

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>

SYNTHESE ET PROPRIETES DE NOUVEAUX SPIROPHOSPHORANES. REACTION DES DIOXA ET OXAZAPHOSPHOLANES AVEC L'AZODICARBOXYLATE D'ETHYLE

H. Goncalves^a; J. R. Dormoy^b; Y. Chapleur^b; B. Castro^b; H. Fauduet^c; R. Burgada^c

^a Laboratoire des Composés Azotés Polyfonctionnels, Université P. Sabatier, Toulouse Cédex, France ^b

Laboratoire de Chimie Organique II, Université de Nancy I, Nancy Cédex, France ^c Laboratoire des Organo-éléments, Université Pierre et Marie Curie, Paris Cédex 05, France

To cite this Article Goncalves, H. , Dormoy, J. R. , Chapleur, Y. , Castro, B. , Fauduet, H. and Burgada, R.(1980) 'SYNTHESE ET PROPRIETES DE NOUVEAUX SPIROPHOSPHORANES. REACTION DES DIOXA ET OXAZAPHOSPHOLANES AVEC L'AZODICARBOXYLATE D'ETHYLE', Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 8: 2, 147 — 152

To link to this Article: DOI: 10.1080/03086648008078179

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/03086648008078179>

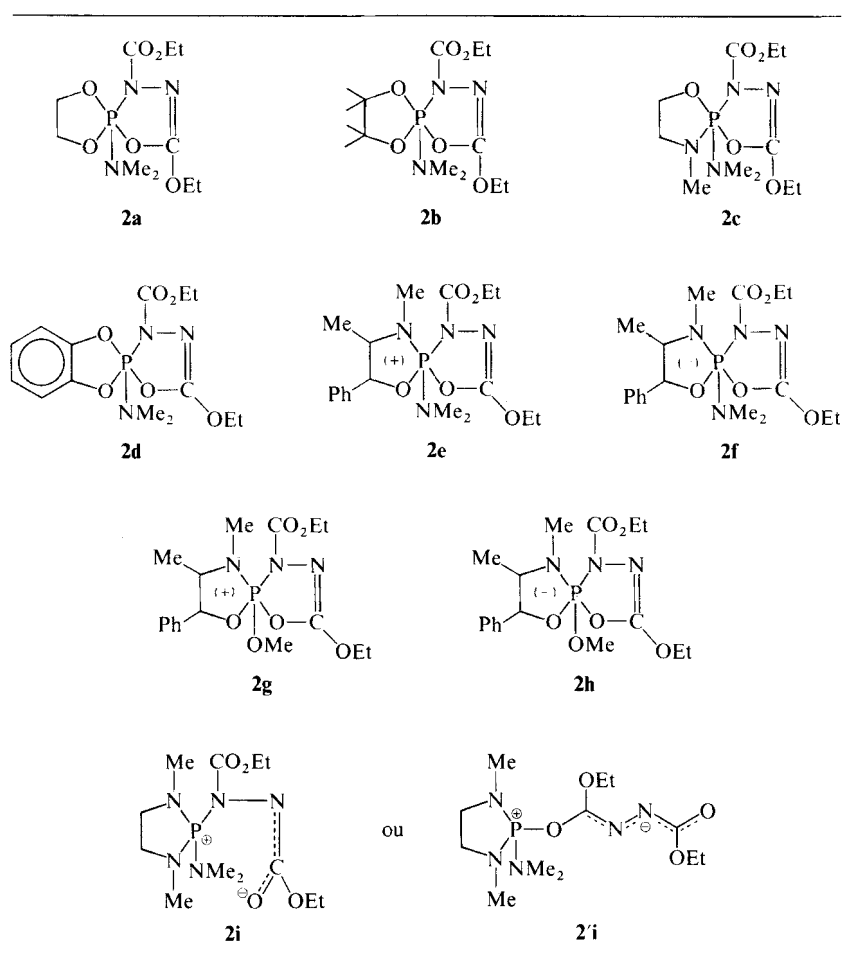
PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

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.

TABLEAU I



structure proposée. On ne peut cependant pas exclure la structure dipolaire III' pour laquelle la charge négative est beaucoup plus délocalisée.

Dans le présent travail nous avons étudié les réactions des phosphites et aminophosphines cycliques **1** qui se condensent sur l'azodicarboxylate d'éthyle à température ordinaire pour conduire avec un rendement quantitatif aux spiroposphoranes **2** trop instables pour être distillés (Table I).

Alors que les aminophosphites conduisent à la formation de spiroposphoranes, la réaction de l'azodicarboxylate d'éthyle avec l'aminophosphine **1i** fournit un composé dont le déplacement chimique en RMN de ^{31}P est de +38.7 ppm. Ce composé comme le composé III (ou III') possède vraisemblablement une structure dipolaire **2i** ou **2'i**. Contrairement aux adduits obtenus à partir des aminophosphites, **2i** (ou **2'i**) ne réagit pas avec les aminoalcools.

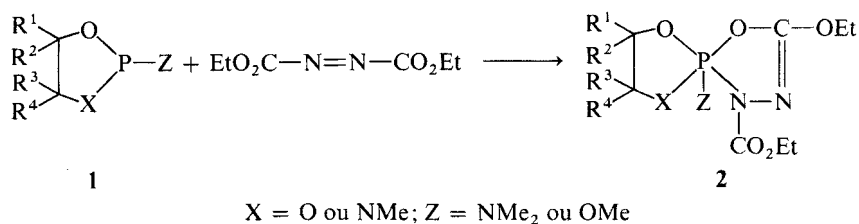
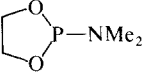
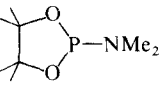
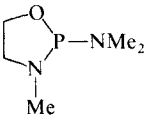
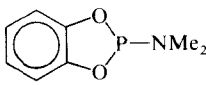
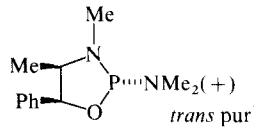
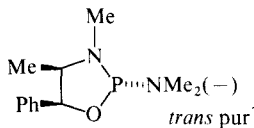
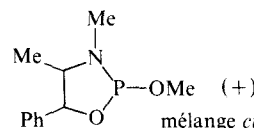
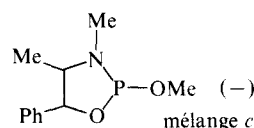
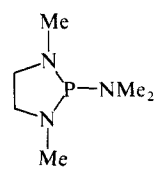
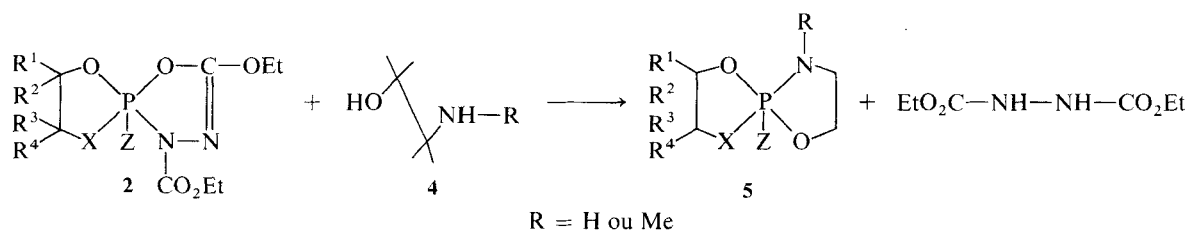


TABLEAU 1 (suite)

Produit de départ	Produit obtenu	$\delta^{31}\text{P}$	% Rdt. brut
1a 	2a	-36.2	100
1b 	2b	-43.0	100
1c 	2c	-48.2	90
1d 	2d	-36.3	100
1e  <i>trans pur</i> ⁷	2e	-49.7	100
1f  <i>trans pur</i> ⁷	2f	-49.5	86
1g  mélange <i>cis-trans</i> ⁷	2g	-49.5 -51.5	24 } 62 } ⁸⁶
1h  mélange <i>cis-trans</i> ⁷	2h	-49.5 -51.5	24 } 64 } ⁸⁸
1i 	2i ou 2'i	+38.7	83



La structure pentacoordinée de **2** est fondée sur l'analyse spectrale du produit brut de réaction: ^{31}P , ^1H et IR ainsi que sur les propriétés chimiques de ces composés en particulier leurs réactions avec les amino-alcools 1-2 qui permettent d'obtenir un nouveau spirophosphorane **5** suffisamment stable pour être purifié et analysé.

Trippett et coll⁵ ont décrit une méthode de synthèse de spirophosphoranes par réaction de composés tricoordinés comme **1** (avec X = O et Z = OR ou NMe₂) avec les diols en présence d'azodicarboxylate d'éthyle comme agent réducteur. La préparation est effectuée en une seule étape, sans isoler l'intermédiaire **2** auquel Trippett et coll⁵ sur la base des résultats de Huisgen⁴

attribuent une structure dipolaire 1-3 comme III.

Nos propres résultats démontrent la structure pentacoordinée de l'intermédiaire **2** et étendent la méthode au cas des amino-alcools (Tableau II); ils complètent la connaissance de la réaction de l'azodicarboxylate d'éthyle (DEAD) avec les composés du phosphore trivalent et permettent de mieux appréhender les facteurs qui gouvernent la structure des produits.

La condensation d'un nucléoside (diol 1-2: 5'-O-trityluridine) sur **2** a également permis de suivre par RMN de ^{31}P la formation des spirophosphoranes **3** correspondants, peu stables et qui n'ont pu être isolés (Tableau III).

TABLEAU II
Réaction des adduits **2**

Produit de départ	Produit obtenu	$\delta^{31}\text{P}$	%Rdt. brut
2a + HO-CH ₂ CH ₂ -NHMe 4a	5a	-39.5	86
2b + HO-CH ₂ CH ₂ -NHMe 4a	5b	-43.5	77
2c + HO-CH ₂ CH ₂ -NHMe 4a	5c	-50.5	42
2b + HO-CH ₂ CH ₂ -NH ₂ 4b	5'b	-41.0	100

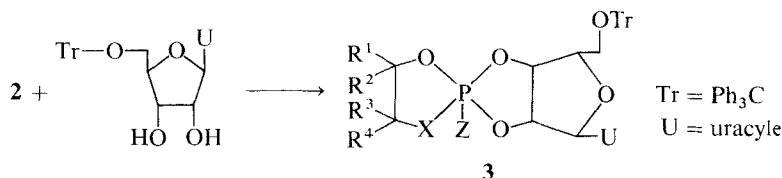
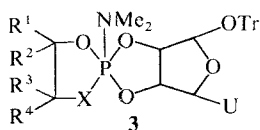


TABLEAU III
2 + 5'-O-trityluridine



Produit de départ 2	Produit obtenu 3	³¹ P ^b	% Isomères	Rdt. %
2a	3a	-22.0	44	88
		-24.8	44	
2b	3b	-30.5	48	87
		-32.9	39	
2c	3c	-34.2	13	70
		-35.0	28	
		-35.6	22	
		-36.0	7	
2d	3d ^a	-21.0	37	82
		-23.5	45	
2e	3e	-37.2	67	88
		-37.7	7	
		-38.4	10	
		-38.9	4	
2f	3f	-36.4	24	86
		-38.0	51	
		-38.2	9	
		-38.8	2	
2g	3g	-36.6	9	71
		-36.8	33	
		-38.2	17	
		-39.2	12	
2h	3h	-36.5	13	86
		-37.5	20	
		-38.4	15	
		-39.8	38	

^a Obtenu seulement par réaction P_{III} + diol avec la diisopropylchloramine⁶; 2d + diol conduit à des espèces P_{VI}: δ ³¹P: -72.7 (23%) -73.5 (19%) 5 signaux entre -74.5 et -80.2 (28%).

^b La multiplicité des signaux correspond aux différents isomères théoriquement prévisibles.

PARTIE EXPERIMENTALE

La structure des différents produits a été confirmée par:

—leurs spectres RMN de ³¹P enregistrés sur appareils Bruker 90 (36.4 MHz) à transformée de Fourier (en solution dans le THF) et sur Jeol C 60 HL (24.3 MHz) pour les composés 5a, 5b, 5c, 5d. Les déplacements chimiques sont comptés positivement vers les champs faibles par rapport à H₃PO₄ en solution diluée dans (CD₃)₂CO (Bruker) ou à 85% (Jeol) comme référence externe.

—leurs spectres RMN ¹H effectués sur un appareil Jeol MH 100 (100 MHz) avec l'échantillon en solution dans C₆D₆, le TMS servant de référence interne.

—leurs spectres IR enregistrés sur appareil Perkin Elmer 457 en solution diluée dans CCl₄.

Synthèse des spirophosphoranes P_{III}-DEAD

Tétraméthyl - 2,2,3,3 - diméthylamino - 5 - éthoxy - 7 carbo - éthoxy - 9 trioxa - 1,4,6 diaza - 8,9 phospho(V) - 5 spiro(4,4) nonène - 7,8 (2b) Solubiliser 9.55 g (M/20) de diméthylamino-2 tétraméthyl-4,4,5,5 dioxaphospholane-1,3,2 dans 20 ml de chlorure de méthylène (ou Et₂O) sec. Ajouter, sous atmosphère inerte à 0-5°, 8.7 g (M/20) d'azodicarboxylate de diéthyle, fraîchement distillé, solubilisé dans 10 ml de CH₂Cl₂ (ou Et₂O). Agiter 10 mn à 5° puis laisser revenir à température ambiante. Chasser le solvant sous vide. Le spirophosphorane est une huile orangée, relativement visqueuse, qui se décompose à la distillation. Rdt. brut: 100%. ³¹P = -43 ppm. ¹H: 1.08 (3 H, t, J = 7.8 Hz); 1.20 (3 H, t, J = 7.8 Hz); 1.12 (6 H, s); 1.16 (6 H, s); 2.63 (1/3 6 H, d, J = 11.7 Hz); 2.85 (2/3 6 H, d, J = 12.6 Hz); 4.29 (2 H, q, J = 7.8 Hz); 4.36 (2 H, q, J = 7.8 Hz). IR: νC=O à 1722 cm⁻¹; νC=N à 1670 cm⁻¹.

Selon le même mode opératoire nous avons obtenu le

Diméthylamino - 5 éthoxy - 7 carboéthoxy - 9 trioxa - 1,4,6 diaza - 8,9 phospho(V) - 5 spiro(4,4) nonène - 7,8 (2a) Rdt. brut: 100%. ³¹P: -36.2 ppm. ¹H: 1.11 (3 H, t, J = 7.7 Hz); 1.18 (3 H, t, J = 7.7 Hz); 2.74 (6 H, d, J = 11.7 Hz); 3.76 (4 H, m); 4.22 (2 H, q, J = 7.7 Hz); 4.26 (2 H, q, J = 7.7 Hz); IR: νC=O à 1728 cm⁻¹; νC=N à 1672 cm⁻¹.

Méthyl - 1 diméthylamino - 5 éthoxy - 7 carboéthoxy - 9 dioxo - 4,6 triaza - 1,8,9 phospho(V) - 5 spiro(4,4) nonène - 4,8 (2c) Rdt. brut: 100%. ³¹P = -48.2 ppm. ¹H: 1.11 (3 H, t, J = 7.7 Hz); 1.13 (3 H, t, J = 7.7 Hz); 2.65 (2 H, m); 2.66 (6 H, d, J = 12.1 Hz); 2.69 (3 H, d, J = 10.5 Hz); 4.13 (2 H, m); 4.17 (4 H, q, J = 7.7 Hz); IR: νC=O à 1720 cm⁻¹; νC=N à 1652 cm⁻¹.

O - phénylène - 2,3 diméthylamino - 5 éthoxy - 7 carboéthoxy - 9 trioxa - 1,4,6 diaza - 8,9 phospho(V) - 5 spiro(4,4) nonène - 7,8 (2d) Le temps de réaction est de 24 h pour ce composé. Rdt. brut: 100%. ³¹P = -36.3 ppm. ¹H: 1.02 (3 H, t, J = 7.7 Hz); 1.08 (3 H, t, J = 7.7 Hz); 2.59 (6 H, d, J = 13.1 Hz); 4.18 (4 H, q, J = 7.7 Hz); 6.93 (4 H, m). IR: νC=O à 1740 cm⁻¹; νC=N à 1684 cm⁻¹.

Diméthyl - 1,2 phényl - 3 diméthylamino - 5 éthoxy - 7 carbo - éthyloxy - 9 dioxo - 4,6 triaza - 1,8,9 phospho(V) - 5 spiro(4,4) nonène-7,8 (2e et 2f)

—Antipode lévogyre (**2f**): Rdt. brut: 86%. ^{31}P = -49.5 ppm. ^1H : 0.72 (3 H, d, J = 7.3 Hz); 1.02 (6 H, t, J = 7.7 Hz); 2.43 (3 H, d, J = 10.9 Hz); 2.66 (6 H, d, J = 11.3 Hz); 3.27 (1 H, m); 4.15 (4 H, q, J = 7.7 Hz); 5.31 (1/2 H, d, J = 7.0 Hz); 5.34 (1/2 H, d, J = 7.0 Hz); 7.49 (m, 5 H) IR: $\nu\text{C}=\text{O}$ à 1735 cm^{-1} ; $\nu\text{C}=\text{N}$ à 1650 cm^{-1} .

—Antipode dextrogyre (**2e**): Rdt. brut: 100%. ^{31}P = -49.7 ppm. ^1H : 0.90 (3 H, d, J = 7.0 Hz); 1.13 (6 H, m); 2.78 (6 H, d, J = 12.5 Hz); 2.85 (3 H, d, J = 10.5 Hz); 3.15 (1 H, m); 4.29 (4 H, m); 5.22 (1 H, d, J = 6.9 Hz); 7.50 (4 H, m); 7.88 (1 H, m); IR: $\nu\text{C}=\text{O}$ à 1722 cm^{-1} ; $\nu\text{C}=\text{N}$ à 1649 cm^{-1} .

—Le DEAD donne avec

$\text{CH}_2-\text{CH}_2-(\text{Me})\text{N}-\text{P}(\text{NMe}_2)\text{NMe}$ II un composé de structure **2i** ou **2j**. Rdt. brut: 83%. ^{31}P = $+38.7$. ^1H : 1.17 (6 H, t, J = 7.3 Hz); 2.45 (3 H, d, J = 10.1 Hz); 2.53 (3 H, d, J = 10.1 Hz); 2.71 (6 H, d, J = 11.3 Hz); 2.94 (4 H, m); 4.20 (4 H, q, J = 7.3 Hz); IR: $\nu\text{C}=\text{O}$ à 1729 cm^{-1} ; $\nu\text{C}=\text{N}$ à 1630 cm^{-1} .

Synthèse des spirophosphoranes **3** à ligand nucléosidique

La formation de ces composés a été suivie par RMN de ^{31}P (avec transformée de Fourier). Leur instabilité n'a pas permis de les isoler. Les réactions sont effectuées dans le tube de RMN selon le mode opératoire standard suivant: **2** est obtenu par réaction de **1** (0.5 mmole) sur l'azodicarboxylate d'éthyle (0.5 mmole) en solution dans 1.5 ml de tétrahydrofurane à 0°C puis à température ambiante. La formation de **2** est généralement très rapide (1 h) sauf dans le cas de **1d** où la réaction est lente (24 heures). L'addition de 0.5 mmole de 5'-*O*-trityluridine conduit à la formation de **3**; la réaction est généralement terminée après une heure sauf dans les cas de **2b** et **2h** où la réaction, plus lente, nécessite quelques heures.

Réaction des amino-alcools avec les adduits **2**

Tous ces composés sont préparés selon le même mode opératoire

Méthyl - 1 diméthylamino - 5 aza - 1 trioxa - 4,6,9 phospho(V) - 5 spiro(4,4)nonane (5a) A une solution étherée de spirophosphorane **2a** fraîchement préparée, ajouter un équivalent de N-méthylamino éthanol à température ambiante. Poursuivre

l'agitation 6 heures et filtrer l'hydrazine qui précipite, extraire le filtrat avec l'éther de pétrole. Evaporer la phase supérieure sous pression réduite et distiller le résidu avec la pompe à palettes. Rdt. brut: 86%. Rdt. dist. 16%. $E_{0.01}$ = 62° ; n_D^{20} = 1.4790. ^{31}P = -39.5 ppm. ^1H : 2.64 (2 H, m); 2.78 (6 H, d, J = 10.9 Hz); 2.86 (3 H, d, J = 9.3 Hz); 3.69 (6 H, m).

Pentaméthyl - 1,7,7,8,8 diméthylamino - 5 aza - 1 trioxa - 4,6,9 phospho(V) - 5 spiro(4,4) nonane (5b) Obtenu par addition de N-méthylamino éthanol dans **2b** (temps de réaction: 18 h). Rdt. brut: 77%. Rdt. dist. 57%. $E_{0.1}$ = 80° ; n_D^{20} = 1.4645. ^{31}P = -43.5 ppm. ^1H : 1.16 (12 H, s); 2.66 (2 H, m); 2.82 (6 H, d, J = 10.7 Hz); 2.95 (3 H, d, J = 9.4 Hz); 3.89 (2 H, m).

Diméthyl - 1,6 diméthylamino - 5 dioxo - 4,9 diaza - 1,6 phospho(V) - 5 spiro(4,4) nonane (5c) Obtenu par addition de N-méthylamino éthanol dans **2c** (temps de réaction: 20 h). Rdt. brut: 42%. Rdt. dist.: 37%. $E_{0.02}$ = 51° ; n_D^{20} = 1.4815. ^{31}P = -50.5 ppm. ^1H : 2.79 (6 H, d, J = 11.5 Hz); 2.92 (6 H, d, J = 9.5 Hz); 3.65 (4 H, t, J = 7.3 Hz); 3.77 (4 H, t, J = 7.3 Hz).

Tétraméthyl - 2,2,3,3 diméthylamino - 5 aza - 6 trioxa - 1,4,9 phospho(V) - 5 spiro(4,4) nonane (5'b) obtenu par addition d' amino éthanol dans **2b** (temps de réaction: 1 h). Rdt. brut: 100%. Rdt. dist.: 68%. $E_{0.08}$ = $85-86^\circ$; n_D^{20} = 1.4730. ^{31}P = -41 ppm. ^1H : 1.07 (3 H, s); 1.16 (9 H, s); 2.64 (2 H, m); 2.78 (6 H, d, J = 10.9 Hz); 3.51 (2 H, m); 3.83 (1 H, m). IR: $\nu\text{N}-\text{H}$ à 3498 cm^{-1} .

Nous remercions le Greco Phosphore du CNRS pour l'attribution d'une bourse à H.G. et M. B. Diter pour les mesures spectrales.

BIBLIOGRAPHIE

1. D. C. Morrison, *J. Org. Chem.*, **23**, 1072 (1958).
2. V. A. Ginsburg, M. N. Vasil'eva, S. S. Dubov et Y. A. Yakubovich, *Zh. Obshch. Khim.*, **30**, 2854 (1960).
3. B. A. Arbuzov, N. A. Polezhaeva et V. J. Vinogradova, *Izv. Akad. Nauk. SSR*, **11**, 2525 (1968).
4. E. Brun et R. Huisgen, *Ang. Chem. Int. Edn.*, **8**, 513 (1969).
5. S. A. Bone et S. Trippett, *J. C. S. Perkin I*, 156 (1976).
6. S. A. Bone et S. Trippett, *Tet. Lett.*, **19**, 1583 (1975). S. Antczak, S. A. Bone, J. Brierley et S. Trippett, *J. C. S. Perkin I*, 278 (1977).
7. D. Bernard et R. Burgada, *Phosphorus*, vol. 3, 187 (1974).