

This article was downloaded by:
On: 30 January 2011
Access details: Access Details: Free Access
Publisher Taylor & Francis
Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements

Publication details, including instructions for authors and subscription information:
<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713618290>

PHOSPHORANES MONOCYCLIQUES A LIGAND HYDROGENE I- ETUDE DE L'EQUILIBRE DE FORMATION

M. T. Boisdon^a; C. Malavaud^a; B. Tangour^a; J. Barrans^a

^a Laboratoire des Hétérocycles du Phosphore et de l'Azote, Université Paul Sabatier, Toulouse Cédex, France

To cite this Article Boisdon, M. T. , Malavaud, C. , Tangour, B. and Barrans, J.(1980) 'PHOSPHORANES MONOCYCLIQUES A LIGAND HYDROGENE I-ETUDE DE L'EQUILIBRE DE FORMATION', Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 8: 3, 305 — 313

To link to this Article: DOI: 10.1080/03086648008078206

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/03086648008078206>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

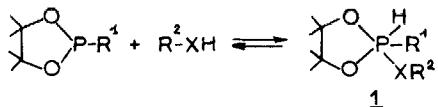
PHOSPHORANES MONOCYCLIQUES A LIGAND HYDROGENE I-ETUDE DE L'EQUILIBRE DE FORMATION

M. T. BOISDON, C. MALAVAUD, B. TANGOUR et J. BARRANS

*Laboratoire des Hétérocycles du Phosphore et de l'Azote,
Université Paul Sabatier 31077 Toulouse, Cédex, France*

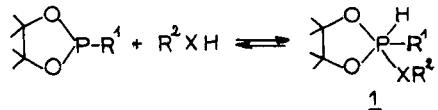
(Received August 27, 1979; in final form October 9, 1979)

Addition of compounds containing a mobile hydrogen (alcohols, amines . . .) to derivatives of tetramethyldioxaphospholane leads to monocyclic phosphoranes including a P—H bond in equilibrium with the starting phospholane:



Study of this equilibrium by ^{31}P , ^1H and ^{13}C NMR shows a real dependence on solvent, temperature and concentrations of the reagents. Keeping in mind a BPT structure, the NMR data suggest an apical position for the H bonded to P in phosphoranes obtained by reaction with amines.

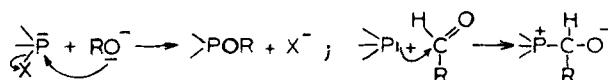
L'addition de composés à hydrogène mobile (alcools, amines . . .) sur des dérivés du tétraméthyldioxaphospholane conduit à des phosphoranes monocycliques à ligand PH en équilibre avec le phospholane de départ :



Cet équilibre étudié par RMN de ^{31}P , ^1H , ^{13}C montre une nette dépendance vis-à-vis des concentrations relatives des réactifs, des solvants et de la température. Les paramètres de RMN conduisent, dans l'hypothèse d'une bipyramide trigonale, à proposer une position apicale pour l'hydrogène lié au phosphore dans les phosphoranes provenant de la réaction des amines.

INTRODUCTION

Il est maintenant bien établi que l'atome de phosphore dans les composés du phosphore III peut manifester presque simultanément un caractère électrophile et nucléophile^{1,2} et se comporter à la fois comme un acide dur et une base molle au sens de Pearson:



La biphilie de l'atome de phosphore apparaît dans l'addition des composés à hydrogène mobile sur des composés du phosphore tricoordiné pour donner des phosphoranes à ligand PH,³⁻¹⁰ ainsi que dans les équilibres spirophosphorane \rightleftharpoons phosphite.^{11,12} De même, lors de la synthèse de spirophosphoranes à partir d'α-diols ou d'α-amino-

alcools, nous avons isolé des composés du phosphore pentacoordiné intermédiaires⁹ et nous avons mis en évidence des phosphoranes intermédiaires dans la réaction d'alcoolysé d'aminodioxaphospholanes;^{13,14} de tels phosphoranes à ligand PH avaient déjà été postulés dans les réactions de transesterification de phosphites¹⁶ ainsi que dans la formation de spirophosphoranes.¹⁵

Nous avons pensé que la formation de ces intermédiaires pourrait être assez générale bien qu'un petit nombre d'entre eux seulement aient été isolés. De fait, l'observation de ces phosphoranes doit devenir de plus en plus fréquente, grâce, en particulier, à l'amélioration des techniques de la résonance magnétique nucléaire.

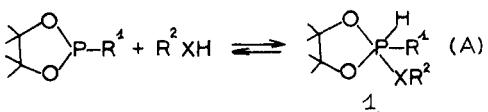
Ce travail porte sur la recherche des facteurs favorisant la formation et la stabilité des phosphoranes à ligand PH, dont l'étude des propriétés s'avère déjà très intéressante.¹⁷

Nous avons utilisé le pentaméthyl-2,3,3,4,4 dioxaphospholane-1,3,2 et le phényl-2 tétraméthyl-3,3,4,4 dioxaphospholane pour les raisons suivantes:

1°) ils devraient donner des adduits pentacoordinés plus facilement que les phosphites acycliques;¹⁸

2°) le cycle tétraméthyldioxaphospholane-1,3,2 est le plus stable des dioxaphospholanes. Ce facteur est important; en effet la réaction d'alcools ou de phénols sur les dioxo, oxaza, ou diazaphospholanes peut être suivie d'une ouverture du cycle entraînant un réarrangement des restes autour du phosphore.¹⁹

L'addition de réactifs à hydrogène mobile XH conduit à des phosphoranes monocycliques à liaison P-H, généralement en équilibre avec le phospholane suivant la réaction (A):



Nous avons étudié cet équilibre par RMN en fonction des facteurs suivants:

- nature des substituants R¹, R² et X,
- milieu réactionnel (solvant, concentration),
- température.

TABLEAU I
Pourcentages et caractéristiques RMN de ³¹P des phosphoranes 1 (X=O)

R^2OH	$\text{CH}_3\text{P}(\text{OR}^2)_2$		$\text{C}_6\text{H}_5\text{P}(\text{OR}^2)_2$	
	$\%_{\text{o}}\text{P}^{\text{V}}$	$\delta^{31}\text{P} (J_{\text{PH}})$ (ppm)(Hz)	$\%_{\text{o}}\text{P}^{\text{V}}$	$\delta^{31}\text{P} (J_{\text{PH}})$ (ppm)(Hz)
MeOH	98	-27.5(664) -29.4(667)	95	-29 (570) -28.6(557)
EtOH	97	-27.3(679)	85	-30 (586)
ClCH ₂ CH ₂ OH	98	-28.6(665)	80	-29 (567)
HOCH ₂ CH ₂ OH	85	-30 (656)	80	-29 (564)
nBuOH	98	-29 (670)	75	-29 (568)
C ₆ H ₅ CH ₂ OH	97	-28.1(675)		-28.8(579)
(CH ₃) ₃ C-CH ₂ OH	97	-32 (656)	75	-30 (545)
iPrOH	92	-44 (625)	2	-47 (539)
tBuOH	10	-42.5(651)	2	-47.3(559)
HOC(CH ₃) ₂ C(CH ₃) ₂ OH	5	-30 (705)	40	-33 (665)
C ₆ H ₅ OH	86	-28.1(707)	40	-32.7(691)
oHOC ₆ H ₄ OH	85	-26 (705)	3	-32.1(680)
	30	-29 (705)	10	-35.7(650)
	49	-30.4(703)	5	-34 (700)
		-29.2(725)		-42.2(659)
	80	-25.7(728)	54	-28.9(688)
CH ₃ COOH	50	-42 (753)	—	—

Mélange 1:1 du réactif ROH et du phosphore dans le benzène (C ~ 1M/l) à T.O.

RESULTATS ET DISCUSSION

I Paramètres RMN

1 Déplacements chimiques Les déplacements chimiques de RMN de ^{31}P des phosphoranes obtenus à partir des alcools et des phénols se situent généralement entre -26 et -44 ppm (Tableau I), alors que ceux obtenus à partir des amines, hydrazines et diamines sont compris entre -36 et -55 ppm (Tableau II); lorsque l'on passe de l'alcool à l'amine primaire correspondante, on observe

en RMN de ^{31}P un blindage du signal ^{31}P de **1**, de l'ordre de 22 ppm dans la série des méthylphosphoranes et de 12 ppm dans la série des phénylphosphoranes.

D'une façon générale dans les spirophosphoranes à liaison PH, le remplacement d'un oxygène en position axiale ou équatoriale par un groupement NH, toutes choses étant égales par ailleurs, s'accompagne d'un blindage d'environ 15 ppm²⁰⁻²²; c'est bien le sens et l'ordre de grandeur observés ici.

On peut aussi noter l'effet d'encombrement du substituant alkoxy ou alkylamino (Tableau III)

TABLEAU II
Caractéristiques RMN de ^{31}P des phosphoranes **1** ($\text{X}=\text{NH}$)

$\text{H}_2\text{N}-\text{R}^2$	$\delta^{31}\text{P}$ (ppm)	${}^1\text{J}_{\text{HP(Hz)}}$	$\delta^{31}\text{P}$ (ppm)	${}^1\text{J}_{\text{HP(Hz)}}$
MeNH_2	-49.5	443	-43.2	470
EtNH_2	-52.1	442	-46.1	470
$n\text{PrNH}_2$	-51.1	441	-45.0	470
OCH_2NH_2	-50	447	-43.9	474
$i\text{PrNH}_2$	-55.6	441	-49.1	468
$s\text{BuNH}_2$	-54	445	-47.7	459
$t\text{BuNH}_2$	-69.6	445	-62.8	460
	-50.5	445	-44.0	~451
	-51.5	444	-44.7	476
	-48.5	447	-42.1	470
	-51.1	445	-45.1	470
	-51.2	440	-44.7	467
	-46.4	465	-40.5	493
	-42.2	475	-36.6	512
	-41.7	459	-35.6	467

^a Mélange 1:1 du réactif RNH_2 et du phospholane à T.O. sans solvant.

^b Mélange 1:1 du réactif RNH_2 et du phospholane dans le benzène.

TABLEAU III

Caractéristiques RMN de ^{31}P d'alcoxy et d'alkylaminophosphoranes

$\delta\text{ppm(JHz)}$	$\text{CH}_3\text{P}(\text{O})(\text{OR}^2)\text{OCH}_3$		$\text{C}_6\text{H}_5\text{P}(\text{O})(\text{OR}^2)\text{OCH}_3$	
	X=O	X=NH	X=O	X=NH
Me	-27.5(664)	-49.5(443)	-29 (570)	-40.5(476)
Et	-29.4(667)	-52.1(442)	-28.6(557)	-45.7(470)
iPr	-32 (656)	-55.6(441)	-30 (545)	-49.1(468)
tBu	-44 (625)	-69.6(445)	-47 (539)	-62.8(460)

entraînant une augmentation de $\delta^{31}\text{P}$ dans l'ordre Me < iPr < tBu.

La différence de déplacement chimique de ^{31}P entre les aminométhyl et les aminophénylphosphoranes pourrait s'expliquer, si l'on raisonne dans l'hypothèse d'une structure bipyramidaire trigonale, par une meilleure rétrocoordination $\text{p}\Pi\text{-d}\Pi$ entre l'atome d'azote et l'atome de phosphore dans les premiers composés, cette rétrocoordination étant sans doute perturbée par la présence du groupement phényle dans les seconds.

2) *Couplage $^1\text{J}_{\text{PH}}$* Les valeurs du couplage $^1\text{J}_{\text{PH}}$ observées sont faibles pour des composés du phosphore pentacoordiné.²³

Deux remarques peuvent être faites à partir des tableaux I et II. On constate:

1) Un net abaissement de la valeur de la constante de couplage $^1\text{J}_{\text{PH}}$ (50 à 100 Hz) lorsque l'on passe des méthyl aux phénylalkoxyphosphoranes.

2) Une très forte diminution de cette constante $^1\text{J}_{\text{PH}}$ (200 Hz) lorsque l'on remplace le groupement alcoxy par un groupement alkylamino.

Ces effets pourraient s'expliquer par des considérations structurales et électroniques.

Jusqu'à maintenant,³⁴ on n'a pas à notre connaissance trouvé de phosphoranes acycliques ou monocycliques qui aient une structure de pyramide à base carrée dans l'état fondamental. Aussi admettrons-nous que les composés étudiés ont une géométrie de BPT, avec le reste méthyle ou phényle préférentiellement en position équatoriale. En outre, il n'a pas été observé de phosphoranes à liaison PH dans lesquels l'atome d'hydrogène lié

au phosphore est en position apicale. On ne connaît donc aucune valeur de constante de couplage $^1\text{J}_{\text{PH}_{\text{ax}}}$, mais on peut supposer qu'elle sera beaucoup plus petite que $^1\text{J}_{\text{PH}_{\text{eq}}}$. En effet, on sait que la grandeur de la constante de couplage $^1\text{J}_{\text{PX}}$ croît avec l'augmentation du caractère *s* de la liaison P-X et que ce caractère est beaucoup plus marqué pour les liaisons situées dans le plan équatorial.

C'est ainsi que dans les trifluorophosphoranes:²⁵

$$875 \text{ Hz} < ^1\text{J}_{\text{PF}_{\text{eq}}} < 895 \text{ Hz} \quad 751 \text{ Hz} < ^1\text{J}_{\text{PF}_{\text{ax}}} \\ < 830 \text{ Hz}$$

alors que dans les tris-trifluorométhylphosphoranes:²⁶

$$(\text{CF}_3)_3\text{PMe}_2 \quad ^1\text{J}_{\text{P}^{13}\text{C}_{\text{ax}}} \leq 8 \text{ Hz} \quad ^1\text{J}_{\text{P}^{13}\text{C}_{\text{eq}}} = \\ 206 \text{ Hz}$$

ou les tétraméthylméthoxyphosphoranes:²⁷

$$^1\text{J}_{\text{P}^{13}\text{C}_{\text{ax}}} = 7 \text{ Hz} \quad ^1\text{J}_{\text{P}^{13}\text{C}_{\text{eq}}} = 116 \text{ Hz}$$

Le spectre de RMN de ^{13}C du composé **1a** (Tableau IV) confirme:

— la position équatoriale du groupement méthyle: $^1\text{J}_{\text{P}^{13}\text{C}} = 140 \text{ Hz}$ à 20°C et $^1\text{J}_{\text{P}^{13}\text{C}} = 145 \text{ Hz}$ à -70°C , $\delta^{13}\text{C} = 19.15 \text{ ppm}$.

— la position apicale du groupement méthoxyle: $^2\text{J}_{\text{P}^{13}\text{C}} = 7 \text{ Hz}$, $\delta^{13}\text{C} = 50.85 \text{ ppm}$;²⁷ cette constante de couplage ne varie pratiquement pas entre 20°C et -70°C .

La valeur du couplage $^1\text{J}_{\text{PH}}$ de 664 Hz est un peu faible par rapport aux données de la littérature^{5, 23} et le couplage $^3\text{J}_{\text{POCH}_3}$ relativement élevé (14.8 Hz).³²

TABLEAU IV

Nos.		$\delta^{31}\text{P}$	δH	$H-\text{P}$ $J_{\text{H}-\text{P}}$	$\delta\text{H}_3\text{C} \times \text{P}$ $^3J_{\text{P}-\text{H}}$	δR^1	R^1P $^2J_{\text{P}-\text{H}}$	Divers
1a		-27.5	4.92	664	3.21	14.8	$\text{R}^1 = \text{CH}_3$ 1.47 16.6 $^3J_{\text{HPCH}_3} = 1.8$	
1b		-29.0	6.59	570	3.12	21.0	$\text{R}^1 = \text{C}_6\text{H}_5^*$ 8.08 7.92	
1c		-49.5	5.63	443	2.22	18.5	$\text{R}^1 = \text{CH}_3$ 1.46 13.4 $^3J_{\text{HPCH}_3} = 2.7$ $^3J_{\text{HPNH}} = 10$	
1d		-40.5	5.98	476	2.29	19.0	$\text{R}^1 = \text{C}_6\text{H}_5^*$ 8.02 7.86 $^3J_{\text{HNCH}_3} = 5$ $^3J_{\text{HPNH}} = 10.0$	
2		-44.2	6.82	691	3.10	10.0		
3		-26.0	5.75	697	3.22	20.2		

^a Protons ortho de $\text{C}_6\text{H}_5-\delta$ en p.p.m.; J en Hz.

Dans le cas du composé 3 du Tableau IV, on observe en RMP, et jusqu'à -70°C, un seul signal pour les deux méthoxyles, la constante de couplage $^3J_{\text{POCH}_3}$ (20.2 Hz) serait alors la moyenne des constantes de couplage $^3J_{\text{POCH}_3}$ axiale et $^3J_{\text{POCH}_3}$ équatoriale.

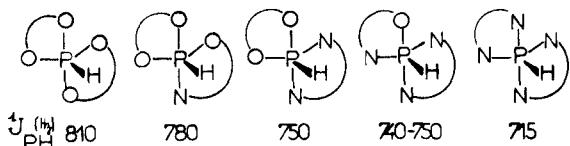
On retrouve une valeur comparable $^3J_{\text{POCH}_3} = 21$ Hz pour le composé 1b pouvant indiquer un

échange des ligands H et OMe entre les positions axiale et équatoriale. La faible valeur relative de la constante de couplage $^1J_{\text{PH}} = 570$ Hz est en accord avec cette hypothèse. Un abaissement de la température jusqu'à -70°C n'a pas permis de distinguer les conformères supposés; on note seulement une diminution du couplage $^1J_{\text{PH}}$ d'environ 40 Hz lorsque l'on fait varier T de +60°C à

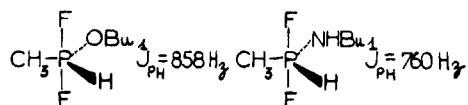
–70°C. Ceci n'exclue pas l'intervention du ligand phényle par une liaison $\text{P}\Pi\text{-d}\Pi$ avec l'atome de phosphore.

La grande différence (environ 200 Hz) entre les constantes de couplage $^1\text{J}_{\text{PH}}$ des alcoxy et des alkylaminophosphoranes (Tableau III) ne peut s'expliquer simplement par un effet d'électronégativité comme on l'observe:

1°) dans les spirophosphoranes à liaison PH où la substitution d'un oxygène par un azote entraîne une diminution de $^1\text{J}_{\text{PH}}$ d'environ 30 Hz:



2°) dans les fluorophosphoranes acycliques:^{3,27}



Dans les *aminophosphoranes*, la faible valeur du couplage $^1\text{J}_{\text{PH}}$ (environ 450 Hz) s'expliquerait par la position apicale préférentielle de l'atome d'hydrogène lié au phosphore; ceci serait en accord avec la tendance marquée de l'atome d'azote à se placer en position équatoriale.^{29,30} En effet, cette position permettrait un meilleur retour du doublet de l'azote vers les orbitales *d* du phosphore, ce phénomène entraînerait par lui-même une diminution du couplage $^1\text{J}_{\text{PH}}$ par un affaiblissement du caractère *s* de la liaison PH ax.^{3,27}

D'autre part, toujours dans les aminophosphoranes, le remplacement du méthyle lié au phosphore par un groupement phényle entraîne une augmentation du couplage $^1\text{J}_{\text{PH}}$ d'environ 30 Hz au lieu d'une diminution d'environ 100 Hz pour les alcoxyphosphoranes. On observe de même une légère augmentation du déplacement chimique du proton lié au phosphore. Dans ce cas, le retour du doublet de l'atome d'azote vers l'atome de phosphore serait un peu moins bon par suite de la présence du groupement phényle qui rendrait le groupement amino moins "équato-phile".

On remarque aussi dans 1c que chaque branche du signal RMP de l'hydrogène lié au phosphore est dédoublée ($\Delta\delta = 10 \text{ Hz}$). Cette différence ne varie pas avec:

—la fréquence de résonance (60 et 100 MHz)

—le solvant (toluène, pyridine)

—la température entre –20°C et +80°C),

mais chaque branche est réduite à un singulet par échange isotopique avec D_2O (Figure 1). On a vérifié par RMN de ^1H et de ^{31}P que l'action de D_2O se faisait en deux étapes:

1°) échange isotopique entre l'hydrogène lié à l'azote et le deutérium.

2°) échange de l'hydrogène lié au phosphore avec le deutérium et hydrolyse du phosphorane.

On peut donc raisonnablement attribuer ce doublet au couplage $^3\text{J}_{\text{HPNH}} = 10 \text{ Hz}$. En général, on n'observe pas un tel couplage à la température ordinaire.^{20,22,34}

En conclusion, l'observation la plus remarquable est relative à la très petite valeur du couplage $^1\text{J}_{\text{PH}}$ dans les aminophosphoranes. Celle-ci s'explique en admettant que l'atome d'hydrogène occupe

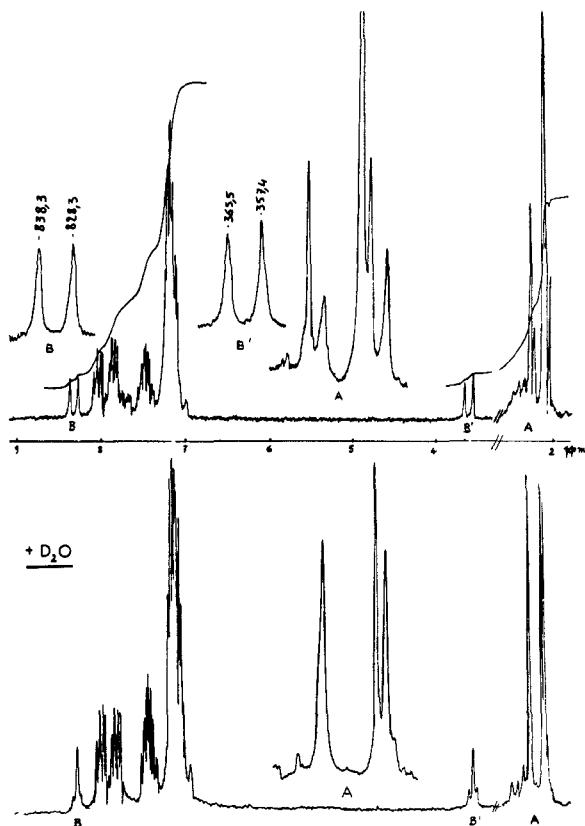
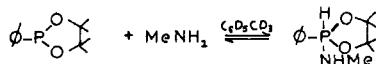


FIGURE 1 Spectre de RMP (100 MHz) du mélange:



préférentiellement une position apicale dans une bipyramide trigonale.

Néanmoins on ne peut éliminer entièrement la possibilité d'une position équatoriale avec forte déformation de la BPT ni même celle d'une pyramide à base carrée qui pourraient entraîner de grandes variates de $^1J_{PH}$; seule la détermination par diffractométrie de rayons X de la structure de ces phosphoranes permettrait, dans la mesure où on pourra les isoler à l'état pur, résoudre ce problème.

II Etude de l'équilibre (A)

Lors de l'addition d'un alcool sur le phospholane (Tableau I), il y a généralement échauffement du mélange; l'équilibre est atteint en quelques minutes comme on a pu l'observer par RMN de ^{31}P . Nous avons remarqué que l'addition des amines primaires, faite dans les mêmes conditions, était beaucoup plus lente (quelques heures).

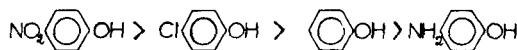
La différence de réactivité du méthyl et du phénylphospholanes vis-à-vis des alcools et des amines pourrait s'expliquer par une différence dans l'étape déterminante des réactions considérées: dans le cas des alcools, ce serait l'attaque de l'hydrogène alcoolique par le doublet du phosphore; par contre dans le cas des amines, ce serait l'attaque des orbitales *d* du phosphore par le doublet de l'azote. Une étude cinétique en cours doit nous permettre de préciser l'ordre et le mécanisme de la réaction.³⁶

Le pourcentage de phosphorane obtenu 1 dépend à la fois de la nucléophilie de XR^2 et de celle du phosphore (Tableau V), quel que soit le mécanisme envisagé.

C'est ainsi que dans le phénylphospholane où le doublet du phosphore est engagé par conjugaison avec le noyau phényle, l'atome de phosphore est

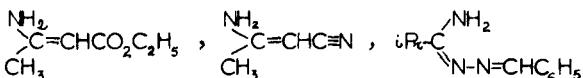
moins nucléophile que dans le méthylphospholane. Les amines donneront donc plus de phosphorane avec le phénylphospholane qu'avec le méthylphospholane. Ce sera l'inverse dans le cas des alcools.

Le pourcentage de phosphorane formé diminue avec l'encombrement de R^2 , et pour un même encombrement il augmente avec l'acidité du réactif. Si nous prenons l'exemple des phénols, ce pourcentage varie selon la séquence:



Ce facteur encombrement pourrait expliquer que les amines secondaires, bien que plus basiques, ne réagissent pas dans les mêmes conditions expérimentales. Il en est de même des hydrazines et éthylenediamines N-N' monosubstituées, même après chauffage prolongé à 60°C.

Il faut noter aussi l'influence de tout substituant lié au groupement —NH— pouvant entraîner une délocalisation électronique. C'est ainsi qu'on ne voit pas d'addition avec l'aniline, l'ortho-phénylenediamine, de même qu'avec:



L'addition de l'acide acétique sur le méthylphospholane conduit à un P^{V} assez stable (plusieurs jours à 35°C). Par contre avec l'eau, nous n'avons observé qu'un P^{IV} de décomposition tandis que d'autres auteurs ont observé le phosphorane d'addition sur des phosphanes bicycliques.³³

1) *Influence du milieu réactionnel* Le Tableau VI montre que la vitesse de formation du phosphorane est diminuée par les solvants basiques. Ceci est en accord avec les résultats de l'étude de la cinétique de l'alcoolyse des aminophospholanes.¹⁴ Les molécules d'alcool associées au solvant basique sont moins disponibles pour réagir sur le phospholane.

C'est ainsi que si on utilise la pyridine comme solvant dans la réaction du phénol sur le phényldioxaphospholane, on n'obtient pas de phosphorane à température ordinaire; par contre, cette même réaction effectuée dans le benzène donne un rendement de 40%, alors que dans la solution benzénique constituée de phényldioxaphospholane, phénol et pyridine dans les proportions 1:1:1, la formation du phosphorane est ralenti (10% au bout de 30 mn).

TABLEAU V

Influence de X sur les pourcentages de phosphoranes à l'équilibre en solution dans le benzène à 33°C

R^2	$X=O$	$X=NH$	$X=O$	$X=NH$
Me	98	35	95	75
OCH_2	97	28	75	70
iPr	92	16	75	24
O	86	0	40	0

TABLEAU VI

Variation du pourcentage de phosphorane en fonction des solvants (30 mn après addition de l'alcool)

Solvant	$\delta^{31}\Delta$	% P ^V
Benzène	-32	75
Toluène	-32	70
Chloroforme	-27.7	79
Acétonitrile	-31.5	65
Dioxane	-30	68
Pyridine	-30.2	54
<i>n</i> Pr ₃ N	-29.4	14
D.M.F.	-30.2	41
T.H.F.	-29.8	70

TABLEAU VII

Variation des équilibres en fonction de la proportion de phénol

[P ^{III}]	[OOH]	% P ^V formé
0.56	48	28
1	86	40
5	99	90

2) *Influence de la température* On observe également un déplacement de l'équilibre vers la forme phosphoranique lorsque l'on refroidit un mélange phospholane-alcool (1:1) dans le toluène. Cet effet est bien traduit par la réaction linéaire $\log K = f(1/T)$, jusqu'à une valeur limite dépendant des concentrations et des réactifs, au-delà de laquelle la proportion de phosphorane n'augmente plus. Inversement, la formation de phosphorane ne commence qu'à partir d'une température du même ordre de grandeur.³⁵

CONCLUSION

Ce travail met en évidence la formation de phosphoranes monocycliques à liaison P-H généralement en équilibre avec le phospholane de départ.

Les pourcentages de phosphoranes à l'équilibre ainsi que les premiers éléments concernant la

vitesse avec laquelle sont atteints ces équilibres nous incitent à penser que, si, dans la formation des alcoxyphosphoranes, l'étape initiale est la protonation de l'atome de phosphore, pour les aminophosphoranes, ce serait plutôt l'attaque nucléophile du doublet de l'azote sur le phosphore.

Les constantes de couplage $^1J_{PH}$ ont des valeurs particulièrement petites, surtout dans le cas des aminophosphoranes. En l'absence de données de RMN relatives à des hydrogènes en position axiale dans les phosphoranes, nous nous sommes appuyés sur les données de la littérature (RMN ^{13}C et ^{19}F) pour postuler que dans l'hypothèse d'une structure de bipyramide trigonale, l'hydrogène est préférentiellement en position équatoriale dans les alcoxyphosphoranes alors que dans les aminophosphoranes il serait en position axiale; toutefois il ne faut pas exclure la possibilité d'une déformation marquée de la BPT ou même une structure de pyramide à base carrée, étant donnée la valeur tout à fait anormale de ces constantes de couplage $^1J_{PH}$.

Les spectres de RMN de 1H , ^{31}P et ^{13}C ont été respectivement enregistrés sur les spectromètres suivants:

1H : Varian HA 100 (100 MHz, référence interne TMS)

^{31}P : Perkin-Elmer R32 (36,43 Hz) et Brücker WH 90 (36,43 Hz), référence externe H_3PO_4 solution aqueuse à 85%.

^{13}C : Cameca (62,86 Hz), référence interne TMS.

Tous les déplacements chimiques sont comptés positivement à champ faible par rapport à la référence prise comme origine.

REFERENCES

1. B. E. Ivanov et Z. F. Zheltukhin, *Russian chem. Rev.*, **39** (5), 358 (1970).
2. F. Ramirez, J. F. Pilot *et col.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **34** (11), 3385 (1969).
3. G. I. Drozd, S. Z. Ivin, V. V. Sheluchenko, B. I. Telefbaum, et A. D. Varshavskii, *Zh. Obsch. Khim.*, **38** (3), 567 (1968).
4. L. F. Centofanti et R. W. Parry, *Inorg. Chem.*, **12**, 1456 (1973).
5. W. Stec, B. Uznanski, D. Houlla et R. Wolf, *C.R. Acad. Sc. Paris*, **281**, C, 727 (1975).
6. S. A. Terenteva, M. A. Pudovik, et Kh. E. Karlampidi, *Zh. Obsch. Khim.*, **45**, (11), 2559 (1975).
7. S. A. Terenteva, M. A. Pudovik, et A. N. Pudovik, *Izv. Akad. Nauk, SSSR, ser. Khim.*, **8**, 1897 (1976).
8. M. A. Pudovik, S. A. Terenteva, et A. N. Pudovik, *Dokl. Akad Nauk, SSSR*, **228**, 2, 363 (1976).
9. C. Malavaud et J. Barrans, *Tetrahedron Letters*, **35**, 3077 (1975).

10. C. Bui Cong, A. Munoz, M. Koenig et R. Wolf, *Tetrahedron Letters*, **26**, 2297 (1977).
11. R. Burgada, D. Houalla, et R. Wolf, *C.R. Acad. Sc. Paris*, **264C**, 356 (1967).
12. N. P. Grechkin, R. R. Shagidullin, et G. S. Gubanova, *Izv. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Khim.*, 1797 (1968).
13. M. T. Boisdon, C. Malavaud, F. Mathis, et J. Barrans, *Tetrahedron Letters*, **39**, 3501 (1977).
14. L. Lafaille, F. Mathis, et J. Barrans, *C.R. Acad. Sc. Paris*, **285C**, 575 (1977).
15. R. Burgada, V^e International Conference of Organic Phosphorus Chemistry, Gdansk, 16-21, IX, (1974).
16. F. W. Hoffmann, R. J. Ess, et R. P. Usinger, *J. Amer. Chem. Soc.*, **78**, 5817 (1956).
17. M. T. Boisdon, M. Bouchaut, B. Tangour, C. Malavaud, et J. Barrans, Colloque GRECO Phosphore, Strasbourg 25-27 Septembre, 1978.
18. R. F. Hudson et C. Brown, *Accounts Chem. Res.*, **5**, 204 (1972).
19. C. Malavaud, B. Tangour, M. T. Boisdon, et J. Barrans (à paraître).
20. M. Sanchez, These n° 433, 1971, Université Paul Sabatier, Toulouse.
21. R. Wolf, M. Sanchez, D. Houalla, et A. Schmidpeter, *C.R. Acad. Paris*, **275 C**, 151 (1972).
22. Y. Charbonnel, Thèse n° 656, 1975, Université Paul Sabatier, Toulouse.
23. J. F. Brazier et col., *Topics in Phosphorus Chemistry*, Ed. John Wiley & Sons, New York, 1976.
24. N. J. De'ath, D. B. Denney, D. Z. Denney, et Y. F. Hsu, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, *3*, 768 (1976).
25. a) E. L. Mutterties, W. Malher, K. J. Packer, et R. Schmutzler, *Inorg. Chem.*, **3**, 1298 (1964). b) E. L. Mutterties, W. Malher, et R. Schmutzler, *Inorg. Chem.*, **2**, 613 (1963).
26. K. I. The et R. C. Cavell, *J.C.S. Chem. Com.*, 716 (1975).
27. H. Schmidbaur, W. Buchner, et F. H. Köhler, *J. Am. Chem. Soc.*, **96:19**, 6208 (1974).
28. M. Willson, Thèse n° 795, 1977, Université Paul Sabatier, Toulouse.
29. a) G. I. Drozd, S. Z. Ivin, V. N. Kulakova, et V. V. Sheluchenko, *Zh. Obsch. Khim.*, **38**, *3*, 576 (1968). b) G. I. Drozd, S. Z. Ivin, V. V. Sheluchenko, et B. I. Tetelbaum, *ibid.*, **37**, *4*, 957 (1967). c) J. S. Harman et D. W. Sharp, *J. Chem. Soc., A*, **11**, 1935 (1970).
30. a) R. K. Oram et S. Trippett, *J.C.S. Chem. Comm.*, 554 (1972). b) R. K. Oram et S. Trippett, *J.C.S. Perkin I*, 1300 (1973).
31. J. Emsley et D. Hall, *The Chemistry of phosphorus*, Ed., Harper & Row, London, 1976.
32. J. I. G. Cadogan, D. S. B. Grace, et B. S. Tait, *J.C.S. Perkin I*, 2386 (1975).
33. D. Houalla, M. Sanchez, R. Wolf, et F. H. Osman, *Tetrahedron Letters*, **47**, 4675 (1978).
34. L. Lopez, Thèse n° 640, 1974, Université Paul Sabatier, Toulouse.
35. B. Tangour, C. Malavaud, M. T. Boisdon, et J. Barrans (à paraître).