

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>

SPIROPHOSPHORANES A LIAISON P-H D' α -HYDROXYACIDES ET DE TARTRATES D'ALCOYLE: PREPARATION, PROPRIETES—STEREOCHIMIE

M. Koenig^a; A. Munoz^a; B. Garrigues^a; R. Wolf^a

^a Equipe de Recherche du C.N.R.S. No 82, Laboratoire des Hétérocycles du Phosphore et de l'Azote—Université Paul Sabatier—118, Toulouse Cédex

To cite this Article Koenig, M. , Munoz, A. , Garrigues, B. and Wolf, R.(1979) 'SPIROPHOSPHORANES A LIAISON P-H D' α -HYDROXYACIDES ET DE TARTRATES D'ALCOYLE: PREPARATION, PROPRIETES—STEREOCHIMIE', *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 6: 3, 435 — 451

To link to this Article: DOI: 10.1080/03086647908069904

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/03086647908069904>

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.

SPIROPHOSPHORANES A LIAISON P-H D' α -HYDROXYACIDES ET DE TARTRATES D'ALCOYLE: PREPARATION, PROPRIETES—STEREOCHIMIE

M. KOENIG, A. MUNOZ,* B. GARRIGUES et R. WOLF

Equipe de Recherche du C.N.R.S. No 82, Laboratoire des Hétérocycles du Phosphore et de l'Azote—Université Paul Sabatier—118 route de Narbonne 31077 Toulouse Cédex

(Received August 7, 1978; in final form October 16, 1978)

About twenty spirophosphoranes bearing a P-H bond have been obtained by the reaction of α -hydroxyacids or alkyl tartrates on tricoordinated phosphorus compounds. The stereochemistry is described. Intra- or extracyclic carbonyl groups, especially in the case of two identical ligands, increase the Lewis acid character of the phosphorus atom.

Une vingtaine de spirophosphoranes à liaison P-H ont été préparés en faisant réagir des α hydroxyacides ou des tartrates d'alcoyle sur des substrats à phosphore tricoordiné convenables. L'étude stéréochimique systématique de ces composés est décrite. La présence des groupements carbonyle a pour influence de renforcer le caractère d'acide de Lewis de l'atome de phosphore, notamment dans le cas des composés contenant deux ligands identiques, que le carbonyle soit intra ou extracyclique.

1 INTRODUCTION

La synthèse de tétraoxyspirophosphoranes à liaison P-H a été largement développée dans plusieurs thèses ou mémoires.¹⁻⁸ Ces travaux permettent de disposer d'une collection nombreuse de composés préparés à partir d' α diols, d'orthodiphénols, d' α hydroxyacides et d'acides hydroxamiques.

Nous avons décrit dans des travaux préliminaires la préparation de quelques spirophosphoranes à liaison P-H contenant un ou deux restes α hydroxyacide.² L'intérêt de ces composés est double, par rapport aux tétraoxyspirophosphoranes déjà décrits:

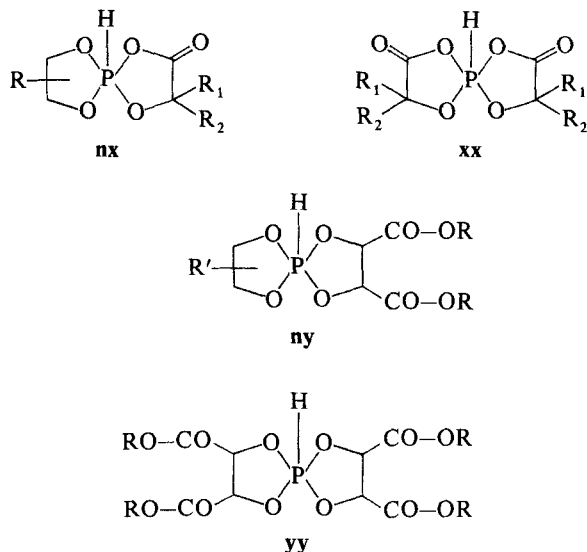
—au point de vue chimique, la présence de la fonction anhydride mixte intracyclique confère à ces composés une réactivité remarquable vis-à-vis des bases, qui a permis de mettre en évidence un passage contrôlé par l'acidité du milieu entre des phosphites et des spirophosphoranes à liaison P-H tautomères.⁹

—au point de vue stéréochimique, le remplacement d'un groupement CH₂ par un groupement C=O entraîne une diminution du nombre de diastéréo-isomères par rapport aux tétraoxyspirophosphoranes préparés à partir des diols, et des simplifications dans les spectres de RMN¹H.

Ce travail a pour but de décrire la préparation d'une vingtaine de tétraoxyspirophosphoranes de formules générales **nx**, **xx**, **ny** et **yy** et leur étude physicochimique. Par rapport aux travaux préliminaires, nous avons effectué des progrès intéressants dans la synthèse et l'étude des propriétés des composés **xx** ainsi que dans l'analyse des spectres de RMN de ¹H aussi bien des phosphoranes **nx** que **xx**. De plus, nous avons réussi à préparer quelques spirophosphoranes contenant un ou deux restes tartrates d'alcoyle, alors que des tentatives précédentes de synthèse de ces composés se sont avérées infructueuses.¹⁰ Par les méthodes de préparation que nous avons mises en oeuvre et par leurs propriétés, ces entités ressemblent étroitement aux phosphoranes **nx** et **xx**, c'est pourquoi nous les avons associées dans ce travail. En ce qui concerne les spirophosphoranes dérivant des tartrates de méthyle, il est intéressant de disposer d'une famille de tétraoxyspirophosphoranes à liaison P-H contenant des ligands optiquement actifs et dont les protons doivent donner des signaux de RMN de ¹H facilement interprétables.

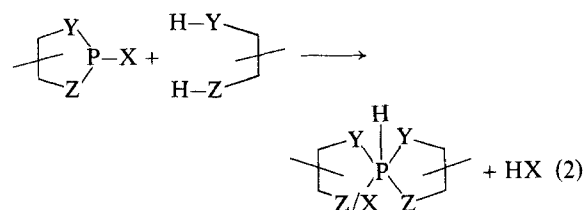
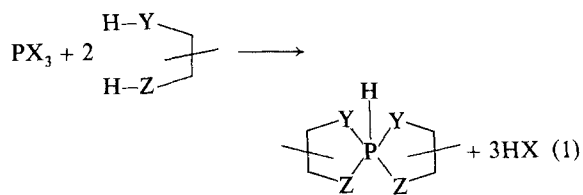
Signalons que des tétraoxyspirophosphoranes sans liaison P-H et contenant des ligands α hydroxyacide ont déjà été décrits au laboratoire¹¹ et

ailleurs.^{12,13} En outre quelques spirophosphoranes à liaison P–N extracyclique ont été obtenus à partir de tartrates d'alcyle.¹⁴



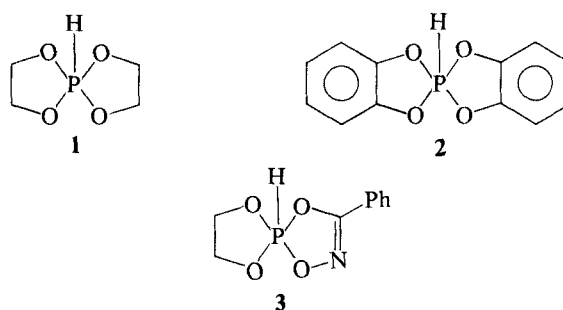
2 PREPARATION

On sait, depuis plus de dix ans, que l'action de molécules α difonctionnelles à atome d'hydrogène mobile sur un composé du phosphore tricoordiné possédant des groupements partants convenables, constitue une méthode générale de préparation des spirophosphoranes à liaison P–H (réactions 1 et 2).¹⁻⁸

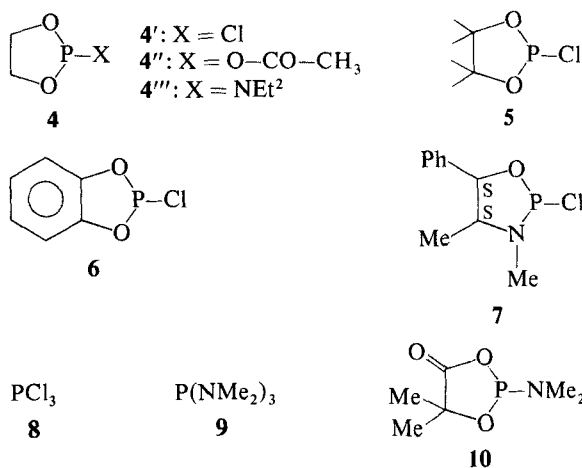


Cependant, suivant les spirophosphoranes, son application demande des adaptations. Il est, en particulier nécessaire de jouer sur la nature des groupements X pour obtenir les composés pentacoordinés dans les meilleures conditions. En ce qui

concerne les composés **1**, dérivant des α diols simples, ils peuvent être préparés à partir de substrats contenant un groupement partant X acide ($X = \text{Cl}, -\text{O}-\text{CO}-\text{CH}_3$)⁴ ou basique ($X = \text{NR}_2$),^{1,3,5,7,8} la deuxième voie étant, de loin, la plus employée. En revanche, l'utilisation de substrats à liaison P–NR₂ ne conduit pas aux phosphoranes **2**, **3** et **nx**.^{9,15,16} Pour ces familles de composés, il est indispensable d'avoir recours aux substrats contenant des liaisons P–Cl ou P–O–CO–CH₃.^{2,4,6} Cependant, dans le cas des composés **3** et **nx** il est possible d'obtenir les phosphoranes en jouant sur l'acidité du milieu.^{6,9,16}



Nous avons fait réagir les substrats **4**, **5**, **6**, **7**, **8** et **9** avec les α hydroxyacides les plus courants: l'acide glycolique, **a**, l'acide lactique (+) **S**, **b**,* l'acide mandélique racémique, **c**, l'acide mandélique (+) **S**, **c**,* l'acide α hydroxyisobutyrique, **d**, l'acide atrolactique racémique, **e**, et l'acide benzilique, **f**.



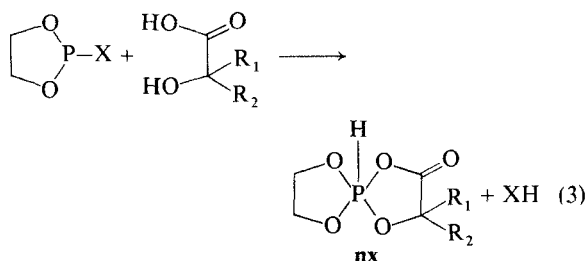
D'autre part, nous avons fait réagir les substrats **4'**, **4'''**, **8** et **9** avec les tartrates de méthyle (+)RR, **g**, (–)SS, **g'**, d'éthyle (+)RR, **h**, et de butyle (+)RR, **i**.

Une vingtaine de spirophosphoranes à liaison P–H nouveaux ont été ainsi synthétisés (Tableau I).

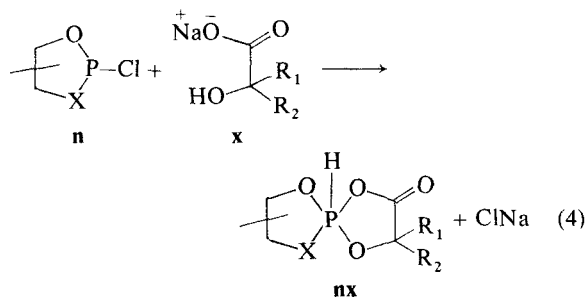
2.1 Préparation des Spirophosphoranes nx

a) Action d'un α hydroxyacide sur les substrats $4'$ et $4''$:

Les acides carboxyliques et les alcools réagissent sur les composés $4'$ et $4''$ pour donner respectivement des anhydrides mixtes et des alcoxy-2 dioxaphospholane-1,3,2^{17b} (partie expérimentale de ce travail) avec un bon rendement et pratiquement sans réactions parasites, ce qui n'est pas toujours le cas pour des substrats à liaison P-Cl et P-O-CO-CH₃ acycliques.^{17a} Dans ces conditions, il était prévisible que les α hydroxyacides, qui constituent une association des fonctions acide et alcool, réagissent sur ces mêmes substrats pour donner le spirophosphorane attendu nx ou les phosphites tautomères possibles (équation 3).



La réaction des chlorures d'acide $4'$, 5 , 6 et 7 a été améliorée en remplaçant les α hydroxyacides par leurs sels de sodium (réaction 4).



Cette méthode constitue une adaptation de la réaction de préparation des anhydrides mixtes de l'acide phosphoreux et des acides carboxyliques, à partir des chlorures d'acide phosphoreux et des sels alcalins de ces acides carboxyliques.¹⁸ Elle nous a donné, dans tous les cas, les meilleurs résultats.

b) Action des α hydroxyacides sur le substrat $4'''$:

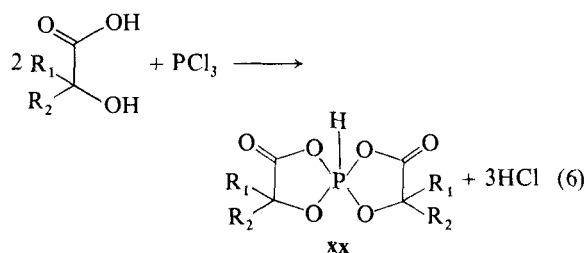
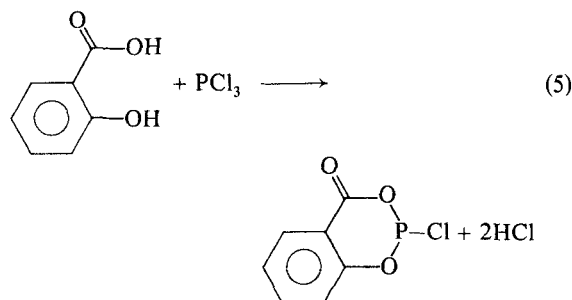
Le produit de cette réaction est la forme $4x'$ salifiée par la diéthylamine. Cependant, par addition d'un équivalent supplémentaire d' α hydroxyacide, il est possible de passer au spirophosphorane $4x$.⁹ Ces réactions présentent davantage d'intérêt sur le plan des mécanismes que sur celui de la synthèse. Elles

peuvent constituer, cependant, des modes de préparation valables des spirophosphoranes nx .

2.2 Préparation des Composés Symétriques xx

a) Action des α hydroxyacides sur le trichlorure de phosphore 8 :

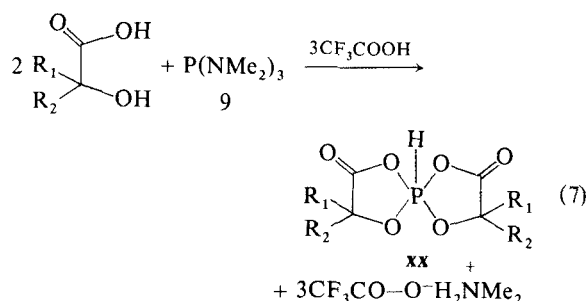
Si la réaction de l'acide salicylique sur le trichlorure de phosphore est anciennement connue^{19a,b} (équation 5), son extension aux α hydroxyacides n'a pas été décrite, à notre connaissance. En essayant de la répéter avec ces composés, nous avons obtenu avec un bon rendement, les spirophosphoranes xx (réaction 6).



b) Action des α hydroxyacides sur la tris(N,N diméthylaminophosphine), 9 et sur le composé 10 :

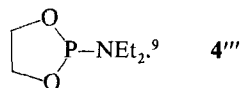
—Action de l'acide mandélique (+)S sur 9 :

Le spirophosphorane est obtenu en opérant en présence de trois équivalents d'acide trifluoroacétique (réaction 7).



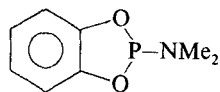
—Action de l'acide α hydroxyisobutyrique sur le composé **10**:

L'acide α hydroxyisobutyrique réagit in situ sur le composé **10** obtenu en solution (voir partie expérimentale), pour conduire au spiroposphorane **dd** (réaction 8), et non au phosphite **d'd'** salifié par la diméthylamine, comme nous pouvions logiquement l'attendre, par analogie avec la réaction du même acide sur le substrat **4'''**:

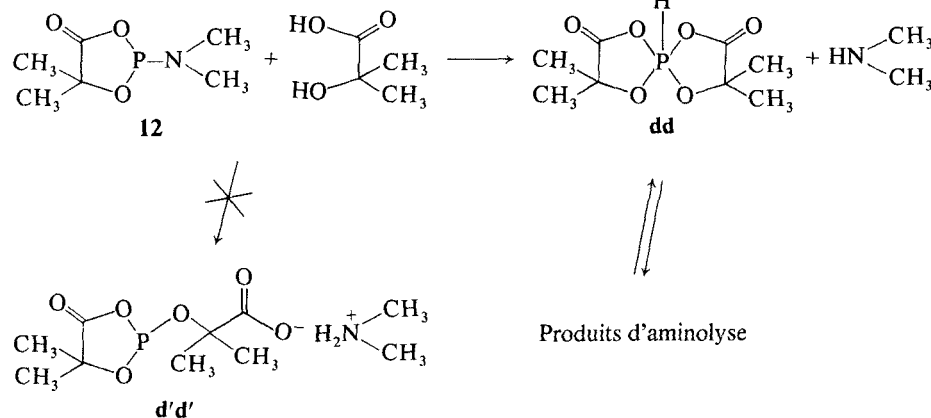


Toutefois, le composé pentacoordiné est accompagné de quantités importantes (plus de 50%) des produits de son aminolyse par la diméthylamine.

Remarquons que l'action de la pyrocatechine sur le substrat



ne conduit pas au spiroposphorane à liaison P—H correspondant **2** mais à un composé ionique à phosphore hexacoordiné.¹⁵

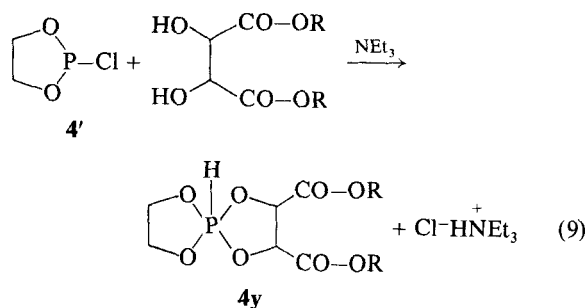


(8)

2.3 Préparation des Phosphoranes **4y**

Le meilleur mode opératoire consiste à faire réagir le substrat **4'** sur le tartrate en présence de triéthylamine (réaction 9). Le spiroposphorane est ainsi obtenu de façon pratiquement quantitative.

L'action des tartrates d'alcyle sur le substrat **4'''** ne conduit pas, comme dans le cas des diols simples, au spiroposphorane attendu, mais à un phosphite. Cependant, en ce qui concerne le tartrate de butyle (+) (RR), le phosphorane **4i** peut être obtenu en opérant en présence d'un équivalent d'acide acétique.



Pour le tartrate de méthyle (+) (RR), des quantités importantes de composés tricoordinés sont encore observées.

2.4 Préparation des Phosphoranes **yy**

Le meilleur mode opératoire, comme pour les composés **xx**, consiste à faire réagir directement le tartrate sur le trichlorure de phosphore (réaction 10).

Comme les composés **4y**, les phosphoranes **yy** se présentent sous forme d'huiles difficiles à purifier.

Néanmoins, des analyses correctes ont été obtenues pour deux d'entre eux (**hh** et **ii**).

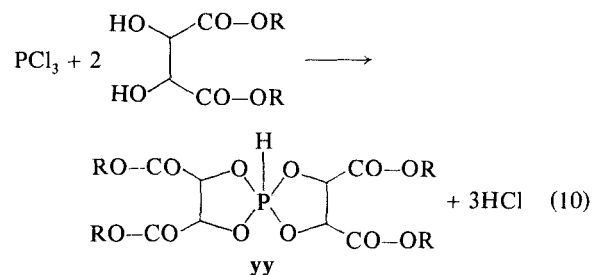
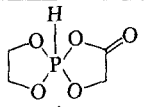
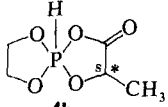
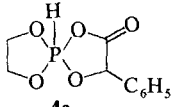
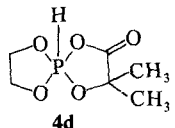
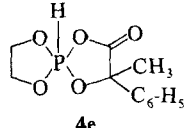
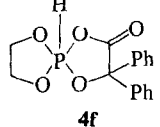
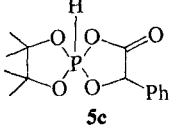
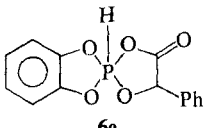
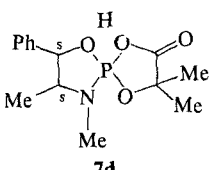


TABLEAU I
Composés **nx**

Composés	Paramètres RMN de ^1H (Référence interne TMS)			Paramètres RMN ^{31}P		Analyses	
	δ_{H}	$J_{\text{H-P}}$	Attributions	$\delta^{31}\text{P}$	$J_{\text{P-H}}$ Hz	Calc. %	Trv. %
 4a	7,55 4,2	892 ^a	d: H-P massif: -O-CH ₂	-27,5	890	P 18,66	P 18,30
 4b	7,35 7,40 4,40 1,6	880 875 ^a	d: H-P q: H-P massif: -O-CH, O-CH ₂ q: C-CH ₃	-32,5	900	P 17,22	P 16,25
 4c	7,98 8,07 5,55 4,2	892,5 888 ^a ^a	d } H-P q } x O-CH-Ph massif: OCH ₂	-32	900	P 12,81	P 12,62
 4d	7,39 4,2 1,55	881 ^a	d: H-P massif: O-CH ₂ d: C-CH ₃ ($\Delta\delta_{\text{CH}_3} = 1 \text{ Hz}$)	-35	900	P 15,97	P 15,86
 4e				-35	900	P 12,11	P 11,49
 4f	7,9 7,8 4,4	876 ^a	d: H-P massif: C ₆ H ₅ massif: -OCH ₂	-35	900	P 9,74	P 9,20
 5c	7,42 7,53 6,25 4,65 1,1	874 ^a 867	d: } H-P q: } massif: C ₆ H ₅ x OCH-Ph massif: C-CH ₃	-37 -36	877 881	P 10,40 C 56,37 H 6,37	P 10,47 C 55,53 H 6,35
 6c	8,1 8,01 7,2 5,6	918 ^a 918	q: } H-P d: } massif: C ₆ H ₅ et C ₆ H ₄ x O-CH-Ph	-32	930	P 10,69 C 57,93 H 3,79	P 10,83 C 57,22 H 3,85
 7d	7,38 7,36 4,6 4,54 2,85 2,80 1,51 1,55 1,59 1,60	851 842 ^a ^a	d: } H-P q: } q: H-C-Ph t: H-C-Ph d: } CH ₃ -N- d: } d: } CH ₃ -C-CH ₃ d: }	-50	860	P 10,44 N 4,71 C 56,56 H 6,73	P 10,27 N 4,54 C 55,92 H 6,79

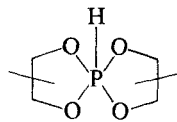
^a Spectre à 60 MHz.

3 PREUVES DE LA STRUCTURE SPIRO-PHOSPHORANIQUE

3.1 Spectres de RMN de ^{31}P

Les composés **nx**, **xx**, **ny** et **yy** ont été obtenus, de façon générale, et au regard de la RMN de ^{31}P , en solution dans le chlorure de méthylène à + 33°C, exclusivement sous forme de phosphoranes. Les spectres présentent effectivement un doublet P-H

(850 Hz < $J_{\text{P-H}}$ < 970 Hz) situé dans les champs forts par rapport au signal de l'acide phosphorique pris comme référence ($-22 < \delta < -51$). Ces valeurs caractérisent sans ambiguïté le motif spiro-phosphoranique suivant:^{1,3}



(cf. Tableaux I, II et III)

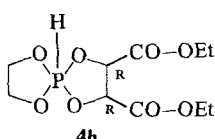
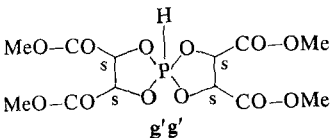
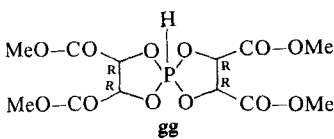
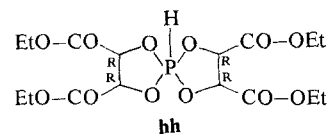
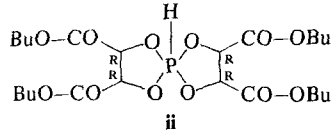
TABLEAU II
Composés **xx**

Composés	Paramètres RMN ^1H (référence interne TMS)			Paramètres RMN ^{31}P		Analyses	
	δ_{H}	$J_{\text{H-P}}$	Attributions	$\delta^{31}\text{P}$	$J_{\text{P-H}}$ Hz	Calc. %	Trv. %
 aa				-35	951	P 17,22 C 26,66 H 2,77	P 16,70 C 26,37 H 2,99
 cc	7,86 8,06 8,24 7,6 5,9	973 965 955	d: H-P^b 2d: H-P 2t: H-P m: C_6H_5 m: CH-Ph (Solvant: CD_3CN)	-42	970	P 9,32 C 57,84 H 3,94	P 9,42 C 57,16 H 3,96
 c*c*	8,3 8 7,5 5,95	940 956	2t } H-P^a 1d } m: C_6H_5 m: $\text{CH-C}_6\text{H}_5$ (Solvant CD_3CN)			" "	P 9,46 C 57,85 H 3,91
 dd	7,9 1,2	916	d: H-P^a s: C-CH_3 (Solvant C_6D_6)	-51	920	P 13,12 C 40,57 H 5,55	P 13,11 C 40,55 H 5,36
 ee	7,78 7,73 7,64 7,6 2 1,85 1,85	917,6 917,8 913,7	d: H-P d: H-P d: H-P^b m: C_6H_5 s: $\text{CH}_3\text{-C}$ s: $\text{CH}_3\text{-C}$ d: $\text{CH}_3\text{-C}$ ($\Delta\delta \times 10 = 7,5$) (Solvant: CDCl_3)	-51 -51,5 -50,5	948 951 942	P 8,60 C 60,05 H 4,76	P 8,94 C 58,89 H 4,73
 ff	7,78 7,5	919	d: H-P^b m: C_6H_5 (Solvant: CDCl_3)	-50	930	P 6,40 C 69,42 H 4,33	P 6,58 C 69,68 H 4,49

^a Spectre à 60 MHz

^b Spectre à 100 MHz

TABLEAU III
Composés **yy** et **ny**

Composés	Paramètres RMN ¹ H (référence interne TMS)			Paramètres RMN ³¹ P		Analyses	
	δ_{H}	$J_{\text{H-P}}$	Attributions	$\delta^{31}\text{P}$	$J_{\text{P-H}}$ Hz	Calc. %	Trv. %
 4h	7,3 4,2 1,3	852	d: H-P massif: OCH, OCH ₂ , t: OCH ₂ CH ₃ Solvant CDCl ₃	-23	850	P 10,47 C 40,54 H 5,74	P 9,81 C 40,30 H 5,72
 g'g'	7,70 4,8 3,6	870	d: H-P 2q: O-CH d: O-CH ₃ (Solvant C ₆ D ₆)	-22	870	P 8,07 C 37,50 H 4,42	P 9,15 C 36,65 H 4,45
 gg	7,6 4,7 3,4	870	d: H-P 2q: O-CH d: OCH ₃ (Solvant C ₆ D ₆)	-22	870		P 8,54 C 35,78 H 4,34
 hh	7,35 4,64 4,4 1,4	870 (C ₆ D ₆)	d: H-P 2q: OCH q: O-CH ₂ t: OCH ₂ CH ₃	-22	870	P 7,05 C 43,63 H 5,70	P 7,73 C 43,15 H 5,77
 ii	7,55 4,70 4 1,4 0,8	870 (C ₆ D ₆)	d: H-P 2q: O-CH m: OCH ₃ m: OCH ₂ CH ₂ - CH ₂ -CH ₃	-22	870	P 5,61 C 52,17 H 7,42	P 6,13 C 51,88 H 7,15

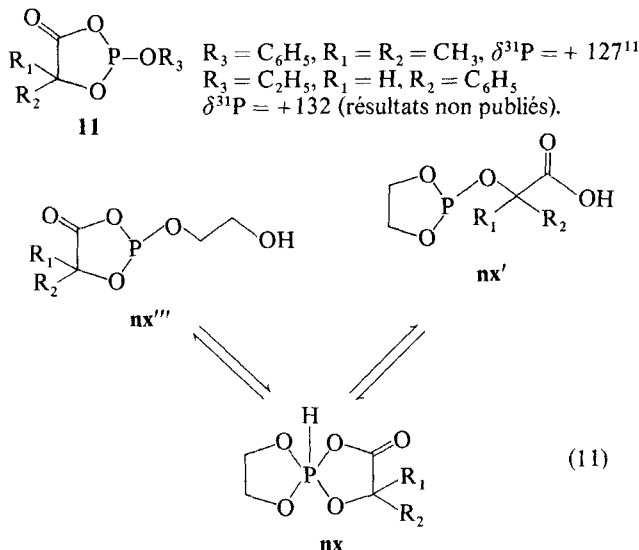
Spectres à 60 MHz.

Pour les composés **nx** et **xx**, la présence du groupement C=O dans un ou deux hétérocycles à la place du groupement $\text{—}\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}\text{—}$, a pour résultat de

déplacer d'une dizaine de ppm vers les champs forts les signaux et d'accroître d'une centaine de Hz les valeurs des constantes de couplage $^1J_{\text{P-H}}$ qui se rapprochent de celles des spiroposphoranes préparés à partir des orthodiphénols.⁴ Ce double effet est maximum pour les composés symétriques **xx**. En ce qui concerne les phosphoranes **ny** et **yy**, la présence des groupements carbonyle extracyclique amène également une augmentation d'une trentaine de Hz de la constante de couplage $^1J_{\text{P-H}}$. En contrepartie, un déblindage léger du doublet P-H par rapport aux composés **I** contenant deux ligands α diol, est observé (tableau III).

3.1.1 Tautomérie Les phosphoranes **nx** présentent d'une manière générale l'équilibre chaîne \rightleftharpoons cycle: $\text{P}^{\text{III}} = \text{P}^{\text{V}}$. Toutefois, celui-ci n'est observé dans les conditions d'enregistrement des spectres de RMN de ^{31}P , que pour le seul composé **4a**. Pour **4b** et **4c**, l'équilibre n'est visible, que dans le DMF. et la pyridine. Quant aux composés les plus substitués sur le reste α hydroxyacide, **4d** et **4f**, ils restent entièrement sous forme pentacoordinée aussi bien en solution dans le DMF que dans la pyridine. Pour le composé **4a**, nous avons remarqué la présence de deux signaux à $\delta^{31}\text{P}$ très proches correspondant à deux environnements différents autour d'atomes de phosphore tricoordinés. Les valeurs des $\delta^{31}\text{P}$ sont compatibles avec les formes **4a'** et **4a''**. Effectivement, des composés tels que **11**, analogues à **4a'''**, ont été préparés récemment au laboratoire et le déplacement chimique de leur pic est du même ordre

de grandeur que celui des deux signaux observés à champ faible pour **4a**.¹¹ L'équilibre tautomère pourra donc être représenté par l'équation 11.

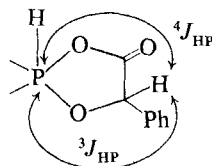


Les composés **4g**, **4h** et **4i** présentent tous, en solution dans le chlorure de méthylène et à + 33°C, 10 à 15% de formes tricoordinées. Ce taux, passe à 20–25% en solution dans le DMF pour reprendre ensuite la valeur initiale après élimination du DMF et remise en solution dans le chlorure de méthylène. Ce phénomène traduit l'existence de l'équilibre tautomère $\text{P}^{\text{III}} \rightleftharpoons \text{P}^{\text{V}}$, comme nous l'avons déjà montré dans le cas des phosphoranes d' α diols, **1**, d'hydroxyacides, **nx** et d'acides hydroxamiques **3⁴**.

L'équilibre $\text{P}^{\text{III}} \rightleftharpoons \text{P}^{\text{V}}$ précédent n'a pas été observé dans le cas des phosphoranes **xx** et **yy**, qui restent sous forme pentacoordinée, au regard de la RMN de ^{31}P , même en solution dans le DMF. Le spectre du composé **cc** ne présente pas de signaux à champ faible à 100°C.

3.2 Spectres de RMN de ^1H

3.2.1 Composés nx et xx Pour tous les composés il a été possible de vérifier en RMN de ^1H l'existence d'un couplage $^1J_{\text{H-P}}$ de valeur élevée ($880 < J < 950$ Hz), caractéristique de la liaison H–P en pentacoordination du phosphore.²⁰ De plus, dans le cas des ligands α hydroxyacide comme l'acide mandélique, le proton H–C–C₆H₅ se couplant avec l'atome de phosphore est également témoin de la cyclisation:



Ces couplages, dont la nature 3J ou 4J est indiscernable, ont des valeurs différentes suivant les isomères. Dans le cas du composé **4c**, pour l'isomère le plus abondant (p), le couplage $^3,^4J_{\text{H-P}}$ est de 19 Hz (17,7 Hz pour l'isomère correspondant de **5c**), alors que l'isomère le moins abondant (m) présente un couplage $^3,^4J_{\text{H-P}}$ de 6,3 Hz (8,7 Hz pour **5c**) (figure 1). De plus, les branches du doublet H–P présentent toujours, pour un isomère, un dédoublement. L'irradiation du proton H–C–C₆H₅ fait disparaître dans tous les cas ce dédoublement (figure 1). Nous avons donc affaire à un couplage lointain $J_{\text{H} \cdots \text{H}}$ d'une valeur de 1,5 Hz, dont la nature 4J ou 5J n'est pas non plus, discernable. Ce couplage se retrouve sur un des singulets H–C–C₆H₅ (figure 1). On remarquera que ces couplages à longue distance se manifestent toujours dans le cas des isomères minoritaires (m).

Pour les composés contenant deux ligands acide mandélique, **cc** et **c*c***, les signaux H–P sont plus complexes: dans le cas du dérivé **cc**, obtenu à partir de l'acide racémique, chaque branche du doublet

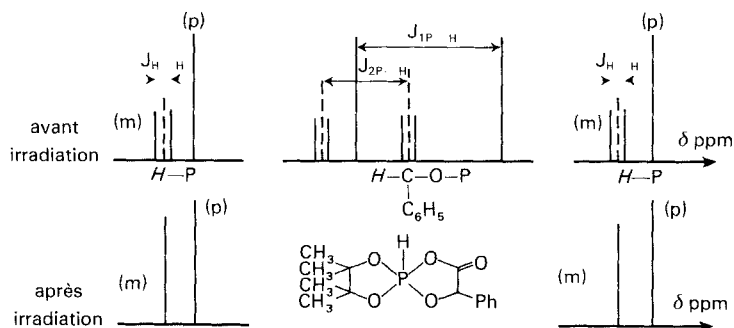


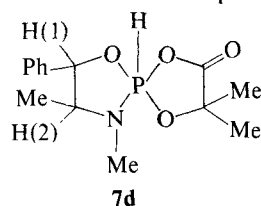
FIGURE 1 Signaux H–P et H–C–O–P de **5c** (100 MHz).

H-P est constituée de six signaux pouvant être groupés en un singulet, un doublet et un triplet. Après irradiation des signaux $H-C-C_6H_5$, les systèmes $H-P$ se réduisent à trois singulets, ce qui démontre encore l'existence d'un couplage lointain $^4J_{H\cdots H}$ ou $^5J_{H\cdots H}$, présenté par deux des trois diastéréoisomères. En ce qui concerne le phosphorane **c*c***, préparé à partir d'un acide mandélique optiquement pur (+) (S), les branches du doublet $H-P$ se composent du singulet et du triplet précédents, ce qui suppose l'existence de deux diastéréoisomères.

Des couplages lointains $^4J_{H\cdots H}$ ou $^5J_{H\cdots H}$ ont été déjà décrits pour des spiroposphoranes à liaison P-H contenant un ou deux restes éthanolamine^{21,22} ou un reste α aminoacide.²³ Ils sont également présents sur les spectres de RMN de 1H d'hétérocycles non phosphorés préparés à partir d' α hydroxyacides²⁴ ou α aminoacides.²⁵

Pour le composé **4d**, les groupements méthyle du reste α hydroxyacide sont diastérotopes, témoignant ainsi de leur position cis, trans par rapport à la liaison P-H, après cyclisation. Cette diastérotopie n'a pu être mise en évidence pour le composé **dd**.

3.2.2 Composé 7d Ce phosphorane occupe dans la série étudiée une place particulière: c'est effectivement le seul oxazaspirophosphorane décrit.



Le spectre de RMN de 1H présente au niveau des signaux $H-P$, l'existence de deux diastéréoisomères

dont l'un est nettement minoritaire (25%). Le signal $H-P$ de ce dernier est dédoublé par un couplage lointain $J_{H-P-N-C-H(2)}$ ou $J_{H-P-O-C-H(1)}$ de 1 Hz. De tels couplages ont été observés dans les spectres de phosphoranes à liaison P-H contenant un ligand Ψ éphédrine et concernent le proton H(2).²²

La diastéréoisomérisation est également observée sur les signaux des autres sites protoniques:

—Les signaux $H-C-C_6H_5$ présentent une multiplicité due aux couplages $^3J_{H(1)-C-H(2)}$ et $^3J_{H\cdots P}$ dont les valeurs sont différentes pour les deux isomères ($^3J_{H(1)-C-O-P} = 1,5$ Hz, $^3J_{H(1)-C-C-H(2)} = 8,3$ Hz pour l'isomère le plus abondant et 7 Hz pour les deux couplages en ce qui concerne l'isomère le moins abondant).

—Dans le cas des protons $N-CH_3$, deux doublets sont observés dus au couplage $^3J_{H-C-N-P}$ qui, là encore, a une valeur différente pour les deux isomères (10,3 Hz pour le plus abondant et 10,8 Hz pour le moins abondant).

—Les protons $CH_3-C-H(2)$ présentent deux doublets dus au couplage $^3J_{H(1)-C-C-H(2)}$ qui a la même valeur 6,2 Hz pour les deux isomères.

Enfin, en ce qui concerne les protons $C(CH_3)_2$ qui sont diastérotopes, on observe deux doublets ($\Delta\delta = 0,04$ ppm pour l'isomère le plus abondant et $\Delta\delta = 0,01$ pour le moins abondant).

3.2.3 Composés yy En RMN de 1H , les phosphoranes **yy** présentent trois sites intéressants: le proton $H-P$, les protons $P-O-C-H$ et pour les composés **gg** et **g'g'** les protons $CO-O-CH_3$. Le signal $H-P$ est formé de deux singulets alors que les signaux $P-O-C-H$ présentent la partie AB d'un système ABX où le ^{31}P est le noyau X. Quant aux protons $CO-O-CH_3$, pour les composés **gg** et **g'g'**,

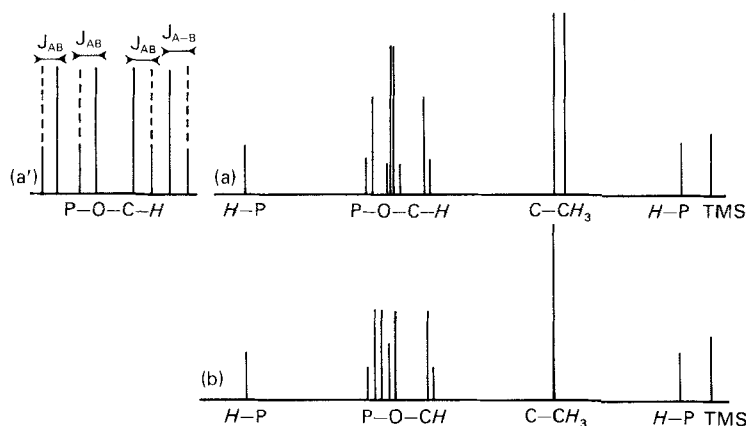


FIGURE 2 (a): Spectre RMN de 1H à 60 MHz des composés **gg** et **g'g'**, en solution dans C_6D_6 . (b): en solution dans $CDCl_3$. (a'): signaux $P-O-C-H$ à 100 MHz, solvant: C_6D_6 .

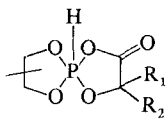
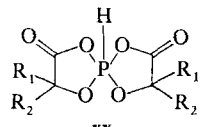
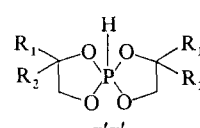
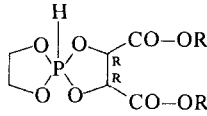
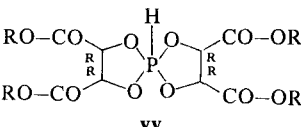
ils sont représentés sur le spectre par un doublet 1–1, en solution dans C_6D_6 , ou un singulet, en solution dans $CDCl_3$ (figure 2).

3.3 Stéréochimie

Bien que ne disposant pas actuellement de déterminations de structures par diffraction des rayons X d'aucun des composés étudiés, il nous apparaît toutefois possible de formuler des hypothèses quant à leur géométrie, compte-tenu du nombre important de résultats obtenus.

3.3.1 Décompte des isomères attendus On sait que les spirophosphoranes adoptent, à l'état cristallin, des géométries qui peuvent s'écarter plus ou moins de la BPT idéale.^{26,27,28} Le décompte des isomères pouvant peupler l'état fondamental dans les deux géométries limites BPT et PBC, fait apparaître pour nos composés des nombres d'isomères allant de 1 à 10, suivant les environnements (tableau IV). Les composés isologues sans groupement $C=O$, obtenus à partir des α diols permettent des comparaisons intéressantes, notamment entre les dérivés **cc**, **c*c*** d'une part, et les composés **c'c'** et **c'*c'*** de l'autre (tableau IV).

TABLEAU IV
Décompte des diastéréoisomères **nx**, **xx**, **4y** et **yy**

Composés	R_1, R_2	Nombre de diastéréoisomères attendus			Observés
		BPT	PBC ^a	BPT C=O bloqué	
 nx	$R_1 = R_2$	2	1	1	1
	$R_1 \neq R_2$ d, l	4	2	2	2
	$R_1 \neq R_2$ d ou l	4	2	2	2
 xx	$R_1 = R_2$	3	2	1	1
	$R_1 \neq R_2$ d, l	10	6	3	3
	$R_1 \neq R_2$ d ou l	6	3	2	2
 x'x'	$R_1 = Ph$ $R_2 = H$ d, l	10	6		5–6
	$R_1 = Ph$ $R_2 = H$ d	6	3		3
 4y		2	1		1
 yy		2	1		1

^a L'observation RMN est identique si le phosphorane présentant une géométrie BPT à l'état fondamental, subit une pseudo-rotation élémentaire de Berry (la liaison P–H prise comme pivot), ou s'il possède une géométrie PBC, à l'état fondamental.

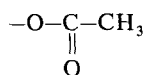
3.3.2 Décompte expérimental Nous avons fait apparaître dans le tableau IV le décompte des isomères possibles.

Pour tous les composés, le dénombrement des isomères a pu être effectué au niveau des signaux H-P, en RMN de ^1H et à la température ordinaire. Dans certains cas, où seul l'atome de phosphore est couplé avec le proton qui lui est directement lié, nous avons vérifié ce décompte à partir du spectre de RMN de ^{31}P (composés **5c**, **dd**, **ee** et **ff**) (tableau IV).

3.3.3 Géométrie Le nombre de diastéréoisomères observé en RMN est toujours inférieur à la théorie quand on adopte pour les composés une géométrie BPT. Il est maintenant bien connu que la labilité intramoléculaire peut expliquer ce résultat.^{29,30} En effet, un processus élémentaire échangeant les deux positions axiales avec deux positions équatoriales, tel qu'une pseudo-rotation de Berry, avec la liaison P-H comme pivot, diminuera de façon importante le nombre théorique d'isomères.⁵ Le résultat est logiquement identique si l'on considère une géométrie PBC, puisque la pseudo-rotation précédente, qui rend les liaisons axiales et deux liaisons équatoriales équivalentes, revient à envisager, à l'état fondamental, une PBC.

Cette labilité rend compte de la diminution du nombre d'isomères dans le cas de **4y** et **yy**.

Cependant, la coïncidence entre le nombre d'isomères attendus et le nombre observé en RMN, vérifiée pour les composés **nx**, **c'c'** et **c'*c'***, n'est plus observée dans le cas des composés **xx**. Cette difficulté disparaît si l'on envisage le blocage du groupement C=O dans une position privilégiée, comme par exemple en position axiale dans une BPT idéale ou déformée (tableau IV). Ce blocage doit intervenir une fois cette géométrie adoptée. En effet, on sait, d'après les règles de Muetterties que dans une BPT, les substituants les plus électronégatifs occupent les deux positions axiales.³² Or, d'après les concepts introduits par Jaffé, le groupement

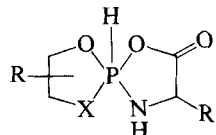


est toujours plus électronégatif que le groupement $\text{O}-\text{CH}_3$. Par conséquent, l'ordre d'apicophilie sera: $\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_3 > \text{O}-\text{CH}_3$ et le groupement

carbonyle se placera, dans les composés **nx** et **xx**, en position axiale.

Nous admettrons donc que les spirophosphoranes **nx** et **xx** adoptent à l'état fondamental une géométrie BPT plus ou moins déformée, le degré de déforma-

tion ne pouvant être connu qu'après détermination de structures par diffraction des rayons X. A l'appui de cette hypothèse, il est intéressant de signaler que les phosphoranes **nx** présentent des spectres de RMN ^1H en tous points analogues à ceux des phosphoranes ci-après, contenant également une liaison anhydride mixte intracyclique, et qui adoptent à l'état cristallin une structure BPT (travail en cours).



3.3.4 Attribution des signaux de RMN de ^1H Composés **xx**. Nous choisisons un seul exemple, celui du composé **ee** contenant deux ligands acide atrolactique racémique. Les protons CH_3 présentent deux signaux *p* de même intensité et deux signaux d'intensité inégale *m* et *n* (figure 3). En

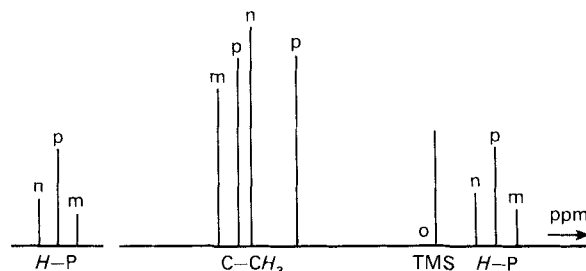
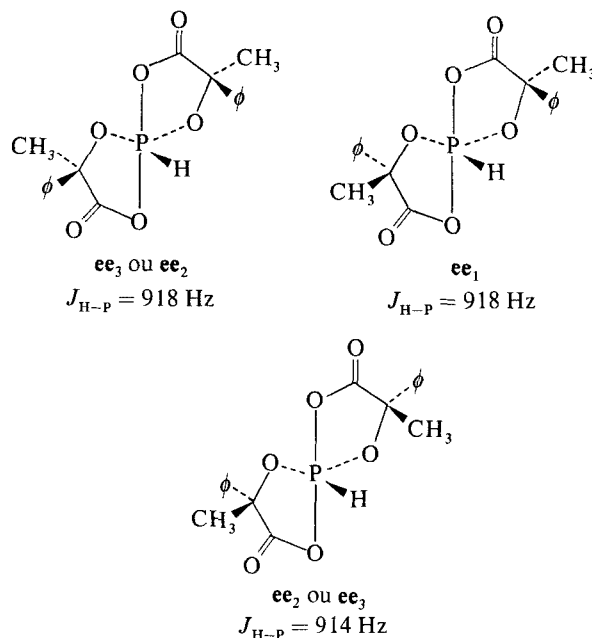


FIGURE 3 Signaux H-P et C-CH₃ des phosphoranes **ee**.



fractionnant ce mélange de diastéréoisomères, il a été possible d'isoler l'isomère majoritaire *p* enrichi à 90%. Les signaux CH_3 de cette fraction sont constitués par les deux pics *p*, *p*. Pour l'isomère majoritaire, les deux groupements CH_3 sont donc inéquivalents, ce qui suppose la structure **ee**₁. Les deux autres signaux *m* et *n* correspondent donc aux phosphoranes de structure **ee**₂ et **ee**₃, sans que l'on puisse, dans l'état actuel de nos connaissances, les attribuer avec certitude à l'un ou à l'autre.

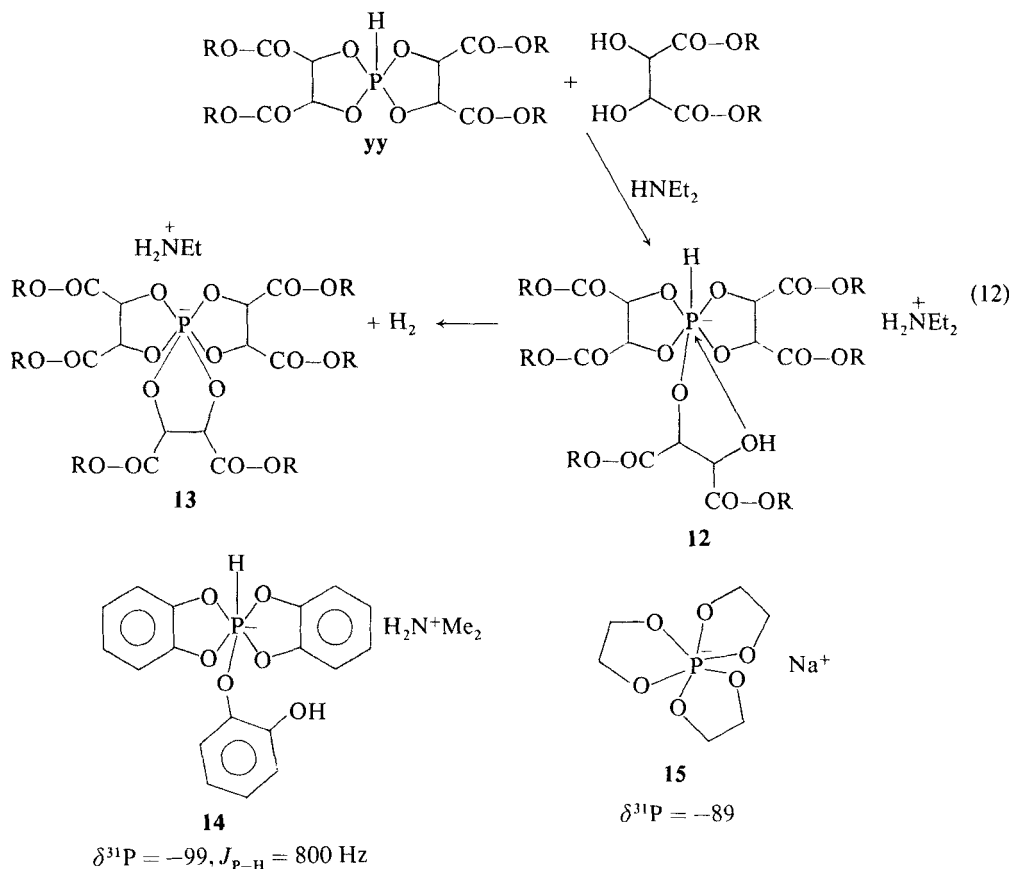
4 REACTIVITE VIS-À-VIS DES BASES—PASSAGE A L'HEXACOORDINATION

Les spiroposphoranes étudiés sont tous sensibles, à des égards différents, vis-à-vis des bases (cf. § 2). De plus, l'atome de phosphore des composés **xx** et **yy** peut fixer des anions, dans des conditions particulièrement douces, pour atteindre l'hexacoordination.

Les phosphoranes **yy** réagissent à la température ambiante avec une molécule de tartrate, en présence

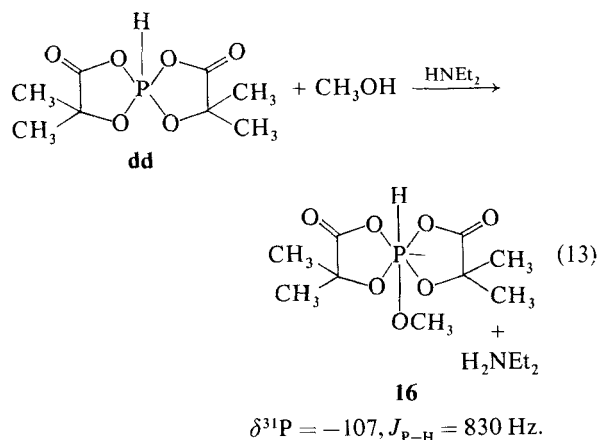
d'une molécule de diéthylamine. Un composé à phosphore hexacoordiné et à liaison P—H est d'abord obtenu qui se transforme au bout de deux jours en un autre dérivé du phosphore hexacoordiné sans liaison P—H, et un composé à phosphore tétra-coordiné. Les paramètres de RMN de ^{31}P observés: $\delta = -94$ à -96 , $J_{\text{P-H}} = 780-790$ Hz et $\delta = -85 \pm 1$ sont compatibles respectivement avec les structures **12** et **13** (équation 12). Des valeurs très proches ont été effectivement décrites pour les structures **14** et **15** en tout point analogues.^{15,33} Nous pouvons alors proposer les processus (12) qui ont été étudiés dans le cas du phosphorane **2** réagissant sur la pyrocatechine en présence de triéthylamine.³⁴ Remarquons que le tartrate ne réagit sur le phosphorane **yy** qu'assisté par une amine protique et non par une amine aprotique comme la triéthylamine. De plus le passage du composé à liaison P—H **12** au dérivé sans cette liaison **13**, est nettement plus facile que pour les dérivés homologues de la pyrocatechine.¹⁵

Le composé **13** finalement obtenu, se présente sous forme d'une huile difficile à purifier.



Les réactions (12) expliquent les difficultés rencontrées dans les tentatives de préparation des spiroposphoranes **yy** à partir de la trisdiméthylaminophosphine.¹⁰ La présence du signal à $\delta = -86$ que nous avons observé en reprenant ces dernières, montre que les processus (12) y jouent un rôle prépondérant. Cependant, si l'on opère en présence de la quantité d'acide acétique nécessaire pour neutraliser la diméthylamine formée par l'alcoolyse des liaisons P-N du substrat par le tartrate, le spiroposphorane est obtenu à l'exclusion de toute autre espèce chimique phosphorée, notamment en ce qui concerne le composé **ii**.

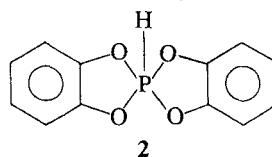
Une réaction comparable aux processus (12) intervient entre le spiroposphorane **dd** et le méthanol, en présence de diéthylamine et en solution dans l'éther. Un composé insoluble a été isolé dont les paramètres de RMN de ^{31}P ($\delta = -107$, $J_{\text{P-H}} = 830$ Hz) sont compatibles avec le complexe **16**, analogue aux dérivés **12** (équation 13). Il ne tarde pas à se décomposer en un mélange de phosphonates à liaison P-H ($\delta = -3$, $J_{\text{P-H}} = 630$ Hz, + 5, $J_{\text{P-H}} = 760$ Hz) et d'un composé à phosphore hexacoordiné sans liaison P-H ($\delta = -84$). Des réactions analogues aux processus (13) ont été décrites pour d'autres spiroposphoranes.^{34,35}



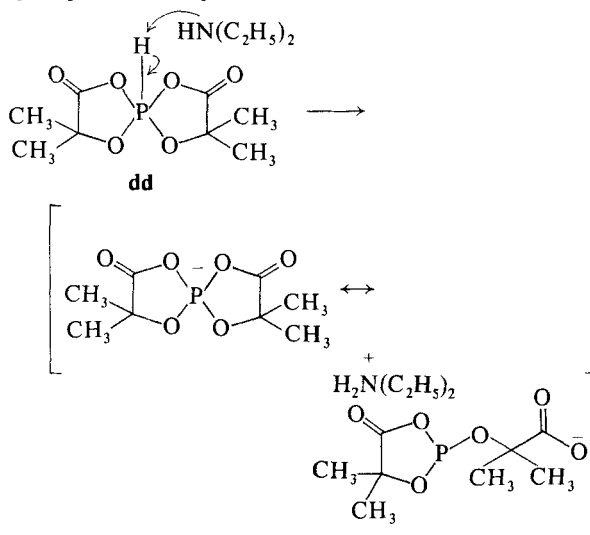
Il est intéressant de remarquer que la diéthylamine seule est déjà réactive vis-à-vis des phosphoranes **xx**. Par exemple, le composé **dd** donne avec cette amine, en proportions stoechiométriques, une réaction exothermique. Le spectre de RMN de ^{31}P du mélange réactionnel présente des signaux compatibles avec un phosphonate à liaison P-H ($\delta = -3$, $J_{\text{P-H}} = 620$ Hz) un spiroposphorane à liaison P-H ($\delta = -48$, $J_{\text{P-H}} = 940$ Hz, signaux larges) et un composé à phosphore hexacoordiné ($\delta = -94$). Le phosphorane à liaison P-H, isolé par

extraction à l'éther, n'est autre que le composé de départ **dd** (paramètres du produit purifié: $\delta = -50$, $J_{\text{P-H}} = 923$ Hz, signaux fins). Ce dernier aurait donc subi une réaction limitée d'aminolyse aboutissant à sa dismutation.

L'épaississement des signaux de RMN ^{31}P du composé **dd**, en présence de diéthylamine, a été également observé en présence de pyridine. Il s'accompagne d'un accroissement de la constante de couplage $J_{\text{P-H}}$ d'une dizaine d'hertz. Il est important de signaler que le doublet P-H ne se déplace pas vers les champs forts, comme c'est le cas pour le phosphorane **2**, quand on refroidit un mélange (**dd** + 2 pyridines). En revanche, la constante de couplage $J_{\text{P-H}}$ augmente encore d'une dizaine d'hertz, entre + 20°C et -80°C. Ces phénomènes sont compatibles avec une interaction entre la base et le proton P-H, alors que dans le composé **2**, cette base réagit avec l'atome de phosphore.

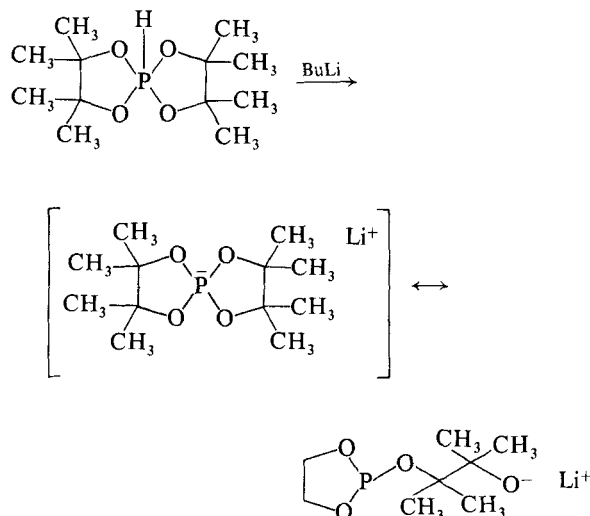


La réaction de la diéthylamine avec le composé **dd** aurait donc comme point de départ, l'arrachement du proton P-H et la formation probable de l'anion spiroposphoranique pouvant s'isomériser en phosphite anionique:



Ce dernier, très réactif réagirait à son tour sur le phosphorane de départ **dd** suivant des processus comparables à ceux déjà décrits pour l'aminolyse du spiroposphorane **2**. Une étude plus approfondie de ces phénomènes est en cours.

Remarquons que le proton P—H peut être arraché par des bases fortes (BuLi, HNa) dans le cas du phosphorane contenant deux ligands pinacol.³⁶ La forme P^{III} anionique a été caractérisée par son $\delta^{31}\text{P}$.

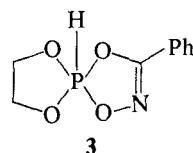
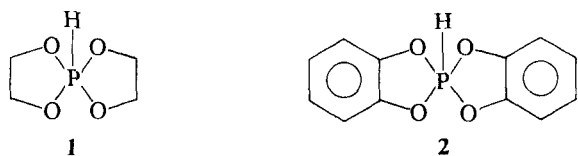


L'originalité du composé **dd**, par rapport au spiroposphorane de pinacol, réside dans la douceur d'arrachement du proton P—H: une base moyenne comme la diéthylamine suffit, alors que celle-ci est sans action sur le composé pinacolique.

Contrairement au composé **dd**, le signal P—H d'un mélange (spiroposphorane **hh** + 2 pyridines), se déplace très légèrement vers les champs forts à basse température ($\Delta\delta = 2$ ppm, entre +20°C et -80°C). Ce résultat pourrait être le signe d'une complexation de la base au niveau de l'atome de phosphore, beaucoup moins marquée, toutefois, que dans le cas du composé **2** ($\Delta\delta = 76$ ppm, dans les mêmes conditions).

Ces résultats suggèrent les commentaires suivants:

—L'aptitude de l'atome de phosphore des phosphoranes symétriques **xx** et **yy** à fixer des bases moyennes ou faibles pour atteindre l'hexacoordination, traduit des propriétés marquées d'acides de Lewis. Jusqu'à présent, elles étaient seulement connues pour les phosphoranes **2** et **3**.



Notre travail constitue donc un progrès intéressant dans ce domaine.

—L'atome de phosphore du composé **2**, qui se complexe facilement avec la pyridine, est nettement plus acide que celui des composés **3**, **dd** et **hh**, qui ne se complexent pas, ou presque (composé **hh**), dans les mêmes conditions.

—Les réactions de passage en hexacoordination précédemment décrites ne sont pas observées dans le cas du phosphorane de glycol **1**. Elles apparaissent quand on introduit dans les cycles dioxaphospholane-1,3,2 des systèmes insaturés. A l'exception du composé **3**, les substitutions doivent être effectuées sur les deux hétérocycles pour que l'effet soit sensible: les réactions précédentes n'ont pas été observées dans le cas des phosphoranes mixtes **4x** et **4y**, contenant un reste glycol et respectivement α hydroxyacide et tartrate d'alcyle.

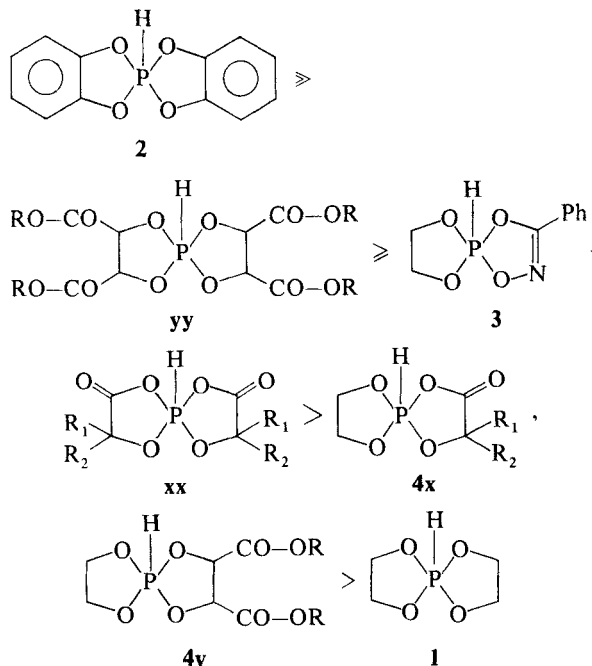
V CONCLUSION

Les difficultés rencontrées lors de la préparation des composés **nx**, **xx**, **ny** et **yy**, nous ont obligé à affiner et diversifier les modes de synthèse des tétraoxy-spiroposphoranes à liaison P—H précédemment employés et qui faisaient surtout appel aux substrats du phosphore tricoordiné contenant des liaisons labiles P—N. C'est ainsi que nous avons mis au point l'utilisation systématique de chlorures de l'acide phosphoreux ou d'anhydrides mixtes entre cet acide et des acides carboxyliques, peu utilisés avant nous, dans ce but. Ces efforts dans le domaine de la synthèse ont amené des progrès intéressants dans la connaissance des propriétés des composés obtenus. En particulier, les réactions permettant de passer de la penta à l'hexacoordination présentent deux aspects riches en possibilités:

—L'accès à de nouvelles molécules du phosphore hexacoordiné.

—La mise en évidence du caractère acide de Lewis de l'atome de phosphore dans les phosphoranes symétriques **xx** et **yy**. Quoique nos observations dans ce domaine soient purement qualitatives, elles permettent, cependant, d'effectuer un premier classement des tétraoxyspiro-

phosphoranes à liaison P-H connus, par ordre décroissant d'acidité de l'atome de phosphore:



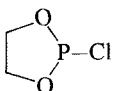
Par ailleurs, au point de vue stéréochimique, l'interprétation des spectres de RMN de ^1H nous a amenés à envisager pour les spirophosphoranes d' α hydroxyacides, à l'état fondamental, une géométrie

BPT où les groupements $\text{O}-\text{C}(=\text{O})$ occuperaient les

positions axiales. Cette conclusion est renforcée par le fait que les spirophosphoranes à liaison P-H contenant un reste α aminoacide adoptent cette géométrie.

PARTIE EXPERIMENTALE

REACTIVITE DU CHLORO-2 DIOXAPHOSPHOLANE-1,3,2:4':



Action de 4' sur l'acide acétique

6,33 g (5/100 de mole) de 4' sont mélangés avec 3 g d'acide acétique (5/100 de mole), dans 30 ml d'éther. La solution est refroidie dans un mélange acétone-carboglacé. 5 g de NEt_3 (5/100 de mole) sont ajoutés. Le chlorhydrate de triéthylamine qui précipite est filtré et lavé à l'éther. Le filtrat, débarrassé du solvant abandonne l'anhydride mixte 4'' sous forme d'un liquide incolore qu'il suffit de distiller:

$$\delta^{31}\text{P} = +127, E_{b0,i} = 50^\circ\text{C } n_{22} = 1,449_1$$

(Littérature: $\delta^{31}\text{P} = +127,2$, $E_{b0,15} = 53-54^\circ$, $n_D^{20} = 1,451$)³⁷

PREPARATION DES COMPOSES nx ET ny

A partir des chlorures d'acide et des α hydroxyacides ou des tartrates d'alcyle

Cette méthode a été appliquée pour la préparation des composés 4a, 4b, 4c, 4d, 4e, 4f, 4g, 4h et 4i.

1/100 de mole d' α hydroxyacide ou de tartrate et de chlorure d'acide, 4' sont dissous dans 50 ml d'éther anhydre. 1/100 de mole de triéthylamine sont ajoutés assez rapidement, en refroidissant le mélange réactionnel dans un mélange glace-sel. Le chlorhydrate de triéthylamine, qui précipite, est filtré et lavé à l'éther. Le filtrat, concentré est repris par 50 ml d'hexane: le spirophosphorane attendu précipite généralement sous forme d'une huile visqueuse qui est purifiée par dissolution dans 10 ml de chlorure de méthylène et reprécipitation par 20 ml d'hexane. Cette huile est séchée, à la température ordinaire sous 10^{-2} torr. Cependant, les dernières traces de solvant sont souvent difficiles à éliminer, ce qui explique les écarts observés quelquefois entre les résultats analytiques et la composition élémentaire, alors que les spirophosphoranes ont été obtenus purs, au regard de la RMN ^{31}P , à l'exclusion de toute autre espèce chimique phosphorée.

A partir des anhydrides mixtes et des α hydroxyacides

Cette méthode a été utilisée pour la préparation des composés 4a et 6c.

Une solution de 1/100 de mole d'anhydride mixte dans 20 ml de benzène est introduite dans un ballon tricol muni d'une ampoule à brome remplie de benzène, et d'une sortie reliée à une source de vide (2 torr), par l'intermédiaire d'un piège à azote liquide. 1/100 de mole d' α hydroxyacide sont alors mis en suspension, sous agitation magnétique. Afin d'éviter un départ trop brutal de solvant, le milieu réactionnel est isolé de temps en temps, de la source à vide. L'élimination excessive de solvant est compensée par une arrivée de ce dernier, par l'intermédiaire de l'ampoule à brome. L' α hydroxyacide, d'abord peu soluble, ne tarde pas à se dissoudre complètement. Après la dissolution, la totalité du solvant est éliminée par évaporation sous vide. L'acide acétique forme en cours de réaction est entraîné par le benzène et recueilli dans le piège à azote liquide. Il reste dans le réacteur, le spirophosphorane brut qui est purifié comme précédemment.

A partir des chlorures d'acide et des sels de sodium des α hydroxyacides

Cette méthode a été appliquée pour la préparation des composés 4a, 4c, 5c et 6c.

1/100 de mole de sel de sodium de l' α hydroxyacide sont dispersés dans une solution de 1/100 de mole de chlorure d'acide dans 30 à 40 ml d'éther anhydre ou de diméthoxy éthane 1,2 (monoglyme). La réaction est plus rapide dans le second solvant (1 à 5 heures pour 10 à 24 heures). La réaction est considérée comme terminée quand un échantillon du milieu réactionnel ne contient plus de chlore. Le précipité de chlorure de sodium est alors séparé par centrifugation puis lavé au chlorure de méthylène. Ce dernier est réuni au filtrat qui, débarrassé du solvant sous vide, fournit le spirophosphorane brut.

Les sels de sodium des α hydroxyacides ont été préparés par action de l'acide sur le bicarbonate de sodium, en solution dans l'eau.

Le sel d' α hydroxyacide a été séché pendant 3 heures à 60°C sous 10^{-2} torr.

A partir de l'amide 4'''

Préparation des composés nx 2/100 de mole d' α hydroxy-acide sont dissous dans 20 ml d'éther anhydre. 1/100 de mole de diéthylamino-2 dioxaphospholane 1,3,2. 4''' est ajouté, en refroidissant le réacteur dans un mélange glace-sel; une huile ou un précipité, suivant les α hydroxyacides, se sépare que l'on lave à l'éther et sèche. Un dosage de la diéthylamine par la méthode de Kjeldahl, montre qu'il s'agit du sel de cette amine et de l' α hydroxyacide. Il est accompagné de 10%, environ de spiro-phosphorane (vérifié par RMN ^{31}P). Le filtrat, débarrassé de l'éther, fournit le spirophosphorane brut souillé du sel de diéthylamine précédent. Il est purifié par dissolution dans le chlorure de méthylène (10 ml) et reprécipitation par l'hexane (10 ml). Le sel s'élimine dans la phase insoluble avec une partie du spirophosphorane, ce qui diminue le rendement. Le filtrat contient le composé pentacoordiné pratiquement pur. Cette méthode a permis de préparer avec un bon rendement le composé 4f.

Préparation du composé 4i 1/100 de mole du dérivé 4''' dissous dans 15 ml d'éther sont ajoutés en refroidissant dans la glace dans une solution constituée par 1/100 de mole de tartrate de butyle (+)RR et 1/100 de mole d'acide acétique dissous dans 20 ml d'hexane.

L'acétate de diéthylamine précipite sous forme d'huile. On laisse déposer à -20°C pendant 1 heure. L'huile est décantée et la solution ainsi séparée est débarrassée des solvants sous pression réduite: il reste 2,14 g d'une huile inodore.

Spectre RMN ^{31}P : $\delta = -24$, $J_{\text{P-H}} = 860 \text{ Hz}$ ($>90\%$) $\delta = +135$ et $\delta = +138$ (moins 10%)

Spectre IR: bande $\nu_{\text{P-H}}$ à 2420 cm^{-1} $\nu_{\text{C=O}}$ à 1750 cm^{-1} (rendement: 60%)

PREPARATION DES COMPOSES SYMETRIQUES xx ET yy

A partir du trichlorure de phosphore en l'absence d'amine

Spirophosphoranes peu solubles: aa et cc Composé aa: 1/100 de mole de PCl_3 sont ajoutés à une solution de 1,5/100 de mole d'acide glycolique dans 50 ml d'éther anhydre. Aucune réaction immédiate n'est décelée. La solution est agitée pendant 4 h. Un dégagement abondant d'acide chlorhydrique est observé tandis qu'un précipité blanc cristal lin se forme.

Ce dernier est filtré, la ve à l'éther et séché. Des cristaux menus, blancs sont obtenus, assez solubles dans le DMF, peu solubles dans les autres solvants organiques (CH_2Cl_2 , C_6H_6 , éther) (rendt. 50%).

Composé cc: 10 g d'acide mandélique racémique (0,065 mole) et 10 ml de PCl_3 (0,11 mole) sont chauffés à reflux dans 10 ml de benzène (atmosphère d'azote et garde à CaCl_2). La réaction, très vive, s'accompagne d'un dégagement abondant d'acide chlorhydrique. Au bout de 15 minutes, des cristaux abondants précipitent qui se redissolvent après une heure de chauffage. Le dégagement d'acide chlorhydrique cesse pratiquement après 5 heures. La solution benzénique est alors refroidie à $+5^\circ\text{C}$: des cristaux blancs précipitent que l'on filtre, lave au cyclohexane et sèche. Poids: 8,6 g (rdt. 78% par rapport à l'acide mandélique) PF: $149-153^\circ$.

Le produit ainsi obtenu est analytiquement pur. Recrystallisé dans le benzène, il conserve le même point de fusion.

Spirophosphoranes solubles: dd, ee, yy 1/100 de mole de PCl_3 et 1,5/100 de mole d'acide acétonique (phosphorane dd), ou d'acide atrolactique racémique (composé ee) ou de tartrate

d'alcoyle (gg, g'g', hh, ii), sont dissous dans 50 à 60 ml de chlorure de méthylène à l'abri de l'humidité (garde à CaCl_2 et atmosphère d'azote). Le mélange réactionnel est agité.

Un dégagement abondant d'acide chlorhydrique se produit qui prend fin au bout de 2 à 3 heures. Le mélange réactionnel est alors débarrassé du solvant et du PCl_3 en excès n'ayant pas réagi. Une poudre cristalline blanche est obtenue pour le composé dd et une huile dans le cas des autres composés.

—Le composé dd est obtenu sous forme de cristaux blancs (P.F. = $121-122^\circ\text{C}$). Spectre RMN ^{31}P et RMN ^1H analyse (tableau II).

Il peut être recrystallisé dans le cyclohexane (même point de fusion) (rdt. 75%).

—Le phosphorane ii est isolé pur par évaporation du solvant sous 10^{-2} torr. sous forme d'une huile visqueuse.

—Les composés gg, g'g' et hh ont été fractionnés par dissolution dans 15 ml de chlorure de méthylène et reprécipitation par 20 ml d'hexane. Le phosphorane g'g' cristallise lentement à -20°C . Il fond à la température ambiante.

Phosphorane ee: Ce composé est obtenu brut sous forme d'une huile visqueuse. Les spectres RMN montrent l'existence de trois diastéréoisomères (cf. partie théorique). Il a été possible d'isoler une fraction fortement enrichie ($>90\%$) en isomère majoritaire: le produit brut est repris par 10 ml de benzène: une huile insoluble est décantée (poids: 0,1 g). Le filtrat benzénique est repris par 25 ml d'hexane: des cristaux et une huile précipitent (1,5 g) que l'on sèche. Leur spectre RMN ^1H est identique à celui du produit brut.

Ils sont dissous dans 10 ml de chlorure de méthylène puis repris par 30 ml d'hexane: un trouble se forme. La solution est laissée pendant 20 heures à -20°C : des cristaux se forment que l'on filtre, lave avec un mélange chlorure de méthylène-hexane

1
—, et sèche—poids: 1 g (rdt. 30%).

5
Le spectre RMN ^1H présente un seul pic H—P et deux signaux CH_3 de même intensité (cf. partie théorique).

Remarque

Les spectres RMN ^{31}P des phosphoranes gg, g'g', hh et ee bruts présente en plus du signal dû au spirophosphorane, des pics à $\delta = +178$, $+169$ (ee), $+177$, $+148$ et $+26$. $J_{\text{P-H}} = 753 \text{ Hz}$ (gg, g'g' et hh).

L'intensité totale de ces signaux ne dépasse pas 15 à 20%. Pour les composés gg, g'g' et hh, l'intensité du pic à $\delta = +177$ croît de façon sensible quand on prolonge le temps de réaction au-delà de 2–3 heures. Dans le cas du phosphorane g'g', par exemple le taux du composé à $\delta = +177$ passe de 15%, après deux heures de réaction, à 35–40% après 7 heures, à la température ambiante.

A partir du trichlorure de phosphore en présence de triéthylamine: préparation du composé ff

1/100 de mole de PCl_3 et 1,5/100 de mole d'acide benzilique sont mis en solution dans 50 ml de benzène à l'abri de l'humidité et en atmosphère d'azote. La totalité de l'acide ne se dissout pas. 3/100 de mole de triéthylamine sont ajoutés rapidement, le réacteur étant refroidi dans un mélange acétone-neige carbonique. Le chlorhydrate d'amine précipite et est séparé par filtration. Le filtrat, débarrassé du solvant sous vide, abandonne une poudre blanche. Le spirophosphorane est purifié par dissolution dans le chlorure de méthylène et reprécipitation par l'hexane. Rdt: 80%.

*A partir de la tris(diméthylamino)phosphine préparation du composé c*c**

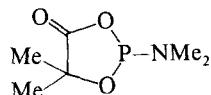
1/100 de mole de $P(NMe_2)_3$ sont ajoutés, en une seule fois, dans une solution de 2/100 de mole d'acide mandélique (+)S et de 3/100 de mole de CF_3COOH , dans 30 à 40 ml de diméthoxy-éthane 1,2, à l'abri de l'humidité et en atmosphère d'azote. Le réacteur est refroidi, pendant l'opération, dans l'azote liquide. Une réaction exothermique a lieu. La solution est concentrée à 15 ml: des cristaux précipitent que l'on filtre et lave avec un mélange éther-diméthoxyéthane (1/1), et sèche. poids: 1,3 g (rdt.: 40%). Le phosphorane est soluble dans le DMF, assez soluble dans CH_3CN et peu soluble dans l'éther.

Préparation du composé ii

1/100 de mole de $P(NMe_2)_3$ sont ajoutés rapidement à une solution de 1,5/100 de mole de tartrate (+)RR de butyle et 3/100 de mole d'acide acétique, dans 20 ml d'un mélange éther-hexane (2/1). Le réacteur est refroidi dans un mélange acétone-carboglace. Une réaction exothermique a lieu. On concentre fortement et on reprend par 30 ml d'un mélange éther hexane (1/1). Une huile précipite que l'on décante et lave au cyclohexane puis à l'hexane.

Le filtrat et les liqueurs de lavage réunis, sont débarrassés des solvants. Une huile visqueuse est obtenue (rdt. = 50%). Spectre RMN ^{31}P du spirophosphorane ii, spectre IR (CH_2Cl_2): $\nu_{C=O} = 1745\text{ cm}^{-1}$ $\nu_{P-H} = 2420\text{ cm}^{-1}$.

PREPARATION DU COMPOSE PHOSPHORE 10:



1,46 g (0,01 mole) de Me_2N-PCl_2 sont ajoutés rapidement à un mélange de 1,04 g (0,01 mole) d'acide acétonique et 2,02 g (0,02 mole) de triéthylamine en solution dans 30 ml d'éther, en atmosphère d'azote. Pendant l'opération, le réacteur est refroidi dans un mélange acétone-carboglace. Le précipité de chlorhydrate de triéthylamine qui se forme est filtré, lavé à l'éther et séché. Son poids correspond bien à 0,02 mole du chlorhydrate attendu. Le filtrat, débarrassé de l'éther sous vide, abandonne un liquide visqueux qui cristallise à $-20^\circ C$. Spectre RMN ^{31}P : $\delta = +144$.

SPECTRES DE RMN

Les spectres de RMN de ^{31}P ont été enregistrés sur un appareil Perkin-Elmer R10 (24,3 MHz), référence externe H_3PO_4 . Les spectres à température variable ont été enregistrés sur un appareil Brüker WH 90 (36,43 MHz), référence externe H_3PO_4 . Les déplacements chimiques ont été comptés positivement à champ faible par rapport à l'acide phosphorique pris comme référence, et négativement à champ fort.

Les spectres de RMN de 1H ont été enregistrés sur un appareil Varian T 60 (60 MHz) ou HA 100 Varian (100 MHz) ou Brüker WH 90 (90 MHz), référence interne TMS.

Nous remercions vivement Mme Bon et M.M. Tran et Dall'ava pour leur collaboration technique.

BIBLIOGRAPHIE

1. H. Germa, M. Sanchez, R. Burgada et R. Wolf, *Bull. Soc. Chim.* 612, (1970).
2. M. Koenig, A. Munoz et R. Wolf, *Bull. Soc. Chim.* 4185, (1971).

3. D. Bernard, C. Laureço et R. Burgada, *J. Organometal. Chem.* 47, 113, (1973).
4. A. Munoz, M. Sanchez, M. Koenig et R. Wolf, *Bull. Soc. Chim.* 2193, (1974) et références incluses.
5. M. Sanchez, thèse no. 433, Toulouse, (1971).
6. M. Koenig, thèse no. 1311, Toulouse, (1972).
7. D. Bernard, thèse no. A.O. 1960, Paris, (1974).
8. H. Germa, thèse no. 651, Toulouse, (1975).
9. M. Koenig, A. Munoz, R. Wolf et D. Houalla, *Bull. Soc. Chim.* 1413, (1972).
10. R. Burgada, Colloques Internationaux du CNRS, no. 182, Chimie Organique du Phosphore, Paris, 182, 529, (1970).
11. B. Garrigues, A. Munoz et R. Wolf, *Phosphorus and Sulfur* 4, 47, (1978).
12. D. Bernard et R. Burgada, *Phosphorus*, 5, 285 (1975).
13. T. Saegusa, S. Kobayashi, Y. Kimura et T. Yokoyama, *J. Amer. Chem. Soc.*, 98, 7843, (1976).
14. R. Boigegrain et B. Castro, *Tetrahedron Letters*, 3459, (1975).
15. L. Lopez, M. T. Boisdon et J. Barrans, *C.R. Acad. Sci.* 275C, 295, (1972).
16. A. Munoz, M. Koenig, R. Wolf et F. Mathis, *C.R. Acad. Sci.* 277C, 121, (1973).
17. a) E. E. Nifant'ev et J. V. Fursenko, *Russ. Chem. Rev.* 39, 1050, (1970) et références incluses.
b) A. Munoz, M. T. Boisdon, J. F. Brazier et R. Wolf, *Bull. Soc. Chim.* 1424, (1971) et références incluses.
18. K. Petrov, E. E. Nifant'ev, I. Sopikova et B. Budanov, *Zh. obshch. Khim.* 31, 2373, (1961).
19. a) R. Anschutz et W. O. Emery, *Ann. Chem.* 239, 301, (1887) et 253, 105, (1889).
b) J. A. Cade et W. Gerrard, *J. Chem. Soc.* 1249, (1960).
20. J. F. Brazier, D. Houalla, M. Koenig et R. Wolf, *Topics in Phosphorus Chemistry*, M. Grayson et E. J. Griffith (Wiley-Interscience, New-York) 8, 99 (1976).
21. L. Beslier, Thèse no. 862, Toulouse, (1969).
22. J. F. Brazier, Thèse no. 562, Toulouse, (1973).
23. B. Garrigues, D. Houalla, J. F. Brazier et R. Wolf, *Bull. Soc. Chim.* 65, (1978).
24. M. Farines et J. Soulier, *Bull. Soc. Chim.* 332, (1972).
25. J. Savrda, *Bull. Soc. Chim.* 2857, (1974).
26. R. R. Holmes et J. A. Deiters, *J. Chem. Res.* 92, (1977) et références incluses.
27. P. Narayanan, H. M. Berman, F. Ramirez, J. F. Marecek, Y. F. Chaw et V. A. Prasad, *J. Amer. Chem. Soc.* 99, 3336, (1977).
28. R. Sarma, F. Ramirez et J. F. Marecek, *J. Org. Chem.* 41, 473, (1976).
29. R. S. Berry, *J. Chem. Phys.* 32, 933, (1960).
30. F. Ramirez, I. Ugi, S. Pfohl, E. A. Tsolis, J. F. Pillot, C. P. Smith, P. Gillespie, P. Hoffmann et D. Marquarding, *Phosphorus* 1, 1, (1971).
31. D. Houalla, M. Sanchez, L. Beslier et R. Wolf, *Org. Mag. Res.* 3, 45, (1971).
32. E. L. Muettert, W. Mahler, K. J. Parker et R. Schmutzler, *Inorg. Chem.* 3, 1298, (1964).
33. B. C. Chang, D. B. Denney, R. L. Powell et D. W. White, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* 4296, (1970).
34. R. Burgada, D. Bernard et C. Laureço, *C.R. Acad. Sci.* 276C, 297 (1973).
35. F. Ramirez, V. A. Prasad et J. Marecek, *J. Amer. Chem. Soc.* 96, 7269, (1974).
36. P. Savignac, B. Richard, Y. Leroux et R. Burgada, *J. Organometal. Chem.* 93, 331, (1975).
37. D. Houalla, M. Sanchez et R. Wolf, *Bull. Soc. Chim.* 2368, (1965).