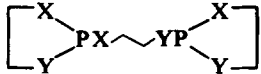


MÉCANISME DE FORMATION ET DE TRANSFORMATION DES SPIROPHOSPHORANES—II

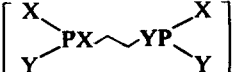
SYNTHÈSE ET REDISTRIBUTION DE COMPOSÉS

DE STRUCTURE  AVEC X, Y = NMe OU O

R. BURGADA, H. GERMA et M. WILLSON

Laboratoire de Synthèse Organique, tour 44-45, 11 quai Saint Bernard, 75-Paris 5ème
Chimie-Physique II, 118 route de Narbonne, 31-Toulouse-04

(Received in France 7 June 1972; Received in the UK for publication 13 October 1972)

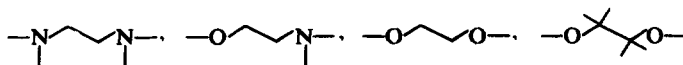
Abstract—The rearrangement reactions of compounds  (X and Y = 0 or Me) during synthesis or during thermolysis are described. They are discussed in terms of relative stabilities of the patterns $QX \sim Y$ in phospholanes rings or as chains between two phosphorus atoms and in terms of thermodynamically or kinetically controlled processes.

L'équilibre tautomère phosphite-spirophosphorane $P_{III} \rightleftharpoons P_V$, démontré dans le cas des spiroposphoranes à liaison P-H dérivant des glycols^{1,2,12} et des amino-alcools,^{3,4,11} pose un certain nombre de problèmes.


(a) Quels sont les facteurs stériques et électroniques qui déterminent le phénomène et sont à l'origine du déplacement de l'équilibre dans un sens ou dans l'autre?

(b) Dans le cas des spiroposphoranes comportant deux cycles différents (avec les motifs glycol et glycol substitué ou glycol et aminoalcool par exemple) quelles sont les raisons qui déterminent l'ouverture préférentielle de l'un d'entre eux? En d'autres termes, quelles sont les stabilités relatives des chaînes ou des cycles fixés sur les atomes de phosphore en fonction de leur nature (reste glycol ou aminoalcool) et des substituants sur les atomes de carbone ou d'azote.

Nous avons abordé le problème par plusieurs voies. Le présent travail, centré sur les stabilités relatives chaînes-cycles dans les "diphosphites" comportant les motifs:



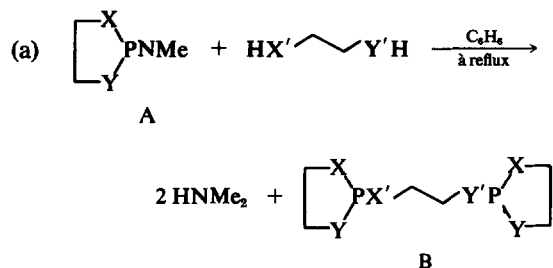
représente l'une d'elles et constitue l'extension d'un travail précédent consacré à l'étude de modèles entièrement oxygénés.⁵

Sur les schémas et les tableaux N— représente un reste NMe et  un motif pinacologique —OC(Me)₂C(Me)₂O—.

Synthèse des "diphosphites" et critères d'identification

Les composés préparés ont été obtenus par deux méthodes:

(i) Fixation d'une chaîne carbonée entre deux moles d'un dérivé phosphoré cyclique, d'après le schéma (a)

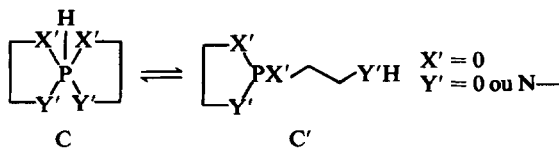


avec X, Y, X', Y' = 0 ou NMe.

Ce schéma et les possibilités envisagées pour X, Y, X' et Y' autorisent neuf structures différentes pour B.

(ii) La seconde méthode fait appel à la réaction du dérivé cyclique A sur un spiroposphorane à liaison P-H.

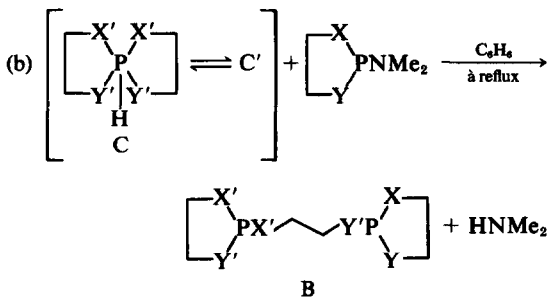
Les spiroposphoranes à liaison P-H peuvent en effet être considérés grâce à l'équilibre tautomère $P_{III} \rightleftharpoons P_V$,^{1-5,11,12} comme des composés à chaîne potentielle (équilibre déplacé vers la forme P_V) ou réelle (équilibre déplacé vers la forme P_{III}).



En effet, cet équilibre, en fonction de la nature des substituants sur la chaîne et sur l'atome d'azote, est quelquefois fortement déplacé à température ordinaire vers la forme C' (cas de $X' = 0$, $Y' = \text{N-Me} = 90\% \text{ C}'$)³ ou vers la forme C (cas de X' et $Y' = \text{C}_6\text{H}_4\text{-NMe}$, 100% C).¹¹



La synthèse des diphosphites que nous considérons comme un test chimique de l'existence de cet équilibre¹² revient alors à une aminolyse du ligand extracyclique de A par la fonction $-\text{Y}'\text{H}$ de C'.



$X, Y, X', Y' = 0$ ou NMe .

La structure des composés B préparés a été déterminée par RMN du phosphore et du proton. Nous avons pour cela utilisé les résultats suivants, établis dans un travail antérieur,⁶ pour des dérivés

simples du type $\left[\begin{array}{c} \text{X} \\ | \\ \text{P} \text{---} \text{NMe}_2 \\ | \\ \text{Y} \end{array} \right]$ et $\left[\begin{array}{c} \text{X} \\ | \\ \text{P} \text{---} \text{OMe} \\ | \\ \text{Y} \end{array} \right]$ avec

$X, Y = 0$ ou NMe .

En RMN de ^{31}P : le signal de l'atome de phosphore du cycle diazaphospholane-1,3,2 est déplacé vers les champs faibles (environ 8 ppm) quand le substituant exocyclique- NMe_2 est remplacé par un reste- OMe .

Le même déplacement (8 ppm) s'observe pour le signal du cycle dioxaphospholane-1,3,2 alors qu'il est très faible pour le signal d'un cycle oxazaphospholane-1,3,2 (0,5 ppm environ) et qu'il atteint 20 ppm pour le signal d'un cycle oxazaphospholène-1,3,2.

En RMN de ^1H : les couplages $^3J(\text{PNCH}_3)$ des méthyles portés par l'atome d'azote sont toujours plus grands (3 à 5 Hz environ) quand l'azote fait partie d'un cycle oxaza ou diazaphospholane-1,3,2¹⁰ que lorsqu'il est dans un motif linéaire.

Les couplages apparents $^3J(\text{POCH}_3)$ et $^3J(\text{PNCH}_3)$ des restes exocycliques varient peu

(1,5 Hz au maximum) quand le cycle prend les structures dioxa, oxaza ou diazaphospholane-1,3,2.

RÉSULTATS

Toutes les réactions de type (i) ou (ii) ont été faites dans les mêmes conditions et se sont déroulées soit:

Sans redistributions apparentes de ligands

Elles conduisent alors selon les schémas théoriques (a) et (b) à un composé stable unique Tableau 1 (réactions 1 à 3 et 6 à 9). Les composés 1 à 9 ne donnent pas lieu par chauffage (conditions de la réaction, de la distillation et d'un chauffage ultérieur) à des réarrangements.

Avec redistribution des ligands

La réorganisation structurale des composés phosphorés par échange de substituants autour de l'atome de phosphore est un phénomène bien connu;^{13,14} certaines synthèses sont basées sur ce principe.

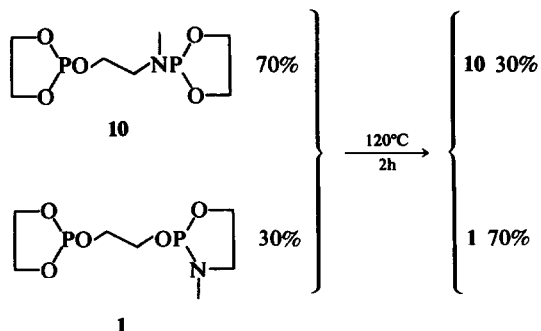
Nous voyons que (Tableaux 2 et 3) le produit théoriquement attendu est accompagné de produits secondaires, de structure voisine, que la distillation n'a pas permis de séparer. Les spectres IR des mélanges distillés ont montré qu'il n'y avait pas de glycol ou d'aminoalcool libre dans le milieu. Ceci et les résultats satisfaisants de leurs analyses élémentaires (Tableau 4, réactions 10 à 19) nous ont amené à penser qu'il s'agissait uniquement de mélange d'isomères du produit principal. De plus, ce dérivé principal évolue au cours du temps, soit à température ordinaire, soit à température élevée, la transformation étant alors plus rapide. Le dérivé secondaire se forme alors en faible quantité (Tableau 2) ou en quantité plus importante (Tableau 3) suivant la vitesse de transformation du produit principal. Enfin, les pourcentages d'isomères obtenus dans les Tableaux 2 et 3 sont susceptibles de varier d'une expérience à l'autre en fonction de la durée du chauffage et peut-être également à cause d'effets catalytiques d'impuretés existant dans le milieu réactionnel.

Influence de la température sur l'évolution des mélanges d'isomères

Le composé 10 peut être préparé soit par la méthode (ii) (réaction 10, Tableau 2) soit par la méthode (i) (réaction 17, Tableau 3). Les rendements varient de 70 à 90% et sont liés au temps de chauffage pendant la réaction et au cours de la distillation. Les 10 à 30% restants sont constitués par le composé 1 obtenu pur par ailleurs (Tableau 1).

Les différences entre les déplacements chimiques des différents atomes de phosphore et entre les couplages $^3J(\text{PNCH}_3)$ des protons méthyliques occupant les différents sites ont permis d'identifier

les composés 10 et 1; les intégrations des signaux ont donné leurs pourcentages respectifs.

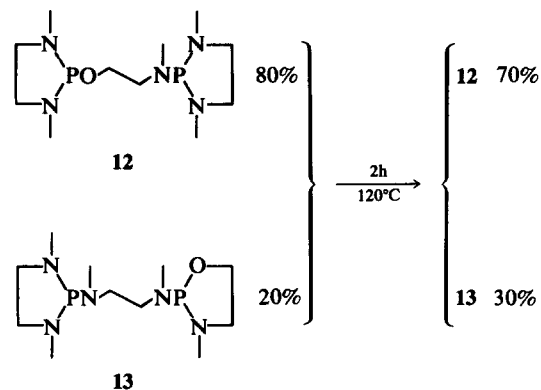


Le mélange (70% de 10 + 30% de 1) évolue de façon irréversible à la température ordinaire. L'évolution est alors lente, mais, en deux heures à 120°, les pourcentages respectifs de 10 et 1 sont inversés. Or 1 peut être obtenu pur à partir du

dérivé PNMe_2 (Tableau 1) qui contient déjà

le cycle méthyl-3 oxazaphospholane-1,3,2 définitif et 1 ne subit aucune modification au cours d'un chauffage de deux heures à 120°.

Le chauffage du mélange 12 + 13, (réaction 15, Tableau 2) permet d'observer le même phénomène.

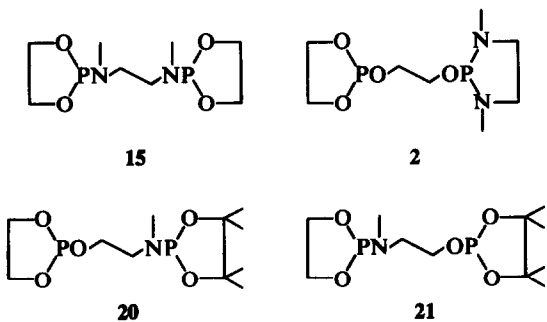


Nous pouvons donc en conclure que le motif —O—N— est plus stable sous forme cyclique que sous forme linéaire dans le modèle 10-1 et dans le modèle 12-13.

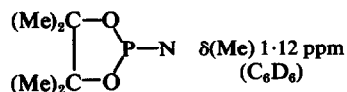
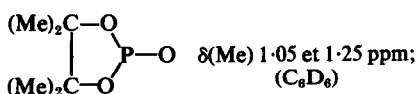
L'étude du mélange 15 + 2 (réaction 16, Tableau 3) montre que le motif —N—N— se cyclise préférentiellement au motif —O—O— .

Au cours du chauffage, 15 disparaît au profit de 2. Or le composé 3 (Tableau 1) résiste à un chauffage de 12 hr à 120°.

Le composé 20 est obtenu, dans un essai mélangé à 21 (Tableau 2).



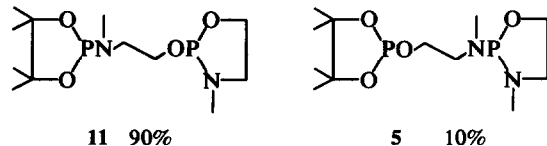
L'analyse des spectres de RMN du mélange d'isomères 20 et 21 montre que l'on a deux types de —NMe disposés dans un motif linéaire ($^3J_{\text{PNCH}_3} = 6 \text{ Hz}$) et liés à des atomes de phosphore dont l'environnement chimique est différent (3 pics en RMN du phosphore dont les déplacements chimiques et les intensités sont compatibles avec le bilan réactionnel proposé). Par ailleurs, nous trouvons deux types de cycles comportant le motif pinacolique:



Les valeurs des $\delta(\text{Me})$ sont en bon accord avec l'existence d'une liaison P-O ou P-N exocyclique (Tableau 5).

L'inéquivalence deux à deux des méthyles du cycle a déjà été observée et interprétée.^{7,5}

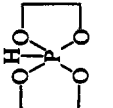
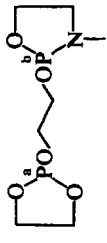
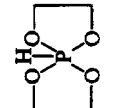
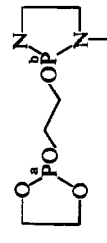
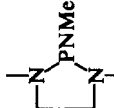
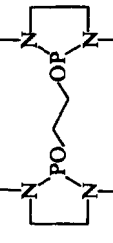
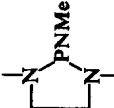
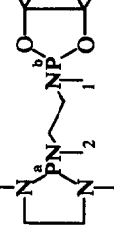
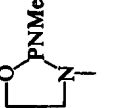
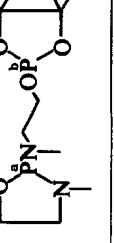
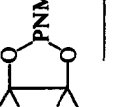
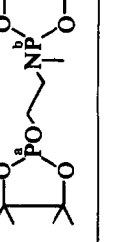
De même dans la réaction 12, 11 est obtenu en présence de 10% du produit secondaire 5.

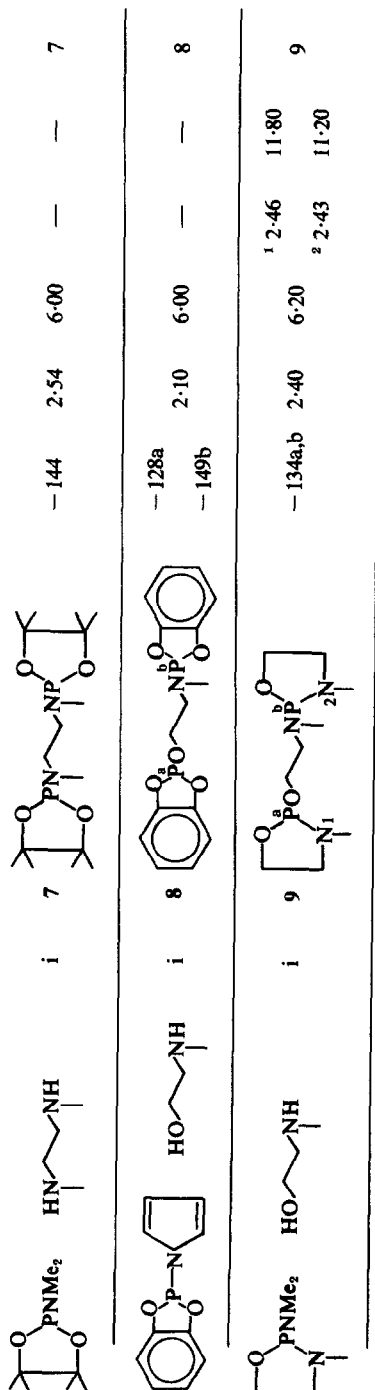


Ces deux composés sont identifiés par leurs paramètres RMN: 4 signaux différents des protons pour les 4 situations différentes des —NMe (Tableau 2), par ailleurs les groupements méthyles des cycles pinacol de 11 et 5 donnent deux groupes de signaux séparés (Tableau 5): à 1-13 ppm pour 11, un pic qui se résoud par effet de solvant en deux pics séparés par 0.02 ppm; à 1.05 et 1.25 ppm, deux pics correspondants aux méthyles de 5.

Le mélange (5 10% + 11 90%) chauffé 4 hr à 120°, donne un nouveau mélange renfermant 5 32% et 11 36% avec en plus des produits de décomposition.

Tableau I

Réactifs	Méthode	Composés obtenus	N-Me linéaire		N-Me cyclique		Réaction
			$\delta^{31}\text{P}$ p.p.m	$\delta^1\text{H}$ p.p.m J Hz	$\delta^{31}\text{P}$ p.p.m	$\delta^1\text{H}$ p.p.m J Hz	
	ii		-133a -135b	—	2-55	11-50	1
	ii		-133a -126b	—	2-60	11-80	2
	i		-126	—	2-59	12-00	3
	i		-115a -146b	1-2-64 2-52	6-30 2-60	12-75	4
	i		-134a -147b	2-40 6-20	2-47	11-00	5
	i		-146b -148a	2-53 6-50	—	—	6



-144

2.54 6.00

—

-128a

-149b

2.10 6.00

—

¹

2.46

11.80

²

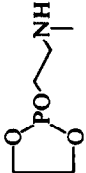
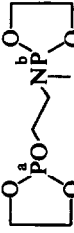
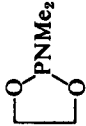
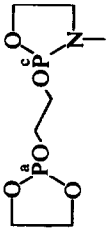
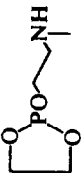

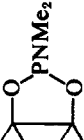
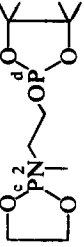
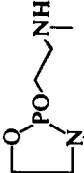
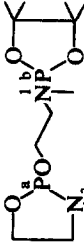
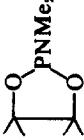
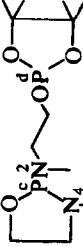
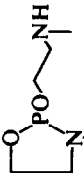

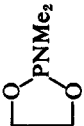
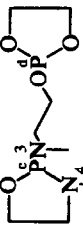
2.43

11.20

6.20

2.40

Tableau 2

Réactifs	Méthode	Composés obtenus	%	N-Me cyclique		Réaction
				δ^{31P} p.p.m	δ^1H p.p.m	
	ii		90 - 133a	2.40	5.56	—
			10 - 142b	—	—	2.55
						10
	ii		95 - 133a	¹ 2.52	6.00	—
			— 144b,c	—	—	—
						11
	ii		89 - 135a,c	¹ 2.56	5.80	³ 2.57
			— 144b	—	—	—
						12
	ii		90 - 135a,c	² 2.41	6.10	¹ 2.56
			— 133d	—	—	—
						13

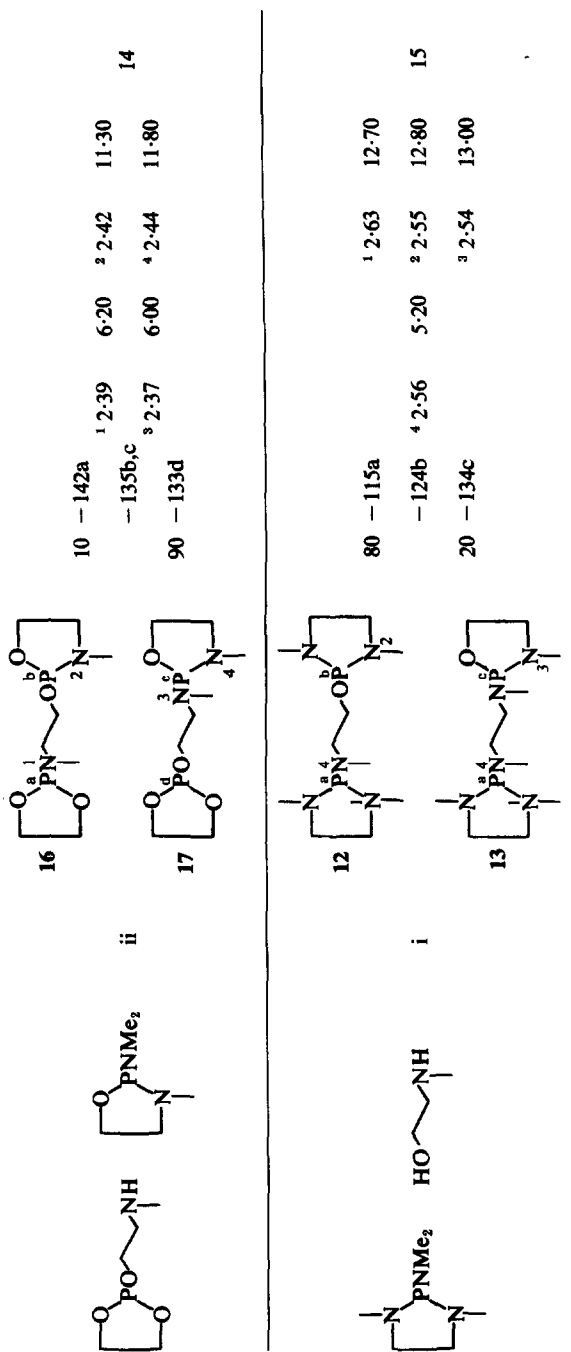

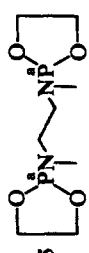


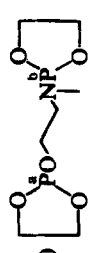

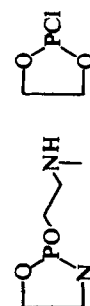
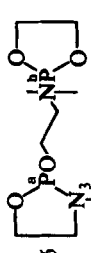
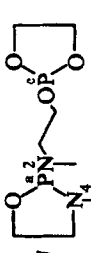
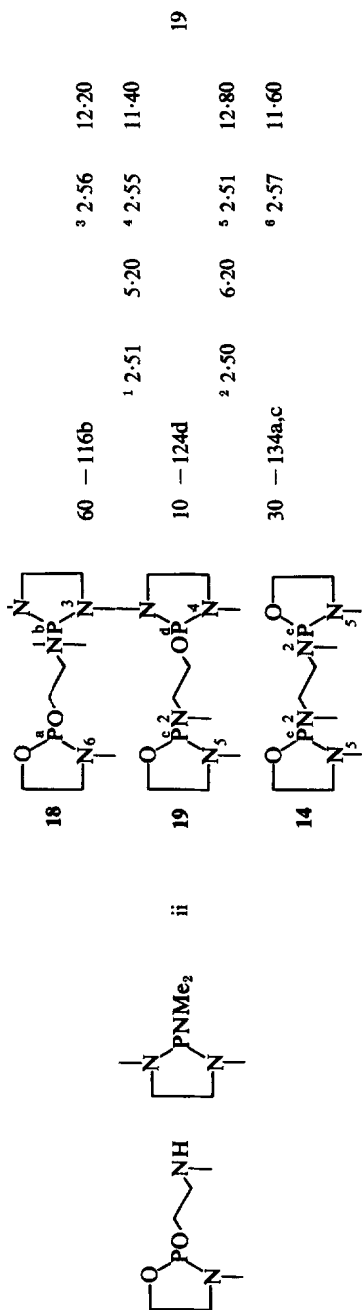


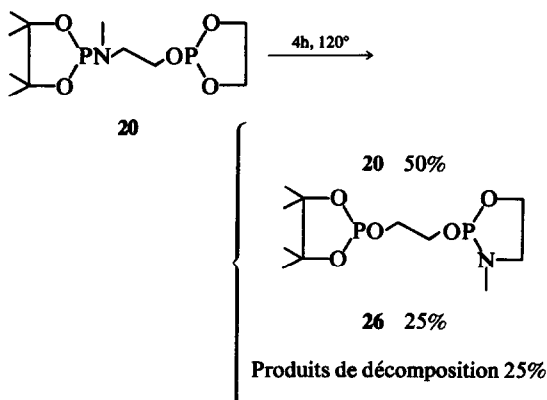
Tableau 3

Réactifs	Méthode	Composés obtenus	%	δ ³¹ P p.p.m	N-Me		Réaction	
					linéaire $\delta^1\text{H}$ p.p.m	cyclique $\delta^1\text{H}$ p.p.m		
	i	 15	50	-125b	2.40	6.00	—	16
		 2	—	-133c	—	—	2.60	11.80
	i	 10	70	-133a	2.40	5.56	—	—
		 1	—	-135b	—	—	2.55	11.50
	ii	 16	52	-133c	—	—	—	—
		 17	—	-135a	¹ 2.41 ² 2.37	6.10	³ 2.56 ⁴ 2.59	11.60



Nous avons observé ce phénomène avec les réactions 11, 12, 13, 14 (Tableau 2) et les réactions 18 et 19 (Tableau 3).

Nous avons obtenu dans une synthèse le composé **20** pur (exempt de **21**) qui, chauffé, se transforme en **26**.

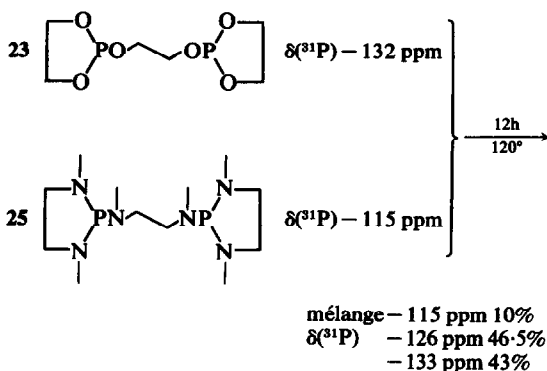


Un chauffage prolongé provoque la décomposition des produits avec formation de phosphonates.

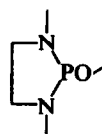
Ceci montre que le composé **21** ne résulte pas d'un réarrangement de **20**.

Enfin, nous avons effectué un essai d'évolution thermique sur les produits résultants de la réaction 19 (Tableau 3).

signaux suivants:



Ces paramètres RMN permettent d'interpréter la composition du mélange de diverses manières; mais l'apparition du pic à -126 ppm correspondant à la structure



montre indéniablement qu'il y a eu échange de ligandes entre **23** et **25**. Inversement, le mélange

	Durée du chauffage à 120°	au					
		départ	1h	2h	3h	4h	5h
	18	60	36	36	30	28	28
	19	10	32	36	34	20	18
	14	30	32	28	36	52	54

Dans un dernier essai nous avons étudié l'évolution du mélange artificiel de deux espèces distinctes l'une entièrement oxygénée, l'autre entièrement azotée.

Le mélange équimoléculaire de $23^1 + 25^{8,6}$ chauffé 12 heures à 120°, se redistribue et donne un mélange dont le spectre RMN présente les

équimoléculaire de 24^8 et de **25** ne présente aucune trace de redistribution après 12 hr de contact.

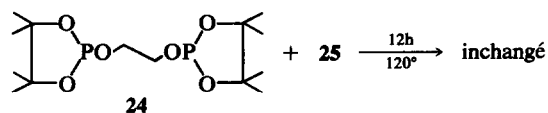


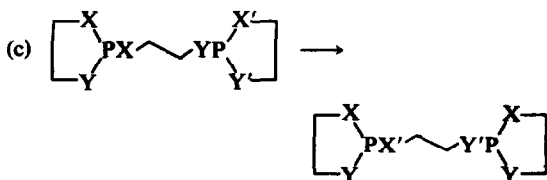
Tableau 4

Réaction	Composé	Durée de chauffage au cours de la synthèse	Eb °C	Analyses %	C		H		N		P	
					Calc.	Tr.	Calc.	Tr.	Calc.	Tr.	Calc.	Tr.
1	1	3h	100	C ₇ H ₁₅ O ₅ N ₁ P ₂	32.94	33.11	5.88	6.09	5.49	5.65	24.31	24.00
2	2	3h	110	C ₈ H ₁₈ O ₄ N ₂ P ₂	35.82	36.13	6.71	7.02	10.44	10.31	23.13	22.90
3	3	1h	118	C ₁₀ H ₂₄ O ₂ N ₄ P ₂	40.81	41.20	8.16	8.28	19.04	19.04	21.08	20.88
4	4	5h	120	C ₁₄ H ₃₂ O ₂ N ₄ P ₂	48.00	47.71	9.14	9.17	16.00	16.38	17.71	17.70
5	5	2h	128	C ₁₂ H ₂₆ O ₄ N ₂ P ₂	44.44	43.54	8.02	7.98	8.64	8.95	19.13	18.99
6	6	5h	134	C ₁₃ H ₃₁ O ₅ N ₁ P ₂	47.74	48.41	8.22	8.29	3.71	3.89	16.44	16.85
7	7	7h	F.	C ₁₆ H ₃₄ O ₄ N ₂ P ₂	50.52	50.06	8.94	8.94	7.36	7.46	16.31	16.12
8	8	2h	165–170	C ₁₅ H ₁₅ O ₅ N ₁ P ₂	51.28	51.77	4.27	4.27	3.98	4.49	17.66	17.65
9	9	2h	110	C ₉ H ₂₁ O ₃ N ₃ P ₂	38.44	37.90	7.52	7.54	14.94	14.63	22.03	22.19
10	10 et 1	3h	112	C ₇ H ₁₅ O ₅ N ₁ P ₂	32.94	32.93	5.88	5.93	5.49	5.77	24.31	23.92
11	20 et 21	7h	116	C ₁₁ H ₂₃ O ₅ N ₁ P ₂	42.44	42.91	7.39	7.47	4.50	4.66	19.93	19.50
12	11 et 5	4h	124	C ₁₂ H ₂₆ O ₄ N ₂ P ₂	44.44	44.22	8.02	8.02	8.64	9.32	19.13	19.16
13	16 et 17	4h	122	C ₉ H ₁₈ O ₄ N ₂ P ₂	35.82	35.04	6.71	6.70	10.44	9.99	23.13	21.42
14	16 et 17	4h	120	C ₉ H ₁₈ O ₄ N ₂ P ₂	35.82	35.75	6.71	6.78	10.44	10.75	23.13	21.95
15	12 et 13	4h	120	C ₁₁ H ₂₇ O ₁ N ₅ P ₂	42.82	42.79	8.77	8.83	22.67	22.22	20.15	19.64
16	15 et 2			C ₈ H ₁₆ O ₄ N ₂ P ₂	35.82	37.13	6.71	7.02	10.44	10.90		
19	18, 19, 14	5h	120	C ₁₀ H ₂₄ O ₅ N ₄ P ₂	40.81	40.75	8.16	8.13			21.08	21.30

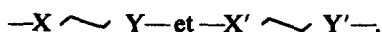
DISCUSSION

Les produits secondaires obtenus, directement au cours des synthèses ou résultant du traitement thermique ultérieur, peuvent provenir *formellement* de deux catégories de transformations:

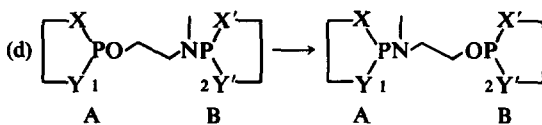
(a) Permutation chaîne cycle: correspondant au passage d'un motif linéaire du produit principal sous forme cyclique et inversement ouverture d'un cycle avec passage du motif qui le composait sous forme linéaire



dans lequel il y a permutation des motifs



(b) Réorientation d'un motif dissymétrique linéaire reliant deux cycles

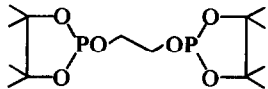
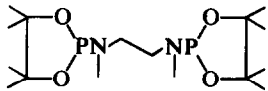
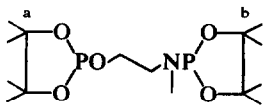
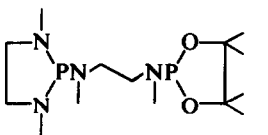
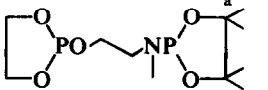
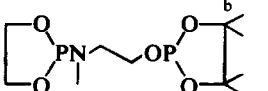
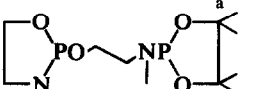
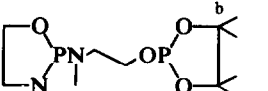


Lorsque les cycles A et B sont identiques, le produit final est identique au produit initial, la réorientation, si elle se produit, n'est pas décelable mais, lorsque A est différent de B, elle provoque une modification des déplacements chimiques des atomes de phosphore 1 et 2 et des protons des restes N-Me.

Comme nous l'avons vu les deux types de transformations peuvent se produire, séparément ou simultanément suivant les cas.

(c) Un troisième type de permutation observé étant l'échange de chaîne ou de cycle entre di-phosphites distincts.

Tableau 5. Déplacements chimiques en Résonance Magnétique Protonique des groupements méthyles des cycles tétraméthyl-4,4,5,5 dioxaphospholane-1,3,2

Composé	Aspect	$\delta^1\text{H}$ p.p.m	$\Delta\delta$ p.p.m	
14		C_6D_6 2 pics	1.08-1.27	0.19
	CDCl_3 2 pics	1.25-1.39	0.14	
7		C_6D_6 1 pic	1.14	0.00
	CDCl_3 2 pics	1.30-1.34	0.04	
6		C_6D_6 4 pics	^a 1.10-1.29	0.19
			^b 1.14-1.16	0.02
	CDCl_3 4 pics	^a 1.26-1.39	0.14	
		^b 1.29-1.33	0.04	
4		C_6D_6 2 pics	1.16-1.18	0.02
	CDCl_3 2 pics	1.28-1.32	0.04	
20		C_6D_6 3 pics	^a 1.12	0.00
		^b 1.05-1.26	0.21	
21		CDCl_3 3 pics	^a 1.17	0.00
		^b 1.10-1.29	0.19	
11		C_6D_6 3 pics	^a 1.13	0.00
		^b 1.05-1.25	0.20	
5		CDCl_3 4 pics	^a 1.20-1.18	0.02
		^b 1.12-1.33	0.21	

Les trois phénomènes peuvent être classés dans la catégorie des réactions de redistribution telles qu'elles sont habituellement définies.^{13,14} Cependant, il n'est pas facile dans l'état actuel de nos recherches de considérer séparément les processus qui ont lieu au cours de la synthèse et ceux qui résultent d'un chauffage ultérieur car ils peuvent être de même origine (redistributions) ou d'origine différente. Par exemple, la réaction 11 (Tableau 2) donne deux produits 20 et 21 mais le

chauffage de 20 pur conduit à 26 et non à 21. En conséquence, la formation de 21, observée dans certains essais a lieu au cours de la synthèse, tandis que la formation de 26 s'explique bien par une réaction de redistribution sur les produits isolés résultant de la synthèse.

Nous envisageons comme plausible, pour expliquer la formation de produits secondaires *en cours de synthèse*, le schéma de la Fig 1.

Le produit principal, 20, est obtenu par la réac-

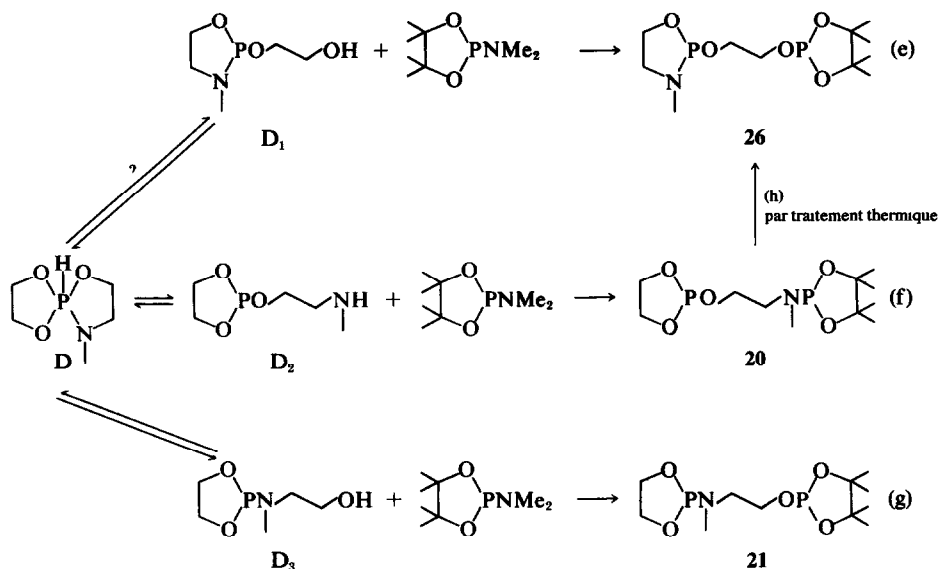


Fig 1.

tion (f) de **D₂** avec le diméthylamino-2 tétraméthyl-4,4,5,5 dioxaphospholane-1,3,2.

Mais **D₂** est en équilibre avec 10 à 15% de forme spiroposphorane **D**. Or il est possible d'envisager les équilibres $D \rightleftharpoons D_1$ et $D \rightleftharpoons D_3$, les pourcentages à l'équilibre des formes **D₁** et **D₃** étant faibles devant celui de **D₂**. Les pourcentages de **26** voie (e), et **21**, voie (g) sont contrôlés par les cinétiques de ces trois transformations.

Notons que l'équilibre $D \rightleftharpoons D_1$ est cité pour mémoire puisque **26** est obtenu par traitement thermique de **20** voie (h) et non au cours de la synthèse.

Un raisonnement identique peut être tenu dans le cas du couple d'isomères 11-5 et 16-18.

Naturellement ceci n'exclut pas la formation de **21** par une réaction de redistribution en cours de synthèse la composition du mélange réactionnel (solvant, produit de départ intermédiaire, basicité du milieu) étant alors différente.

Il est clair également que les réarrangements résultant du traitement thermique des mélanges d'isomères, à l'issue de la synthèse, sur des produits distillés, procèdent par redistribution. Nous pouvons donc envisager:

(1) Une redistribution intermoléculaire des ligands, démontrée par l'échange entre diphosphites distincts (23 et 25) et qui pourrait expliquer l'échange chaîne-cycle et la réorientation de chaîne.

(2) Une redistribution intramoléculaire des ligands qui peut rendre compte également de l'échange chaîne-cycle et de la réorientation de chaîne, Fig 2.

La vraisemblance de ce dernier mécanisme est basée sur une étude cinétique de l'évolution du

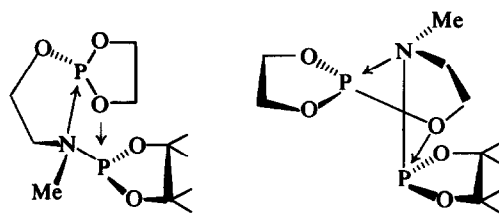


Fig 2.

mélange 10+1 (suivie en RMN protonique à 100 MHz). La vitesse de la réaction $10 \rightarrow 1$ semble indépendante de la composition du mélange réactionnel mais d'autant plus rapide que la solution est plus diluée. Cependant les difficultés rencontrées dans la détermination de l'ordre de la réaction ne nous permettent pas encore de conclure.

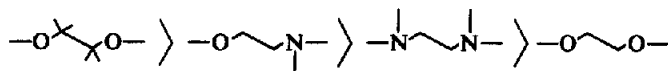
Nous ferons une dernière remarque concernant l'évolution des diphosphites préparés dans ce travail, sur un exemple. Le composé **1** est obtenu pur (Tableau 1) et ne se réarrange ni au cours du temps ni par chauffage. Dans la réaction 10 (Tableau 2), le composé **1** est également obtenu (10%) avec le composé **10** (90%), cependant le chauffage du mélange 10+1 modifie les pourcentages en faveur de **1**. Quel que soit le mécanisme envisagé ceci montre que la réaction de synthèse évolue sous contrôle cinétique.

CONCLUSION

Dans la plupart des réactions, le produit résultant est obtenu sous contrôle cinétique avec évolution plus ou moins rapide vers un produit thermodynamiquement plus stable.

Quand les conditions sont réunies pour obtenir directement un produit stable (Tableau 1) il n'y a pas d'évolution ultérieure. Ces conditions se sont révélées au cours de ce travail; par exemple, une chaîne $-\text{O}-\text{N}-$ a tendance à se cycliser; si elle existe déjà sous forme cyclique dans le composé de départ le produit obtenu est stable. La même observation est valable pour la structure $-\text{N}-\text{N}-$. Inversement les deux motifs diamine et aminoalcool précédents existent à l'état stable sous forme linéaire quand les cycles du produit de départ ou du produit susceptible de se former (4, 5) comportent le motif $-\text{O}-\text{N}-\text{O}-$ qui dans tous nos essais existe seulement sous forme cyclique.

Ceci nous a permis d'établir un classement des stabilités relatives sous forme linéaire ou sous forme cyclique des motifs utilisés:



L'ordre indiqué ci-dessus est celui de la plus grande stabilité sous forme cyclique. Le choix d'un mécanisme de réarrangement n'est pas encore possible. Nous avons vu en effet que l'existence de redistribution intermoléculaire est prouvée mais que certaines structures (24) sont réfractaires à cet échange. Nous avons vu également que des arguments cinétiques existent en faveur d'un redistribution intramoléculaire. Nous avons vu enfin que l'équilibre tautomère $\text{P}_{\text{III}} \rightleftharpoons \text{P}_{\text{V}}$ entre plusieurs structures n'était pas à rejeter pour expliquer la formation des isomères minoritaires en cours de synthèse. Il est d'ailleurs possible sinon probable que selon les motifs structuraux utilisés et les conditions expérimentales, ces différents phénomènes interviennent concurremment.

PARTIE EXPERIMENTALE

Les spectres de RMN de ^1H à 60 et 100 MHz ont été enregistrés dans C_6D_6 ou dans CDCl_3 (TMS comme référence interne) sur Varian HA 100, Jeol C 60 HL et Perkin R 12. Les spectres de ^{31}P ont été enregistrés sur des produits purs sans solvant sur Jeol C 60 HL et sur Perkin R 10 avec, pour référence externe, H_3PO_4 à 85%.

Évaluation des pourcentages de produits phosphorés présents dans un mélange.


Ces pourcentages sont déduits des intensités des pics des spectres de résonance magnétique de ^{31}P ou de ^1H (à 100 MHz) dans certains cas. L'erreur commise est évaluée à $\pm 5\%$ au maximum.

Méthode (a)—A une solution benzénique de 2 moles de diméthylamino-2 dioxo, oxaza ou diazaphospholane-1,3,2 on ajoute 1 mole de glycol, de pinacol, de N-méthyl aminoéthanol ou de NN'-diméthyléthylènediamine. Le

mélange agité est chauffé à reflux de benzène, sous courant d'azote sec. Le courant d'azote entraîne la diméthylamine formée dans une éprouvette graduée contenant de l'acide titré. Le dosage continu permet de suivre le degré d'avancement de la réaction.¹⁰ Au bout de 3 à 8 hr, on obtient 80 à 90% de la quantité théorique d'amine. Le solvant est ensuite chassé sous vide et le produit distillé (Tableau 4).

Méthode (b)—On opère, comme dans la méthode (a), à partir d'une molécule de spiroposphorane à liaison P-H ou de son tautomère à chaîne libre et d'une molécule de diméthylamino-2 dioxo, oxaza ou diazaphospholane-1,3,2. En fin de réaction le produit est distillé de la même manière.

1ère variante: Elle consiste à utiliser un chloro-2 phospholane au lieu d'un aminophospholane. La réaction se réalise alors à 0°C, en présence d'une base tertiaire.

2ème variante: Utilisation d'un composé à liaison P-N ; l'intérêt de cette méthode est décrit dans un autre travail.⁹

Le Tableau 4 donne les indications complémentaires: P.E., analyses. Les rendements en produits distillés sont de l'ordre de 70 à 90%.

BIBLIOGRAPHIE

- ¹⁰R. Burgada, *Ann. Chim. Paris* 8, 347 (1963); ⁹R. Burgada, D. Houalla et R. Wolf, *C.R. Acad. Sci. Paris*, C 264, 356 (1967); ⁸H. Germa, M. Willson et R. Burgada, *C.R. Acad. Sci. Paris*, C 270, 1426 (1970).
⁷N. P. Gretchkin, R. Shagidullin et G. S. Gubanova, *Izvest. Akad. Nauk. S.S.S.R.* 8, 1717 (1968).
⁶M. Sanchez, R. Wolf, R. Burgada et F. Mathis, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 773 (1968).
⁵D. Houalla, M. Sanchez, L. Beslier et R. Wolf, *O.M.R.* 3, 45 (1971).
⁴R. Burgada, H. Germa, M. Willson et F. Mathis, *Tetrahedron* 27, 5833 (1971).
³R. Burgada, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 136 (1971).
²B. Fontal et H. Goldwhite, *Tetrahedron* 22, 3275 (1966).
¹O. J. Scherer et J. Wokulat, *Z. Naturforsch.* 22, 474 (1967).
¹⁰R. Burgada et D. Bernard, *C.R. Acad. Sci. Paris* C 272, 164 (1971).
¹⁰J. P. Albrand, A. Cogne, D. Gagnaire et J. B. Robert, *Tetrahedron* 28, 819 (1972).
¹¹C. Laurencio et R. Burgada, *C.R. Acad. Sci. Paris* C 275, 237 (1972).
¹²D. Bernard, C. Laurencio et R. Burgada, *J. Organometal. Chem.* (sous presse).
¹³J. Riess, *Composés Organiques du Phosphore, Colloque National du C.N.R.S.*, n° 29, Editions du C.N.R.S., p. 211 (1965).
¹⁴J. R. Van Wazer, *Colloque International du C.N.R.S.* n° 182, Editions du C.N.R.S., p. 27 (1969).