

SYNTHÈSE DE P-METHYL ET P-PHENYL SPIROPHOSPHORANES A PARTIR DE DIOLS OU D'AMINOALCOOLS

Christian MALAUAUD,* Yves CHARBONNEL et Jean BARRANS

Laboratoire des Hétérocycles du Phosphore et de l'Azote
 Université Paul Sabatier, 118 route de Narbonne, 31077 TOULOUSE CEDEX

(Received in France 17 October 1974; received in UK for publication 13 January 1975)

De nouveaux spirophosphoranes à liaison P-R (R = \emptyset , Me), dérivant de diols-1,2 et d'aminoolcools-1,2 aliphatiques sont obtenus par l'intermédiaire d'un composé acyclique du phosphore tricoordiné : $R-P \begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown O \end{matrix} \begin{matrix} \diagup XH \\ \diagdown XH \end{matrix}$ (X = O, NH)

En faisant réagir la bis(diméthylamino)phénylphosphine sur l'éthylène glycol, dans le rapport molaire 1:2, nous avons obtenu non seulement du phényl-2 dioxaphospholane-1,3,2 1 mais également du phényl-5 tétraoxo-1,4,6,9 phospho^V-5 spiro[4.4] nonane 3 ainsi que de la phénylphosphine 4 (Tableau I).

En série aromatique deux réactions analogues ont été mentionnées : d'une part celle de la pyrocatéchine et de la dichlorophénylphosphine (1), d'autre part celle de l'o-aminophénol et de la bis(diéthylamino)éthylphosphine (2) qui donnent, à côté d'un composé du phosphore tricoordiné, un spirophosphorane. Nous avons donc recherché les conditions qui favorisaient la formation du composé 3.

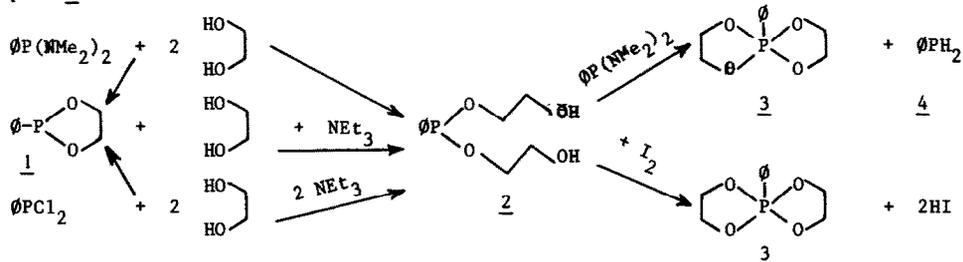


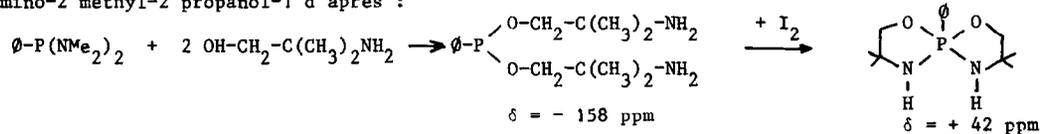
TABLEAU I

Le spectre de RMN de ³¹P du mélange réactionnel précédent montre, outre les signaux correspondants aux composés 1 (-164 ppm), 3 (+20 ppm) et 4 (+126 ppm, J_{PH} = 210 Hz), un singulet à -160 ppm que nous avons attribué à la phénylbis(hydroxy-2 éthoxy)phosphine 2 qui peut également être obtenue par réaction du diol sur le phényldioxaphospholane ou sur la phényldichlorophosphine.

La phénylphosphine 4 résulte de la réduction de l'aminophosphine lors de la cyclisation du composé 2 en 3. Ceci nous a incité à introduire dans le milieu réactionnel un oxydant tel que l'iode en quantité stoechiométrique ; nous avons alors obtenu le spirophosphozane 3 avec un excellent rendement, les composés 1 et 2 ayant entièrement disparu.

Nous avons étendu cette réaction à d'autres diols et aux aminoalcools (Tab. II) qui ne donnent pas, avec les alkyl (ou aryl)dichloro ou bis(diméthylamino)phosphines, de spirophosphora-

nes dans les conditions habituelles. C'est ainsi que la bis(diméthylamino)phosphine réagit sur l'1-amino-2 méthyl-2 propanol-1 d'après :



Les rendements de ces réactions sont de l'ordre de 70%.

		$\delta^{31}\text{P}$ ppm			$\delta^{31}\text{P}$ ppm
	F = 123 °C	+ 20		F = 167 °C	+ 42
	Eb _{0,05} = 100 °C	+ 21		F = 205 °C	+ 40
	F = 136 °C	+ 35		Sub _{0,1} = 60 °C	+39
	F = 177 °C	+ 10,5		non isolé	+34,5

* Le $\delta^{31}\text{P}$ de ce composé est mentionné dans la littérature mais le produit n'a pas été isolé (4)

TABLEAU II

Les résultats d'analyse sont en accord avec les formules proposées.

Il est remarquable que les α -diols et α -aminoalcools aliphatiques conduisent aux spirophosphoranes correspondants par l'intermédiaire d'un composé tricoordiné alors que la pyrocatechine conduit au spirophosphorane par un intermédiaire hexacoordiné (3).

Références :

- (1) M. Wieber et W.R. Hoos, Tetrahedron Letters, 5333, 1968.
- (2) A.N. Pudovik, M.A. Pudovik, S.A. Terent'Eva et E.I. Gol'Dfarb, Zh. Obsch. Khim. 42, 1901, 1972.
- (3) M. Wieber et K. Foroughi, Angew. Chem. internat. Edit. 12, 419, 1973.
- (4) B.C. Chang, W.E. Conrad, D.B. Denney, D.Z. Denney, R. Edelman, R.L. Powell, D.W. White, J. Amer. Chem. Soc. 93, 4004, 1971.