

COMPOSES ORGANOPHOSPHORES CYCLIQUES A QUATORZE CHAINONS
DIMERES DE DIOXAPHOSPHOPANES-1,3,2

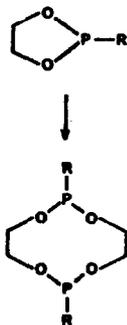
J.P. Dutasta, A.C. Guimaraes[†] et J.B. Robert⁺⁺

Laboratoire de Chimie Organique Physique du Département de Recherche Fondamentale du Centre d'Etudes Nucléaires de Grenoble, 85, F.38041 Grenoble Cedex, France
(+ en détachement de l'Institut des Sciences Exactes, Université Fédérale de Minas Gerais, Brésil ; ++ membre de l'Université Scientifique et Médicale de Grenoble).

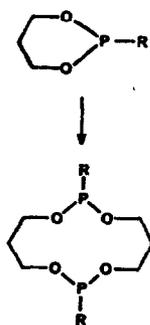
(Received in France 2 December 1977; received in UK for publication 28 January 1977)

Dans des études antérieures, il a été montré que certains composés cycliques à six chaînons du type R-2 dioxaphosphorinane-1,3,2 (1), ou cycliques à cinq chaînons du type R-2 dioxaphospholane-1,3,2 (2), évoluaient en solution pour donner des espèces cycliques possédant respectivement douze et dix chaînons. Outre ces dimères, il apparaît des molécules de masse moléculaire plus élevée, dont la nature cyclique ou linéaire n'a pas encore été précisée. Nous présentons ici des résultats préliminaires qui montrent la formation, à partir de composés cycliques à sept chaînons (R-2 dioxaphosphépane-1,3,2) de composés cycliques à quatorze chaînons.

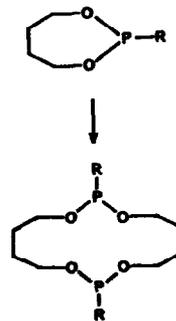
R-2 Dioxaphospholane-1,3,2



R-2 Dioxaphosphorinane-1,3,2

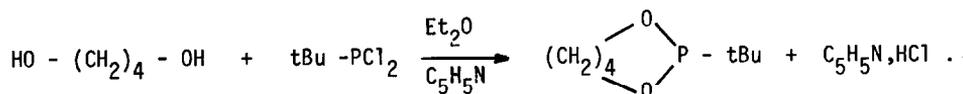


R-2 Dioxaphosphépane-1,3,2



Etant donné la variabilité de comportement par rapport à cette réaction d'ouverture de cycle des dioxaphosphorinanes-1,3,2 et des dioxaphospholanes-1,3,2 possédant un même reste R lié à l'atome de phosphore, la généralisation de cette réaction à un cycle à sept chaînons n'était pas évidente. Les résultats actuellement en notre possession montrent les tendances suivantes : Pour un reste R donné, l'ouverture de cycle sera plus facile pour un cycle à cinq chaînons que pour un cycle à six. Pour les dioxaphosphorinanes-1,3,2, l'aptitude à l'ouverture pour divers restes R liés au phosphore varie dans l'ordre $t\text{Bu} > i\text{Pr} > \text{C}_2\text{H}_5 > \text{CH}_3 > \text{C}_6\text{H}_5$. A partir de ces remarques, le t-Butyl-2 dioxaphosphépane-1,3,2 se présentait comme un bon exemple d'étude pour l'observation éventuelle d'une réaction d'ouverture de cycle et la formation de cycles à quatorze chaînons.

Il n'existe dans la littérature que de rares exemples de préparations de cycles dioxaphosphépane-1,3,2 portant au niveau du phosphore un reste alkyle ou aryle (3)(4). Dans ce travail, la préparation utilisée, conduite sous azote, est basée sur le schéma réactionnel ci-dessous :



L'évolution de la réaction est suivie par résonance magnétique nucléaire ^{31}P . Un premier prélèvement, effectué après addition totale de tBu PCl₂ montre deux pics : M(-180,4 ppm) et A(-207,9 ppm). En concentrant la solution, on voit apparaître des pics supplémentaires (Figure) en plus de M et A, soient P₂ (δ = -187,1 ppm), P_n (δ = -186,9 ppm) et P'₂ (δ = -186,6 ppm). Les déplacements chimiques montrent qu'il s'agit d'espèces à phosphore tricoordiné (5).

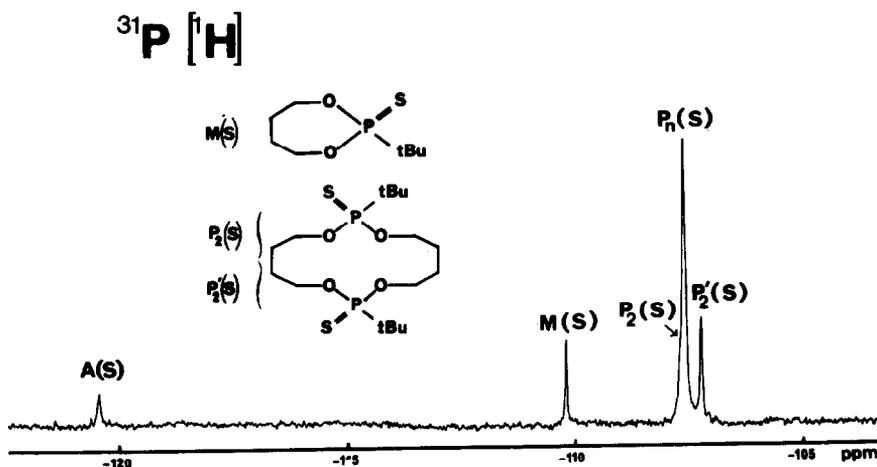
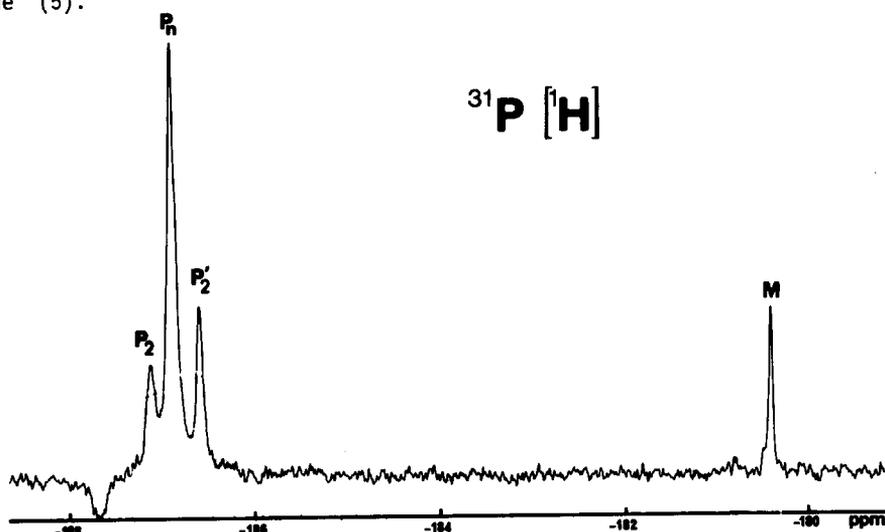


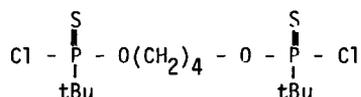
Figure : Spectres R.M.N. $^{31}\text{P}(^1\text{H})$ du mélange réactionnel avant sulfuration (partie supérieure) et après addition de soufre (partie inférieure).

Au stade d'évolution correspondant à la figure, et après filtration du sel de pyridinium, les espèces à phosphore tricoordiné sont transformées en espèces à phosphore tétra-coordiné ($\Rightarrow P \rightarrow \Rightarrow P = S$) par addition de soufre (6). Les espèces ainsi soufrées n'évoluent plus chimiquement.

Le spectre $^{31}P(^1H)$ du mélange après sulfuration est présenté sur la figure. On obtient les pics suivants : A(S) (-120,2 ppm); M(S) (-110,1 ppm); $P_2(S)$ (-107,7 ppm); $P_n(S)$ (-107,6 ppm) et $P'_2(S)$ (-107,2 ppm). Le pic $P_2(S)$, qui n'apparaît que sous forme d'un épaulement du pic $P_n(S)$, apparaît clairement après séparation du mélange.

Par chromatographie sur colonne de silice, on peut séparer par ordre d'élu-tion l'espèce correspondant au pic A(S) ; un mélange donnant les deux pics $P_2(S)$ et $P'_2(S)$; l'espèce donnant le pic M(S) seul ; et enfin $P_n(S)$.

Le pic A(S) est identifié (R.M.N., spectrographie de masse) comme provenant de la molécule difonctionnelle



L'analyse élémentaire, la spectrographie de masse, la R.M.N. (1H , ^{13}C et ^{31}P) montrent que le pic M(S) ($\delta = -110$ ppm) correspond au monomère cyclique à sept chaînons t-Butyl-2 thiono-2 dioxaphosphépane-1,3,2.

Composé	Solvant	$\delta(^{31}P)$	$\delta(^{13}CH_2O)$ ($^2J(PC)$)	$\delta(^{13}CH_2)$ ($^3J(PC)$)	$\delta(P-^{13}C)$ ($^1J(PC)$)	$\delta(^{13}CH_3)$
M(S)	C_6D_6	-110,1	67,6 (8,5)	29,7 (2,0)	36,6 (107,5)	25
$P_2(S); P'_2(S)$	C_6D_6	-107,7; -107,2	66,2 (8,2)	26,9 (5,6)	37,2 (110,0)	24,6
$P_n(S)$	C_6D_6	-107,6	65,0 (8,0)	26,3 (6,5)	33,5 (111,0)	24,3

Tableau : Paramètres de Résonance Magnétique Nucléaire $^{31}P, ^{13}C$ du t-Butyl-2 thiono-2 dioxaphosphépane-1,3,2, des espèces dimères correspondantes $P_2(S)$ et $P'_2(S)$ et du polymère $P_n(S)$. Les déplacements chimiques sont donnés en ppm, négativement à champ faible de H_3PO_4 (85%) pour ^{31}P , et en ppm par rapport au T.M.S. pour ^{13}C . J est exprimé en Hz.

Les pics $P_2(S)$ et $P'_2(S)$ correspondent à deux espèces distinctes, qui n'ont cependant pas pu être séparées l'une de l'autre par chromatographie. La masse moléculaire déterminée par tonométrie sur le mélange, correspond au dimère du t-Butyl-2 thiono-2 dioxaphosphépane-1,3,2. La spectrographie de masse montre le pic moléculaire correspondant $m/e = 416$. Le spectre R.M.N. ^{13}C ne montre aucun type de carbone différent de ceux obtenus pour le monomère. Le spectre R.M.N. proton montre des signaux dans les régions CH_2 , OCH_2 et t-Butyl dans un rapport d'intensité 4:4:9. Les deux pics $P_2(S)$ et $P'_2(S)$ doivent donc être attribués aux deux isomères cycliques à quatorze chaînons dimères du t-Butyl-2 thiono-2 dioxaphosphépane-1,3,2. On notera que ces deux dimères, qui diffèrent par l'orientation relative des groupements t-Butyl par rapport au plan moyen du cycle, donnent des signaux

confondus dans le spectre R.M.N. ^{13}C .

Le pic R.M.N. ^{31}P noté $\text{P}_n(\text{S})$ apparaît à haute résolution comme constitué de deux pics d'intensité inégale (1:3) séparés de 0,25 ppm et de largeur à mi-hauteur inégale ($W_{1/2} = 3 \text{ Hz}$; $W_{1/2} = 5 \text{ Hz}$). Ce mélange montre, en spectrographie de masse, des pics correspondant aux formes trimères ($m/e = 624$) et tétramères ($m/e = 832$) du t-Butyl-2 thiono-2 dioxaphosphépane-1,3,2. Par tonométrie, on obtient une masse moléculaire moyenne $M = 1700$, ce qui correspondrait à un degré de polymérisation $\overline{\text{DP}}_n \sim 8$. Des études sont actuellement en cours pour tenter de séparer les diverses espèces de ce mélange, et pour déterminer s'il s'agit de polymères cycliques ou linéaires.

L'expérience décrite dans cet article montre donc sans ambiguïté que, lors de la préparation du t-Butyl-2 dioxaphosphépane-1,3,2, il se forme, outre le monomère cyclique à sept chaînons, les deux espèces cycliques dimères à quatorze chaînons. Il se forme également des espèces de poids moléculaire plus élevé, pour lesquelles il n'a pas été détecté de signaux pouvant correspondre à des groupes terminaux, et qui pourraient donc être des espèces polymères cycliques. L'examen de l'intensité des pics R.M.N. $^{31}\text{P}(^1\text{H})$ au cours de l'évolution du mélange contenant les espèces phosphorées tricoordinées M , P_2 , P'_2 , P_n et A , montre que les espèces polymères se forment à partir de l'espèce monomère t-Butyl-2 dioxaphosphépane-1,3,2, et non pas seulement à partir de l'espèce difonctionnelle A . En effet, le pic de l'espèce difonctionnelle A demeure d'intensité constante, alors que les pics correspondant aux espèces dimères et polymères s'accroissent aux dépens de l'intensité du pic monomère M .

Références

- (1) J.P. Albrand, J.P. Dutasta, et J.B. Robert, *J. Amer. Chem. Soc.*, **96**, 4584 (1974).
- (2) J.P. Dutasta, A.C. Guimaraes, J. Martin et J.B. Robert, *Tetrahedron Lett.*, 1519 (1975)
- (3) C.M. Silcox et J.J. Zuckerman, *J. Amer. Chem. Soc.*, **88**, 168 (1966).
- (4) K. Ballschmiter et H. Singer, *Chem. Ber.*, **101**, 7 (1968).
- (5) M.M. Crutchfield, C.H. Dungan, J.H. Letcher, V. Mark et J.R. Van Wazer, " ^{31}P Nuclear Magnetic Resonance", *Topics in Phosphorus Chemistry*, vol. 5, M. Grayson et E.J. Griffith, Ed., Interscience, New York, 1967.
- (6) R.S. Edmundson, *Chem. and Ind.*, 1770 (1962).