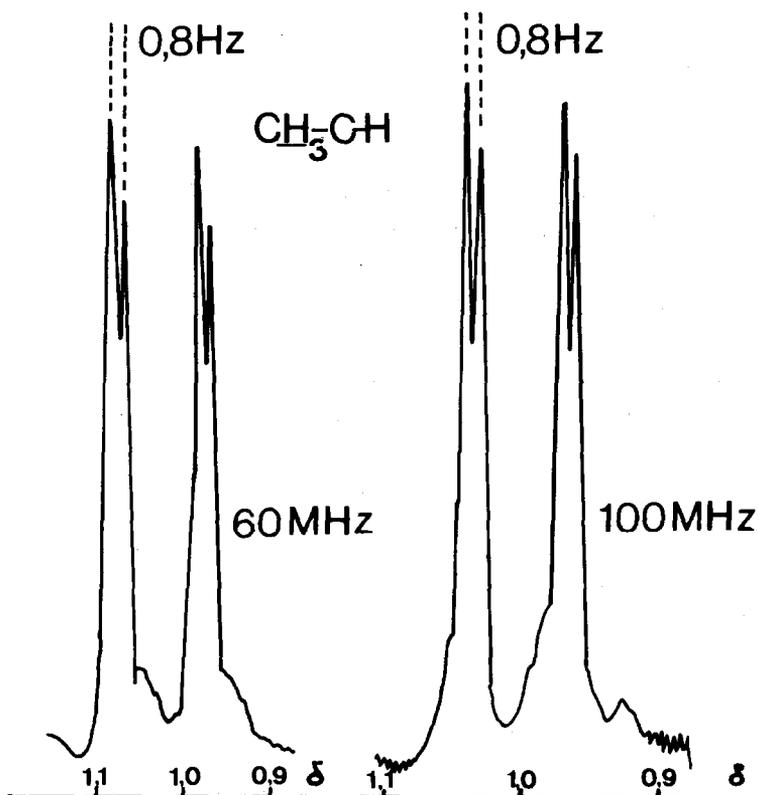


A.1 - Au reflux du toluène pendant 15^h, la quantité de diméthylamine entraînée et dosée représente 95% de la quantité attendue. Le spectre de résonance magnétique de ³¹P du produit brut (tube fixe) comporte deux signaux à $\delta_1 = -144,6$ et $\delta_1' = -152$ (référence H₃PO₄ à 85%) les intensités respectives étant comme 70 et 30. La distillation sous pression réduite (Eb_{0,05} = 65-70°C) fournit deux fractions :

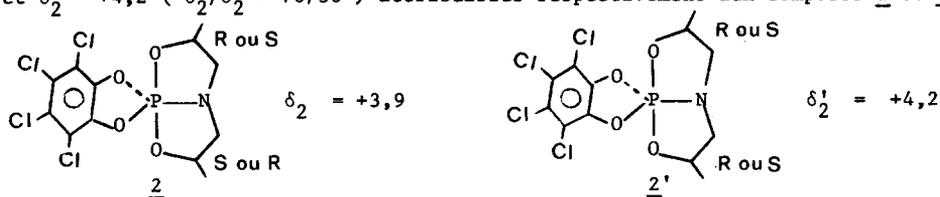
- Le spectre de résonance magnétique de ³¹P de la première fraction, la moins abondante, comporte uniquement le signal à $\delta_1 = -144,6$. L'examen des spectres de résonance magnétique protonique à 60 et 100 MHz confirme l'obtention d'un diastéréoisomère pur. Dans les deux



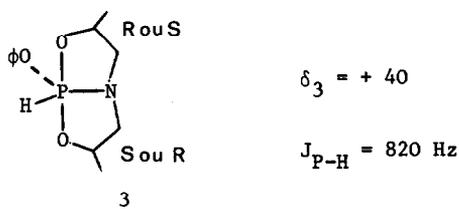
spectres, les signaux correspondant aux groupements CH₃-C-H (Figure) se présentent comme un doublet ($^3J_{\text{CH}_3\text{-C-H}} = 6,4$ Hz) dédoublé, l'écart entre deux branches successives étant de 0,8 Hz, ce qui est le signe d'un couplage à longue distance. Le diastéréoisomère ainsi isolé ne peut donc être que 1b ou 1c.

- Le spectre de résonance magnétique de ³¹P de la 2^{ème} fraction comporte les deux signaux à $\delta_1 = -144,6$ et $\delta_1' = -152$, avec des intensités comparables à ce qui a été observé dans le produit brut. L'examen du spectre de résonance magnétique protonique montre que l'espace donnant naissance au pic à $\delta_1' = -152$ en résonance de ³¹P est le mélange 1a + 1a'. En effet les signaux correspondant aux groupements CH₃-C-H se présentent comme deux doublets de même intensité caractéristiques de deux groupements CH₃-C-H diastéréotopes, ce qui ne se rencontre que dans 1a ou 1a'. L'analyse élémentaire de cette fraction correspond parfaitement à la formule proposée.

L'action de la tétrachloroorthobenzoquinone sur cette fraction conduit à un produit d'addition 1 dont la composition est confirmée par l'analyse élémentaire. Le spectre de résonance magnétique de ^{31}P (Brucker, W.H. 90, découplage large bande) présente deux signaux à $\delta_2 = +3,9$ et $\delta'_2 = +4,2$ ($\delta_2/\delta'_2 \approx 70/30$) attribuables respectivement aux composés 2 et 2'

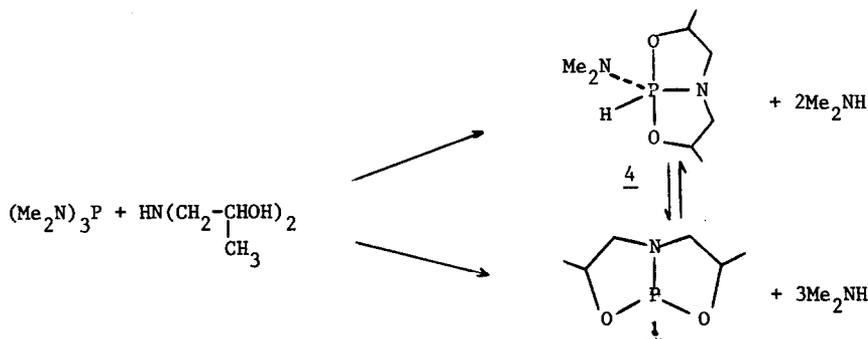


A.2 - Le phosphane 1b ou 1c s'est révélé capable d'additionner des molécules à hydrogène mobile. C'est ainsi que l'action du phénol nous a permis de caractériser le phosphorane bicyclique 3

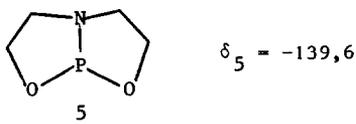


qui est en fait, un mélange de deux diastéréoisomères et dont les paramètres de R.M.N. coïncident avec ceux d'un autre échantillon préparé par une voie différente : action du phénoxydichlorophosphane ϕOPCl_2 sur la "diisopropanolamine" en présence de triéthylamine. De même, si la préparation du phosphane 1 est conduite à la température ordinaire avec maintien, dans le milieu réactionnel, de la diméthylamine formée, le spectre de résonance magnétique de ^{31}P (tube fixe) montre la formation, à côté du phosphane 1, d'un phosphorane à liaison P-H 4 : $\delta_4 = +39 \pm 0,5$ $J_{\text{P-H}} = 812 \pm 10 \text{ Hz}$, dont le taux atteint 85% des espèces phosphorées présentes.

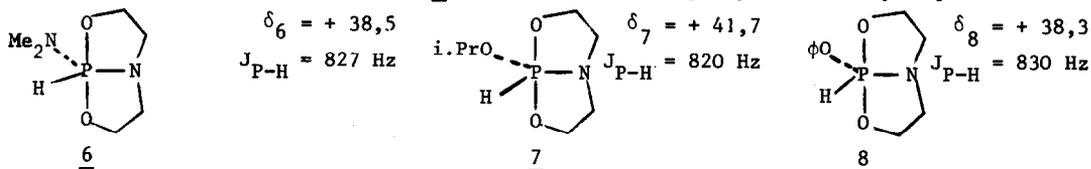
Ce phosphorane est toujours présent dans les préparations à la température ordinaire, même si la diméthylamine formée est entraînée hors du milieu réactionnel. L'étude de la variation de son taux en fonction du pourcentage d'amine entraînée et dosée nous permet de conclure à l'existence de l'équilibre ci-dessous :



B. - Le remplacement de la "diisopropanolamine" par la "diéthanolamine" $\text{HN}(\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OH})_2$ conduit à des résultats tout à fait comparables, à la seule différence que le "phosphane bicyclique" 5 recherché présente une tendance nette à l'oligomérisation, tendance que nous



avons décelée aussi bien par résonance magnétique nucléaire que par spectrométrie de masse. Néanmoins nous avons pu à l'aide de 5, caractériser les "phosphoranes bicycliques" suivants :



les paramètres de 8 étant identiques à ceux d'un autre échantillon obtenu par la même voie que celle utilisée pour l'obtention de 3.

En définitive nous avons bien atteint notre objectif qui était de préparer des "phosphoranes bicycliques" du type (I).

Ce faisant nous avons mis en valeur :

- l'aptitude de ces dérivés à additionner des molécules à hydrogène mobile : amine secondaire, alcool, phénol. De ce point de vue nous pouvons les comparer à l'éthyl-2 benzo-4 oxazaphospholane-1,3,2 (4) ou aux fluorophosphoranes capables eux aussi d'additionner le méthanol (5,6).
- la forte tendance du premier terme de la série à présenter des phénomènes d'oligomérisation qui ouvre d'intéressantes perspectives dans ce domaine.

REFERENCES

- 1) - J. Devillers, D. Houalla, T. Mouheich et R. Wolf, *Org. Magn. Resonance*, 8, 558 (1976)
 Cette référence est la dernière de quatre articles publiés sur ce thème.
- 2) - K. Sommer et W. Lauer, *Z. fur. anorg. Allg.*
- 3) - D. Houalla, M. Sanchez et R. Wolf. Résultats à paraître
- 4) - S.A. Terenteva, M.A. Pudovik et A.N. Pudovik, *Izvest. Akad. Nauk. S.S.S.R.*, 8, 1897 (1976)
- 5) - G.I. Drozd, S.Z. Ivin, V.N. Kulakova et V.V. Sheluchenko, *Zhur. Obshch. Khim.*, 38, 576 (1968)
- 6) - L.F. Centofanti et R.W. Parry, *Inorg. Chem.*, 12 (6), 1456 (1973).