

UNE NOUVELLE SYNTHÈSE DE SPIROPHOSPHORANES

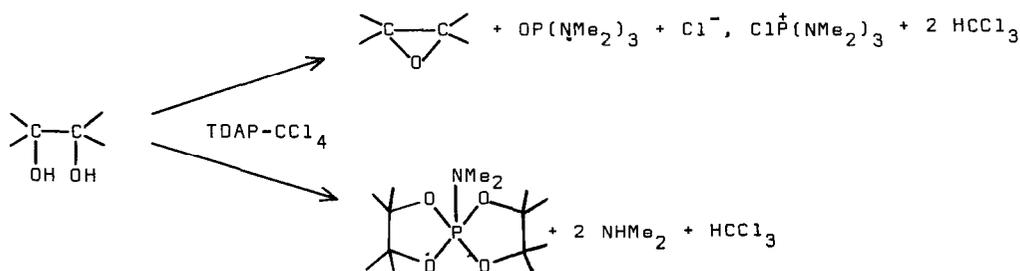
R. BOIGEGRAIN et B. CASTRO

Laboratoire de Chimie Organique II*, Université de Nancy I
Case Officielle 140, 54037 NANCY CEDEX (France)

(Received in France 29 May 1975; received in UK for publication 26 August 1975)

Une récente publication de BONE et TRIPPETT (1) sur la synthèse de tétraoxyspirophosphoranes nous incite à présenter brièvement nos résultats obtenus par une méthode apparentée.

La réaction de la trisdiméthylaminophosphine (TDAP) sur les α -glycols en présence de CCl_4 ou de diisopropylchloramine ne donne pas de monosel d'oxyphosphonium (2) quel que soit le solvant (3, 4), mais selon la structure du glycol, soit un oxiranne, soit un aminotétraoxyphosphorane.

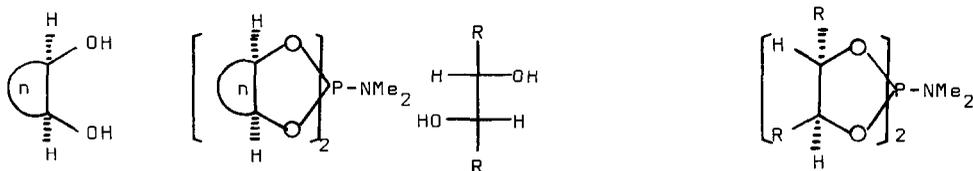


La formation d'oxiranne est observée avec le phényl éthanediol-1,2 et les méso hydrobenzoines. Celle de phosphoranes a lieu au départ de substrats tels que les cis-cycloalcanediols à 6, 7 ou 8 chaînons, les 1- et di-hydrobenzoines, les esters L- et DL-tartriques, et des dérivés gluco et allofurannosiques.

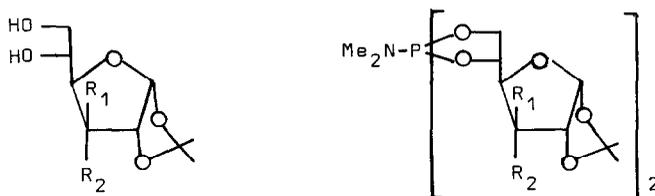
Par exemple, un équivalent de L(+) tartrate d'isopropyle en solution dans le chlorure de méthylène en présence de CCl_4 , est additionné lentement à -40°C d'une solution de 1,6 équivalent de TDAP (quantité nécessaire pour observer en c.c.m. de silice la disparition du substrat au profit d'un produit moins polaire). Le milieu réactionnel est hydrolysé, le chlorure de méthylène est chassé sous vide sans séparation des phases et le phosphorane est alors extrait au pentane avec un rendement de 90 %. Le phosphorane ne subit pas de réaction d'hydrolyse, le pH basique observé est dû à la formation de diméthylamine.

*Equipe de Recherche Associée au CNRS n° 558

Les facteurs gouvernant l'orientation de la réaction vers l'obtention d'oxirane ou de phosphorane, seront discutés dans un article détaillé.



<u>1</u>	n = 6	→	<u>11</u>	(64 %)	<u>4</u>	R = COO ⁱ Pr L(+)	→	<u>14</u>	(90 %)
<u>2</u>	n = 7	→	<u>12</u>	(86 %)	<u>5</u>	R = COO ⁱ Pr DL	→	<u>15</u>	(73 %)
<u>3</u>	n = 8	→	<u>13</u>	(83 %)	<u>6</u>	R = Ph (1) (5)	→	<u>16</u>	(57 %)
					<u>7</u>	R = Ph (d1)	→	<u>17</u>	(88 %)



<u>8</u>	R ₁ = OCH ₂ Ph, R ₂ = H	→	<u>18</u>	(94 %)
<u>9</u>	R ₁ = H, R ₂ = OCH ₂ Ph	→	<u>19</u>	(75 %)

Caractérisation des produits obtenus

Des microanalyses élémentaires exactes ont été obtenues sur les dérivés cristallisés 11, 16 et 17. Tous les spirophosphoranes ont été caractérisés par RMN ¹H et spectroscopie infrarouge. En RMN ¹H, les doublets correspondant aux groupes diméthylamino couplés à l'atome de phosphore, ont des constantes de couplage de 10 Hz. Les déplacements chimiques observés en RMN ³¹P sont de l'ordre de +30 à +40 ppm par rapport à D₃PO₄. Les RMN du proton et du phosphore permettent l'observation de deux isomères pour les composés 15, 17 et 19 et de trois isomères pour les dérivés 12, 13 et 18. Les spirophosphoranes 14 et 16 sont uniques. Le dérivé 11, unique après formation à -40°C, peut être isomérisé soit par chauffage à 50°C pendant 20 heures, soit par agitation à température ambiante dans le méthanol pendant 24 heures, en trois isomères.

Bibliographie

- 1) S.A. BONE et S. TRIPPETT, *Tetrahedron Letters*, 1975, 1583
- 2) C. ANSELMINI, G. BERTI, B. MACCHIA, F. MACCHIA et L. MONTI, *Tetrahedron Letters*, 1972, 13, 1209
- 3) B. CASTRO, M. LY et C. SELVE, *Tetrahedron Letters*, 1973, 4455
- 4) B. CASTRO, Y. CHAPLEUR et B. GROSS, *Tetrahedron Letters*, 1974, 2313
- 5) Les auteurs remercient le Dr. M.J. BRIENNE (Collège de France) pour une offre généreuse de (1)hydrobenzoïne.