

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>

### ADDITIONS DES FONCTIONS SUR LA DOUBLE LIAISON DES VINYL SPIROPHOSPHORANES SYNTHÈSE DES $\alpha$ ET $\beta$ AMINO SPIROPHOSPHORANES ALCOOLYSE DE LA LIAISON P—C DANS LES COMPOSÉS D'ADDITION OBTENUS

Ramon Burgada<sup>a</sup>; Ali Mohri<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Laboratoire des Organo-Éléments, ERA 825 Université P. et M. Curie, Paris, Cédex 05, France

**To cite this Article** Burgada, Ramon and Mohri, Ali(1982) 'ADDITIONS DES FONCTIONS SUR LA DOUBLE LIAISON DES VINYL SPIROPHOSPHORANES SYNTHÈSE DES  $\alpha$  ET  $\beta$  AMINO SPIROPHOSPHORANES ALCOOLYSE DE LA LIAISON P—C DANS LES COMPOSÉS D'ADDITION OBTENUS', *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 13: 1, 85 — 95

**To link to this Article: DOI:** 10.1080/03086648208078985

**URL:** <http://dx.doi.org/10.1080/03086648208078985>

## 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.

## ADDITIONS DES FONCTIONS



## SUR LA DOUBLE LIAISON DES VINYL SPIROPHOSPHORANES

### SYNTÈSE DES $\alpha$ ET $\beta$ AMINO SPIROPHOSPHORANES

### ALCOOLYSE DE LA LIAISON P—C DANS LES COMPOSÉS D'ADDITION OBTENUS

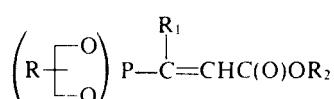
RAMON BURGADA et ALI MOHRI

*Laboratoire des Organo-Éléments, ERA 825  
Université P. et M. Curie, 4 place Jussieu 75230 Paris Cedex 05 France*

(Received October 10, 1981; in final form January 13, 1982)

Addition of amines and of hydrogenphosphonates on the carbon–carbon double bond belonging to vinyl-spirophosphoranes is examined. The stereochemistry and reactivity of the saturated adducts obtained is rationalized. Alcoholysis of the P—C bond is also studied.

Dans un précédent travail nous avons décrit la synthèse et la stéréochimie de vinyl-spirophosphoranes de structure:<sup>1</sup>



avec R: différents substituants des carbones des deux cycles  
R<sub>1</sub>: H, COOMe, COOEt; R<sub>2</sub>: H, Me, Et

Dans ce travail nous présentons:

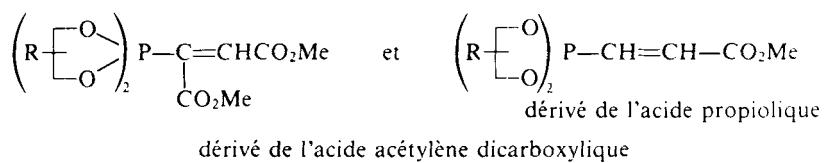
(a) l'addition des amines et du groupe   
sur la double liaison des vinyl-spirophosphoranes;

(b) l'étude de la réactivité de la double liaison des vinylphosphoranes comparée à la réactivité de la double liaison des vinylphosphonates;

(c) des exemples d'alcoolysé de la liaison Pv—C.

## ADDITION DES AMINES

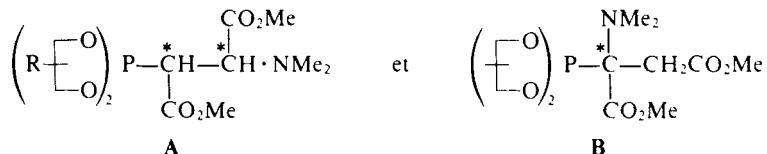
Nous avons choisi l'ammoniac, la diméthylamine et la pyrrolidine comme réactifs et les deux motifs suivants comme substrat, soit



### STÉRÉOCHIMIE ET RÉACTIVITÉ DES VINYLPHOSPHORANES DÉRIVANT DE L'ACIDE ACÉTYLÈNE DICARBOXYLIQUE

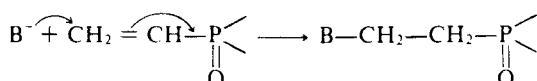
#### *Stéréochimie:*

Selon le sens de l'addition, il est possible de prévoir deux structures:

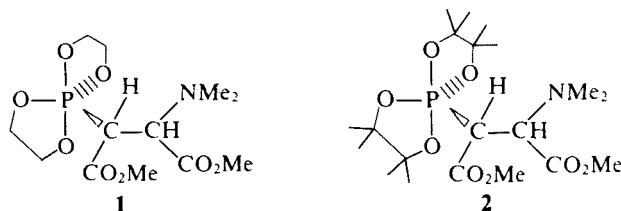


La structure A comporte deux carbones asymétriques et doit exister par conséquent sous forme de deux diastéréoisomères. La structure B par contre ne présente qu'un centre d'asymétrie et doit exister sous forme d'un seul racémique (on ne tient pas compte de la chiralité du phosphore qui est susceptible de s'épimériser par stéréomutation).

Comme l'ont montré les travaux de Kabachnik et coll., dans les dérivés vinyliques du phosphore tri et tetracoordiné,<sup>2</sup> l'addition des agents nucléophiles se réalise sur l'atome de carbone en  $\beta$  du phosphore, tout comme dans l'addition sur l'atome de carbone en  $\beta$  du  $\text{C}=\text{O}$  dans les acrylates.



La structure A dans notre cas est donc plus vraisemblable car elle correspond à une attaque sur le carbone en  $\beta$  du phosphore. En effet, nous pouvons conclure en faveur de la structure A et les arguments présentés sont les suivants:



Dans le spectre RMP du composé 1, on observe deux singulets pour le signal de  $-\text{NMe}_2$ ; les signaux correspondant aux protons des deux cycles (non analysables dans le premier ordre) et ceux du  $\text{CO}_2\text{Me}$  donnent multiplet complexe entre 3.46 et

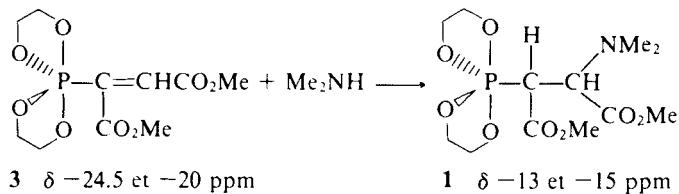
3.67 ppm ( $C_6D_6$ ). Enfin, les signaux correspondant aux deux protons de la chaîne carbonée donnent un multiplet dans la région de 4.26 ppm (la structure B devrait donner deux doublets et les deux diastéréoisomères de la structure A 8 pics par isomère).

*La recristallisation de **1** a permis de séparer deux isomères de point de fusion respectifs 95 et 110°, le signal de  $NMe_2$  est un singulet dans chaque isomère: ceci nous permet d'exclure le cas d'une structure B avec les 2  $CH_3$  de l'azote inéquivalents ainsi que le mélange A + B dans ce cas, en effet on devrait avoir 3 singulets (2 pour chaque diastéréoisomère de A et un pour B).*

Le résultat précédent est complété par l'analyse de **2**, en effet le remplacement des protons des carbones des cycles par des radicaux  $CH_3$  permet d'observer les signaux correspondant aux groupes  $CO_2Me$ . En effet, dans la spectre R.M.P. du composé **2**, on observe un multiplet dans la zone de 1.23 ppm correspondant aux  $CH_3$  des cycles, puis deux singulets correspondant à  $NMe_2$ , puis quatre singulets correspondant aux deux groupes  $CO_2Me$  de chaque isomère et enfin, dans la zone de 4.2 ppm, un multiplet (14 pics) correspondant aux deux protons de la chaîne carbonée. Les signaux observés s'accordent bien avec une structure A comportant deux diastéréoisomères. Les deux diastéréoisomères de **2** ont également été séparés par cristallisation.

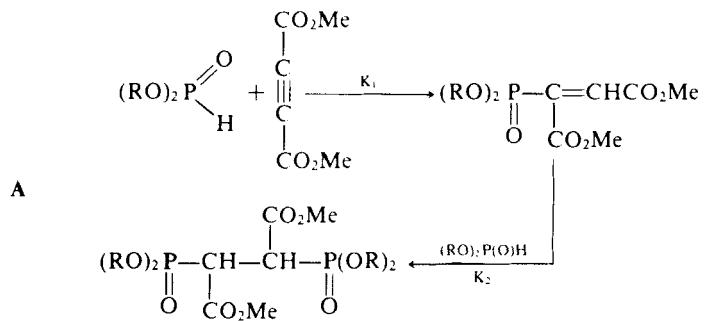
### Réactivité

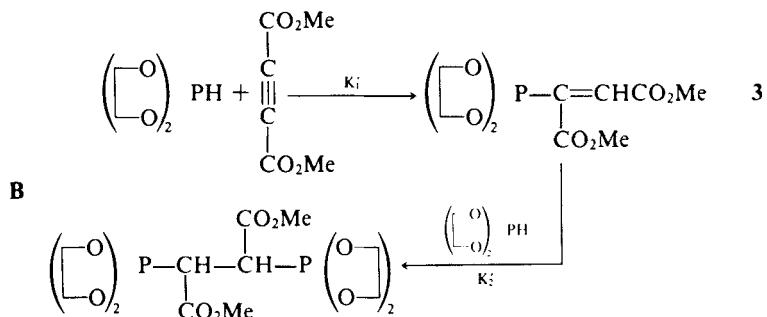
Dans les réactions d'addition représentées par le schéma général suivant, nous avons utilisé comme solvant, soit le benzène, soit le chlorure de méthylène, la réaction est conduite en général à température ordinaire et est complète en quelques heures. Cette réaction peut être suivie par RM de  $^{31}P$ , en effet on voit disparaître progressivement les signaux du vinylphosphorane ( $-24.5$  et  $-20$  ppm pour **3**) et apparaître ceux du composé saturé ( $-13$  et  $-15$  ppm pour **1** qui est formé à partir de **3**). Les réactions d'addition sur les vinylphosphoranes sont rassemblées dans le Tableau I.



### COMPARAISON DE LA RÉACTIVITÉ DE LA DOUBLE LIAISON DANS LES VINYLSPIROPHOSPHORANES ET DANS LES VINYLPHOSPHONATES

La comparaison de réactivité est basée sur les deux réactions suivantes:





La réaction A avec une proportion équimoléculaire des réactifs et en présence d'alcoolate comme catalyseur est exothermique et conduit directement au phosphonate saturé, sans qu'il soit possible d'isoler le vinylephosphonate,<sup>3</sup> sans catalyseur, en introduisant l'acétylénique lentement dans le phosphite chauffé à 100°C, il n'est possible d'isoler que 30% de dérivé vinylique<sup>4</sup> (sans catalyseur basique, la réaction n'est pas exothermique).

TABLEAU I

Produit	$^{31}\text{P}$ ppm	$\text{F}^\circ$ $^\circ\text{C}$	R.M.N. $^1\text{H}$ (100 MHz) $\delta$ ppm JHz
<b>1</b>			
$\text{P}(\text{O}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CH}(\text{CO}_2\text{Me})\text{CH}_2\text{NM}_2$	-13 -15	110 95	m. centré à 4.26(2H), m. centré à 3.56(14H) S 2.32(6H)(NMe <sub>2</sub> )(C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> ) m. centré à 4.32(2H), m. centré à 3.48(14H) S 2.28(6H)(NMe <sub>2</sub> )
<b>2</b>			
$\text{P}(\text{O}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CH}(\text{CO}_2\text{Me})\text{CH}_2\text{NM}_2$	-28.5 <sup>a</sup> $\text{J}_{\text{PCCH}}^{22}$ $\text{J}_{\text{PCCH}_7,35}$	136 155	$\text{J}_{\text{HCP}}$ 22 Hz, $\text{J}_{\text{HH}}$ 7.35, S 1.12, S 1.23 (24H)(CH <sub>3</sub> cycles) S 2.4(6H) (NMe <sub>2</sub> ) S 3.51 et 3.55(6H)(COOMe) m. centré à 3.35(1H) m. centré à 4.3(1H)(C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> ) 2 S 1.25 et 1.41(CH <sub>3</sub> cycles) S 2.5(NMe <sub>2</sub> ) 2 S 3.57 et 3.63(COOMe)
<b>4</b>			
$\text{P}(\text{O}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CH}(\text{CO}_2\text{Me})\text{CH}_2\text{N}$	-13.5 -14.5	95	m. centré à 4.5(2H) à 3.69(14H) à 3.06(2H) à 2.64(2H) à 1.56(4H) (C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> )
<b>5</b>			
$\text{P}(\text{O}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CH}(\text{CO}_2\text{Me})\text{CH}_2\text{NH}_2$	-14	huile	m. centré à 3.65(CCl <sub>4</sub> )
<b>6</b>			
$\text{P}(\text{O}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Me}$	-20 -22	huile	m. centré à 4.23(2H) à 3.48(10H); S 2.32 et S 2.4(6H)(C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> )

<sup>a</sup>spectre enregistré sur Jeol FX 90Q (transf. Fourier)

Les auteurs concluent que  $K_2 > K_1$ : avec un grand excès d'acétylénique, nous avons pu améliorer le rendement en produit vinylique (60%).

La réaction B, par contre, est exothermique sans catalyseur et conduit au dérivé vinylique avec des rendements très élevés,<sup>5</sup> l'addition d'une seconde molécule exige un chauffage prolongé dont  $K_2' < K_1'$ .

L'utilisation d'un hydrogène phosphonate cyclique, 14, n'apporte que peu de changement par rapport au composé non cyclique de la réaction A (Tableau II).

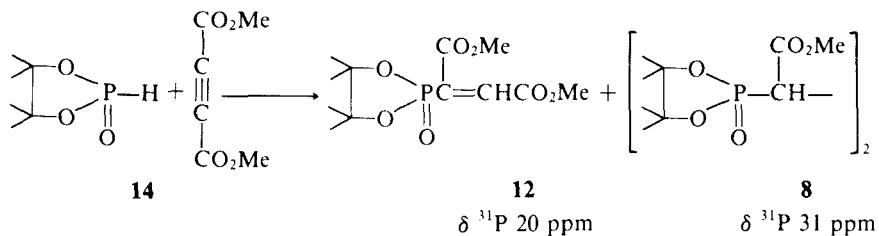


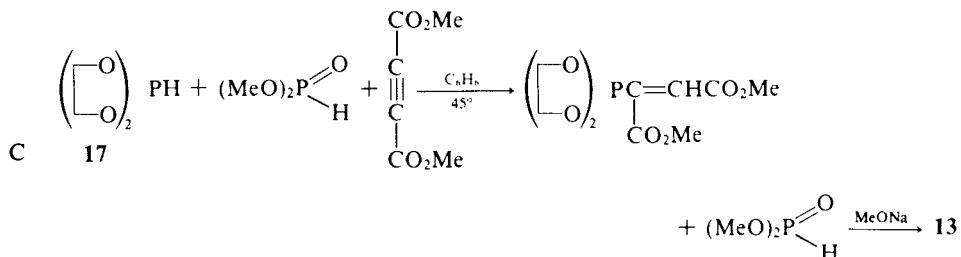
TABLEAU II

Produit	$^{31}\text{P}$ ppm	$\text{F}^\circ$ $^\circ\text{C}$	I.R.-R.M.N. $^1\text{H}$ 100 Mz ( $\delta$ en ppm, $J$ en Hertz)
	7 -15	190	m. centré à 3.85 ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )
	8 31	196	m. centré à 3.96 ( $\text{P}-\text{CHCH}-\text{P}$ ); 2s à 3.81 et 3.75 (COOMe); 2s à 1.5(18H) et 1.41(6H) Me des cycles. I.R. $\nu_{\text{as}} 1749 \text{ cm}^{-1}$
	9 -41*	110	d 6.78 $J_{\text{HC}=\text{CP}}$ 22.5(1H) 2s 3.78 et 3.72(6H) COOMe, 2s 1.22 et 1.26(24H) $\text{CH}_3-\text{C}$ isomère $\text{P}=\text{C}=\text{H}$ en cis ( $\text{CDCl}_3$ )
	9 -39.7	huile	d 6.48 $J_{\text{HC}=\text{CP}}$ 45(1H) 2s 3.78 et 3.72(6H) COOMe
	12 20	116	d 6.81(1H) $J_{\text{HC}=\text{CP}}$ 22.5 Hz; s 3.84(3H) COOMe; s 1.56(6H) Me cycle; s 1.39(6H) Me cycle ( $\text{CDCl}_3$ ). I.R. $\nu_{\text{as}} 1635 \text{ cm}^{-1}$ . $\nu_{\text{as}} 1735 \text{ cm}^{-1}$
	13 -14*	110	m. centré à 4.3 protons de la chaîne
	13 -16 22.4 22.5	110	m. centré à 3.6 (ensemble complexe des autres protons de la molécule ( $\text{CDCl}_3$ ))
	15 22.7*	70	d 3.72 $J_{\text{HCOP}}$ 10.5 Hz; s 3.69 (COOMe); 2s 2.27 et 2.36 ( $\text{NMe}_2$ )( $\text{CDCl}_3$ )
	15 22		I.R. $\nu_{\text{as}} 1727 \text{ cm}^{-1}$

\*spectre enregistré sur Jeol FX90 Q (transf. Fourier)

LE PHOSPHORANE À LIAISON P—H EST DONC PLUS RÉACTIF ET PLUS SÉLECTIF QUE LE PHOSPHONATE À LIAISON P—H

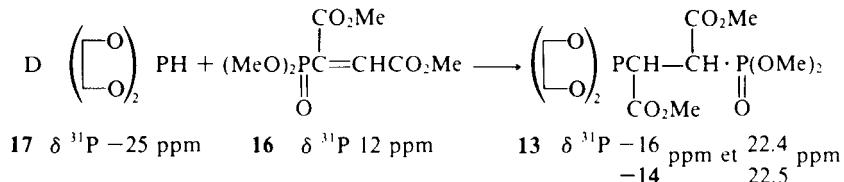
Nous avons entrepris de vérifier cette affirmation en effectuant une réaction de compétition entre un mélange équimoléculaire de phosphorane à liaison P—H et d'hydrogène phosphonate et un équivalent d'acétylénique.



La réaction C conduit exclusivement à la formation du vinylephosphorane.

La réaction C nous indique également que le diméthyle hydrogène phosphonate ne s'additionne pas sur le vinyle phosphorane formé malgré un chauffage énergique, par contre (Réaction A) il s'additionne très rapidement sur le vinylephosphonate.

Il nous a donc paru intéressant de tester la réactivité du spirophosphorane à liaison P—H avec un vinyle phosphonate.



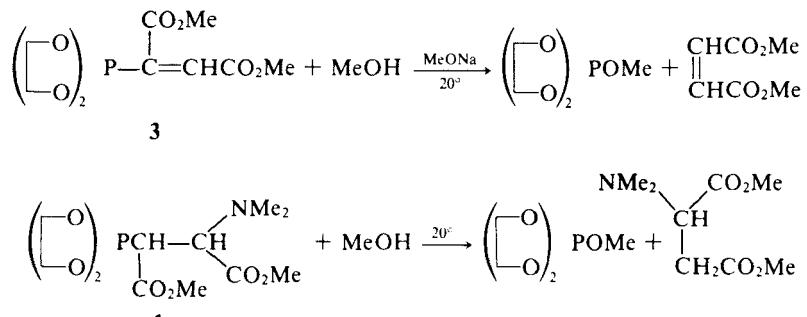
L'addition est exothermique et quantitative. Le phosphorane-phosphonate **13** est constitué de deux diastéréoisomères, d'où la présence de deux signaux par atome de phosphore Py et Piv.

Cette différence de réactivité peut s'expliquer en termes de nucléophilie et d'encombrement stérique. L'addition du spirophosphorane à liaison P—H 17 sur le vinyl phosphonate 16 est plus rapide et exothermique que l'addition de  $(MeO)_2P(O)H$  sur le même vinyl phosphonate car 17 réagit sous sa forme tricoordinée plus nucléophile que l'hydrogène phosphonate, par contre en présence d'un catalyseur basique ( $MeONa$ ) l'hydrogène phosphonate réagit également d'une manière exothermique. Inversement, le vinyl phosphorane 3 réagit lentement avec le spirophosphorane 17 et rapidement avec  $(MeO)_2P(O)H$  (seulement en présence de base); il nous paraît clair que l'encombrement stérique reste seul en cause.

## RÉACTIONS D'ALCOOLYSE DE LA LIAISON PHOSPHORE-CARBONE

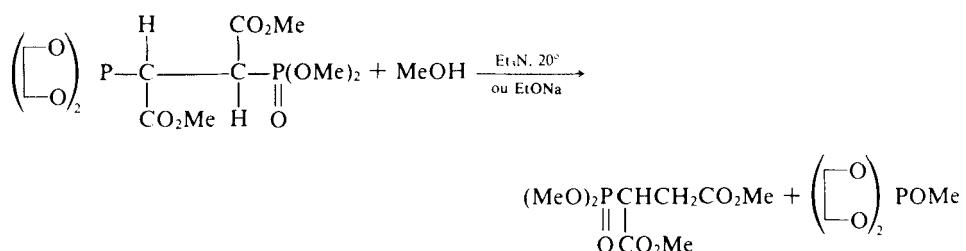
La labilité de la liaison P—C, qui est la plus stable des liaisons réalisées entre le phosphore et un autre atome, a été testée dans le vinyl-phosphorane de départ et dans l'un des produits d'addition avec une amine.

Ces deux réactions sont des substitutions nucléophiles sur le phosphore pentacoordonné et il est normal qu'elles soient assistées par des bases.



Dans le premier cas, la coupure se réalise par addition de méthanol à température ordinaire seulement en présence de méthylate de sodium. Dans le deuxième cas, la coupure se réalise également à température ordinaire sans l'addition de base, l'assistance intra ou intermoléculaire du groupe diméthylamino paraît évidente. Les produits formés dans les deux réactions précédentes ont été identifiés par comparaison avec des échantillons de référence décrits antérieurement par nous-mêmes<sup>6</sup> pour le phosphorane, par Curtius<sup>7</sup> et par Huisgen<sup>8</sup> et coll. pour l'ester diméthyle du N diméthylaspartate.

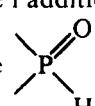
Nous pensons que cette labilité tout à fait exceptionnelle de la liaison phosphore-carbone est due à l'état de coordination 5 du phosphore qui est très électrophile. Afin de vérifier cette hypothèse, nous avons réalisé la réaction suivante:



L'addition de méthanol en présence de MeONa ou Et<sub>3</sub>N est suivie de la disparition des signaux correspondant à la structure pentacoordinée et conservation des signaux correspondant à la structure tetracoordinée de 13 et apparition d'un nouveau signal à -27 ppm résultant de la formation simultanée du phosphorane ( $\text{O}_2$ )<sub>2</sub>POMe. De plus, le phosphonate  $(\text{MeO})_2\text{PCH}(\text{COOMe})\text{CH}_2(\text{COOMe})$  a été isolé par distilla-

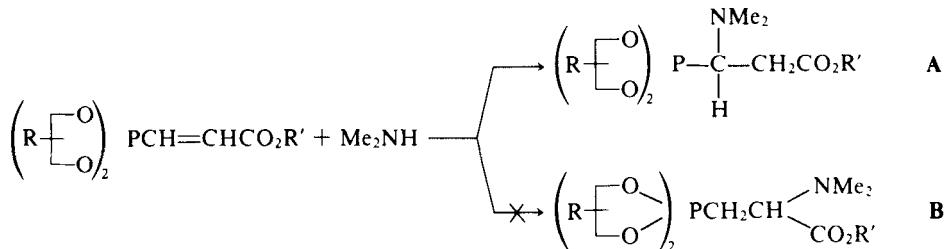
tion du mélange réactionnel et comparé au même composé décrit dans la littérature.<sup>9</sup> Le rendement de cette réaction est quantitatif, on voit par ailleurs que seul l'atome de phosphore pentacoordiné est attaqué par le méthanol.

Nous remarquons que la saturation de la double liaison des vinylphosphoranes a pour conséquence un déplacement du signal de <sup>31</sup>P vers les champs faibles avec un  $\Delta\delta$  moyen d'environ 10 ppm; un phénomène de même intensité et de même sens est observé pour la saturation de la double liaison des vinyl phosphonates.

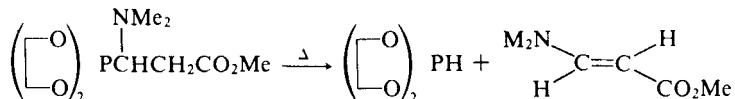
Les deux diastéréoisomères résultant de l'addition sur la double liaison des phosphoranes, soit des amines, soit du système , sont présents en quantités sensiblement égales.

## STÉRÉOCHIMIE ET RÉACTIVITÉ DES VINYLPHOSPHORANES DÉRIVANT DE L'ACIDE PROPIOLIQUE

L'addition des amines sur les composés dérivant de l'acide propiolique peut conduire à deux structures: A ou B

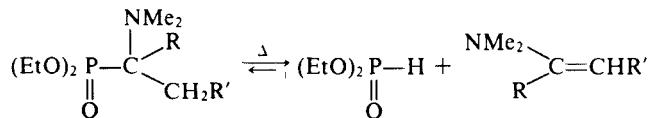


Le choix de la structure A est fondé sur la réactivité du produit d'addition obtenu et en particulier sur sa réaction de dissociation thermique:



En effet, toute tentative de distillation du phosphorane **10** conduit à l'isolement d'un spirophosphorane à liaison P—H et de l'énamine correspondante, deux composés facilement identifiables car bien connus.

Une réaction de dissociation analogue a déjà été observée par l'un de nous<sup>10</sup> dans le cas des phosphonates portant un groupe NMe<sub>2</sub> sur l'atome de carbone lié au phosphore



Par ailleurs, la liaison P—C du phosphorane **10** n'est pas coupée par le méthanol comme dans le cas du phosphorane **1** par exemple. Les diverses comparaisons évoquées jusqu'ici nous ont amenés à préparer l'aminophosphonate **11** qui comporte le même reste aminé que le phosphorane **10**. L'aminophosphonate **11** peut être distillé sans qu'il y ait dissociation. (Tableau III).

### PARTIE EXPERIMENTALE

Nous avons enregistré les spectres RMN du phosphore sur appareil JEOL C60 HL à 24.3 MHz. Les déplacements chimiques sont comptés positivement vers les champs faibles par rapport à H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 85% comme référence externe.

Les spectres RMN protoniques ont été enregistrés sur un appareil JEOL MH 100 à 100 MHz.

Les spectres I.R. ont été enregistrés sur un appareil Perkin-Elmer 157 G. Les points de fusion ont été pris au banc Kofler.

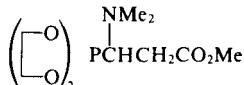
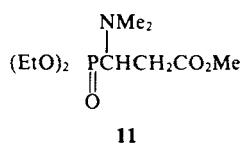
Les analyses (C.H.N.P.) ont été effectuées par le Service Central de Microanalyses du C.N.R.S.

Pour l'analyse des spectres RMN protoniques, nous avons utilisé les abréviations suivantes dans les tableaux

s = singulet d = doublet t = triplet q = quadruplet m = multiplet centré à . . . ppm.

Les structures et paramètres RMN des phosphoranes **1**, **2**, **4** à **6** sont indiqués dans le Tableau I.

TABLEAU III

Produit	$^{31}\text{P}$ ppm	$\text{F}^\circ$ $^\circ\text{C}$	R.M.N. $^1\text{H}$ (100 Hz) $\delta$ ppm $J_{\text{H}_1}$ ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )
	-7.87 <sup>a</sup> -9.3	-7.87 <sup>a</sup> -9.3	Huile m. centré à 4.05(1H) m. centré à 3.57(1H) cycles et $\text{CO}_2\text{Me}$ d.d. centré à 2.77(2H), s. 2.47 et 2.43 (NMe <sub>2</sub> )
	25	98-100 $10^{-2}$	q 3.97(4H) m 3.89(1H) s 3.48(3H) m 2.7(2H) 2 s 2.44-2.52(6H) 2 t 1.04 et 1.06

<sup>a</sup>spectre enregistré sur Jeol FX90 Q (transf. Fourier)

#### Phosphorane 1

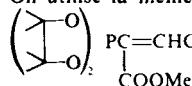
Dans un erlenmeyer de 50 ml muni d'un thermomètre, on place 10.9 g de vinylphosphorane **3** dans 20 ml de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  anhydre, sous atmosphère d'azote sec, on ajoute en agitant en une fois 10 g d'une solution de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  contenant 20% de  $\text{HNMe}_2$ . La réaction est légèrement exothermique. Ce mélange est maintenu à température ordinaire par un bain d'eau froide, le mélange brut montre en  $^{31}\text{P}$  un signal large entre -13 et -15 ppm et en I.R. la disparition de la double liaison. On chasse le solvant, l'huile résiduaire est recristallisée dans l'éther, le premier jet 2.85 g est constitué par l'isomère de  $F = 95^\circ\text{C}$  (moins soluble), un deuxième jet 4.5 g de  $F = 110^\circ\text{C}$  est obtenu en refroidissant à  $-40^\circ\text{C}$ .

Rdt % total = 73.3

Analyses C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>O<sub>8</sub>NP calculé% C 42.47 H 6.48 N 4.12 P 9.14  
( $F = 95^\circ\text{C}$ ) trouvé C 41.66 H 6.58 N 4.09 P 8.72

#### Phosphorane 2

On utilise la même technique que pour le phosphorane **1**. A partir de 8.5 g de vinylphosphorane **9**



dans 15 ml de  $\text{C}_6\text{H}_6$  et 5 g de  $\text{C}_6\text{H}_6$  à 20% de  $\text{NHMe}_2$ . Au bout de 24 h le solvant est chassé et l'huile résiduaire est cristallisée dans l'éther, on obtient par refroidissement à  $-40^\circ\text{C}$  7.5 g de cristaux fondant entre 140 et 146°C (mélange des deux diastéréoisomères). Les premiers cristaux obtenus par une recristallisation lente dans l'éther correspondent à un diastéréoisomère pur  $F. 136^\circ\text{C}$ . Le second diastéréoisomère  $F 155^\circ\text{C}$  ne peut être obtenu pur que par passage sur colonne de silice avec comme éluant le mélange 1-2-1 éther-dichlorethane-chloroforme.

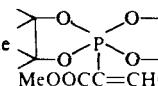
#### Phosphorane 4

Dans un erlenmeyer de 50 ml muni d'un thermomètre et d'une ampoule à brome, on place 2.2 g de vinylphosphorane **3** et 10 ml de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  anhydre, sous atmosphère d'azote sec et en agitant on ajoute, goutte à goutte, une solution de 0.8 g de pyrrolidine dans 10 ml de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , la réaction est légèrement exothermique, le mélange est maintenu à température ordinaire par un bain d'eau froide. On chasse le solvant et l'excès de pyrrolidine sous vide poussé sans chauffer. Le résidu est cristallisé dans l'éther.  $F = 95^\circ\text{C}$ . On obtient 2.3 g de produit **4** Rdt 84%.

#### Phosphorane 5

Dans les mêmes conditions que pour les opérations précédentes, en utilisant une solution anhydre de  $\text{NH}_3$  dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  réagissant avec le vinylphosphorane **3** on obtient un rendement quantitatif en produit brut **5**.

**Phosphorane 6**

Est obtenue par réaction de  8 g avec une solution de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  à 19.6% de  $\text{Me}_2\text{NH}$  6 g dans les mêmes conditions que pour le phosphorane 1; le rendement est quantitatif et le produit brut ne montre pas d'impuretés.

**Diphosphorane 7**

Ce composé est obtenu par chauffage 2 h à 120°C d'un équivalent de vinylphosphorane 3 avec un équivalent de  $(\text{MeO})_2\text{PH}$ . Le produit est purifié par dissolution dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  addition d'éther et refroidissement. F. 190°C

Analyses  $\text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{O}_{12}\text{P}_2$  calculé% C 37.5 H 5.35 P 13.8  
trouvé% C 36.9 H 5.41 P 13.5

**Synthèse du vinylphosphorane 3 en présence de  $(\text{MeO})_2\text{P}(\text{O})\text{H}$** 

Le spectre de  $^{31}\text{P}$  du mélange équimoléculaire de  $(\text{MeO})_2\text{PH}$  et d'hydrogène phosphonate de diméthyle montre que les signaux de chaque espèce sont bien séparés:

26 ppm doublet  $J_{\text{PH}}$  830 Hz pour le phosphorane à liaison PH et doublet 11 ppm  $J_{\text{PH}}$  692 Hz pour le phosphonate. On ajoute goutte à goutte ce mélange à un équivalent d'acétylène dicarboxylate de méthyle, à la fin de l'addition le doublet correspondant au phosphonate est intégralement conservé; le doublet correspondant au phosphorane 3 a entièrement disparu et est remplacé par les signaux correspondant aux deux isomères de phosphorane 3 à -20 et -24.5 ppm.

(Le chauffage du mélange 4 h à 120°C n'introduit comme variation que l'apparition d'une impureté de quelques % à 21.5 ppm et une modification de la proportion des deux isomères).

Par contre, l'addition d'un catalyseur basique ( $\text{MeONa}$  ou  $\text{Et}_3\text{N}$ ) provoque l'addition instantanée (exothermique) de l'hydrogène phosphonate sur le vinylphosphorane 3 avec formation du phosphorane 13.

**Vinylphosphonates 8 et 12**

Dans un erlenmeyer de 50 ml surmonté d'un réfrigérant ascendant et d'un thermomètre, on place 3 gr d'hydrogène phosphonate 14 et 10 gr d'acétylène dicarboxylate de méthyle. Le mélange est agité et chauffé sous azote 2 h à 110°C. On distille l'excès d'acétylénique sous vide. Le spectre de  $^{31}\text{P}$  du produit brut montre deux signaux à 20 et 31 ppm dont l'intégration permet de déduire le rendement en 12 qui est de 62% et en 8 38%.

Le produit brut est recristallisé dans  $\text{CCL}_4$ ; on filtre à chaud l'insoluble F 196°C 8, le composé 12 cristallise par refroidissement de la solution filtrée F. 116°C: *isomère cis*: 

Le diphosphonate 8 est obtenu avec un rendement de 80% en chauffant 2 h à 120°C deux équivalents d'hydrogène phosphonate 14 avec un équivalent d'acétylénique.

**Vinylphosphorane 9**

Dans un erlenmeyer de 100 ml muni d'un réfrigérant on place 13.2 gr de spirophosphorane à liaison P—H  $(\text{MeO})_2\text{PH}$ , 75 ml de  $\text{C}_6\text{H}_6$  anhydre, 7.5 gr d'acétylène dicarboxylate de méthyle et 0.7 gr d'azobis isobutyro-nitrile. Sous atmosphère d'azote sec et en agitant on chauffe à reflux pendant 3 h. Le solvant est ensuite chassé sous vide, le rendement est quantitatif en produit brut constitué des isomères cis et trans qui se présentent sous forme d'huile. L'isomère cis pur F. 110°C est obtenu par recristallisation de cette huile dans l'éther à -20°.

**Phosphorane 13**

A 1.68 gr de phosphorane  $(\text{MeO})_2\text{PH}$  on ajoute 2.8 gr de vinylphosphonate  $(\text{MeO})_2\text{P}(\text{O})\text{C}(\text{COOMe})=\text{C}(\text{H})\text{COOMe}$  goutte à goutte, la réaction est exothermique, le produit brut obtenu sous forme d'huile est

recristallisé dans le benzène, on obtient 3.2 gr de cristaux F. 110°C (mélange des deux diastéréoisomères). Rdt 71%.

#### *Aminophosphonate 15*

Est obtenu par addition de diméthylamine sur le vinylphosphonate correspondant dans les mêmes conditions de réaction que pour la synthèse du phosphorane **1**. Le produit est recristallisé dans l'éther F. 70°C (mélange des deux diastéréoisomères). Rdt 74%.

#### *Aminophosphorane 10* (Tableau 3)

Dans un ballon de 50 ml on place 6.7 gr de vinylphosphorane ( $\text{EtO}_2\text{P}=\text{CHCH}_2\text{CO}_2\text{Me}$ ) et on ajoute en une fois 12 gr d'éther contenant 18% de  $\text{NHMe}_2$ , on ferme le ballon et on laisse à température ordinaire pendant une semaine (la réaction est suivie en  $^{31}\text{P}$ ), on décante la couche supérieure et on chasse le solvant. Le rendement sur le produit brut est de 78.3% (on obtient 6.2 gr de produit **10**). Ce produit se décompose à la distillation.

$$\begin{array}{ll} {}^{31}\text{P} \text{ brut} = & -7.87 \text{ 30\%} \\ & -9.3 \text{ 60\%} \end{array}$$

#### *Aminophosphonate 11* (Tableau 3)

Dans un ballon de 50 ml on place 6 gr de vinylphosphonate ( $\text{EtO}_2\text{P}(\text{O})\text{CH}=\text{CHCO}_2\text{Me}$ ) et 5 ml de MeOH anhydre comme solvant, on ajoute en une fois 7 gr de MeOH contenant 20% de  $\text{NHMe}_2$  (la réaction est suivie en  $^{31}\text{P}$ ), on chasse le solvant puis on distille le résidu sous vide E<sub>10-2</sub>: 98–100°C  $n_D^{20}$  1.4465. On obtient 5.76 gr de composé **11**. Rdt 80%.

## BIBLIOGRAPHIE

1. R. Burgada et A. Mohri. *Phosphorus and Sulfur*, **9**, 285 (1981).
2. M. I. Kabachnick, E. N. Tsvetkov et C. Zhun-Yui. *Zhm. Obsch. Khim.*, **32**, 3340 (1962).
3. A. N. Pudovik. *Izv. Akad. Nauk. SSSR, Otdel. Khim. Nak.*, 926 (1952).
4. D. A. Nicholson. *Phosphorus*, **2**, 143 (1972).
5. R. Burgada, C. R. Acad. Sci. C, **282**, 849 (1976).
6. C. Laurencó et R. Burgada. *Tetrahedron*, **32**, 2253 (1976).
7. Th. Curtius. *J. für Prakt. Chem.*, **55**, 347 (1917).
8. R. Huisgen, K. Herbig, Z. Siege et H. Heber. *Chem. Ber.*, **99**, 2526 (1966).
9. R. R. Hindersinn et R. S. Ludington. *J. Org. Chem.*, **30**, 4020 (1965).
10. R. Burgada et J. Roussel. *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **1**, 192 (1970).