

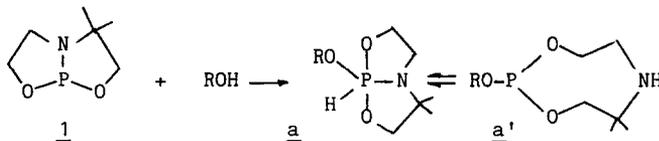
PER - BICYCLOPHOSPHORANYLATION D'ALDITOLS

Doueid Houalla, Aurelio Munoz, Hassan Ramdane et Robert Wolf

U.A. Associée au C.N.R.S. Université Paul Sabatier. 31062 Toulouse Cedex FRANCE

Abstract : Reaction of bicyclic phosphane 1 with glycol 2, glycerol 3, erythritol 4, L(-)arabitol 5 and dulcitol 6 leads to the corresponding per-alkoxybicyclic phosphoranes 2P - 6P which are in tautomeric equilibrium with the phosphite forms 2P' - 6P'. The amount of these latter increases regularly from traces to 24%.

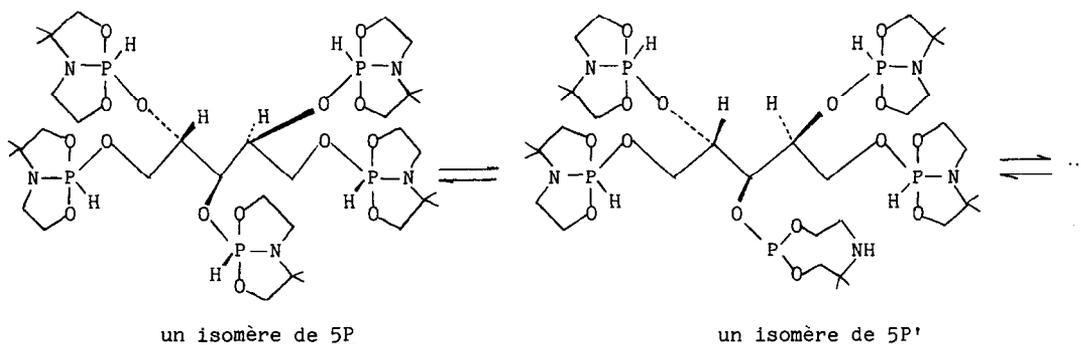
L'alcoolyse de $R_2N-P(OR)_2$ par $R'OH$ conduit aux phosphites mixtes $R'O-P(OR)_2$ sans qu'aucun intermédiaire à phosphore pentacovalent $R_2N-\overset{H}{\underset{OR'}{P}}(OR)_2$ comparable à celui postulé par Hoffmann et coll.¹ dans la transestérification des phosphites, ne soit détecté. En contraste, lorsque le phosphore est partie d'un cycle à cinq chaînons dans les esters de départ, plusieurs auteurs^{2,3} ont pu déceler le phosphorane intermédiaire. De notre côté, nous avons montré que l'action des alcools sur les bicyclic phosphanes tels que 1 conduit exclusivement aux alcoyloxy phosphoranes a⁴. Plutôt qu'une alcoolyse des bicyclic phosphanes donnant a', c'est une réaction de phosphoranylation des alcools qui se déroule à la température ordinaire. Sur un exemple, une étude cinétique a montré que la réaction est stéréospécifique et du deuxième ordre⁵. Cette commodité d'accès aux alcoyloxybicyclic phosphoranes mérite d'être explorée et dans cet article nous cherchons à répondre à une question précise : en partant des alditols 2 - 6 est-il possible de cumuler autant de fonctions phosphoranes qu'il y a de groupes hydroxyles dans les polyols de départ ? . Les dérivés recherchés ne seraient pas sans rappeler les polyols per-



La réaction est donc complète ; elle donne naissance à deux types d'esters : phosphoranes et phosphites. Le pourcentage de ces derniers croit régulièrement avec le nombre de fonctions -OH de l'alditol de départ : traces pour 2P puis successivement 3,13,20 et 24% pour 3P, 4P, 5P et 6P. Même en tenant compte de l'imprécision de nos mesures ($\pm 10\%$), une telle régularité fait immédiatement penser à la présence d'un équilibre tautomère phosphorane - phosphite variant avec la longueur des chaînes R utilisées. La tautomérie céto-énolique offre des exemples de ce genre¹². Cette proposition est étayée par les remarques et expériences suivantes :

(a) L'existence d'un équilibre tautomère entre phosphoranes polycycliques à liaison P-H et esters du phosphore tricovalent a été décrite à maintes reprises^{13,14}.

(b) L'intensité du signal phosphite de 2P passe de 1,3% à 3,7% quand la température augmente de 30 à 90°C et reprend sa valeur après retour à 30°C.



(c) Enfin la spectrographie infra-rouge confirme la structure phosphite de la forme tautomère. En effet, le spectre de 3P, en solution diluée dans le toluène ($c = 0,04 \text{ mole.l}^{-1}$, spectrographie Bruker I.F.S. 110 en T.F., 50 accumulations) montre l'absence totale d'absorption caractéristique du vibrateur OH et la présence de deux bandes à 3206 et 3330 cm^{-1} attribuables respectivement à $\nu_{\text{N-H}}$ associé et $\nu_{\text{N-H}}$ libre.

Stéréochimie. La multiplicité des pics observés en R.M.N. ³¹P (Tableau) tant dans la zone des phosphoranes que dans celle des phosphites trouve sa source dans deux phénomènes qui contribuent à multiplier le nombre d'isomères (i) chaque atome de phosphore, phosphite ou phosphorane a un caractère chiral. Ainsi le nombre de centres chiraux dans 5P est de 8 : 3 atomes de carbone et 5 atomes de phosphore. (ii) un atome de phosphore de configuration donnée doit conduire à des déplacements chimiques différents selon qu'il estérifie une fonction alcool primaire ou secondaire.

En conclusion, nous avons montré que la perphosphoranylation des alditols (jusqu'à

6 OH) est possible. Ce résultat ouvre de nombreuses perspectives : ligands polyphosphites, transposition aux oses¹⁵, réactifs protecteurs de fonction OH etc...

Références

- (1) F.W. Hoffmann, R.J. Ess et R.P. Usinger Jr. J. Amer. Chem. Soc. (1956), 78, 5817.
- (2) L. Lafaille, F. Mathis et J. Barrans, C.R. Acad. Sci. Paris Ser. C (1977), 285, 575.
- (3) M.T. Boisdon, C. Malavaud, B. Tangour et J. Barrans, Phosphorus and Sulfur (1980), 8, 305.
- (4) D. Houalla, F.H. Osman, M. Sanchez et R. Wolf, Tetrahedron Letters (1977), 3041.
- (5) O.S. Diallo, J.F. Brazier, A. Klaebé et R. Wolf, Phosphorus and Sulfur (sous presse)
- (6) L.R. Isbrandt et R. Poertel, J. Amer. Chem. Soc. (1980), 102, 3144.
- (7) A. Munoz, L.Lamandé, M. Koenig, R. Wolf et J. Brossas, Phosphorus and Sulfur (1981), 11, 71.
- (8) A. Dubourg, R. Roques, J.P. Declercq, D. Boyer, L. Lamandé, A. Munoz et R. Wolf, Phosphorus and Sulfur (1983), 17, 97.
- (9) A. Munoz, L.Lamandé et R. Wolf, soumis à publication.
- (10) C. Bonningue, D. Houalla, M. Sanchez et R. Wolf, J.C.S. Perkin II, (1981), 19.
- (11) S.M. Socol et J.G. Verkade, Inorg.Chem. (1984), 23 (22), 3487.
- (12) H. Wamhoff, Cronache di Chimica (1973) 40 . Monographie non paginée.
- (13) (a) M. Sanchez, R. Wolf, R. Burgada et F. Mathis, Bull. Soc. Chim. France (1968), 773.
(b) R. Wolf, J.F. Brazier, D. Houalla et M. Sanchez, Colloques Internationaux du C.N.R.S. n° 182 (1970) p. 107.
(c) R. Wolf, Khimia i primeneniie fosfor organitcheskikh soedinenie, Kiev Naukova Dumka (1982), 213.
- (14) T.J. Atkins et J.E. Richman, Tetrahedron Letters (1978), 5149.
- (15) E.E. Nifant'ev et I.P. Gudkova, Usp. Khim. (1972), 41, 1824.

(Received in France 22 February 1985)