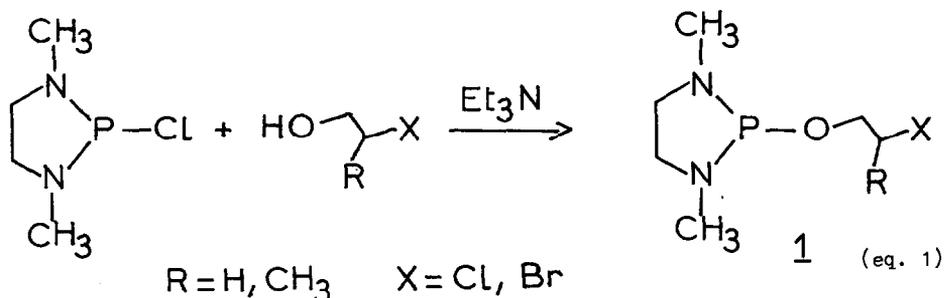


UNE NOUVELLE REACTION DU PHOSPHORE TRICOORDINE :
 OBTENTION DE SELS D'AMMONIOPHOSPHONITES ; APPLICATION A LA SYNTHÈSE
 DE MACROCYCLES COMPLEXANTS CONTENANT UN ATOME DE PHOSPHORE

H. Sliwa* et J.P. Picavet

Laboratoire de Chimie Organique II, Centre de Spectrochimie
 Université des Sciences et Techniques de Lille, B.P. 36, 59650 Villeneuve d'Ascq
 (Received in France 14 February 1977; received in UK for publication 28 March 1977)

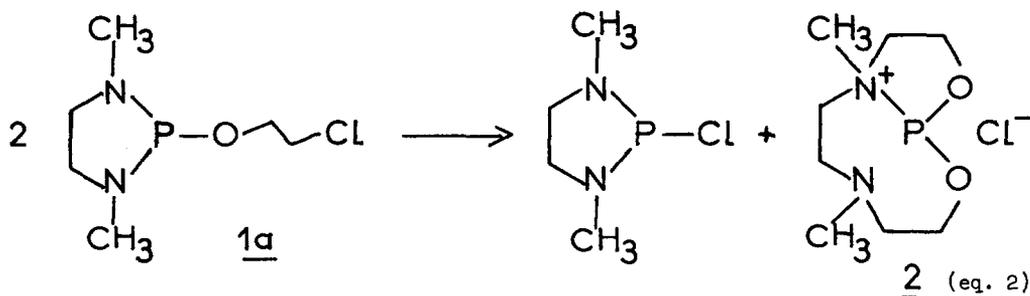
Dans le cadre de notre travail sur les propriétés particulières du groupe diazaphospholane-1,3,2, nous avons préparé des dérivés du type 1 (eq. 1) en vue d'en étudier la réactivité.



Nous décrivons, dans la présente note, l'évolution du composé 1a (R=H, X=Cl) qui met en évidence une nouvelle réaction des dérivés du phosphore trivalent dont on peut tirer profit pour effectuer la synthèse de dioxa diaza phospho macrocycles.

Le phospholane 1a s'obtient quantitativement après élimination du précipité de chlorhydrate de triéthylamine puis évaporation du solvant ; sa structure est confirmée par RMN (¹H, CDCl₃, TMS, δ ppm): 2,76 (6H, d, ³J=12,5 Hz, N-Me) 2,96-3,45 (4H, m, N-CH₂) 3,45-4,10 (4H, m, O-CH₂-CH₂-Cl).

A température ambiante 1a évolue lentement selon l'équation 2 ; cette transformation devient beaucoup plus rapide dans un solvant polaire comme l'acétonitrile. Le composé 2 précipite alors sous forme de cristaux et peut être isolé avec un rendement égal à celui en chlorodiaza-phospholane distillé après évaporation du filtrat (95 %).



Le dérivé 2 ainsi isolé (F : 205° dec. CHCl₃) présente des caractéristiques rappelant celles d'un sel d'ammonium (hygroscopique, il est insoluble dans l'éther et le benzène, mais est soluble dans le chloroforme). Son hydrolyse au moyen d'une solution de soude conduit à la di β-hydroxyethyl-N,N' diméthyl-N,N' éthylène diamine, et sa méthanolyse fournit, outre la diamine précédente, du phosphite de triméthyle.

Ces résultats chimiques ainsi que ceux de l'analyse élémentaire (± 0,2 % pour C,H,N et Cl) ne permettent pas de trancher entre la structure 2 proposée, étayée par les caractéristiques physiques précédentes, et celle du chlorophosphonite 3, également possible a priori. Le spectre de masse (M⁺=205) est en faveur de 2, mais ne permet pas d'infirmer définitivement 3 dans la mesure où une fragmentation particulièrement aisée de la liaison P-Cl fournirait le même ion. Cette dernière structure peut être toutefois rejetée après analyse du spectre IR (absence de νP-Cl dans la région 500-700 cm⁻¹) et des spectres de RMN :

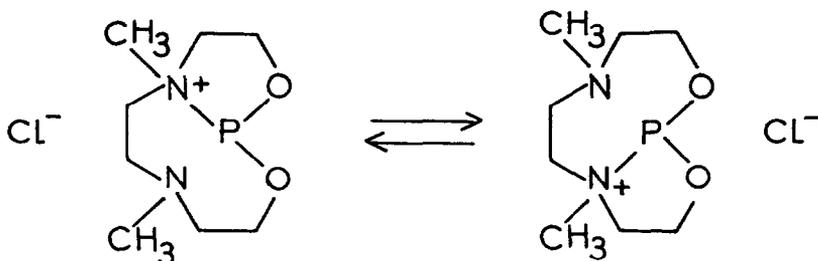
³¹P (CHCl₃, δppm, PO₄H₃) : -137.

¹H (CDCl₃, δppm, TMS): 2,92 (6H, d, J = 5,6 Hz, N-CH₃), 3,1-3,9 (8H, m, N-CH₂) 3,9 - 4,6 (4H, m, O-CH₂).

¹³C (CDCl₃, δppm, TMS) : 41,6 (2q. off res., J = 15 Hz, N-CH₃), 53,9 et 54,9 (t. off res., N-CH₂), 65,0 (2t. off res., J = 3,4 Hz, O-CH₂).

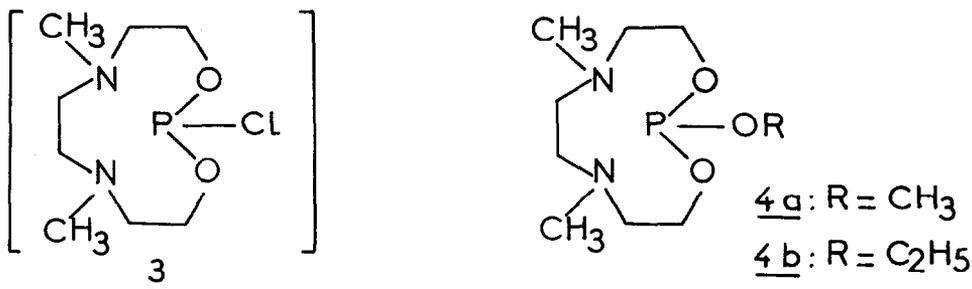
La valeur du déplacement chimique du phosphore, tout en montrant qu'il s'agit d'un dérivé du phosphore trivalent hétérosubstitué, permet d'éliminer la structure 3 dans laquelle le phosphore serait davantage déblindé (à titre de comparaison, δ ³¹P=-165 pour (EtO)₂PCL)¹. Cette valeur est par contre très proche de celle observée pour les diesters amides de l'acide phosphoreux dont la structure 2 diffère toutefois par la quaternarisation de l'azote (δ ³¹P=-144,7 pour (EtO)₂PNMe₂)².

En ce qui concerne la RMN du proton et du ¹³C, la présence de 2 pics correspondant aux groupes méthyle n'est pas due à la non équivalence de ceux-ci comme le laisserait supposer la formule 2, mais, comme le montre une étude à des fréquences différentes³, à l'existence d'un couplage. Ce résultat implique un équilibre rapide entre les deux structures tautomères suivantes dans lesquelles les 2 groupes méthyle, rendus ainsi équivalents, présenteraient un couplage moyen avec l'atome de phosphore, à travers l'azote positif⁴ : ³J_{P-N-C-H}=5,6 Hz et ²J_{P-N-C}⁺ = 15 Hz.



Indépendamment de la tautomérie particulière qu'elle met en jeu (et qui fera l'objet d'une étude en RMN à température variable) on peut souligner l'originalité de cette structure en remarquant que l'alkylation d'aminophosphines (ou d'aminophosphonites) entraîne en général la quaternarisation du phosphore et non celle de l'azote, conduisant ainsi à des aminophosphoniums et non à des ammoniophosphines⁵. De telles structures à azote quaternaire n'ont pas été jusqu' alors décrites⁶.

La structure 2 peut être également considérée comme résultant formellement d'une réaction transannulaire se produisant sur le chlorophosphonite hypothétique 3. Cette réaction transannulaire ne se produirait pas si le chlore est remplacé par un groupement moins nucléofuge comme par exemple un alcoyle. Précisément l'action du méthanol ou de l'éthanol en quantité stoechiométrique sur 2 permet de passer quantitativement à la structure macrocyclique 4 dans laquelle les couplages H_3C-N-P disparaissent en RMN du proton et du ^{13}C .



4a (CDCl ₃)	CH ₃	- N -	CH ₂	- CH ₂ -	N -	CH ₂	- CH ₂	- O - P - O -	CH ₃
¹ H, δ	:2,3s		2,5s			2,4 - 2,9m	3,6 - 4,3m		3,48(³ J=10)
¹³ C, δ	:44		56,1			58,6	61,3(² J=11)		48,5(² J=9)
³¹ P, δ	:								

-139

L'ensemble des réactions précédentes constitue ainsi une voie d'accès commode, avec des rendements pratiquement quantitatifs, à des macrocycles polyhétéroatomiques à partir de diazaphospholanes-1,3,2. On notera que le principe de leur obtention est différent de la dimérisation (ou trimérisation) de dioxaphospholanes et phosphorinanes-1,3,2 en phosphonites macrocycliques rapportée récemment par J.B. Robert^{9,10}.

Le mécanisme qui préside à la transformation de 1a en 2 ainsi que les propriétés complexes de ce nouveau type d' "éther" couronne sont actuellement à l'étude.

Références et Notes

1. M.M. Crutchfield, C.H. Dungan, J.H. Letcher, V. Mark et J.R. Van Wazer, *Topics in Phosphorus Chemistry* J. Wiley and Sons, New-York, vol.5, 253 (1967).
2. D. Houalla, M. Sanchez et R. Wolf, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 2368 (1965).
3. L'étude a été réalisée à 60 et 90 Mc pour le proton et à 20 et 25,2 Mc pour le ^{13}C .
4. Nous n'avons pas décelé en RMN du ^{13}C de couplage appréciable à travers l'azote positif entre les groupes CH_2 et le phosphore ; on peut rendre compte de cette anomalie en considérant que ce type de couplage présente une dépendance angulaire importante, de sorte que seul le méthyle, supposé être en position syn par rapport au doublet libre du phosphore, serait couplé (cf : J.R. Llinas, E.J. Vincent et G. Peiffer, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 3209, 1973).
5. R. Burgada, *Ann. Chim.*, 15 (1966).
6. Si l'on excepte un intermédiaire incomplètement décrit par Kabachnik⁷ aucun dérivé trivalent du phosphore à liaison P-N n'a été jusqu'alors isolé. Un complexe entre BF_3 et le fluoro-2 diméthyl-1,3 diazaphospholane-1,3,2 présentant un tel type de liaison, a toutefois été étudié en solution par RMN⁸.
7. M.I. Kabachnik et T. Ya. Medved', *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* 1365 (1966) ; trad. angl. *Bull. Acad. Sci. USSR, Div. chem.*, 1312 (1966).
8. S. Fleming, M.K. Lupton et K. Jekot, *Inorg. Chem.*, 11, 2534 (1972).
9. J.P. Albrand, J.P. Dutasta et J.B. Robert, *J. Am. Chem. Soc.* 96, 4584, 1974.
10. J.P. Dutasta, A.C. Guimaraes, J. Martin et J.B. Robert, *Tetrahedron Letters*, 1519, 1975.