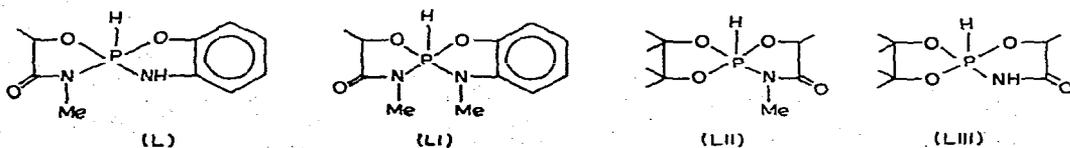
(XLV):  $\delta^{31}P$  +50 ppm,  $\delta^1H$  8.8 ppm,  $J(HP)$  852 Hz. (XLVI):  $\delta^{31}P$  +58 ppm,  $\delta^1H$  9.4 ppm,  $J(HP)$  880 Hz. (XLVI'):  $\delta$  -124 ppm (2 à 3% à 20°). (XLVII'):  $\delta^{31}P$  -124 ppm.



(XLVIII'):  $\delta^{31}P$  -128.5 ppm, (XLIX'):  $\delta^{31}P$  -130.5 ppm, (LIV'):  $\delta^{31}P$  -143 ppm.

A température ordinaire le composé (XLV) ne présente pas de forme trivalente tandis qu'il est possible de déceler quelques % de celle-ci dans le composé (XLVI) et que (XLVII) existe entièrement sous forme tricoordonnée (XLVII'). La comparaison avec le phosphorane (XLIV) (100% de forme  $P^V$  à 100°) montre que la structure pentacoordinée est dans cet exemple défavorisée par l'encombrement stérique et la diminution du caractère basique de l'azote.

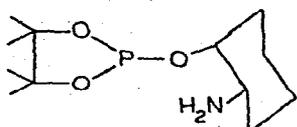
La comparaison des couples (XXIX) - (XLIX') et (XX) - (LIV') met clairement en évidence le rôle défavorable de l'encombrement stérique sur l'azote. Dans le but d'intervenir au niveau de la basicité de l'atome d'azote sans modifier son encombrement stérique nous avons synthétisé les composés (L) à (LIII).



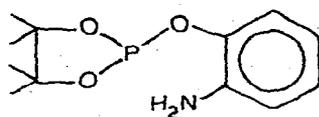
(L):  $\delta^{31}P$  +52 ppm,  $J(PH)$  840 Hz. (LI):  $\delta^{31}P$  +50 ppm,  $J(PH)$  842 Hz. (LII):  $\delta^{31}P$  +48.5 ppm,  $J(PH)$  768 Hz. (LII'): (65% à 20°)  $\delta^{31}P$  -146 ppm. (LIII):  $\delta^{31}P$  +50 ppm  $J(PH)$  800 Hz. (LIII'): (70% à 20°)  $\delta^{31}P$  -146 ppm.

La comparaison de (LIII) avec les composés (X) à (XV) du Tableau 1 montre que l'introduction d'un groupement  $C=O$  en  $\alpha$  de l'azote, qui diminue sa basicité, est défavorable à la structure pentacoordinée dans cette série; par contre contrairement à tous les cas de tautomérie observés jusqu'alors la méthylation de l'azote, passage de (LIII) à (LII) n'est pas un facteur défavorable. Les dernières remarques sur le rôle de la basicité de l'azote permettent de

revenir sur les observations du paragraphe précédent et de constater que les substituants inducteurs donneurs sur le carbone en  $\alpha$  de l'azote et qui tendent à augmenter sa basicité sont moins favorables à la cyclisation que les substituants situés en  $\beta$  [comparer (XI) et (XIII)(bis)], de même on voit que dans les formes  $P^{III}$  de (IX) et de (XV) c'est dans (IX') que la fonction  $NH_2$  est la plus basique, le même raisonnement peut être tenu entre (XI') et (XIII')(bis). Enfin le composé (LI) peut se classer parmi les phosphoranes méthylés à l'azote les plus stables du Tableau 2.



(IX')



(XV')

### Conclusion

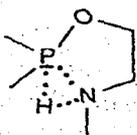
Nous avons étendu au cas des spirophosphoranes dérivant des aminoalcools une méthode chimique de mise en évidence de l'équilibre tautomère que nous avons précédemment appliquée au cas des spirophosphoranes dérivant des glycols. Cette méthode peut également être utilisée pour la synthèse de phosphites et d'alcoxyaminophosphines comportant deux atomes de phosphore.

Au cours de ce travail une nouvelle réaction de redistribution entre structure spirannique en équilibre et dérivé trivalent a été observée. En ce qui concerne les facteurs qui régissent le déplacement de l'équilibre entre la forme tricoordinnée et pentacoordinnée, nous pensons d'après les observations précédentes que:

(a) Si il est évident que l'encombrement stérique au niveau de l'atome d'azote joue un rôle déterminant dans les cas extrêmes (radical tertio-butyle et groupement acyle non inclus dans le cycle) ce facteur n'est pas seul en cause car il est difficile de rationaliser selon ce concept les différences observées entre  $N-CH_3$  et  $N-C_6H_5$  la variation de basicité de l'atome d'azote qui résulte de ces différentes substitutions intervient également.

(b) La grande stabilité de la forme pentacoordinnée des dérivés de l'orthoaminophénol provient du fait que le système coplanaire réalisé entre le cycle benzénique, le phosphore, l'oxygène et l'azote est une tendance à l'aromatization de l'ensemble. Cet effet est de loin celui qui a la plus grande amplitude.

(c) Dans la forme trivalente, la basicité de l'atome d'azote intervient soit pour fixer le proton, soit pour engager son doublet sur une orbitale vacante de l'atome de phosphore, on peut grossièrement considérer le phénomène comme une prototropie entre deux sites basiques et envisager un état de transition de la forme (C).

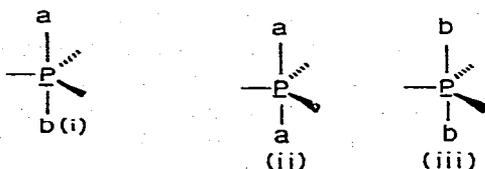


(C)

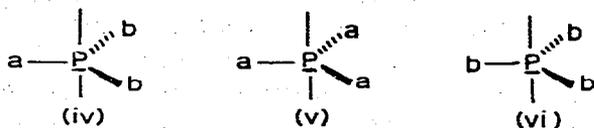
Ceci explique que à un environnement immédiat du phosphore de la forme trivalente qui détermine sa densité électronique correspond une basicité idéale de l'atome d'azote en deçà et au delà de laquelle la cyclisation ne sera pas favorisée.

(d) Les effets stériques résultant de la substitution au carbone des cycles ont une contribution majeure en favorisant la fermeture des angles O—C—C et N—C—C donc en facilitant la cyclisation. Dans la substitution en  $\alpha$  de l'azote l'effet stérique s'accompagne d'un effet électronique qui peut affecter la basicité de l'azote.

(e) Les effets stériques et électroniques ne suffisent pas pour expliquer l'ensemble des résultats observés. Notamment une certaine incohérence entre séries distinctes: spirophosphoranes symétriques dérivant des glycols, spirophosphoranes symétriques dérivant des aminoalcools et spirophosphoranes mixtes. Ceci nous amène à penser que les facteurs de symétrie sont à considérer en ce qui concerne le déplacement de l'équilibre vers la forme pentacoordinée. Ces facteurs ont été mis en évidence par Ramirez, Ugi et coll. [18a,f]: l'énergie de la forme pentacoordinée est abaissée (plus grande stabilité) quand les atomes directement liés au phosphore sont de même nature d'une part dans le plan équatorial, d'autre part en position axiale la forme (i) est moins stable que ne seraient les formes (ii) et (iii). L'effet est encore plus marqué en position équa-



toriale dans laquelle l'interaction avec les orbitales  $3d$  est plus prononcée: la forme (iv) est moins stable que ne seraient les formes (v) et (vi).



Ce concept général est en bon accord avec ce que nous observons pour les trois séries de spirophosphoranes à liaison N—H présentées ici. Les quelques éléments de comparaison dont nous disposons dans les trois séries de spirophosphoranes à liaison N—CH<sub>3</sub> bien que défavorables à ce concept ne sont pas suffisants pour conclure.

Nous pensons enfin que ces résultats seront utiles en ce qui concerne l'étude du mécanisme de stéréomutation de la structure pentacoordinée [18,19].

### Partie expérimentale

Les déplacements chimiques de  $^{31}\text{P}$ , mesurés sur un appareil JEOL C60HL, sont donnés par rapport à  $\text{H}_3\text{PO}_4$  à 85%. Les pourcentages des signaux à différentes températures permettant d'estimer la proportion des formes  $\text{P}^{\text{III}}$  et  $\text{P}^{\text{V}}$  sont mesurés sur la moyenne de plusieurs intégrations; les produits

étant en solution concentrée dans le dichlorobenzène. Tous les composés méthylés à l'azote ont été enregistrés en résonance magnétique protonique à différentes températures (avec et sans découplage hétéronucléaire) sur un appareil JEOL C60HL avec le TMS ou le HMDS comme référence interne; ceci nous a permis de contrôler les résultats obtenus en RM de  $^{31}\text{P}$ . La valeur 0 figurant dans les pourcentages indique seulement que le signal d'une éventuelle forme trivalente n'a pu être détecté. Les aminoalcools employés dont la plupart ont été préparés au laboratoire sont tous *d,l* ou *érythro*. La valeur indiquée du couplage phosphore proton est une moyenne quand les produits concernés existent sous plusieurs formes diastéréoisomères.

### Synthèse des spiroposphoranes

Les composés (XI),(XV) - (XVII),(XXIII),(XXV),(XXXVIII),(XL) des Tableaux 1 et 2 ont été également décrits dans d'autres travaux [13,20].

Le Tableau 3 donne les caractéristiques des autres composés et la méthode de synthèse utilisée parmi l'une des suivantes.

TABLEAU 3

Composés	Méthode de synthèse	Rdt. (%)	Éb. ou F. (°C/mmHg)	$n_D^{20}$
(IX)	C'		72	
(X)	Ref. 12			
(XII)	C	90	$70/2 \times 10^{-1}$	1.465
(XIII)	C'	83	$70/5 \times 10^{-2}$	1.475
(XIII)(bis)	C'	76	52 (éther de pétrole)	
(XIV)	C		143	
(XVIII)	D	55	$82-90/10^{-2}$	1.464
(XIX)	D	70	93 (benzène)	
(XX)	C'	70	$78/2.10^{-2}$	1.458
(XXI)	F'		98 (éther)	
(XXII)	F'	60	62 (benzène)	
(XXIV)	E	70	89 (benzène)	
(XXVI)	E	80	120 (éther)	
(XXVII)	F	65	120 (éther)	
(XXVIII)	G	a	a	
(XXIX)	F	a	a	
(XXX)	F	93	106 (benzène)	
(XXXI)	F	78	160 (chloroforme/éther)	
(XXXII)	F'	41	99 (éther)	
(XXXIII)	A'		120	
(XXXIV)	Ref. 4, 6, 7, 9			
(XXXV)	A'		105 (cyclohexane)	
(XXXV)(bis)	A	90	98 (éther)	
(XXXVI)	A		112 (benzène)	
(XXXVII)	Ref. 7, 12			
(XXXIX)	Ref. 12			
(XL)(bis)	A	80	$68/2 \times 10^{-1}$	1.460
(XLI)	A	71	98 (éther)	
(XLII)	A	67	$70 - 80/4 \times 10^{-2}$	1.470
(XLIII)	A	48	152 (éther)	
(XLIV)	A'	85	133 (benzène)	
(XLV)	A'	45	107 (benzène)	
(XLVI)	B	44	100 (benzène)	
(XLVII)	B	90	100 (benzène)	
(XLVIII)	F	61	110 (benzène)	
(XLIX)	F	a		
(L)	H	51	136 (éther)	
(LI)	H	59	128 (benzène)	
(LII)	C'	65	$95 - 97/4 \times 10^{-2}$	1.471
(LIII)	C	79	$118/10^{-2}$	1.474
(LIV)	C'	85	$97 - 99/2 \times 10^{-1}$	1.451

<sup>a</sup>Produit non isolé.

**(1) Synthèse des spiroposphoranes symétriques**

*Méthode A.* Une solution benzénique de 2 équivalents d'ainoalool et 1 équivalent de tris (diméthylamino) phosphine est chauffée au reflux du benzène. La diméthylamine dégagée est entraînée par un courant d'azote et dosée au fur et à mesure par acidimétrie. En 2 heures il se dégage 90 à 95% de la quantité théorique d'amine. Le solvant est chassé et le produit est purifié par distillation ou recristallisation.

*Méthode A'.* La méthode précédente peut être modifiée en chauffant au bain d'huile à 100° un mélange convenable d'ainoalool et de P(NMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub> en l'absence de solvant. La suite de la réaction est conduite comme précédemment.

*Méthode B.* Un mélange de 2 équivalents d'ainoalool et de 3 équivalents de triéthylamine, dilué par du benzène anhydre, est additionné goutte à goutte sous bonne agitation à 1 équivalent de PCl<sub>3</sub> en solution benzénique. Après filtration du chlorhydrate de triéthylamine le solvant est chassé et le résidu purifié.

**(2) Synthèse des spiroposphoranes dissymétriques**

A partir du diméthylamino-2 tétraméthyl-4,5 dioxaphospholane-1,3,2 (LV).

*Méthode C.* Dans les mêmes conditions que la méthode A en ajoutant 1 équivalent d'ainoalool au composé (LV).

*Méthode C'.* Chauffage de (LV) et de l'ainoalool selon le protocole A'.

À partir du chloro-2 tétraméthyl-4,5 dioxaphospholane-1,3,2 (LVIII).

*Méthode D.* On additionne le dérivé phosphoré en solution benzénique à un mélange de 1 équivalent d'ainoalool et 1 équivalent de triéthylamine à une température de 15 à 20°. Le chlorhydrate d'amine est filtré et le résidu purifié après évaporation du solvant.

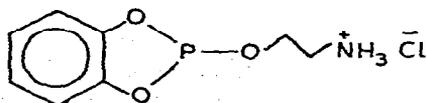
À partir du diméthylamino-2 benzo-4,5 dioxaphospholane-1,3,2 (LIX).

*Méthode E.* Identique à la méthode C par réaction de (LIX) sur un ainoalool.

À partir du chloro-2 benzo-4,5 dioxaphospholane-1,3,2 (LX)).

*Méthode F.* Réaction du composé phosphoré sur un ainoalool en présence de triéthylamine selon la méthode D.

*Méthode F'.* C'est une variante de la méthode F. Elle nous a permis notamment de préparer le spiroposphorane (XXII).



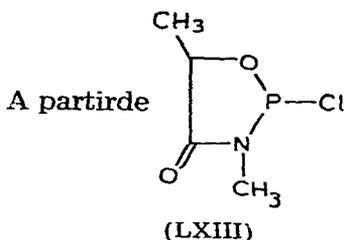
(LXI)

À 10.2g de (LX) et 50 ml de THF on ajoute goutte à goutte, en agitant, une solution de 3.55g d'éthanolamine dans 20 ml de THF sec. Il se forme un précipité blanc qui est filtré et séché. Ce composé solubilisé dans le HMPT ne présente qu'un seul signal à -127 ppm en RMN de <sup>31</sup>P ce qui permet de lui attribuer la structure (LXI). Les 11.2g du sel (LXI) ainsi obtenus (rdt. 82%) sont mis en suspension dans 50 ml de benzène et additionnés de 4.85 g de

triéthylamine. Le mélange est agité pendant 3 heures puis filtré. Le filtrat est concentré et le spiroposphorane (XXII) est obtenu avec un rendement quantitatif. La recrystallisation dans le benzène fournit 5.6g de produit pur. [F. 62°, Rdt 60% (en produit recrystallisé par rapport au sel).]

A partir du *N*-pyrrolo-2 benzo-4-5 dioxaphospholane-1,3,2 (LXII).

*Méthode G.* Les essais de préparation du spiroposphorane (XXVIII) par les méthodes précédentes n'ont pas été satisfaisants, toutefois le dérivé (LXII) réagissant mole à mole sur le *N*-méthylaminoéthanol dans le benzène pendant 2 heures à 30° nous a conduit de façon quantitative au composé attendu. L'isolement de ce spiroposphorane est malheureusement impossible, dans toutes les tentatives de distillation le produit s'est décomposé avec formation de dérivés hexacoordinés.



*Préparation du composé (LXIII).* Sous bonne agitation 10 g de  $\text{PCl}_3$  en solution benzénique sont ajoutés goutte à goutte à un mélange de 7.1 g de *N*-méthyl lactamide et 15.4 g de triéthylamine dilué dans 50 ml de benzène anhydre, la température étant maintenue vers 15 à 20°. Le mélange réactionnel est agité pendant 2 heures après la fin de l'addition puis filtré. Le filtrat est concentré sous vide et le résidu distillé. Eb./2mmHg 55°. Rdt. 8 g (69%). RMN  $\delta^{31}\text{P}$  -174 ppm (pur).  $\text{N-CH}_3$   $\delta$  2.6 ppm (d)  $J(\text{H-P})$  10 Hz;  $\text{OCHCH}_3$   $\delta$  1.3 ppm (d)  $J(\text{H-CH}_3)$  7 Hz (solvant  $\text{C}_6\text{D}_6$ ).

*Méthode H.* On additionne le dérivé chloré (LXIII) à un aminoalcool en présence de triéthylamine selon la méthode D.

### (3) Essai chimique

Réaction de (LV) sur les spiroposphoranes à liaison P—H.

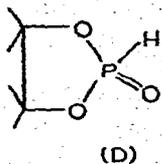
Le mélange des deux composés est chauffé au bain d'huile sous un courant d'azote et la diméthylamine dégagée est titrée par acidimétrie.

Premier exemple (XII) et (LV). Le mélange de 4.5g du spiroposphorane (XII) et de 3.5g de (LV) est chauffé à 100° pendant 24 heures. On dose 70% de la quantité théorique d'ammine et on obtient un résidu brun que l'on distille sous vide. Eb./10<sup>-2</sup> mmHg 145°.  $n_D^{20}$  1.477. Rdt. 4.8g(65%). Les spectres de RMN de  $^1\text{H}$  et  $^{31}\text{P}$  confirment la structure du dipnosphite (LVI).

Deuxième exemple: redistribution (XLIV) et (LV): 1.65g de (LV) et 2.4g du composé (XLIV) sont chauffés tout d'abord pendant 6 heures à 100°. À ce stade 15% de la quantité théorique d'ammine sont dosés. Après avoir porté le mélange à 130° pendant 2 heures 30 minutes le pourcentage atteint 25% puis 30% après 3 heures de chauffage à 150°.

Le résidu est distillé sous vide et l'on obtient deux fractions: Fraction 1.

Éb./0.3mmHg 90–95°. Rdt.0.9g. La RMN de  $^1\text{H}$  et  $^{31}\text{P}$  permet de caractériser un mélange de (LVII) et (D).



Le composé (LVII) a été préparé par ailleurs par réaction du *N*-méthyl *o*-aminophénol sur  $\text{P}(\text{NMe}_2)_3$  en quantités équimoléculaires. Eb./0.1 mmHg 73–75°.  $n_D^{20}$  1.564. Rdt. 68%. RMN (pur)  $\delta^{31}\text{P}$  –131 ppm; (solvant  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta^1\text{H}$  2.2 ppm  $\text{PN}(\text{CH}_3)_2$ ,  $J(\text{H}-\text{P})$  9 Hz;  $\delta^1\text{H}$  2.7 ppm  $\text{P}-\text{N}-\text{CH}_3$ ,  $J(\text{H}-\text{P})$  9.5 Hz. Le phosphonate  $\text{P}-\text{H}$  a été décrit précédemment.

Fraction 2. Éb./0.3 mmHg 140–150°. Rdt. 1.6g. Les paramètres RMN de  $^1\text{H}$  et  $^{31}\text{P}$  correspondent à la structure du spiroposphorane (XIX).

### Bibliographie

- 1 L. Anschutz et W. Broeker, *Chem. Ber.*, 61 (1928) 1246 et 76 (1943) 218; L. Anschutz et W. Marquant, *Chem. Ber.*, 80 (1956) 1119.
- 2 (a) R. Burgada et D. Bernard, *C. R. Acad. Sci. Ser. C*, 273 (1971) 164; (b) J. Gloede et H. Groos, *J. Prakt. Chem.*, 314 (1972) 184.
- 3 D. Bernard, C. Laureço et R. Burgada, *J. Organometal. Chem.*, 47 (1973) 113.
- 4 R. Burgada, *Ann. Chim.*, 8 (1963) 347.
- 5 L.V. Nesterov, R.A. Sabirova, N.E. Kepisheva et R.I. Mutalapova, *Dokl. Akad. Nauk. SSSR*, 148 (1963) 1085.
- 6 N. P. Grechkin, R. R. Shagidullin et L. N. Grishina, *Dokl. Akad. Nauk. SSSR*, 161 (1965) 115.
- 7 T. Reetz et J. F. Powers, *U.S. Patent*, 3, 172, 903 (1965).
- 8 G. Martin et R. Burgada, résultat inédit (1966).
- 9 R. Burgada, D. Houalla et R. Wolf, *C. R. Acad. Sci. Ser. C*, 264 (1967) 356.
- 10 N. P. Grechkin, R. R. Shagidullin et G. S. Goubanova, *Izv. Akad. Nauk SSSR*, 8 (1968) 1797.
- 11 (a) R. Burgada, H. Germa, M. Willson et F. Mathis, *Tetrahedron*, (1971) 5833; (b) H. Germa, M. Willson et R. Burgada, *C. R. Acad. Sci. Ser. C*, 270 (1970) 1426.
- 12 M. Sanchez, R. Wolf, R. Burgada et F. Mathis, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1968) 773.
- 13 D. Houalla, M. Sanchez, L. Beslier et R. Wolf, *Org. Magn. Resonance*, (1971) 45.
- 14 C. Laureço et R. Burgada, *C. R. Acad. Sci. Ser. C*, 275 (1972) 237.
- 15 R. Burgada, M. Bon et F. Mathis, *C. R. Acad. Sci. Ser. C*, 265 (1967) 1499.
- 16 J. Ferekh, A. Munoz, J. F. Brazier et R. Wolf, *C. R. Acad. Sci. Ser. C*, 272 (1971) 797.
- 17 R. Burgada, D. Bernard et C. Laureço, *C. R. Acad. Sci. Ser. C*, 274, (1972) 419.
- 18 (a) F. Ramirez et I. Ugi, *Advances in Physical Organic Chemistry*, Vol. 9, Academic Press, 1971; (b) I. Ugi et F. Ramirez, *Chem. Brit.*, (1972) 198; (c) F. Ramirez, I. Ugi, S. Pfohl, E. A. Tsolis, J. F. Pilot, C. P. Smith, D. Marquarding, P. Gillespie et P. Hoffmann, *Phosphorus*, 1 (1971) 1; (d) I. Ugi, D. Marquarding, H. Klusacek, P. Gillespie et F. Ramirez, *Accounts Chem. Res.*, 4 (1971) 288; (e) P. Gillespie, P. Hoffmann, H. Klusacek, D. Marquarding, S. Pfohl, F. Ramirez, E. A. Tsolis et I. Ugi, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, (1971) 10; (f) R. S. Berry, *J. Chem. Phys.*, 32 (1960) 933; (g) W.G. Klemperer, *J. Chem. Phys.*, 56 (1972) 5478.
- 19 E.L. Muetterties, W. Mahler et R. Schmutzler, *Inorg. Chem.*, 2 (1963) 613; E.L. Muetterties et R. A. Schunn, *Quart. Rev.*, 20 (1966) 245.
- 20 M. Sanchez, Thèse de l'Université de Toulouse, 1971.
- 21 R. Burgada, travail inédit.
- 22 J. F. Brazier, J. Ferekh, A. Munoz et R. Wolf, *C. R. Acad. Sci. Ser. C*, 272 (1971) 1521.
- 23 R. Burgada, H. Germa et M. Willson, *Tetrahedron*, 29 (1973) 727.
- 24 R. Mathis, R. Burgada et M. Sanchez, *Spectrochim. Acta*, Part A 25 (1969) 1201.
- 25 R. Burgada, Colloque International du C. N. R. S. n° 182, Paris, mai 1969. Editions du C.N.R.S. p.247
- 26 L. Lafaille, F. Mathis et R. Burgada, *C. R. Acad. Sci.*, 270 (1970) 1138.
- 27 R. Burgada, 5th All-Union conference on the chemistry of organophosphorus compounds (26 - 30 juin 1972, Moscou), sous presse.