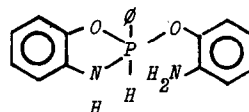


LES PHOSPHORANES MONOCYCLIQUES A LIGAND HYDROGENE INTERMEDIAIRES
DANS LA SYNTHÈSE DE SPIROPHOSPHORANES

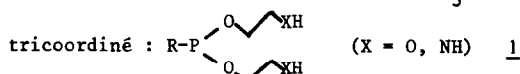
Christian MALAVALD * et Jean BARRANS

Laboratoire des Hétérocycles du Phosphore et de l'Azote
Université Paul Sabatier, 118 route de Narbonne, 31 077 TOULOUSE CEDEX
(Received in France 16 May 1975; received in UK for publication
14 July 1975)

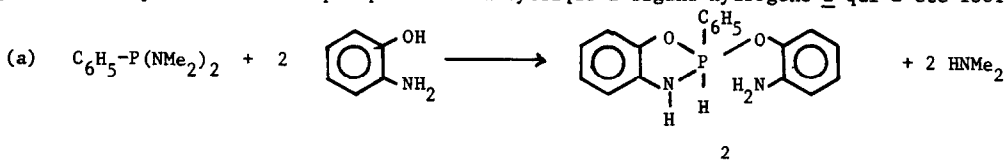
Nous avons isolé un phosphorane monocyclique à ligand hydrogène
et montré que ce type de nouveaux composés intervenait dans la
synthèse des spirophosphoranes à liaison P-R (R = \emptyset ou Me)



Dans une publication antérieure (1), nous avons exposé une nouvelle méthode de synthèse de
spirophosphoranes à liaison P-R (R = CH₃ ou C₆H₅) et mentionné l'existence d'un intermédiaire
tricoordiné :

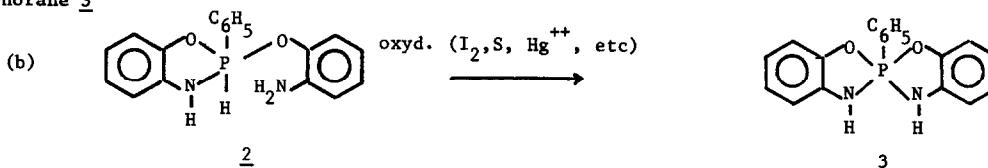


L'étude approfondie de la réaction des aminophosphines sur les α -aminoalcools nous a montré
que l' α -aminophénol donne un phosphorane monocyclique à ligand hydrogène 2 qui a été isolé

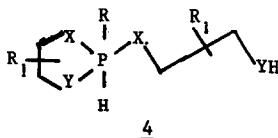


Ce composé est stable : les résultats de son analyse élémentaire * et l'étude de ses spec-
tres de RMN de ¹H et ³¹P sont en accord avec la formule proposée.

L'oxydation de 2 ou le chauffage au dessus de son point de fusion conduisent au spirophos-
phorane 3

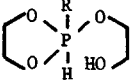
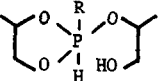
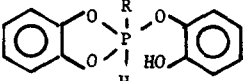
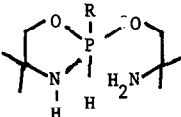
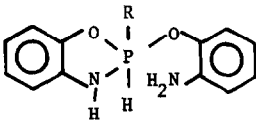
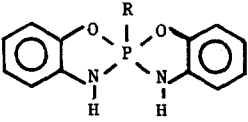


La réaction (a) nous a incité à reprendre nos synthèses précédentes (1) et nous avons pu
observer, pour des concentrations plus grandes que précédemment, la présence du phosphorane
monocyclique 4 :

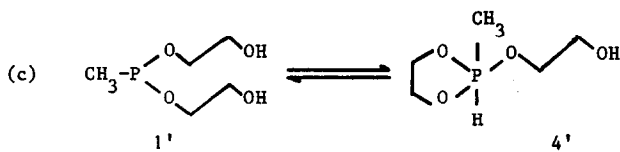


Les caractéristiques des spectres de RMN de quelques-uns d'entre eux sont mentionnées dans le tableau I.

TABLEAU I

		R = Me	R = \emptyset
	$^{31}\text{P } \delta =$ $J_{\text{PH}} =$	$+ 19,5 \cdot 10^{-6}$ 680 Hz	$+ 23 \cdot 10^{-6}$ 648 Hz
	$\delta =$ $J_{\text{PH}} =$	$+ 21 \cdot 10^{-6}$ 680 Hz	$+ 24 \cdot 10^{-6}$ 656 Hz
	$\delta =$ $J_{\text{PH}} =$ $J_{\text{PCH}} =$	$+ 9,5 \cdot 10^{-6}$ 765 Hz 18,3 Hz	
	$\delta =$ $J_{\text{PH}} =$	$+ 41 \cdot 10^{-6}$ 656 Hz	
	$\delta =$ $J_{\text{PH}} =$ $J_{\text{PCH}_3} =$ $J_{\text{PCCH}} =$ $J_{\text{HPCH}_3} =$ $J_{\text{PNH}} =$	$+ 33 \cdot 10^{-6}$ 719,7 Hz 16,25 Hz 1,7 Hz 21,7 Hz	$+ 39,5 \cdot 10^{-6}$ 736 Hz 16 Hz
	$\delta =$ $J_{\text{PCH}_3} =$ $J_{\text{PNH}} =$	$+ 26 \cdot 10^{-6}$ 18,25 Hz 18 Hz	$+ 34,5 \cdot 10^{-6}$

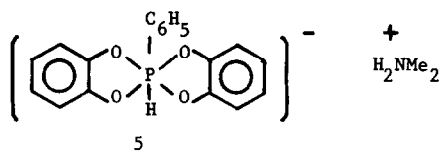
Les phosphoranes à ligand hydrogène 4 peuvent être en équilibre avec le composé tricoordiné 1 : par exemple, ayant étudié en RMP à température variable la réaction (c), nous avons noté qu'un abaissement de température favorisait l'intermédiaire pentacoordiné :



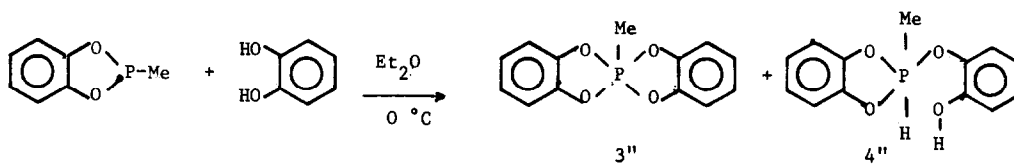
Le pourcentage de $\underline{4'}$: 47% à + 30 °C passe à 60% pour une température de -40 °C.

Il est particulièrement intéressant d'avoir pu isoler un de ces composés qui doivent intervenir dans de nombreuses réactions du phosphore III et qui pourraient sans doute être décelés dans des conditions expérimentales convenables.

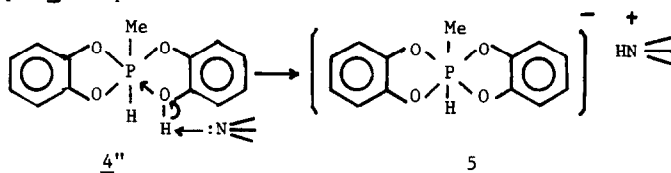
C'est ainsi que lors de la synthèse de spiroposphoranes dérivant de la pyrocatechine nous avons observé, à côté du spiroposphorane attendu, la présence en petite quantité d'un composé du phosphore hexacoordiné $\underline{5}$, comme Wieber et al. (2) l'avaient aussi noté dans des conditions opératoires différentes.



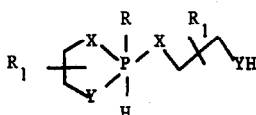
En faisant réagir en milieu neutre et à froid le méthyl-2, benzo(-4,5) dioxaphospholane avec la pyrocatechine, il se forme le phosphorane monocyclique $\underline{4''}$ ($\delta^{31}\text{P} = +9,5 \cdot 10^{-6}$, $J_{\text{PH}} = 765 \text{ Hz}$) et le spiroposphorane $\underline{3''}$ ($\delta^{31}\text{P} = -3 \cdot 10^{-6}$) :



Le composé $\underline{4''}$ disparaissant totalement au profit de $\underline{3''}$ au bout de 48 heures environ. Il est possible que le composé $\underline{5}$ isolé par Wieber résulte de l'action de l'amine sur le phosphorane monocyclique $\underline{4''}$ d'après :



En conclusion, le fait d'avoir observé ou isolé des composés phosphoraniques monocycliques à ligand hydrogène au cours de la réaction de synthèse des spiroposphoranes à liaison P-R permet d'affirmer que cette réaction se fait par un intermédiaire du type :



X = O

Y = NH, O

Partie expérimentale

Un mélange de 11,2g de bis(diméthylamino)phénylphosphine et de 10,9g d'o-aminophénol, en solution dans 20 cc d'acétonitrile, est chauffé à 80 °C environ, la diméthylamine formée est entraînée par un courant d'azote sec et titrée par une solution d'acide sulfurique. Après réaction, la solution est concentrée sous vide puis abandonnée jusqu'à cristallisation (4 heures environ). Les cristaux formés, isolés par filtration sous vide, peuvent être recristallisés dans le toluène.

F = 95 °C

* Analyse : $C_{18}H_{17}N_2O_2P$

Calc. % :	C	66,66	H	5,25	N	8,64	P	9,57
Tr. % :		66,62		5,35		8,59		9,85

Références :

- (1) C. Malavaud, Y. Charbonnel et J. Barrans, *Tétrahedron Letters* 497, 1975
- (2) M. Wieber et K. Foroughi, *Angew. Chem., Internat. Edn.* 12, 419, 1973.