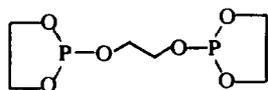


## MECANISME DE FORMATION ET DE TRANSFORMATION DES SPIROPHOSPHORANES—I SYNTHESE DE PHOSPHITES CYCLIQUES DE STRUCTURE



ET ETUDE DE LEURS REACTIONS AVEC LES  
ALCOOLS ET LES GLYCOLS

R. BURGADA\*, H. GERMA, M. WILLSON et F. MATHIS

Chimie-Physique II, 118, route de Narbonne, 31 Toulouse 04

(Received in France 8 June 1971; Received in the UK for publication 14 June 1971)

**Abstract**—The preparations of three cyclic diphosphites and their reactions with alcohols and diols are described. A nucleophilic attack on the P atoms gives compounds with either tricoordinated or penta-coordinated phosphorous. These reactions have confirmed previous results on the stability of dioxaphospholane cycles.

RAPPELONS brièvement quelques résultats antérieurs sur les propriétés de spirophosphoranes à liaison P—H, sans revenir sur leur justification expérimentale qui figure dans les articles originaux cités.

Dans les spirophosphoranes dérivant des  $\alpha$  glycols et des  $\alpha$  aminoalcools (Fig 1), l'atome de phosphore est au centre d'une bipyramide trigonale. La molécule est donc chirale, car chaque cycle pentagonal est formé à partir d'une liaison axiale et d'une liaison équatoriale.

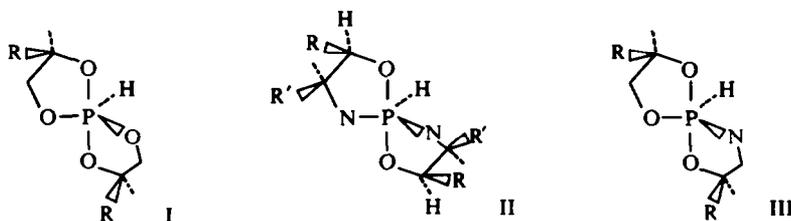


FIG 1

L'introduction sur l'une ou sur les deux chaînes carbonées d'un substituant fait apparaître non seulement un nouveau centre d'asymétrie, mais encore une isométrie géométrique (substituant en position *cis* ou *trans* par rapport au proton de la liaison P—H: III, par exemple, est *trans-trans*). Le nombre d'isomères structuraux réellement distincts, à une température donnée, dépend des phénomènes de stéréomutation propres à la structure bipyramidale trigonale comme la pseudorotation qui se réalise sans rupture de liaison.<sup>1</sup>

Une étude stéréochimique de six spirophosphoranes de structure II et III (Fig 1) nous a permis de préciser les points suivants.<sup>2</sup>

\* Laboratoire de Synthèse Organique, 1, rue Victor Cousin, 75 Paris 5<sup>e</sup>

(a) Les atomes d'azote et le proton lié au phosphore obéissent à la règle des électronégativités<sup>3</sup> et occupent une position équatoriale.

(b) Les isomères géométriques prévisibles sont effectivement observés lors de l'analyse des spectres de résonance magnétique nucléaire (<sup>31</sup>P et <sup>1</sup>H).

(c) Il résulte de ces deux observations que les phénomènes de pseudorotation sont empêchés à la température ordinaire dans les spiroposphoranes de structure II et III.

(d) L'utilisation, dans la synthèse de II d'un aminoalcool optiquement actif élimine la formation de l'isomère *cis-trans*.

En effet, les diastéréoisomères *cis-cis* et *trans-trans* possèdent deux cycles formés à partir d'un aminoalcool de même configuration alors que chaque cycle de l'isomère *cis-trans* est formé à partir de l'un des deux aminoalcools énantiomères.

(e) La présence des diastéréoisomères est décelable non seulement à partir du signal du proton lié au phosphore mais également à partir du signal du substituant porté par la chaîne carbonée (ici CH<sub>3</sub>). Ceci a été simultanément démontré sur un dérivé d'un spiroposphorane de structure II (R = CH<sub>3</sub>, R' = H) et il a été possible de modifier les proportions des trois diastéréoisomères obtenus par des recristallisations fractionnées.<sup>4</sup>

De récents travaux sur une série de spiroposphoranes de structure III sont en bon accord avec les observations précédentes.<sup>5</sup>

À la température ambiante, les spiroposphoranes de structure I s'isomérisent par pseudorotation autour de la liaison P-H (6) (Fig 2):

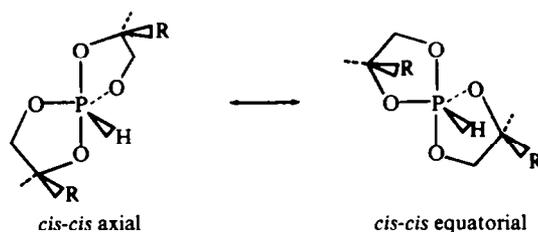
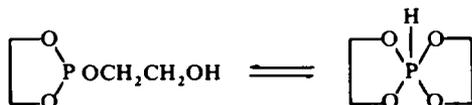


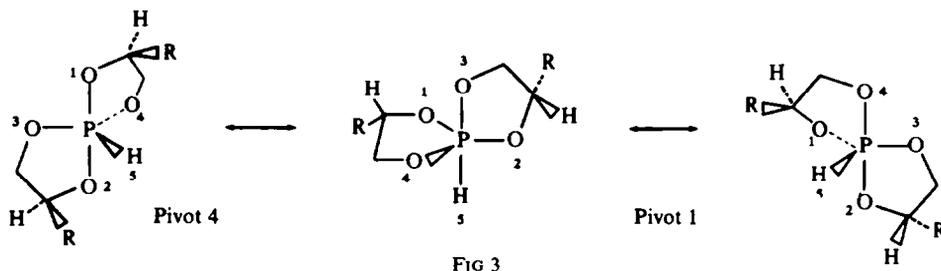
FIG 2

Nous remarquons qu'une telle pseudorotation effectuée autour de la liaison extracyclique prise comme pivot (ici la liaison P-H) permute les positions axiales et équatoriales, mais conserve l'isomérie *cis-trans* déjà mentionnée.<sup>7</sup>

À température élevée, il peut également intervenir une pseudorotation autour d'une liaison P-O équatoriale, par exemple la liaison 4 sur la Fig 3. Cette transformation est d'ailleurs suivie d'une seconde pseudorotation, (ici autour de la liaison 1), puisqu'un cycle saturé à cinq chaînons ne peut rester en position diéquatoriale.<sup>8</sup>

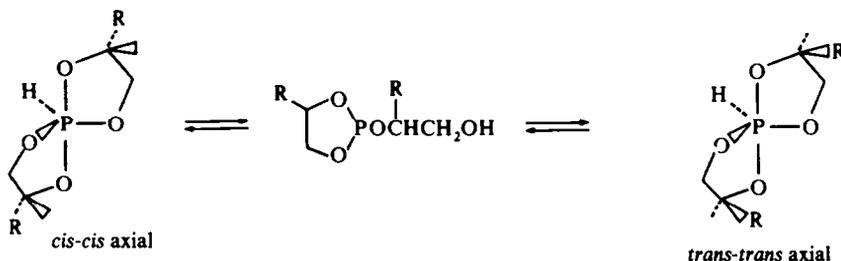
Deux autres processus sont susceptibles de conduire aux mêmes résultats que la pseudorotation; ce sont la rupture et la refermeture d'une liaison par ionisation<sup>8</sup> et, d'autre part, l'équilibre tautomère P<sub>III</sub>-P<sub>V</sub>:





L'existence de cet équilibre a été mise en évidence dans le cas des spiroposphoranes de diglycol et de dipropanediol-1.2.<sup>9, 15</sup>

La Fig 4 donne un exemple d'isomérisation par l'intermédiaire de cet équilibre.



Ceci n'est qu'une hypothèse; mais il apparaît indispensable de connaître les lois qui régissent cet équilibre, soit au cours de la synthèse des spiroposphoranes (présent travail), soit dans leurs réactions avec différents composés.<sup>11</sup> Nous abordons cette étude par la synthèse de "diphosphites bicycliques" et celle de spiroposphoranes au moyen des réactions des alcools et des glycols sur ces diphosphites.<sup>13</sup>

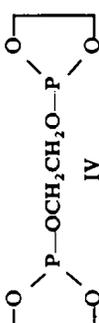
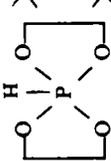
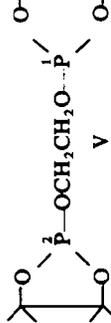
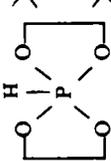
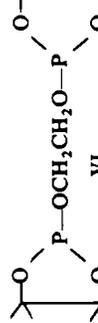
#### Préparation des diphosphites cycliques

Certains diphosphites cycliques ont été synthétisés par action (a) de diméthyl-amino-2 dioxaphospholanes-1.3.2 sur des spiroposphoranes<sup>9, 14</sup> ou bien par l'action des  $\alpha$  diols sur les chloro-2 dioxaphospholanes-1.3.2 (b) ou sur les amino-2 dioxaphospholanes-1.3.2 (c).<sup>14</sup>

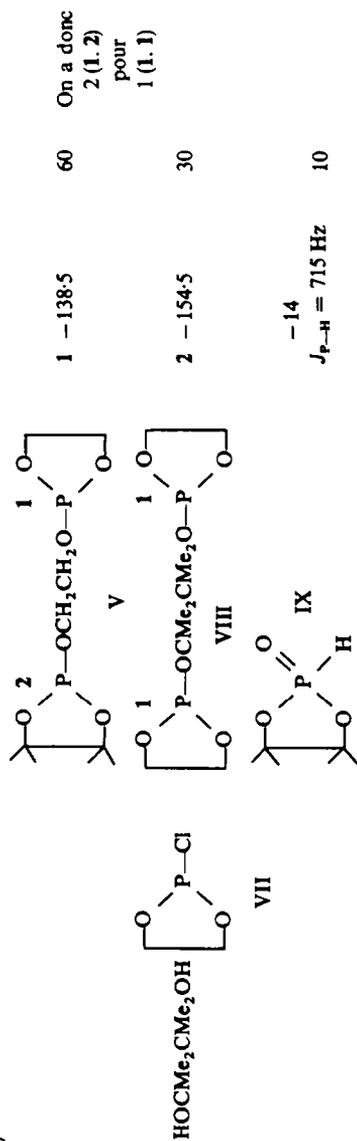
Les méthodes employées pour la synthèse sont indiquées dans le tableau 1 (diphosphites IV, V, VI).

Une remarque sur la réaction du pinacol (1 mole) et du chloro-2 dioxaphospholane-1.3.2 VII (2 moles): l'analyse du spectre de résonance magnétique nucléaire (<sup>31</sup>P) du mélange obtenu permet de penser que nous avons seulement les diphosphites V et VIII dans le rapport de deux moles de V pour une de VIII. Ces deux diphosphites n'ont pas pu être séparés par distillation et leur présence s'explique par le schéma réactionnel suivant:

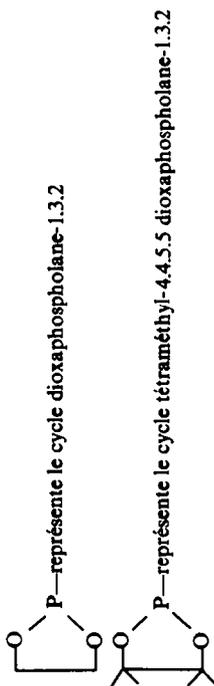
TABLEAU I

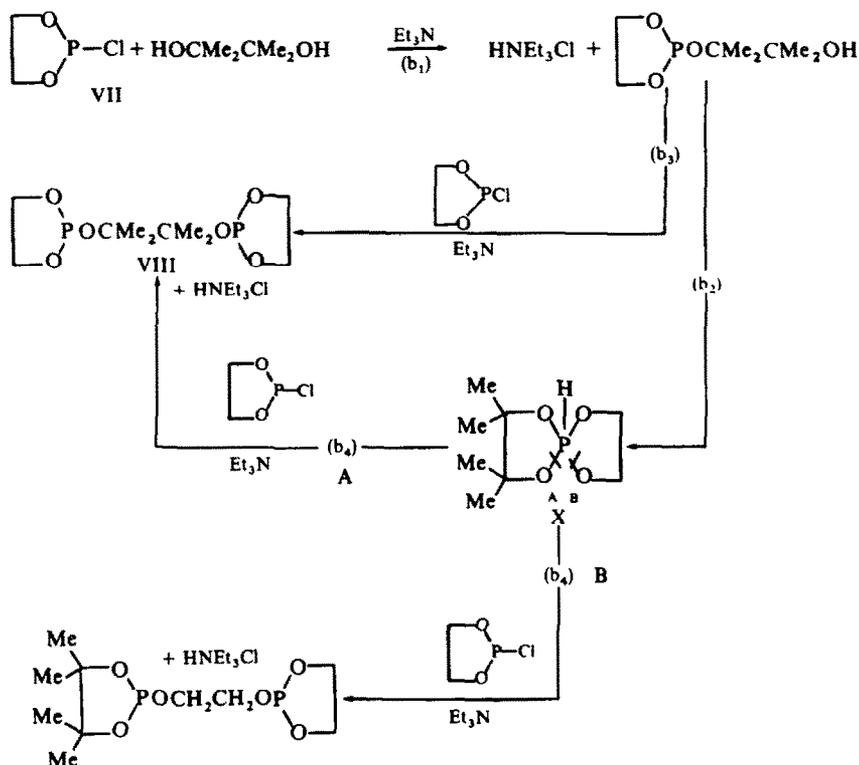
Réactifs		Produits Obtenus			
		$\delta^{31}\text{P}^*$ (ppm)	%	observations	
(c)			-138	100	
					
(a)			1 -138	50	
			2 -153	50	
(c)			-154.5	100	

(b)



\* Les déplacements chimiques en  $^{31}\text{P}$  sont comptés à partir du signal d'une solution d'acide phosphorique à 85%  
 Note : sur tous les tableaux

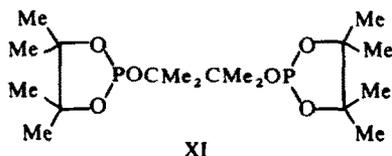




Ce schéma a été suggéré par la réaction du phosphorane mixte X sur le chlorodioxaphospholane VII en présence de triéthylamine.<sup>15</sup>

Le diphosphite VIII peut donc provenir, soit de la forme ouverte du phosphorane X (réaction b<sub>3</sub>) soit de X lui-même (réaction b<sub>4</sub>). Sa présence en assez faible quantité dans le mélange obtenu semble montrer que la réaction (b<sub>2</sub>) serait plus rapide que la réaction (b<sub>3</sub>) et que le phosphorane X se couperait en B plutôt qu'en A.

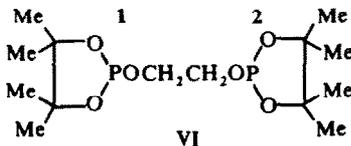
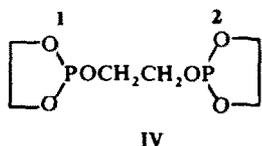
Signalons enfin qu'aucune tentative pour préparer le diphosphite suivant n'a réussi:



#### Action des alcools sur les diphosphites cycliques

Nous avons fait réagir, mole à mole, le butanol normal et le tertiobutanol sur les diphosphites IV, V, VI.

Dans les diphosphites IV et VI les cycles 1 et 2 sont identiques:



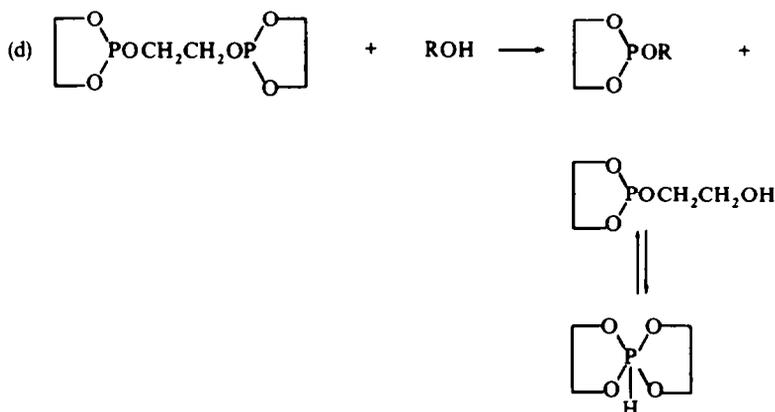
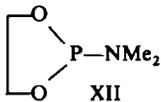
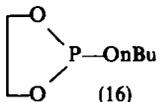
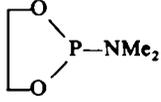
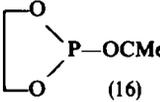
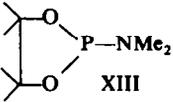
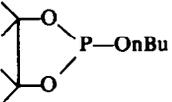
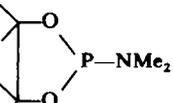
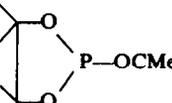


TABLEAU 2

Réactifs	Produits Obtenus	$\delta^{31}\text{P}$ (ppm)	E° °C	$n_D^{20}$	Rdt %
n. BuOH 	 XIV (16)	-134	82 15 mm	1.447	85
Me <sub>3</sub> COH 	 XV (16)	-134	58 12 mm	1.439	82
n BuOH 	 XVI	-149	100 11 mm	1.444	95
Me <sub>3</sub> COH 	 XVII	-143	80 11 mm	1.439	95

XVI  $\delta_{\text{CH}_3}$  (cycle) 1.25 et 1.35 ppm (CDCl<sub>3</sub>). (Analyse C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>O<sub>3</sub>P: tr. C. 54.5; H. 9.5; P. 14%)

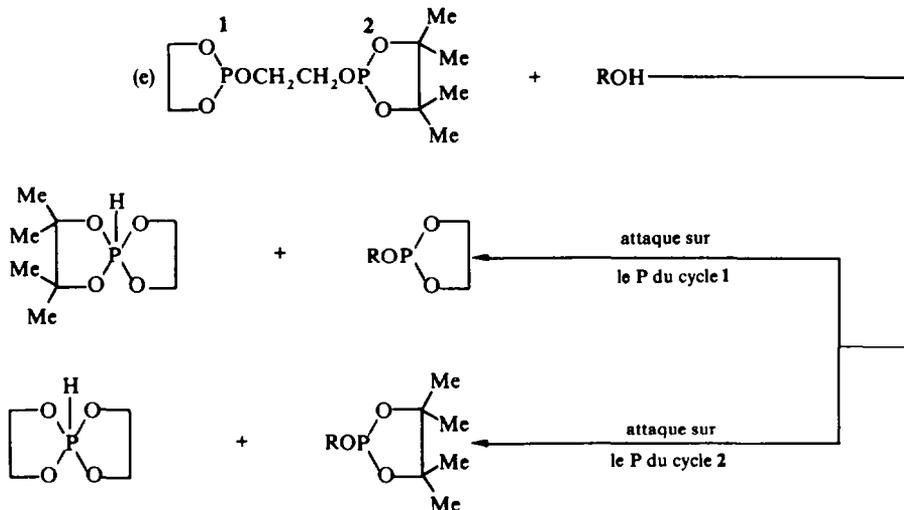
XVII  $\delta_{\text{CH}_3}$  (cycle) 1.10 et 1.30 ppm.<sup>17</sup> (Analyse C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>O<sub>3</sub>P: tr. C. 54.2; H. 9.6; P. 13.9%)

L'attaque sur l'un ou l'autre des atomes de phosphore doit conduire au même résultat; <sup>c</sup> la formation d'un spirophosphorane et d'un alcoydidioxaphospholane.

Avec le diphosphate V dont les cycles 1 et 2 sont différents, l'attaque sur l'un ou l'autre des atomes de phosphore doit conduire cf schéma (e).

L'évolution de la réaction, à température peu élevée, est suivie par résonance magnétique du <sup>31</sup>P. Les déplacements chimiques des produits susceptibles de se former ont été déterminés par ailleurs sur des échantillons purs (Tableau 2).<sup>10</sup>

Les résultats sont groupés dans le Tableau 3 à propos duquel nous ferons les remarques suivantes:



**Réaction A.** Le spiroposphorane du glycol XVIII formé dans cette réaction s'identifie facilement ( $\delta^{31}\text{P} = +25$  ppm,  $J_{\text{P-H}} = 828$  Hz). Il est par contre plus difficile de faire une attribution précise dans la zone des  $\text{P}_{\text{III}}$ , car, entre  $-135$  et  $-138$  ppm, nous trouvons groupés les signaux correspondant au diphosphite de départ IV, au butoxydioxaphospholane XIV et à la forme ouverte du spiroposphorane XVIII.

L'équilibre, déjà signalé, entre le spiroposphorane de diglycol XVIII et sa forme ouverte s'établit rapidement: le cycle dioxaphospholane s'ouvre en quelques heures à  $50^\circ$ , mais le retour à la forme fermée, la seule stable à la température ordinaire, nécessite un mois environ à  $20^\circ$ .<sup>15</sup>

Ceci peut expliquer la variation des proportions relatives des produits de la réaction A au cours du temps; mais il est possible aussi que l'alkoolyse du diphosphite IV se poursuive lentement à  $20^\circ$ . Nous avons vérifié que les signaux de résonance magnétique du phosphore des composés IV, XIV et de la forme ouverte de XVIII se superposent dans les conditions où nous avons opéré, il est donc difficile d'établir le bilan exact de la réaction.

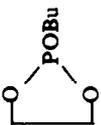
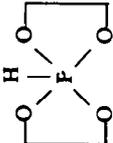
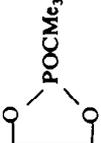
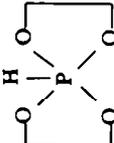
**Réaction B.** Cette réaction plus rapide que la précédente et exothermique, met en évidence l'influence du pK de l'alcool dans ces transestérifications. Dans ce cas, la quantité de spiroposphorane XVIII formé est inférieure à celle du tertibutoxy-2 dioxaphospholane-1,3,2 XV, ceci au profit de produits de dégradation non identifiés qui peuvent résulter de la déshydratation du tertibutanol.<sup>18</sup>

**Réaction C et D.** Dans ces deux cas, nous avons concordance parfaite avec le schéma théorique (d) puisqu'il y a formation de quantités équimolaires d'alkoxydioxaphospholane et de phosphorane.

Nous remarquons, comme dans les cas A et B que le tertibutanol réagit plus vite que le butanol normal.

**Réaction E et F.** L'action du butanol sur le diphosphite dissymétrique V (réaction E) confirme le mécanisme (e) proposé pour l'ensemble de ces réactions: dans la limite des erreurs d'intégration sur les spectres de résonance magnétique nucléaire du phosphore, il y a bon accord entre les pourcentages de l'alkoxy-dioxaphospholane et du phosphorane correspondant au reste de la molécule de diphosphite V. Ceci

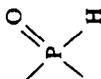
TABLEAU 3

Produits de départ	Produits Obtenus	$\delta^{31}\text{P}$ (ppm) mesuré sur le mélange	$J_{\text{P-H}}$ (Hz)	Pourcentages des signaux $^{31}\text{P}$ (obtenus par intégration)	
				Durée de contact des réactifs	
				6 heures. 65°C	64 jours. 20°C
 IV n. BuOH	 XIV  XVIII	-134		68	60
A	 XVIII	+25	828	30	38
 IV tert. BuOH	 XV  XVIII	-135		50	49
		+25	828	27	31

Continued on next page

TABLEAU 3--continued

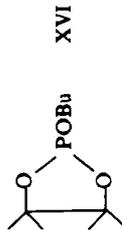
Produits de départ	Produits Obtenus	$\delta^{31}\text{P}$ (ppm) mesuré sur le mélange	$J_{\text{P-H}}$ (Hz)	Pourcentages des signaux $^{31}\text{P}$ (obtenus par intégration)	
				24 heures. 20°C	17 heures. 44°C
B	IV	-140		2	0
	non identifié	-9	711	13	12
C	non identifié	-3	704	9	7
	VI n. BuOH	-149		60	50
C	X	+33	814	40	50
	XVII	-144		42	43



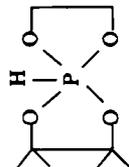
VI

n. BuOH

C



XVI

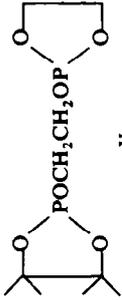
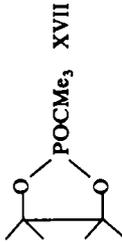
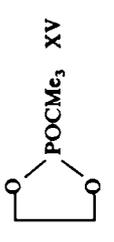
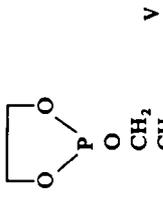
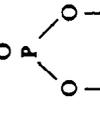
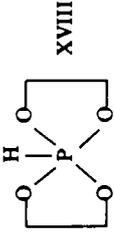
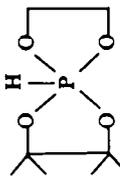


X



XVII

VI																																											
tert. BuOH		X																																									
			+32	814	46	47																																					
D		VI	-149		9	9																																					
<table border="1"> <thead> <tr> <th colspan="2"></th> <th>6 heures 65°C</th> <th>20 jours 20°C</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td></td> <td>V</td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td></td> <td>XVI</td> <td>-148</td> <td>13</td> </tr> <tr> <td></td> <td>XIV</td> <td>-134</td> <td>36</td> </tr> <tr> <td></td> <td></td> <td>-139</td> <td>3</td> </tr> <tr> <td>n. BuOH</td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td></td> <td>XVIII</td> <td>+25</td> <td>12</td> </tr> <tr> <td>E</td> <td></td> <td>X</td> <td></td> </tr> <tr> <td></td> <td></td> <td>+32</td> <td>37</td> </tr> </tbody> </table>										6 heures 65°C	20 jours 20°C		V				XVI	-148	13		XIV	-134	36			-139	3	n. BuOH					XVIII	+25	12	E		X				+32	37
		6 heures 65°C	20 jours 20°C																																								
	V																																										
	XVI	-148	13																																								
	XIV	-134	36																																								
		-139	3																																								
n. BuOH																																											
	XVIII	+25	12																																								
E		X																																									
		+32	37																																								

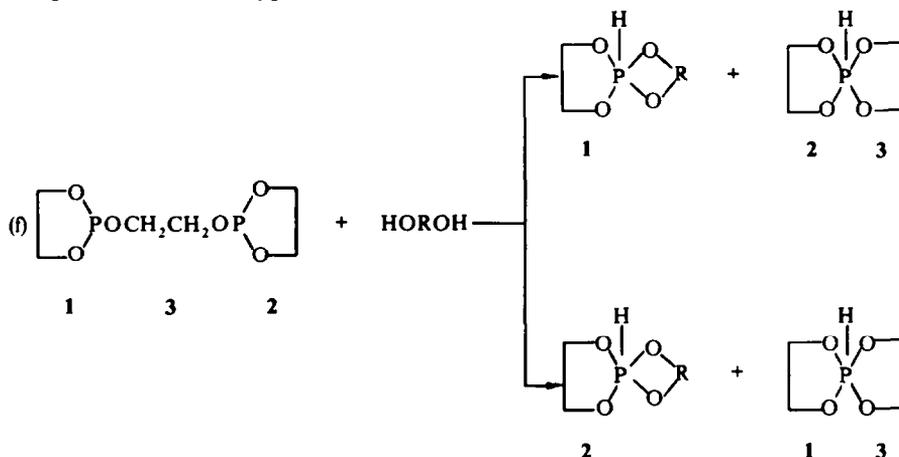
Produits de départ	Produits Obtenus	$\delta^{31}\text{P}$ (ppm) mesuré sur le mélange	$J_{\text{P-H}}$ (Hz)	Pourcentages des signaux $^{31}\text{P}$ (obtenus par intégration)	
				3 heures, 20°C	6 jours, 20°C
 V	 XVII	-143		16	28
tert. BuOH	 XV	-135		44	43
F	 V	-135			
	 F	-153		24	10
	 XVIII	+25	830	9	10
	 X	+32	814	6	10

n'est pourtant pas vérifié dans la réaction F. Il y a, ici aussi, superposition du pic de résonance magnétique du phosphore du tertio-butoxy-2 dioxaphospholane-1.3.2 XVI avec l'un des signaux du diphosphite V et avec celui de la forme ouverte du spiro-phosphorane XVIII.

De plus, nous avons rencontré ici de réelles difficultés pour évaluer les pourcentages des produits formés. Tout bilan précis de la réaction paraît hasardeux. Il est seulement intéressant de noter qu'il y a eu attaque de l'alcool sur les deux atomes de phosphore du diphosphite V.

#### Action des diols sur les diphosphites cycliques

Comme dans le cas des alcools, nous pouvons prévoir une attaque sur l'un ou l'autre des deux atomes de phosphore du diphosphite; ces deux attaques peuvent d'ailleurs se faire simultanément et cela conduit au schéma théorique (f) suivant que nous prenons comme hypothèse de travail :



Le tableau 4 résume les résultats relatifs aux réactions des diphosphites avec le glycol, résultats qui répondent bien aux prévisions du schéma (f) ci-dessus.

En particulier, dans la réaction I, le spirophosphorane mixte X a été obtenu avec un rendement de 92%, or, dans les essais de synthèse antérieurs, ce composé n'avait jamais été isolé exempt des spirophosphoranes XVIII et XIII.

Ce dérivé se distille aisément sans réarrangement ni décomposition. Il reste stable lorsque, pur, il est chauffé plusieurs heures à 120° en solution benzénique, dans un tube scellé. Ce n'est qu'au bout de 15 heures à 120° qu'il est possible de déceler dans le spectre de résonance magnétique du phosphore de cette solution un commencement de redistribution avec la formation des deux spirophosphoranes symétriques XVIII et XIII.

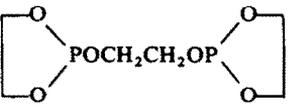
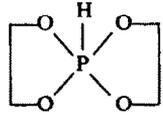
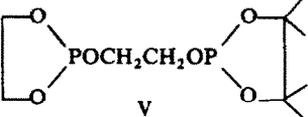
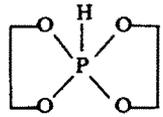
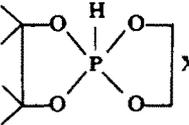
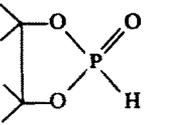
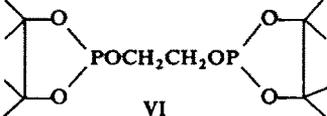
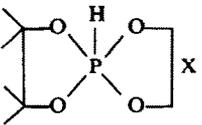
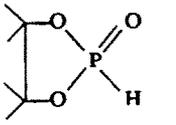
Les réactions du tableau 4 ont été effectuées avec du glycol soigneusement déshydraté. L'utilisation du glycol commercial conduit à des quantités à peu près équivalentes du phosphonate IX mais avec, en plus, environ 14% d'impuretés non

identifiées exactement, mais contenant le motif

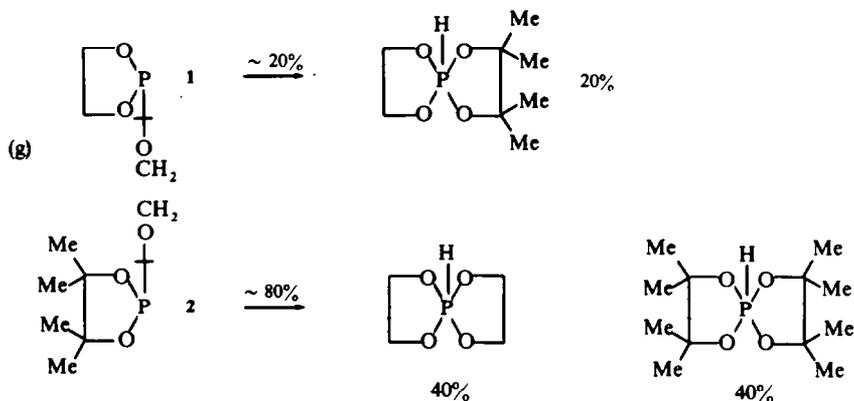


Les résultats relatifs à l'action du pinacol sur les diphosphites IV, V et VI figurent dans le Tableau 5.

TABLEAU 4

Produits de départ	Produits Obtenus	$\delta^{31}\text{P}$ (ppm) mesuré sur le mélange	$J_{\text{P-H}}$ (Hz)	Pourcentages des signaux $^{31}\text{P}$ (obtenus par integration)	
				Durée de contact des réactifs	
¼ heure 150 C 30 jours 20°C					
 IV HOCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH      G	 XVIII	+26	829	100	
10 jours 20°					
 V HOCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	 XVIII	+25	828	37	
	 X	+33	814	45	
H	 IX V	+16	711	7	
		{ -138 -153		10.5 0	
4 jours 20°C 2 heures 100°C					
 VI HOCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	 X	+36	807	92	95
	 IX VI	-19	713	5	5
I		-152		3	0

Les pourcentages de produits obtenus dans la réaction J, sont à froid, soit à 100° sont interprétés de la manière suivante: 80% de coupure en 2 et 20% de coupure en 1 d'après le schéma (g):



Ce schéma est déduit des chiffres du tableau 5 si l'on remarque que les intensités des pics à  $-138$  et  $-153$  ppm, correspondant aux deux atomes de phosphore du diphosphite V, doivent être identiques. Au bout de 30 jours à 20°, il reste encore 11% du signal à  $-138$  ppm. Ce signal ne pouvant provenir du diphosphite V, puisque le signal à  $-153$  ppm a disparu, doit donc être attribué à la forme ouverte du phosphorane du glycol XVIII. Le pourcentage total de XVIII dans le mélange est alors porté à 39% et l'ensemble des résultats se trouve en accord avec le schéma (g). Le chauffage, pendant deux heures à 100°, du mélange fait seulement varier les proportions relatives de XVIII et de sa forme ouverte, ce qui confirme notre raisonnement.

La coupure en 1 ou en 2 conduit au même résultat lorsqu'il s'agit de la réaction K.

Des réactions analogues à celles qui sont décrites ici ont été observées en remplaçant les  $\alpha$  diols par des  $\alpha$  aminoalcools.

## PARTIE EXPERIMENTALE

### Diphosphites bicycliques

*Ethylènedioxy-2,2' bis-dioxaphospholane-1.3.2.1'.3'.2'* IV.<sup>9</sup> On chauffe à 80–90°, pendant 3h environ et sous courant d'azote. 27g (0.2 mole) de diméthylamino-2 dioxaphospholane-1.3.2 et 6.2 g (0.1 mole) d'éthylène glycol fraîchement déshydraté. On dose par acidimétrie la diméthylamine dégagée:  $E_{b_{0.05}} = 118-120^\circ$ ;  $n_D^{20} = 1.4890$ .

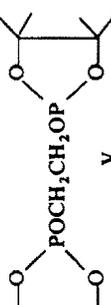
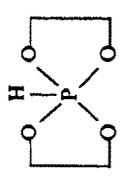
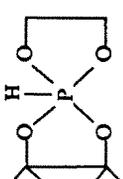
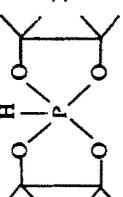
On a aussi préparé ce composé en chauffant dans des conditions identiques aux précédentes, une mole de diméthylamino-2 dioxaphospholane-1.3.2 avec une mole de spirophosphorane de glycol XVIII.

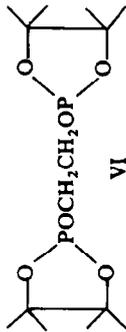
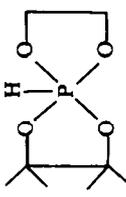
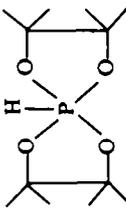
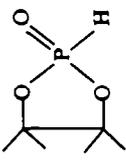
*Ethylènedioxy-2,2' tétraméthyl-4.4.5.5 dioxaphospholane-1.3.2 dioxaphospholane-1'.3'.2'* V. On chauffe, comme précédemment. 19.10 g (0.1 mole) de diméthylamino-2 tétraméthyl-4.4.5.5 dioxaphospholane-1.3.2 avec 15.2 g (0.1 mole) de spirophosphorane du glycol XVIII.

La diméthylamine commence à se dégager quand la température du mélange atteint 80°. On élève ensuite la température jusqu'à 120°; la réaction dure 4h, on rectifie, Rdt. = 67%.  $E_{b_{0.01}} = 102-104^\circ$ ;  $n_D^{21} = 1.476_0$ . Analyse  $C_{10}H_{20}O_6P_2$ : Calc. P. 20.80; H. 6.71; C. 40.26. Tr. P. 20.57; H. 6.85; C. 40.29%.

*Ethylènedioxy-2,2' tétraméthyl-4.4.5.5 dioxaphospholane-1.3.2 tétraméthyl-4'.4'.5'.5'* dioxaphospholane-1'.3'.2' VI. On chauffe comme précédemment 12 g (0.06 mole) de diméthylamino-2 tétraméthyl-4.4.5.5

TABLEAU 5

Produits de départ	Produits Obtenus	$\delta^{31}\text{P}$ (ppm) mesuré sur le mélange	$J_{\text{P-H}}$ (Hz)	Pourcentages des signaux $^{31}\text{P}$ (obtenus par intégration)		
				Durée de contact des réactifs		
				2 jours 20°C	30 jours 20°C	2 heures 100 C
		+26	827	16	28	25
$\text{HO}(\text{CMe}_2\text{CMe}_2\text{O})_2\text{H}$		+35	810	13	20	20
$\text{J}$		+42	800	29	41	40
	$\text{V}$	$\left. \begin{matrix} -138 \\ -153 \end{matrix} \right\}$		31	11	15
				10	0	0

	2 heures 20°C	2 heures 100°C
 <p>VI</p>		
 <p>X</p>	+34	814
 <p>XIII</p>	+42	800
 <p>IX</p>	-16	715
<p>K</p>		
<p>HOCMe<sub>2</sub>CMe<sub>2</sub>OH</p>		
	40	31
	40	50
	20	12

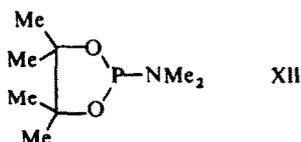
dioxaphospholane-1.3.2 avec 1.9 g (0.06 mole) d'éthylène glycol fraîchement déshydraté. La réaction commence quand la température de 70° est atteinte; on chauffe jusqu'à 110°. Au bout de 5 h. on rectifie. Rdt. 50%.  $E_{b_{0.01}} = 105^\circ$ ;  $n_D^{21} = 1.462_3$ . (Analyse  $C_{14}H_{18}O_6P_2$ : Calc. C, 47.45; H, 7.90; P, 17.51. Tr. C. 45-83; H, 7.95; P, 16.95%).

On a également préparé ce composé en faisant agir, à 0° une mole d'éthylène glycol sur une mole de chloro-2 tétraméthyl-4.4.5.5 dioxaphospholane-1.3.2 en présence de triéthylamine en excès.

*Essai de préparation du bis-diméthylèneoxy-2 dioxaphospholane-1.3.2 VIII.* On ajoute, goutte à goutte en agitant, une solution de 18 g (0.15 mole) de pinacol dans 100 cm<sup>-3</sup> de benzène à une solution de 38 g (0.30 mole) de chloro-2 dioxaphospholane-1.3.2 et de 33 g (0.31 mole) de triéthylamine dans 200 cm<sup>3</sup> de benzène. La température est maintenue inférieure à 30°. On agite encore 2h puis on filtre. On évapore le benzène sous vide à froid. On distille. La fraction recueillie passe à 128-130° sous 0.2 mm Hg.

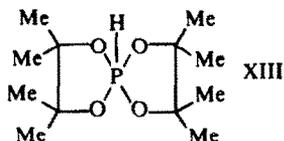
Le spectre de résonance magnétique du phosphore est enregistré 14 jours après la distillation. (Analyse  $C_{10}H_{20}O_6P_2$  (voir V): Tr. C. 41.35; H, 6.83; P, 20.6%).

*Essai de préparation du bis-diméthylèneoxy-2 tétraméthyl-4.4.5.5 dioxaphospholane-1.3.2 XI.* La réaction de 1 mole de pinacol sur 2 moles de diméthylamino-2 tétraméthyl-3.3.4.4 dioxaphospholane-1.3.2



n'a lieu qu'à partir de 170° environ.

C'est à cette température seulement que l'on enregistre le premier départ de diméthylamine alors que toutes les réactions analogues ont été menées à 100° au maximum. Il se forme, dans un stade intermédiaire, le phosphorane XIII ( $\delta^{31}P = +42$  ppm,  $J_{P-H} = 830$  Hz).



puis, en deux heures à 180° le phosphonate IX ( $\delta^{31}P = -15$  ppm,  $J_{P-H} = 720$  Hz). Quand la réaction est terminée, il s'est dégagé 90% de la quantité théorique de diméthylamine et la rendement en phosphonate IX atteint 73%. Le reste des produits phosphorés, soit 27%, est un liquide visqueux, brunâtre, insoluble dans la plupart des solvants; il renferme divers composés dont les pics de résonance du <sup>31</sup>P sortent entre -39 et +14 ppm, mais il n'a été possible ni de les séparer ni même d'identifier le plus abondant d'entre eux (pic à -39 ppm).

Cette méthode ne nous ayant pas donné le diphosphite recherché, nous avons recouru à l'action du pinacol sur le chlorodioxaphospholane plus réactif que le dérivé aminé correspondant. A basse température, 0°, elle a donné un mélange cristallisé composé essentiellement du phosphorane XIII ( $\delta^{31}P = +40$  ppm,  $J_{P-H} = 795$  Hz) et du phosphonate IX avec, en faible quantité, un produit dont le déplacement chimique  $\delta^{31}P = -141$  ppm, pourrait être celui du diphosphite XI. Mais il n'a été possible de le séparer des autres constituants du mélange ni par distillation ni par recristallisation.

Il semble donc que la préparation des diphosphites purs, renfermant une chaîne linéaire —O—CMe<sub>2</sub>—CMe<sub>2</sub>—O— soit vouée à l'échec dans les conditions employées ici.

#### Alcoxy-2 dioxaphospholanes-1.3.2

On alcoolise les diméthylamino-2 dioxaphospholane-1.3.2 correspondants d'après la méthode décrite antérieurement<sup>16</sup> pour la synthèse du tertibutoxy-2 dioxaphospholane XV.

#### Réactions des diphosphites avec les alcools ou les diols

Les réactions, mise à part la réaction G, ont été faites de la même manière dans le cas des alcools et dans celui des diols: on a mélangé dans un tube utilisé sur le spectrographe de résonance magnétique

nucléaire du phosphore les quantités stoechiométriques des deux réactifs; on a scellé le tube et suivi le déroulement de la réaction jusqu'à ce que le diphosphite de départ ait sensiblement disparu ou que le pourcentage des produits dans le mélange ne varie plus.

Les composés susceptibles de se former sont préparés par ailleurs à l'état pur et leurs déplacements chimiques bien connus (Tableau 2, 9 et 10).

La réaction G a été conduite de la manière suivante: le mélange stoechiométrique de diphosphite IV et d'éthylène glycol a été porté à 150°, pendant 15 minutes, puis distillé.<sup>16</sup> On obtient un liquide qui cristallise par refroidissement. A l'état surfondu, son spectre de résonance magnétique nucléaire de <sup>31</sup>P présente, à la température ordinaire, le doublet (= +25 ppm,  $J_{P-H} = 825$  Hz) du phosphorane XVIII et un pic à -135 ppm. Ce dernier signal diminue lentement au cours du temps au profit du doublet. Le phénomène, réversible, s'inverse par chauffage: l'intensité du doublet P-H diminue et celle du pic à -135 ppm, correspondant à la forme ouverte de XVIII, augmente.<sup>15</sup>

Les spectres de résonance nucléaire du phosphore ont été enregistrés sur spectrographe Perkin-Elmer. Modèle R10 à la température de 30°. Ils ont été faits après les traitements thermiques indiqués dans les tableaux 2, 3 et 4 et le retour des mélanges réactionnels à la température ambiante.

Ces mélanges liquides, ont été étudiés sans solvant.

Pour vérifier la superposition des pics de certains composés, une quantité connue de produit pur a été ajoutée à une quantité connue de mélange réactionnel et les pourcentages de chacun des composés calculés avant et après cette addition.

Pour éliminer, dans la mesure du possible, l'influence, sur le résultat des réactions, de l'équilibre entre le spiroposphorane XVIII et sa forme ouverte on a conservé tous les mélanges réactionnels au moins un mois à 20° de façon à permettre le retour au composé XVIII. Le chauffage, des mélanges réactionnels où ce composé apparaît fait diminuer le doublet correspondant au profit du pic à -135 ppm de sa forme ouverte et cet effet disparaît peu à peu, à 20°, au cours du temps.

#### Tétraméthyl-4.4.5.5 Tetraoxaxoxa-1.4.6.9 phospho<sup>v</sup>-5-spiro-4.4-nonane X

On mélange, dans une ampoule scellée, 12,8 g de diphosphite VI avec 2,72 g d'éthylène glycol fraîchement déshydraté, ou agite vigoureusement. On distille après avoir chauffé quelques minutes au bain-marie. Rdt = 95%.  $Eb_{10} - 4 = 55^\circ$ ;  $n_D^{20} = 1,455$ ;  $\delta^{31}P = +36$  ppm;  $J_{P-H} = 825$  Hz. (Analyse  $C_8H_{17}O_4P$ : Calc. C, 46,14; H, 8,23; P, 14,90. Tr. C, 45,84; H, 8,34; P, 13,47%).

*Evaluation des pourcentages de produits phosphorés présents dans un mélange.* Ces pourcentages sont déduits des intensités des pics des spectres de résonance magnétique de <sup>31</sup>P.

L'incertitude sur les mesures des signaux d'intégration donnés par l'appareil utilisé a été minimisée en enregistrant un grand nombre de fois chaque signal et en prenant la moyenne des résultats obtenus. Elle reste cependant voisine de  $\pm 5$  à 6%.

Donc si l'existence des produits formés pendant les réactions est indéniable, l'erreur relative commise sur leur pourcentage dans le mélange peut être importante lorsqu'ils sont présents en faible quantité.

Les déplacements chimiques sont mesurés en millièmes (ppm) à partir du signal d'une solution d'acide phosphorique à 85% pour le noyau <sup>31</sup>P, vers les champs faibles à partir de celui du tétraméthylsilane pour le proton.

## BIBLIOGRAPHIE

- <sup>1</sup> E. L. Mutterties et R. A. Schunn. *Quart. Rev.* **20**, 245 (1966);
- <sup>2</sup> R. R. Holmes et R. M. Deiters. *Inorg. Chem.* **7**, 694 (1968);
- <sup>3</sup> R. S. Berry. *J. Chem. Phys.* **32**, 933 (1960)
- <sup>4</sup> R. Burgada, M. Bon et F. Mathis. *C.R. Acad. Sci., Paris C.* **265**, 1499 (1967)
- <sup>5</sup> E. L. Mutterties, W. Mahler et R. Schmutzler. *Inorg. Chem.* **2**, 613 (1963)
- <sup>6</sup> M. Sanchez, J. F. Brazier, D. Houalla et R. Wolf. *Bull. Soc. Chim. Fr.* 3930 (1967)
- <sup>7</sup> M. Sanchez, L. Beslier, J. Roussel et R. Wolf. *Ibid.* 2778 (1969);
- <sup>8</sup> *Ibid.* 3053 (1969)
- <sup>9</sup> D. Houalla, R. Wolf, D. Gagnaire et J. B. Robert, *Chem. Comm.* 443 (1969)
- <sup>10</sup> H. Germa, M. Sanchez, R. Burgada et R. Wolf. *Bull. Soc. Chim. Fr.* 612 (1970)
- <sup>11</sup> F. Ramirez. *Colloque International C.N.R.S. sur la Chimie du Phosphore*. Paris (1969)
- <sup>12</sup> R. Burgada, D. Houalla et R. Wolf. *C.R. Acad. Sci., Paris, C.* **264**, 356 (1967)
- <sup>13</sup> M. Sanchez, R. Wolf, R. Burgada et F. Mathis. *Bull. Soc. Chim. Fr.* 773 (1968)
- <sup>14</sup> N. P. Gretchkin, R. R. Chagidoulin et G. S. Goubanova. *Izvest. Akad. Nauk. SSSR* **8**, 1797 (1968)
- <sup>15</sup> R. Burgada et H. Germa. *C.R. Acad. Sci., Paris C.* **267**, 270 (1968)

- <sup>13</sup> H. Germa, M. Willson et R. Burgada. *Ibid.* C. **270**. 1426 (1970)
- <sup>14</sup> H. Germa, M. Willson et R. Burgada. *Ibid.* C. **270**. 1474 (1970)
- <sup>15</sup> H. Germa, M. Willson et R. Burgada—Travaux non publiés
- <sup>16</sup> R. Burgada, *Ann. Chim. Paris* **8**, 347 (1963)
- <sup>17</sup> B. Fontal et H. Goldwhite. *Tetrahedron* **22**. 3275 (1966)
- <sup>18</sup> R. Burgada. *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1735 (1964)