

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>

### SPIROPHOSPHORANYLATION D'HYDROXYACIDES NATURELS (ACIDES MALIQUE, CITRIQUE ET TARTRIQUE)—EMETIQUES PHOSPHORES ET OLIGOMERES A PHOSPHORE PENTA ET HEXACOORDINE

A. Munoz<sup>a</sup>; L. Lamandé<sup>a</sup>; M. Koenig<sup>a</sup>; R. Wolf<sup>a</sup>; J. Brossas<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Laboratoire des Hétérocycles du Phosphore et de l'Azote, ERA CNRS N° 926 Université Paul Sabatier, Toulouse Cedex <sup>b</sup> Centre de Recherches sur les Macromolécules du CNRS, Strasbourg Cedex

**To cite this Article** Munoz, A. , Lamandé, L. , Koenig, M. , Wolf, R. and Brossas, J.(1981) 'SPIROPHOSPHORANYLATION D'HYDROXYACIDES NATURELS (ACIDES MALIQUE, CITRIQUE ET TARTRIQUE)—EMETIQUES PHOSPHORES ET OLIGOMERES A PHOSPHORE PENTA ET HEXACOORDINE', Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 11: 1, 71 — 86

**To link to this Article:** DOI: 10.1080/03086648108077405

**URL:** <http://dx.doi.org/10.1080/03086648108077405>

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.

## SPIROPHOSPHORANYLATION D'HYDROXYACIDES NATURELS (ACIDES MALIQUE, CITRIQUE ET TARTRIQUE)—EMETIQUES PHOSPHORES ET OLIGOMERES A PHOSPHORE PENTA ET HEXACOORDINE

A. MUNOZ, L. LAMANDÉ, M. KOENIG et R. WOLF

*ERA CNRS N° 926 Université Paul Sabatier, Laboratoire des Hétérocycles du Phosphore et de l'Azote, 118 route de Narbonne, 31062 Toulouse Cedex.*

J. BROSSAS

*Centre de Recherches sur les Macromolécules du CNRS, 6 rue Boussingault 67083 Strasbourg Cedex.*

*(Received October 6, 1980; in final form January 23, 1981)*

Condensing tartaric acid (R, R) and  $\text{PCl}_3$ , we obtained oligomers **3** and cyclic dimer **4**. Oxidizing these compounds by DMSO, we prepared hydroxyphosphoranes **6-9**, while reaction of orthoquinones gave six-coordinated compound **10**. Compound **4** reacts with triethylamine leading to an equilibrium between phosphoranide **5** and phosphite **5'**. The more likely structure of oligomers is a sequence of TBP arranged on a helix, whereas dimers should have an emetic structure with pentacoordinated phosphorus atoms. These results are supported by nmr analysis, molecular weight and elemental analysis. All these compounds have strong optical activity. On the other hand, condensing  $\text{PCl}_3$  and malic or citric acids, we synthesized new functionalized spirophosphorans **2**.

En condensant l'acide tartrique (R, R) et  $\text{PCl}_3$ , nous avons obtenu des oligomères **3** et le dimère cyclique **4**. En oxydant ces composés par le DMSO, nous avons préparé les hydroxyphosphoranes **6-9**, tandis que la réaction des orthoquinones a donné le composé à phosphore hexacoordiné **10**. Le composé **4** réagit sur la triéthylamine, conduisant à un équilibre entre le phosphoranure **5** et le phosphite **5'**. La structure la plus probable des oligomères est une série de BPT placées sur une hélice, tandis que les dimères devraient avoir une structure émétique avec les atomes de phosphore pentacoordinés. Ces résultats s'appuient sur l'analyse des spectres de RMN, les masses moléculaires et l'analyse élémentaire. Tous ces composés présentent une forte activité optique. Par ailleurs, en condensant  $\text{PCl}_3$  et les acides malique ou citrique, nous avons synthétisé des spirophosphoranes fonctionnalisés nouveaux **2**.

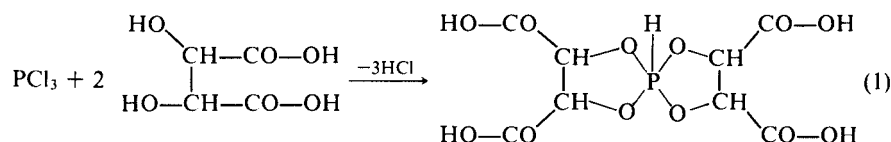
### I INTRODUCTION

Si la préparation de spirophosphoranes à liaison P—H à partir de molécules  $\alpha$  difonctionnelles ( $\alpha$ -diols, éthanolamines,  $\alpha$ -aminoacides,  $\alpha$ -hydroxyacides . . .) est désormais classique,<sup>1</sup> il n'en est pas de même pour des molécules présentant plus de deux fonctions XH réactives ( $\text{X}=\text{O}$ ,  $\text{N}-\text{R}$ ). En effet, l'accumulation de ces dernières accroît considérablement les possibilités réactionnelles et il n'est plus du tout évident que la condensation avec un substrat à phosphore tricoordiné approprié conduise de façon préférentielle, comme c'est le cas avec les réactifs  $\alpha$ -difonctionnels, à des spirophosphoranes à liaison P—H. Cependant, nous avons synthétisé récemment de tels composés, avec un bon rendement, à partir d'un tétrol ou de di(or-

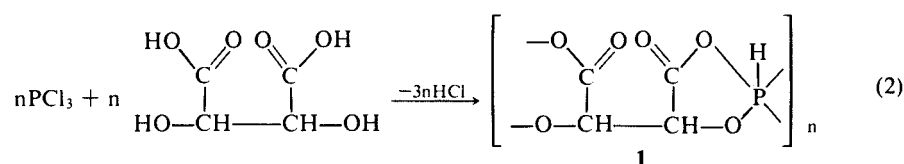
thoaminophénols).<sup>2</sup> La polyfonctionnalité de ces derniers a conduit naturellement à des phosphoranes de structure macrocyclique ou polymère.<sup>2</sup> Continuant dans cette voie, nous étudions actuellement la condensation de substrats  $PX_3$  ( $X$  étant un bon groupement partant) avec des composés polyfonctionnels naturels. Dans ce travail, nous exposons les résultats obtenus en faisant réagir  $PCl_3$  avec les acides malique racémique, citrique et tartrique ( $R, R$ ). Ce dernier présente un intérêt qui dépasse largement le cadre de la chimie du phosphore. On sait, en effet, que le complexe entre l'acide tartrique et le sesquioxyde d'antimoine, émétique, est connu depuis plus de trois siècles, sa structure cyclique binucléaire n'ayant été établie, cependant, que ces dernières années.<sup>3</sup> D'autres auteurs ont décrit des composés analogues avec les métaux de transition (vanadium, chrome) ou d'autres métalloïdes (arsenic, bismuth).<sup>4-6</sup> La lecture de tous ces travaux met en évidence un fait curieux et intéressant: l'émétique phosphoré est, à ce jour, inconnu.

Parmi les nombreuses possibilités réactionnelles qu'offre la combinaison des quatre fonctions hydroxyle de l'acide tartrique vis-à-vis de  $PCl_3$ , nous retiendrons:

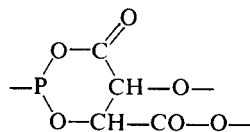
La condensation avec les deux OH alcooliques. L'acide se comporterait comme un  $\alpha$ -diol et on obtiendrait des spirophosphoranes à liaison  $P-H$  analogues à ceux préparés, au laboratoire, à partir des tartrates d'alcoyle (Schéma 1).<sup>7</sup>



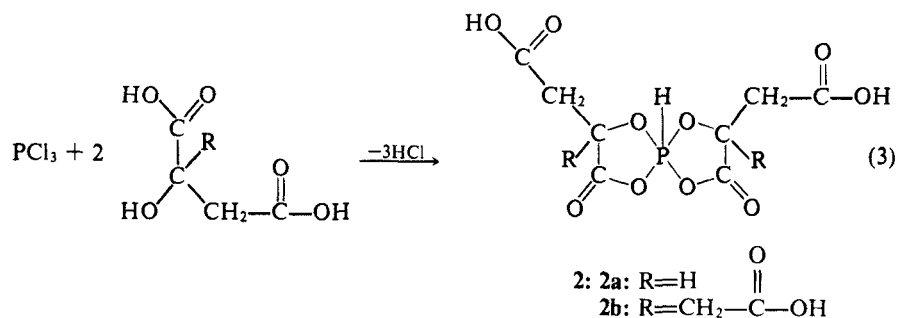
La condensation avec toutes les fonctions OH alcool et acide, prises deux à deux, l'acide réagissant alors comme deux fois un  $\alpha$ -hydroxyacide. On pourrait envisager la formation de spirophosphoranes macromoléculaires ou macrocycles élaborés à partir de l'enchaînement  $\alpha$ -hydroxyacide (Schéma 2). On sait, effectivement, que  $PCl_3$  réagit avec les  $\alpha$ -hydroxyacides pour donner avec de bons rendements, des spirophosphoranes à liaison  $P-H$ .<sup>7</sup>



Bien d'autres réactions de condensation sont possibles comme celles, par exemple, où l'acide tartrique se comporterait comme un  $\beta$ -hydroxyacide pour conduire à des hétérocycles à six atomes:



Avec les acides malique et citrique, on peut attendre la formation de phosphoranes fonctionnalisés (Schéma 3), d'hétérocycles à six atomes analogues aux précédents et même, à cause de l'accumulation des fonctions acide carboxylique, des réactions d'échange entre ces dernières et  $\text{PCl}_3$ , ayant pour résultat la formation d'anhydrides carboxyliques et de phosphonates à liaison  $\text{P}-\text{H}$ .<sup>8</sup>



## II RESULTATS ET DISCUSSION

### 1. Condensation des acides malique, citrique et tartrique avec $\text{PCl}_3$

Nous avons fait réagir le trichlorure de phosphore à la température ambiante et en solution dans le THF, avec deux équivalents d'acide malique (D, L), ou citrique et avec un équivalent d'acide tartrique (L+) (R, R). Dans tous les cas, des poudres blanches cristallines ont été isolées, solubles (acide malique) ou insolubles (acide citrique) dans le THF. En ce qui concerne l'acide tartrique, deux types de substances ont été obtenues suivant les conditions expérimentales:

Après un temps de réaction ne dépassant pas six heures et en concentration d'une mole par litre, nous avons isolé des poudres blanches solubles dans le THF.

Après un temps de réaction supérieur à sept heures, un composé microcristallin peu soluble dans le THF se forme, qui a été isolé après seize heures.

Les paramètres de RMN de  $^{31}\text{P}$  de tous ces composés correspondent exclusivement à des spirophosphoranes à liaison  $\text{P}-\text{H}$  formés à partir d'un enchainement  $\alpha$ -hydroxyacide<sup>7</sup> (composés **2a** et **2b** pour les acides malique et citrique et motif **1** pour l'acide tartrique) (Tableau I). Pour le composé **2a**, on observe trois doublets  $\text{P}-\text{H}$ , l'un des trois étant nettement minoritaire, correspondant aux trois diastéréoisomères possibles.<sup>7</sup>

Les condensations ont donc eu lieu suivant les Schémas 2 et 3. Les hydroxyacides utilisés se sont comportés comme des  $\alpha$ -hydroxyacides et non comme des diols ou des  $\beta$ -hydroxyacides. Notons, cependant, la présence dans les condensats des réactions entre l'acide tartrique et  $\text{PCl}_3$ , de faibles quantités de spirophosphoranes formés à partir de l'enchainement  $\alpha$ -diol, reconnaissables à leur doublet  $\text{P}-\text{H}$  plus déblindé et à la constante de couplage plus faible<sup>7</sup> ( $\delta = -24$ ,  $J_{\text{P}-\text{H}} = 900$  Hz au lieu de  $\delta = -38$ ,  $J_{\text{P}-\text{H}} = 1000$  Hz). Ces composés sont éliminés lors des opérations de purification. Remarquons également que si on fait réagir  $\text{PCl}_3$  avec les acides malique ou citrique, en proportions stoechiométriques, on obtient encore les phosphoranes **2** mais accompagnés de quantités importantes de phosphonates à liaison  $\text{P}-\text{H}$ .

La RMN de  $^1\text{H}$  révèle la présence, malgré un séchage de plusieurs heures sous  $10^{-2}$  torr, à la température ambiante, de quantités importantes de THF dans le cas des phosphoranes préparés à partir de l'acide citrique (une mole de solvant pour

TABLEAU I

Hydroxyacides	Phosphoranes isolés	RMN $^{31}\text{P}$		Masse molecu- laire		Analyse		
		$\delta$	J <sub>P-H</sub>	Calc.	Trv.	Calc.	Trv.	
$\begin{array}{c} \text{HO}-\text{C}(=\text{O}) \\   \\ \text{H}-\text{C}-\text{H} \\   \\ \text{CH}_2-\text{CO}-\text{OH} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O}=\text{C}-\text{O} \quad \text{H} \quad \text{O}-\text{C}(=\text{O}) \\ \diagup \quad \diagdown \quad \diagup \quad \diagdown \\ \text{H}-\text{C}-\text{O} \quad \text{O}-\text{C}-\text{H} \\   \quad \quad   \\ \text{HO}-\text{OC}-\text{CH}_2 \quad \text{CH}_2-\text{CO}-\text{OH} \\ \text{2a} \end{array}$	-40 (50%) -41,4 (40%) -43,75 (10%)	951 941 934	296	180	C 32,43 H 3,04 P 10,47	C 31,30 H 3,00 P 9,97	
$\begin{array}{c} \text{HO}-\text{C}(=\text{O}) \\   \\ \text{HO}-\text{C}-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{OH} \\   \\ \text{HO}-\text{C}-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{OH} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O}=\text{C}-\text{O} \quad \text{H} \quad \text{O}-\text{C}(=\text{O}) \\ \diagup \quad \diagdown \quad \diagup \quad \diagdown \\ \text{HO}-\text{OC}-\text{CH}_2 \quad \text{O}-\text{C}-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{OH} \\   \quad \quad   \\ \text{HO}-\text{OC}-\text{CH}_2 \quad \text{CH}_2-\text{CO}-\text{OH}, \\ \text{2b} \\ \text{1 THF} \end{array}$	-45	951			C 39,66 H 4,33 P 6,40	C 39,32 H 4,43 P 6,43	
$\begin{array}{c} \text{O}=\text{C}(\text{OH}) \\   \\ \text{H}-\text{C}(\text{R})-\text{H} \\   \\ \text{HO}-\text{C}(\text{R})-\text{H} \\   \\ \text{HO}-\text{C}(\text{R})-\text{H} \end{array}$	Après 3h de réaction	$\begin{array}{c} \text{HO}-\text{CO} \quad \text{CO}-\text{H} \\   \quad \quad   \\ \text{HO}-\text{CH} \quad \text{CH}-\text{OH} \\   \quad \quad   \\ \text{HO}-\text{CH} \quad \text{CH}-\text{OH} \\   \quad \quad   \\ \text{HO}-\text{CH} \quad \text{CH}-\text{OH} \\ \text{2} < n < 3 \\ \text{3a} \end{array}$	-38	1000				
	Après 6h de réaction	$\begin{array}{c} \text{HO}-\text{CO} \quad \text{CO}-\text{H} \\   \quad \quad   \\ \text{HO}-\text{CH} \quad \text{CH}-\text{OH} \\   \quad \quad   \\ \text{HO}-\text{CH} \quad \text{CH}-\text{OH} \\   \quad \quad   \\ \text{HO}-\text{CH} \quad \text{CH}-\text{OH} \\ \text{4} < n < 5 \\ \text{3b} \end{array}$	-38	1000			C 32,43 H 3,12 P 13,09 (n = 5)	C 32,36 H 3,26 P 12,56
	Après 16h de réaction	$\begin{array}{c} \text{O}-\text{CO} \quad \text{CO}-\text{O} \\   \quad \quad   \\ \text{O}-\text{CH} \quad \text{CH}-\text{O} \\   \quad \quad   \\ \text{O}-\text{CH} \quad \text{CH}-\text{O} \\   \quad \quad   \\ \text{O}-\text{CH} \quad \text{CH}-\text{O} \\ \text{4} \end{array}$	-38	980	356	323	C 26,96 H 1,68 P 17,48	C 27,58 H 2,05 P 16,58

une mole de composé), ou de l'acide tartrique après un temps de réaction inférieur ou égal à six heures (une mole de solvant pour deux atomes de phosphore). Pour tous ces composés, le spectre présente à champ faible, un signal élargi correspondant aux protons HO. Pour les composés de l'acide tartrique, nous avons vérifié l'absence des pics CH—OH de l'acide libre. Dans ces conditions, le signal observé ne peut provenir que de groupements terminaux d'oligomères. Comme le spectre de RMN de  $^{31}\text{P}$  ne contient qu'un seul doublet P—H, l'environnement autour de l'atome de phosphore est le même pour tous les motifs élémentaires. Les oligomères doivent avoir la structure 3, le rapport des intensités des signaux P—H ou CH—O— à celle du signal OH permettant de fixer approximativement la valeur du degré de condensation  $n$  (Tableau I).

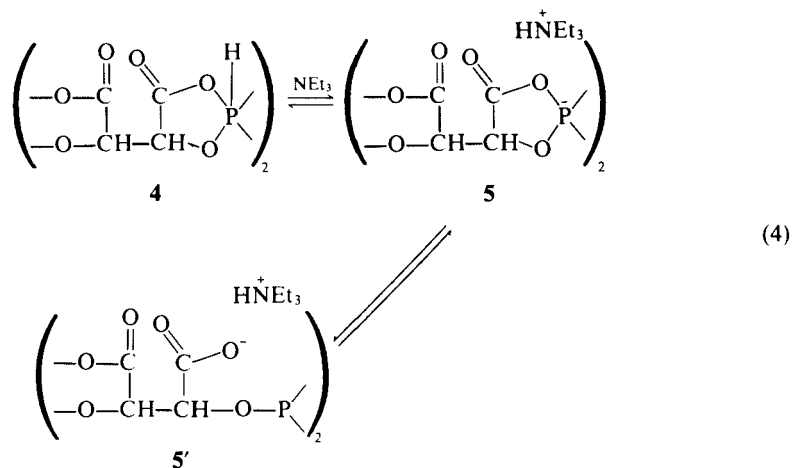
Le spectre RMN de  $^1\text{H}$  du condensat isolé après sept heures de réaction ne présente plus le signal des protons OH. La masse moléculaire, évaluée par cryoscopie, étant celle d'un dimère, nous avons affaire à un composé cyclique binucléaire de type émétique 4. Dans cette structure les protons CH—O— et le proton P—H sont en position cis. Cette propriété est confirmée par l'analyse du spectre de RMN de  $^1\text{H}$  (vide infra).

Les spiroposphoranes 2 et 3a sont peu stables en solution: le spectre de RMN de  $^{31}\text{P}$  ne tarde pas à présenter les signaux correspondant à des phosphonates à liaison P—H dont l'intensité ne cesse de croître au détriment de celle du doublet P—H spirannique. Au bout d'une vingtaine de jours, les intensités de ces deux types de signaux sont à peu près égales. Pour le composé 3a, il convient de signaler, en outre, l'apparition d'un autre doublet P—H à  $\delta = -40$ ,  $J_{\text{P-H}} = 950$  Hz, qui correspond encore à un spiroposphorane formé à partir d'un enchainement  $\alpha$ -hydroxyacide 1.

## 2. Réactivité des spirophosphoranes **3b** et **4**:

Nous avons étudié la réactivité des composés **3b** et **4** vis-à-vis de la triéthylamine, du DMSO et des orthoquinones.

a) *Action de la triéthylamine sur 4*: Le spectre de RMN de  $^{31}\text{P}$  d'une solution du composé **4** dans le DMF, en présence d'un excès de triéthylamine (trois équivalents), et à la température ambiante, ne présente plus le doublet P—H, mais un singulet à  $\delta = +90,4$ . A partir de cette solution, nous avons isolé une poudre cristalline dont l'analyse élémentaire correspond à l'un des deux composés **5** ou **5'**. Le sel ainsi isolé, remis en solution, ne présente plus le signal à  $\delta = +90,4$ , à la température ambiante. Cependant, dès  $-10^\circ\text{C}$ , un pic apparaît qui se déplace vers les champs forts quand la température diminue, en même temps que son intensité augmente ( $\delta = +84,6$  à  $-10^\circ\text{C}$ ,  $+84,1$  à  $-20^\circ\text{C}$  et  $+79,9$  à  $-40^\circ\text{C}$ ). Nous savons que ces résultats sont compatibles avec un équilibre phosphorane à liaison P—H **4**  $\rightleftharpoons$  phosphoranure **5**  $\rightleftharpoons$  phosphite **5'** (Schéma 4).<sup>9</sup> Notons dans le spectre, la présence de signaux peu intenses correspondant à des produits de dégradation des espèces chimiques **5** et **5'**.




b) *Action du DMSO sur les composés **3b** et **4*** Les spirophosphoranes à liaison P—H préparés à partir des  $\alpha$ -hydroxyacides sont facilement oxydés par le DMSO en phosphoranes à liaison P—OH correspondants.<sup>10</sup> De la même manière, les phosphoranes **3b** et **4** ont été transformés en hydroxyphosphoranes de structure comparable, oligomères **6** de même degré de condensation que **3b**, dimère cyclique **8**. En traitant ces composés par la triéthylamine, nous avons isolé les sels de triéthylammonium **7** et **9** (Tableau II).

Il est important de remarquer que les valeurs de  $\delta^{31}\text{P}$  des composés **6–9** excluent, à la température ambiante, l'existence de la forme ester phosphorique tautomère, qui est présente dans les mêmes conditions, dans le cas des hydroxyphosphoranes préparés à partir des acides lactique,  $\alpha$  hydroxyisovalérianique ou mandélique.<sup>10</sup>

Par ailleurs, comme pour les composés à liaison P—H, les dimères cycliques sont plus stables que les oligomères.

TABLEAU II

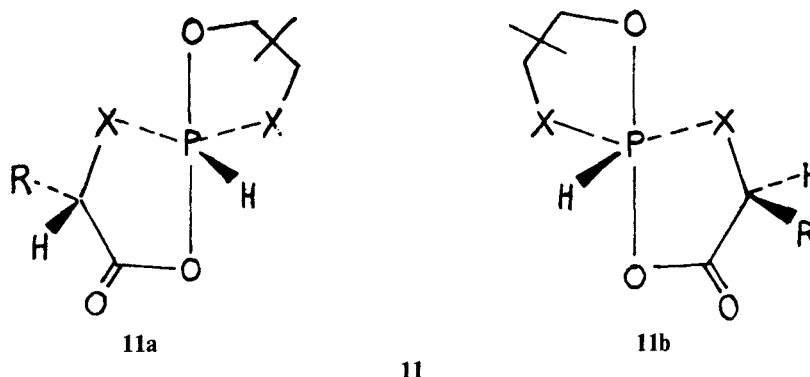
Réactions	Composés isolés	RMN <sup>31</sup> P	Masse moléculaire		Analyse	
			Calc.	Trv.	Calc.	Trv.
$\underline{3b} + \text{O}=\text{S}(\text{CH}_3)_2$	$\text{HO}-\text{CO}-\left(\text{CO}-\text{O}-\text{P}(\text{OH})(\text{O}-\text{CO})\right)_3-\text{CO}-\text{OH}$ $\text{HO}-\text{CH}-\left(\text{CH}-\text{O}-\text{P}(\text{OH})(\text{O}-\text{CH})\right)_3-\text{CH}-\text{OH}$ <b>6</b> 2 DMF, 3 DMF	-45				
	$\text{HO}-\text{CO}-\left(\text{CO}-\text{O}-\text{P}(\text{OH})(\text{O}-\text{CO})\right)_5-\text{CO}-\text{OH}$ $\text{HO}-\text{CH}-\left(\text{CH}-\text{O}-\text{P}(\text{OH})(\text{O}-\text{CH})\right)_5-\text{CH}-\text{OH}$ <b>7</b> 6 NEt <sub>3</sub>	-42,5			C 41,76 H 6,32 N 4,87 P 8,89	C 41,41 H 7,09 N 5,22 P 9,09
$\underline{4} + \text{O}=\text{S}(\text{CH}_3)_2$ dans le DMF	$\left(\text{O}-\text{CO}-\text{CO}-\text{O}-\text{P}(\text{OH})(\text{O}-\text{CO})\right)_2$ $\left(\text{O}-\text{CH}-\text{CH}-\text{O}-\text{P}(\text{OH})(\text{O}-\text{CH})\right)_2$ <b>8</b> OH---DMF	-44	534	356	C 31,46 H 3,74 N 5,24 P 11,61	C 31,68 H 4,10 N 5,38 P 10,94
	$\left(\text{O}-\text{CO}-\text{CO}-\text{O}-\text{P}(\text{O}^-\text{HNEt}_3)(\text{O}-\text{CO})\right)_2$ $\left(\text{O}-\text{CH}-\text{CH}-\text{O}-\text{P}(\text{O}^-\text{HNEt}_3)(\text{O}-\text{CH})\right)_2$ <b>9</b>	-42,7	590	570	C 40,67 H 6,10 N 4,74 P 10,50	C 40,80 H 6,22 N 4,63 P 10,45
$\underline{4} + 2$  + 2 NEt <sub>3</sub>	$\left(\text{O}-\text{CO}-\text{CO}-\text{O}-\text{P}(\text{O}^-\text{HNEt}_3)(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4\text{X})\right)_2$ $\left(\text{O}-\text{CH}-\text{CH}-\text{O}-\text{P}(\text{O}^-\text{HNEt}_3)(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4\text{X})\right)_2$ <b>10</b>	-95	998	580	C 57,71 H 7,61 N 2,80 P 6,21	C 56,70 H 7,62 N 2,90 P 6,23

c) *Action de la ditertiobutyl-3,5-benzoquinone-1,2 sur le composé 4* Comme dans le cas des spirophosphoranes contenant deux ligands  $\alpha$ -hydroxyacide,<sup>11</sup> la ditertiobutyl-orthoquinone, réagit sur le dimère **4** pour donner, en milieu basique un adduit à phosphore hexacoordiné. En présence de triéthylamine, nous avons isolé le sel de triéthylammonium **10** (Tableau II).

### 3. Stéréochimie des composés **3**, **4**, **6**-**10**:

a) *Analyse des spectres de RMN de <sup>1</sup>H*: Pour mener à bien cette analyse, nous nous sommes appuyés sur quelques propriétés des spectres de RMN <sup>1</sup>H des spirophosphoranes à liaison P—H **11** contenant un ou deux ligands  $\alpha$ -amino ou  $\alpha$ -hydroxyacide optiquement purs, de même configuration. Ces composés existent sous forme de deux diastéréoisomères en échange suffisamment lent, par rapport à l'échelle de temps de la RMN, pour être distingués par cette technique, à la température ambiante.<sup>7,12</sup> L'isomère minoritaire présente des couplages lointains  $^4J_{\text{H}-\text{P}-\text{X}-\text{C}-\text{H}}$  se traduisant notamment au niveau du signal H—P par des multiplicités caractéristiques (un dédoublement pour les composés contenant un ligand  $\alpha$ -amino ou  $\alpha$ -hydroxyacide, un détriplement dans le cas des composés en contenant deux).<sup>7,12</sup> Les protons CH—X—P résonnent sous forme d'un doublet dû au couplage  $^3J_{\text{P}-\text{X}-\text{C}-\text{H}}$  dont la constante est nettement différente pour les deux isomères: 17 à 19 Hz pour l'isomère majoritaire (signal H—P simple) et 6 à 8 Hz pour l'isomère minoritaire (signal H—P complexe). La détermination de structure cristalline d'un isomère à signal H—P simple et forte constante  $^3J_{\text{P}-\text{X}-\text{C}-\text{H}}$  a montré que ce dernier a la structure **11a**, où les protons P—H et CH—X— sont en position

cis.<sup>13</sup> Nous pouvons donc conclure que pour les composés **11**, en général, l'isomère présentant un signal H—P simple et une constante de couplage  $^3J_{P-X-C-H}$  élevée ( $\geq 15$  Hz) aura la configuration cis, **11a**.



Le spectre RMN  $^1H$  des oligomères **3** présente un doublet H—P simple. Dans le cas du dimère **4**, dont le spectre a été enregistré dans le DMF  $D_7$ , ce pic est élargi à cause de l'interaction entre le proton P—H et le solvant. Les protons P—O—CH—CH—O—P, qui forment la partie AA' d'un système AA'XX',<sup>14</sup> où les deux atomes de phosphore sont les noyaux X, X', résonnent sous forme de deux doublets d'intensité inégale (composés **3** et **4**) ou de trois doublets (composés **6–9**) (Figure 1). Les oligomères **3**, **6**, et **7** présentent, en outre les raies peu intenses correspondant aux groupements CH des bouts de chaîne, que nous n'avons pas représentées sur la Figure 1.

La dégénérescence du système AA'XX' observé (le spectre théorique comprend six raies principales et quatre raies secondaires<sup>14</sup>), ne permet pas de déterminer les constantes de couplage  $^3J_{P-O-C-H}$ ,  $^3J_{H-C-C-H}$ ,  $^4J_{P-O-C-C-H}$  et  $^5J_{P-O-C-C-O-P}$ . Toutefois, il est possible d'évaluer la première à partir des spectres de RMN  $^{31}P$ : le doublet P—H des composés **3**, **4** et le singulet des composés **6–9** se composent, en fait de triplets 1,2,1 dûs, à première approximation, au couplage P—O—C—H, dont l'écartement des raies donne directement  $|^3J_{P-O-C-H}|$ : 20,5 Hz (composé **3** et **4**), 15 Hz (composés **6–9**) (Figure 1). A partir de ces valeurs, il est possible d'évaluer  $^4J_{P-O-C-C-H}$ , l'écartement des deux raies les plus intenses du système P—O—CH—CH—O—P, dans le spectre de RMN  $^1H$  représentant:  $|^3J_{P-O-C-H} + ^4J_{P-O-C-C-H}|$ <sup>14</sup>

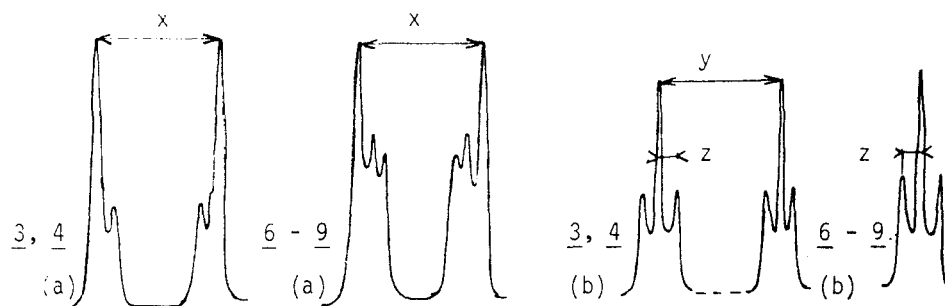


FIGURE 1 (a): Signaux RMN de  $^1H$  des protons P—O—CH—CH—O—P des composés **3**, **4** et **6–9**.  $x = 21,6$  Hz (**3** et **4**), 18,6 Hz (**6** et **7**), 18,3 Hz (**8**) 17,8 Hz (**9**). (b): Signaux RMN  $^{31}P$  des composés **3** et **4**, et **6–9**.  $y = 1000$  Hz;  $z = 20,5$  Hz (**3** et **4**); 15 Hz (**6–9**).



TABLEAU III

Pouvoirs rotatoires spécifiques des composés **3**, **4**, **6-9** et **10**, et de l'acide tartrique (R,R), en solution dans le DMF, à +20°C et pour des longueurs d'onde de 546 nm et 436 nm.

Composés	acide tartrique L +	3	4	6	7	8	9	10
$[\alpha]$ 546 nm	+0,5	+85,2	+102	+43	+54,6	+55,4	+63	-98
436 nm	-12	+154,5	+186	+78	+100	+99	+117	-172
Concentration g/100 ml solvant.	2,51	2,20	2,06	1,40	1,41	1,89	1,15	1,73

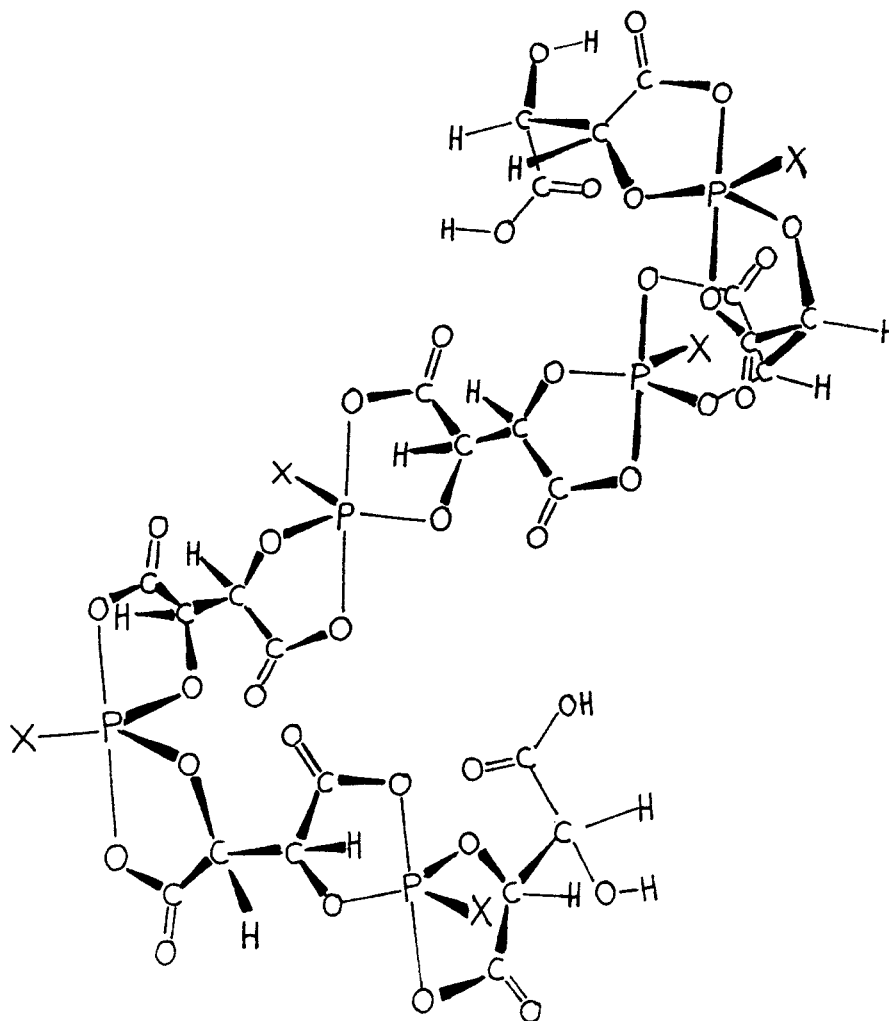


FIGURE 2 Oligomères **3b**, **6** et **7**. X = H, OH . . . DMF,  $\text{—O}^-\text{HNEt}_3^+$ .

(Figure 1). En envisageant toutes les combinaisons possibles des signes de  $^3J_{P-O-C-H}$  et  $^4J_{P-O-C-C-H}$ , nous avons choisi les valeurs compatibles avec celles rapportées dans la littérature pour des couplages lointains  $^4J$  analogues:<sup>15,16</sup> 1,1 Hz pour les composés **3** et **4**, 3,6 Hz, pour les composés **6** et **7**, 2,8 Hz pour le composé **8** et 3,3 Hz pour **9**.

L'absence de multiplicité au niveau du doublet H—P, en RMN  $^1H$ , et la valeur élevée de la constante de couplage  $|^3J_{P-O-C-H}|$ , montrent que les oligomères **3** présentent la configuration où les protons CH et PH sont en position cis. Les constantes  $^3J$  étant également fortes pour tous les autres composés, nous pouvons conclure qu'ils adoptent la même configuration.

En ce qui concerne le composé à phosphore hexacoordiné **10**, nous nous bornons à noter quelques particularités du spectre de RMN  $^1H$ : le système des protons CH—CH—O— se réduit à un doublet, ce qui tendrait à montrer que dans un même reste acide tartrique, les protons CH sont équivalents. La constante de couplage  $^3J_{P-O-C-H} = 10$  Hz, est nettement plus faible, en valeur absolue, que dans le cas des composés à atome de phosphore pentacoordiné **3**, **4**, **6–9**.

b) *Pouvoirs rotatoires spécifiques*: Tous les composés étudiés présentent des pouvoirs rotatoires élevés en comparaison de celui de l'acide tartrique (R, R) (Tableau 3). Notons les valeurs fortement négatives pour le composé à phosphore hexacoordiné **10**.

c) *Approche de la géométrie des composés 3, 4, 6–9*: Si on construit les oligomères **3**, **6** ou **7** avec des modèles moléculaires, en tenant compte de l'analyse des spectres de RMN  $^1H$ , on obtient une suite de motifs spirophosphoranniques bipyramidaux placés sur une hélice (Figure 2). Dans le cas des dimères **4**, **8** ou **9**, nous avons affaire à une structure cyclique binucléaire de type émétique, délimitée par un cycle à dix atomes contenant tous les protons et formé par les liaisons P—O—CH—CH—O—P—O—CH—CH—O. Dans cette structure, les protons CH et les atomes P—H— ou P—O sont en position cis (Figure 3).

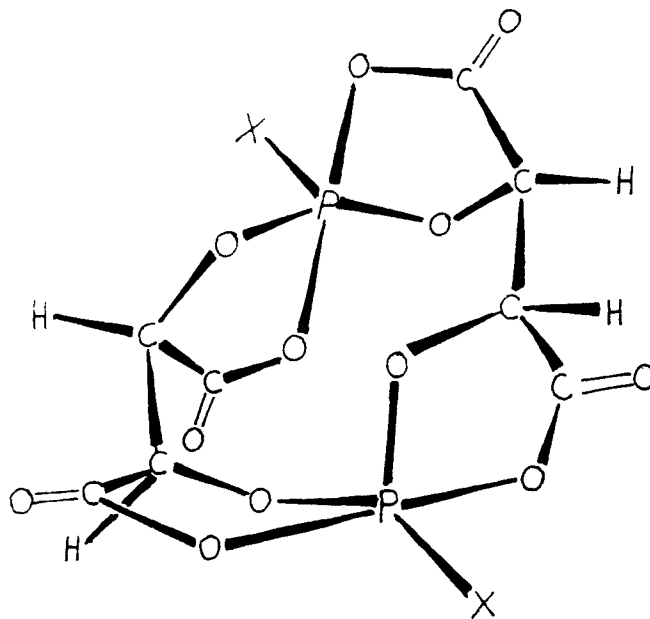
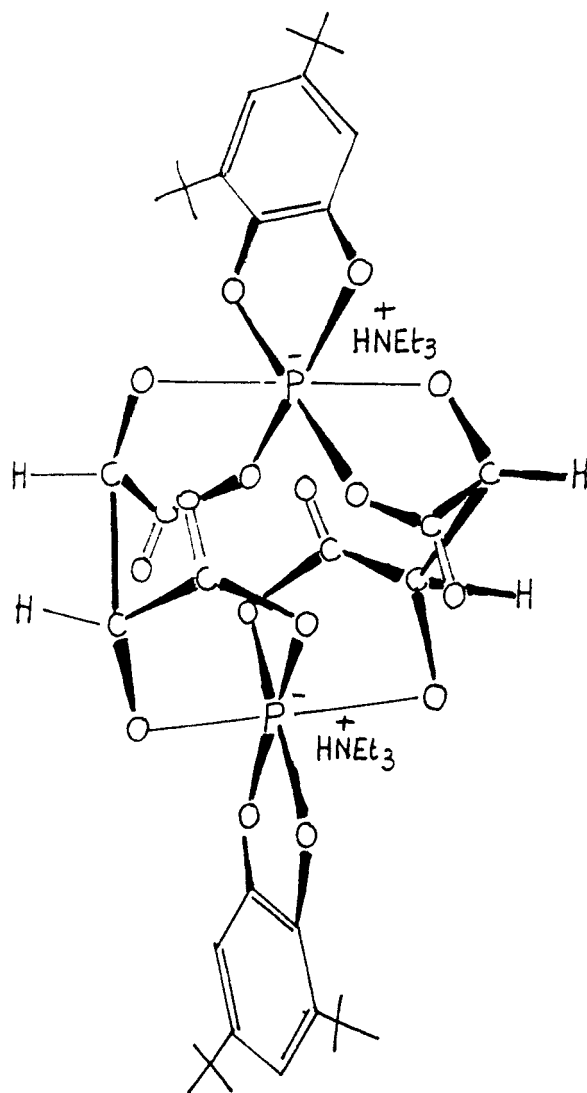


FIGURE 3 Dimères **4**, **8** et **9**. X = H, OH . . . DMF, —O<sup>−</sup>HNEt<sub>3</sub>.

FIGURE 4 Composé **10**.

En ce qui concerne le composé à phosphore hexacoordiné **10**, il est possible de construire un dimère à partir de deux restes pyrocatechol, acide tartrique et de deux atomes de phosphore octaédrique. Les ligands se branchent de façon à ce que les deux octaèdres, devenus des édifices moléculaires chiraux, aient la même configuration (Figure 4).

Les oligomères **3**, où les protons P—H et CH sont en position *cis*, ne se forment sûrement pas de façon stéréospécifique. Le spectre de RMN de  $^{31}\text{P}$  des sous produits

de la condensation présente un signal P—H autre que celui des composés majoritaires, mais toujours compatible avec un enchaînement  $\alpha$ -hydroxyacide **1**. Ce signal pourrait correspondre à la configuration où les protons P—H et CH sont en position trans. Cependant, celle-ci serait nettement plus minoritaire que dans le cas des spiroposphoranes **11**, en général. Nous concluons donc que la condensation du trichlorure de phosphore avec l'acide tartrique (R, R) est très fortement stéréosélective (environ 90%).

### III CONCLUSION

Les résultats décrits dans ce travail marquent des progrès dans différents domaines:

Il est toujours intéressant de préparer, dans de bonnes conditions, des combinaisons chimiques entre des produits naturels et le phosphore, cet hétéroélément intervenant dans de nombreux stades du métabolisme des êtres vivants. Ce travail montre que des composés bien définis peuvent être isolés à partir de molécules naturelles présentant, à priori, de nombreuses possibilités réactionnelles.

La préparation d'émétiques phosphorés représente un progrès dont la portée dépasse la chimie du phosphore. Leur découverte tardive est due à l'originalité du phosphore par rapport aux autres hétéroéléments. Les émétiques phosphorés ne peuvent être préparés par la méthode classique, qui convient à l'arsenic, à l'antimoine, au bismuth et aux métaux de transition, et qui consiste à faire réagir l'oxyde correspondant à la valence 3 de l'élément avec l'acide tartrique, en milieu aqueux. Il est nécessaire d'appliquer les voies de synthèse propres aux spiroposphoranes à liaison P—H dont les homologues sont inconnus pour les autres hétéroéléments. Aussi les progrès dans la connaissance des émétiques phosphorés et des spiroposphoranes à liaison P—H sont-ils étroitement liés. Il est également intéressant de noter que l'émétique phosphoré véritable, le composé **5** (Schéma 4), où l'atome de phosphore présente la coordinance 4 des émétiques, est peu stable contrairement à ses homologues non phosphorés, alors que les émétiques à arsenic, antimoine ou bismuth penta ou hexacoordiné ne sont pas décrits.

Sur le plan des polycondensations, l'isolement d'oligomères métastables, et la mise en évidence de leur transformation totale en dimère cyclique moins soluble, constitue un résultat surprenant. Le phénomène inverse, formation préliminaire d'esters cycliques donnant finalement par rupture de cycle des polyesters, est à notre avis, beaucoup plus fréquent.

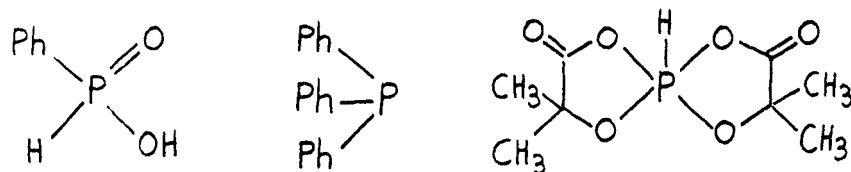
Sur le plan de la chimie du phosphore, la conjugaison des chiralités de l'acide tartrique et de l'atome de phosphore pentacoordiné, dans les composés **3**, **4**, **6-9**, stabilise une des structures spiroposphoranniques au détriment de l'autre, de façon plus décisive que dans les phosphoranes homologues préparés à partir des  $\alpha$ -hydroxyacides simples optiquement actifs. Les phosphoranes à liaison P—OH **8** et **9** sont plus stables que les hydroxyphosphoranes préparés à partir des acides lactique,  $\alpha$ -hydroxyisovalérique ou mandélique. De plus, l'équilibre ester phosphorique—hydroxyphosphorane, est complètement déplacé vers la forme pentacoordinée dès la température ambiante, alors que pour les composés des  $\alpha$ -hydroxyacides simples précédents, cet équilibre, tout en étant déjà largement favorable à l'hydroxyphosphorane, bénéficie encore, dans les mêmes conditions, de la participation de la forme tétracoordinée. On peut donc affirmer que la structure condensée des composés **8** et **9** a un effet stabilisateur indiscutable.

## PARTIE EXPERIMENTALE

## I TECHNIQUES UTILISEES

1) *Mesure des masses moléculaires:*

Elles ont été déterminées par cryoscopie dans le DMSO. La constante cryoscopique de ce solvant est rapportée dans la littérature:<sup>17</sup>  $K = 4,07^\circ\text{K.Kg.mol}^{-1}$  et  $4,33^\circ\text{K.Kg.mol}^{-1}$ . Nous avons déterminé la constante du DMSO utilisé (distillé sous 12 mm de Hg, puis conservé pendant deux jours sur tamis moléculaire 4 Å), en l'étalonnant avec trois composés phosphorés:



Nous avons trouvé les valeurs:  $K = 4,39^\circ\text{K.Kg.mol}^{-1}$ , à partir de l'acide phosphinique,  $K = 4,58^\circ\text{K.Kg.mol}^{-1}$ , à partir de la triphénylphosphine et  $K = 4,47^\circ\text{K.Kg.mol}^{-1}$  à partir du spiroposphorane. Tous ces résultats sont en bon accord avec ceux de la littérature. Nous avons pris pour les mesures la moyenne des valeurs précédentes:  $K = 4,48^\circ\text{K.Kg.mol}^{-1}$ .

Pour les sels de triéthylammonium, nous avons étalonné le DMSO avec un mélange équimoléculaire d'acide phénylphosphinique et de triéthylamine. Nous avons trouvé une constante apparente  $K' = 8,62^\circ\text{K.Kg.mol}^{-1}$ . Pour le composé d'addition avec le DMF **8**, nous avons étalonné le DMSO avec un mélange équimoléculaire acide phénylphosphinique + DMF.  $K' = 8,32^\circ\text{K.Kg.mol}^{-1}$ . Les concentrations sont comprises entre 10g et 19g par 1000g de solvant.

Dans le cas des phosphoranes à liaison P—H, nous nous sommes assurés qu'ils ne subissaient pas d'oxydation pendant les mesures.

Nous avons utilisé un thermomètre à mercure Prolabo gradué au 1/50 de degré Celsius. Les valeurs sont rassemblées dans les tableaux 1 et 2. On observe souvent des écarts importants entre les valeurs théoriques et expérimentales qui s'expliquent par la présence de faibles quantités de solvant (composés **8** et **10**) ou des réactions entre le soluté et le DMSO (composé **2a**). Cependant, pour les composés **4** et **9**, l'accord est satisfaisant.

2) *RMN:*

Les spectres de RMN de  $^1\text{H}$  ont été enregistrés sur des appareils Perkin-Elmer R24 (60 MHz), R32 (90 MHz), Varian T60 (60 MHz) ou Brüker WH90 (90 MHz). Le TMS a été utilisé comme référence interne.

Les spectres de RMN de  $^{31}\text{P}$  ont été enregistrés sur un appareil Perkin-Elmer R32, en transformée de Fourier (36,435 MHz) et sur un appareil Brüker WH 90 (36,433 MHz). Les déplacements chimiques ont été comptés négativement à champ fort de l'acide phosphorique pris comme référence.

3) *Polarimétrie:*

Les pouvoirs rotatoires ont été mesurés sur un polarimètre Perkin-Elmer 141.

## II PREPARATIONS

1) *Condensations de  $\text{PCl}_3$  avec les acides malique, citrique et tartrique:**Conditions expérimentales:*

Toutes les condensations ont été effectuées en atmosphère inerte. Dans tous les cas, l'acide a été dissous en grande partie, sous agitation, dans le THF.  $\text{PCl}_3$  a été ajouté d'un seul coup, à la température ambiante, sans refroidir. Un échauffement léger a été observé pour les acides malique et citrique, et plus sensible dans le cas de l'acide tartrique. Dans tous les cas, l'acide encore en suspension au moment de l'addition de  $\text{PCl}_3$  se dissout rapidement.

Stoechiométrie des réactions: Acide malique: 2,70 g (2/100 de mole).  $\text{PCl}_3$ : 2,1 g (1,5/100 de mole). Solvant: THF: 25 ml. Ether: 25 ml. Acide citrique anhydre: 5,3 g (2,75/100 de mole).  $\text{PCl}_3$ : 1,94 g (1,4/100 de mole). Solvant: THF: 30 ml. Acide tartrique: 7,5 g (1/20 de mole).  $\text{PCl}_3$ : 6,3 g (1/20 de mole). Solvant: THF: 50 ml.

*Isolement des phosphoranes 2a, 2b, 3a, 3b et 4:*

**Composé 2a:** Après 6 h. de réaction, le solvant est chassé sous 12 torr. Il reste une huile épaisse qui est reprise sous agitation par 20 ml de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . L'huile se transforme en poudre blanche qui se dépose, à la température ambiante, à l'abri de l'humidité. Après 16 h, on filtre, lave au chlorure de méthylène et sèche sous  $10^{-2}$  torr pendant 3h. Pds: 2,50g (Rdt: 80%). Une poudre cristalline fine est finalement obtenue. Elle est soluble dans le DMF, assez soluble dans le THF, peu soluble dans l'acétonitrile et très peu soluble dans l'éther. Analyse, spectre RMN  $^{31}\text{P}$  (Tableau I). Le composé **2a** est peu stable en solution. Spectre RMN  $^{31}\text{P}$  7 jours après dissolution dans le DMF:  $\delta = +4,5$ ,  $J_{\text{P-H}} = 672$  Hz. (20%),  $\delta = +8,5$ ,  $J_{\text{P-H}} = 720$  Hz (10%). Signaux de **2a** (70%). Après 20 jours, les intensités des pics correspondant aux phosphonates et au phosphorane sont égales. En solution dans le DMSO, le composé **2a** se dégrade plus rapidement encore: 20' après la mise en solution, le spectre RMN  $^{31}\text{P}$  présente les signaux  $\delta = +3,6$ ,  $J_{\text{P-H}} = 690$  Hz,  $\delta = -7,2$  (les deux: 40%), signaux de **2a** (60%). Ces réactions expliquent sans doute, l'écart entre les valeurs théorique et expérimentale de la masse moléculaire évaluée par cryoscopie dans le DMSO (Tableau I).

**Composé 2b:** Après deux heures de réaction, on observe une prise en masse. On reprend par 20 ml de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ : il se forme un précipité blanc et fin qui est filtré. On lave plusieurs fois avec un mélange 1/1 THF, éther, puis on sèche sous  $10^{-2}$  torr pendant 3h. Une poudre blanche, fine et assez hygroscopique est finalement obtenue, soluble dans le DMF et le DMSO, peu soluble dans le THF et  $\text{CH}_3\text{CN}$  et très peu soluble dans l'éther. Rdt. 85%. RMN  $^{31}\text{P}$  et analyse (Tableau I) RMN  $^1\text{H}$  (sol. DMSO  $\text{D}_6$ ): 16,5(s, 1/2 H, PH), 12 (s, 4H, CO—OH), 3,7 et 1,8 (m, 8H,  $\text{CH}_2$  THF), 2,8–3,3 (m, 8H,  $\text{CH}_2$ —CO—O—). Le composé **2b** retient donc une molécule de THF.

**Composé 3a:** La réaction est arrêtée au bout de trois heures. Le solvant est chassé sous 12 torr: il reste une pâte incolore qui est reprise par 50 ml d'éther sous agitation. On obtient un précipité blanc qui est filtré, lavé à l'éther et séché sous  $10^{-2}$  torr pendant trois heures. Poids: 9,5g (Rdt. 100%). On obtient une poudre soluble dans le THF,  $\text{CH}_3\text{CN}$  et le DMF, très peu soluble dans l'éther. RMN  $^{31}\text{P}$  (Tableau I). Deux jours après la mise en solution dans  $\text{CD}_3\text{CN}$ :  $\delta = +6,5$ ,  $J_{\text{P-H}} = 720$  Hz (15%),  $\delta = -24,3$ ,  $J_{\text{P-H}} = 880$  Hz (moins de 5%)  $\delta = -38$ ,  $J_{\text{P-H}} = 1000$  Hz (60%),  $\delta = -40$ ,  $J_{\text{P-H}} = 950$  Hz (20%). Après cinq jours:  $\delta = +28$ ,  $J_{\text{P-H}} = 690$  Hz (moins de 5%),  $\delta = +9$ ,  $J_{\text{P-H}} = 690$  Hz et  $\delta = +7$ ,  $J_{\text{P-H}} = 680$  Hz (50%),  $\delta = -24$ ,  $J_{\text{P-H}} = 900$  Hz (moins de 5%),  $\delta = -38$ ,  $J_{\text{P-H}} = 1000$  Hz (30%),  $\delta = -40$ ,  $J_{\text{P-H}} = 950$  Hz (20%). RMN  $^1\text{H}$  (sol.  $\text{CD}_3\text{CN}$ ): 9,4 (s, OH), 7,8 (d, P—H,  $J_{\text{H-P}} = 996$  Hz), 5,25 (d, CH—O,  $J = 21,6$  Hz, d, CH—O—,  $J = 18$  Hz), 4,95 (m, CH—O—H), 3,6 et 1,85 (m,  $\text{CH}_2$ , THF) 3,5 (q,  $\text{CH}_2$ —O—, éther) 1,15 (t,  $\text{CH}_3$ , éther). Le spectre ne présente pas les signaux CH et OH de l'acide tartrique libre (singulets à 4,5 et 7,5). Rapport des intensités:

$$\frac{(\text{signal OH})}{(\text{signal H—P})} = 1,8 \quad \frac{(\text{signaux CH—O—})}{(\text{signal H—P})} = 4,6$$

$$\frac{(\text{signaux THF})}{(\text{signal H—P})} = 4,8 \quad \frac{(\text{signaux éther})}{(\text{signal H—P})} = 3,6$$

Ces rapports sont compatibles avec le schéma **3a** (Tableau I).

**Composé 3b:** La réaction est arrêtée au bout de six heures et le condensat est traité comme dans le cas précédent. On obtient finalement une poudre blanche et fine présentant les mêmes solubilités que **3a**. Pds: 7,8 g (Rdt.: 87%). Spectre RMN  $^{31}\text{P}$  et analyse: Tableau I. RMN  $^1\text{H}$  (sol.  $\text{CD}_3\text{CN}$ ): 9,7 (s, OH) 8,4 (d, H—P,  $J_{\text{H-P}} = 998$  Hz) 5,4 (d, CH—O—,  $J = 22$  Hz, d, CH—O—,  $J = 18$  Hz) 5,4–4,7 (m, CH—O—H) 3,7 et 1,8 (m,  $\text{CH}_2$  du THF). Rapport des intensités:

$$\frac{(\text{signal H—P})}{(\text{signal OH})} = 1,1; \frac{(\text{signaux CH—O—})}{(\text{signal H—P})} = 2,2; \frac{(\text{signaux CH—O—})}{(\text{signal OH})} = 2,4; \frac{(\text{signaux THF})}{(\text{signal H—P})} = 3,6.$$

Ces rapports sont compatibles avec le Schema **3b** (Tableau I).

**Composé 4:** A partir de sept heures de réaction, on observe la formation d'un précipité blanc. Celui-ci est filtré au bout de seize heures de condensation, lavé au THF et séché sous  $10^{-2}$  torr pendant trois heures. Pds.: 6,5 g (Rdt.: 73%). RMN  $^{31}\text{P}$  et analyse: Tableau I. RMN  $^1\text{H}$  (sol. DMF D7): 16,3 (s,  $\text{H}-\text{P}$ , 1/2 H) 5,45 (d,  $\text{CH}-\text{O}-$ ,  $J = 21$  Hz, d,  $\text{CH}-\text{O}-$ ,  $J = 19$  Hz, 2H) 3,6 et 1,8 (m,  $\text{CH}_2$  du THF, inférieur à 1H). Analyse  $\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_6\text{P} + 0,1$  THF:

Calc. % C 28,5 H 2,05 P 16,74  
Tr. C 27,58 H 2,05 P 16,58.

Le filtrat dans le THF de la poudre précédente présente le spectre de RMN  $^{31}\text{P}$ :  $\delta = +10$ ,  $J_{\text{P}-\text{H}} = 740$  Hz (30%),  $\delta = -27$ ,  $J_{\text{P}-\text{H}} = 900$  Hz (5%),  $\delta = -38$ ,  $J_{\text{P}-\text{H}} = 1000$  Hz (40%),  $\delta = -40$ ,  $J_{\text{P}-\text{H}} = 960$  Hz (20%).

Lorsque la condensation est conduite en solution dans 20–30 ml de THF (au lieu de 50 ml), le précipité commence à se former après seulement 3 à 4 heures de réaction. Le produit isolé a les mêmes paramètres RMN et la même masse moléculaire.

## 2) Réactivité des composés **3b** et **4**:

### Action de la triéthylamine sur le dimère **4**:

1 g de composé **4** est dissous dans 1,5 g de DMF. 1,7 g de triéthylamine (3 équivalents) sont ajoutés d'un seul coup. Il se produit un échauffement qui fait monter la température de la solution jusqu'à 40°C. Celle-ci se prend en masse. On dilue en rajoutant 0,5 ml de DMF. RMN  $^{31}\text{P}$ :  $\delta = +90,4$  (>95%),  $\delta = -42,8$  (<5%). On reprend par 40 ml d'éther: un précipité blanc se forme qu'on laisse déposer pendant seize heures dans un exciccateur, à la température ambiante. On agite ensuite pour désagréger les grumeaux. On filtre, lave à l'éther et sèche sous  $10^{-2}$  torr pendant 3 heures. Pds.: 1,35 g (Rdt. cal. **5** ou **5'**: 85%). La poudre obtenue est moyennement soluble dans le DMF, assez soluble dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  et très peu soluble dans l'éther. RMN  $^{31}\text{P}$  (sol.  $\text{CD}_3\text{CN}$ ): à +30°C:  $\delta = +5,6$ ,  $\delta = -4,5$ ,  $\delta = -22$ ,  $\delta = -44,5$   $\delta = -46,3$ , tous peu intenses. A -10°C, les mêmes pics plus:  $\delta = +84,6$  (signal large). A -20°C:  $\delta = +84,15$  (signal plus fin). A -40°C:  $\delta = +79,9$  (signal plus fin). RMN  $^1\text{H}$  (sol.  $\text{CD}_3\text{CN}$ ): 11,1 (s,  $\text{NH}$ , 1H) 4,6 (d large,  $\text{CH}-\text{O}-$ , 2H) 3 (q,  $\text{N}-\text{CH}_2$ , 6H) 1,25 (t,  $\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ , 9H). Ce spectre est compatible avec l'une des deux formules **5** ou **5'**.

Analyse Calc.  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_6\text{N}$  P % C 43,01 H 6,45 N 5,01 P 11,11  
Trv. C 42,74 H 6,51 N 5,19 P 10,45.

### Action du DMSO sur l'oligomère **3b**:

Préparation de l'acide **6**: 1,54 g d'oligomère **3b** sont dissous dans 3 ml de DMF. 0,9 g de DMSO (1,3 équivalents calc. **1**) sont ajoutés. La solution est portée à +30°C. Un échauffement sensible se produit. Des cristaux se forment rapidement et, au bout d'une demi-heure, on observe une prise en masse. Après une heure, on filtre et lave à l'éther puis au chlorure de méthylène. On obtient une poudre blanche qui est séchée sous  $10^{-2}$  torr pendant une heure. Elle est soluble dans le DMF, DMSO, peu soluble dans  $\text{CH}_3\text{CN}$  et  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , très peu soluble dans l'éther. Pds.: 1,5 g (Rdt. Calc. **1**: 90%). Spectre RMN  $^{31}\text{P}$ : Tableau II. RMN  $^1\text{H}$  (sol. DMSO D6): 10,5 (s,  $\text{OH}$ ) 7,26 (s,  $\text{H}-\text{CO}-\text{N}$ ) 4,71 (d,  $\text{CH}-\text{O}-\text{P}$ ,  $J = 18,3$  Hz, d,  $\text{CH}-\text{O}-\text{P}$ ,  $J = 16,5$  Hz, d,  $\text{CH}-\text{O}-\text{P}$ ,  $J = 13$  Hz) 3,97 (m,  $\text{CH}-\text{OH}$ ) 2,1 (d,  $\text{N}-\text{CH}_3$ ) 1,86 (s,  $\text{CH}_3-\text{S}=\text{O}$ ). Rapport des intensités:  $(\text{CH}-\text{O}-\text{P})/(\text{OH}) = 1,14$ ;  $(\text{N}-\text{CH}_3)/(\text{OH}) = 2,4$ ;  $(\text{S}-\text{CH}_3)/(\text{OH}) = 1,65$ .

Ces rapports sont compatibles avec le motif statistique moyen **6** (Tableau II).

Préparation du sel **7**: 1 g d'oligomère **3b** est dissous dans 5 ml de DMF et traité comme précédemment par 0,5 g de DMSO. La solution ainsi obtenue est reprise par 1,13 g de  $\text{NEt}_3$  (3 équivalents calc. Schéma 1). On observe un échauffement sensible qui est contrôlé en refroidissant dans l'eau. On ajoute 20 ml d'éther: une huile précipite que l'on décante et lave à l'éther. Elle est ensuite reprise par 20 ml de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  sous agitation. On obtient assez rapidement une poudre hygroscopique qui est décantée, lavée à l'éther et séchée sous  $10^{-2}$  torr pendant quatre heures. Poids: 0,53 g. (Rdt. calculé sur le Schéma 1: 32%). Elle est soluble dans le DMF, le DMSO, peu soluble dans l'acétonitrile et  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  et très peu soluble dans l'éther. RMN  $^{31}\text{P}$  et analyse: Tableau II. RMN  $^1\text{H}$  (sol. DMSO D6): 9,1 (s très élargi,  $\text{HN} + \text{OH}$ ), 4,8 (d,  $\text{CH}-\text{O}-\text{P}$ ,  $J = 18$  Hz, d,  $\text{CH}-\text{O}-\text{P}$ ,  $J = 15,3$  Hz, d,  $\text{CH}-\text{O}-\text{P}$ ,  $J = 11,3$  Hz), 4 (m,  $\text{CH}-\text{OH}$ ), 3,1 (q,  $\text{N}-\text{CH}_2-$ ), 1,2 (t,  $\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ ).

Sur le dimère **4**: préparation du composé **8**: 1,27 g de phosphorane **4** sont dissous dans 1,5 g de DMF. 0,56 g de DMSO sont ajoutés d'un seul coup. On chauffe à +35°C pendant trente minutes. On

laisse ensuite à la température ambiante et à l'abri de l'humidité. Des cristaux se développent lentement. Au bout de quatre heures, les cristaux sont décantés, puis lavés avec un mélange DMF/éther (1/2). Ils sont filtrés et lavés plusieurs fois avec la solution précédente. On sèche pendant quatre heures sous  $10^{-2}$  torr. On obtient ainsi 1,41 g de cristaux blancs. Rdt.: 74%. Ils sont solubles dans le DMF, le DMSO et peu solubles dans l'acétonitrile. RMN  $^{31}\text{P}$  (sol. DMSO):  $\delta = +15$ ,  $\delta = -0,4$ ,  $\delta = -4$  (moins de 5%),  $\delta = -44$  (plus de 95%). Analyse et masse moléculaire: Tableau II. RMN  $^1\text{H}$  (sol. DMSO  $\text{D}_6$ ): 13,26 (s,  $\text{H}-\text{O}$ , 1 H) 7,93 (s,  $\text{H}-\text{C}$ , 1 H) 5,4 (d,  $\text{CH}-\text{O}$ , J = 18,6, d,  $\text{CH}-\text{O}$ , J = 15,8, d,  $\text{CH}-\text{O}$ , J = 12,2, 2 H) 2,85 (d,  $\text{N}-\text{CH}_3$ , 6 H).

Ce spectre est compatible avec le Schéma 8 (Tableau II).

Préparation du sel de triéthylamine: 9: 1,58 g de dimère 4 (0,9/200 de mole) sont dissous dans 3 ml de DMF. 0,91 g (1,3/200 de mole) de DMSO sont ajoutés. Deux heures plus tard, on ajoute 1,16 g (1,3/200 de mole) de triéthylamine. Il se produit un échauffement assez sensible. On refroidit dans l'eau. Le DMF est ensuite chassé sous  $10^{-2}$  torr, à  $+30^\circ\text{C}$ . Il se forme une huile épaisse qui est reprise par 20 ml de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , sous agitation. L'huile se transforme en une poudre blanche qui est filtrée, lavée avec une solution (1/2) DMF/éther et séchée. Poids: 1,69 g. Rdt.: 65%. La poudre est très soluble dans le DMF, le DMSO, assez soluble dans l'acétonitrile, peu soluble dans le chlorure de méthylène et très peu soluble dans l'éther. Spectre de RMN  $^{31}\text{P}$ , analyse et masse moléculaire: Tableau II. RMN  $^1\text{H}$  (sol.  $\text{CD}_3\text{CN}$ ): 10,25 (s,  $\text{H}-\text{N}$ , 0,8 H) 4,85 (d,  $\text{CH}-\text{O}$ , J = 18,6 Hz d,  $\text{CH}-\text{O}$ , J = 15,8 Hz, d,  $\text{CH}-\text{O}$ , J = 12,2 Hz 2 H) 3 (q,  $\text{N}-\text{CH}_2$ , 6 H) 1,25 (t,  $\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ , 9 H).

#### Action de la ditertiobutyl-3,5-benzoquinone-1,2 sur le dimère 4:

1,22 g de dimère 4 (0,7/200 de mole) sont dissous dans 4 ml de DMF. Ils sont mélangés à une solution de 1,50 g (0,7/200 de mole) de quinone dissoute dans 10 ml de DMF. Un échauffement assez sensible se produit au moment du mélange et on observe une diminution de la coloration. Spectre de RMN  $^{31}\text{P}$ :  $\delta = -37,5$ ,  $J_{\text{P}-\text{H}} = 970$  Hz (moins de 5%),  $\delta = -95$  (85%),  $\delta = -97$  (10%). On ajoute 0,7 g de triéthylamine (0,7/200 de mole); Spectre de RMN  $^{31}\text{P}$ :  $\delta = -95$ . La solution est reprise par 100 ml d'éther: une huile rouge carmin précipite. On laisse déposer à  $-20^\circ\text{C}$  pendant seize heures. On décante, lave à l'éther et sèche. Une poudre mauve est obtenue ( $i_1$ ). Poids: 1,38 g. Elle est soluble dans le chlorure de méthylène, le DMF, l'acétonitrile. Spectre RMN  $^{31}\text{P}$  (sol.  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = +12$ ,  $\delta = 0$ ,  $\delta = -22$ ,  $\delta = -39$  (tous moins de 5%),  $\delta = -95$  (plus de 95%),  $\delta = -97$  (moins de 1%).

Le filtrat, débarrassé de l'éther sous 12 torr, puis du DMF sous  $10^{-2}$  torr, à la température ambiante, abandonne un mélange de poudre et d'huile rouge foncé. Celui-ci est repris par 20 ml d'éther, sous agitation: une poudre blanchâtre est finalement obtenue, qu'on filtre, lave à l'éther et sèche sous  $10^{-2}$  torr pendant quatre heures. Poids: 1,16 g (composé  $i_2$ ). La poudre est soluble dans le DMF, le DMSO, le chlorure de méthylène, l'acétonitrile et le chloroforme et peu soluble dans l'éther. RMN  $^{31}\text{P}$  (sol. DMF):  $\delta = -95$ . RMN  $^1\text{H}$  (sol.  $\text{CD}_3\text{CN}$ ): 8,1 (s,  $\text{H}-\text{C}-\text{N}$ , 0,5 H), 6,8 (m,  $\text{C}_6\text{H}_2$ , 2 H), 4,8 (d mal résolu,  $\text{CH}-\text{O}$ , J = 10 Hz, 2 H), 3 (2q,  $\text{N}-\text{CH}_2$ , 6 H), 1,4 (t + d,  $\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 + \text{C}-\text{CH}_3$ , 27 H). Ce spectre est compatible avec la structure 10, ayant retenu 1/2 équivalent de DMF. La détermination de la masse moléculaire par cryoscopie dans le DMSO, permet de fixer  $n = 2$ .

Analyse: Calc. pour 10, 1/2 DMF %: C 57,14 H 7,74 N 3,92 P 5,78  
Trv: 57,65 7,76 3,71 5,70

Purification de la poudre ( $i_1$ ): La poudre ( $i_1$ ) est reprise par 20 ml d'éther: une partie se dissout: il reste une huile épaisse colorée en mauve. Elle est décantée puis dissoute dans 10 ml de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . On re-précipite par 10 ml d'hexane: une huile précipite qui est décantée. Les deux filtrats, réunis sont repris par 50 ml d'hexane: une poudre légèrement teintée en mauve précipite. L'huile est dissoute à nouveau dans 10 ml de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  et re-précipitée par 5 ml d'hexane. Le filtrat est repris par 60 ml d'hexane: une poudre légèrement colorée en mauve précipite. On recommence l'opération encore deux fois sur l'huile résiduelle. On obtient ainsi deux autres récoltes de poudre légèrement teintée. Toutes les poudres sont réunies et filtrées puis lavées à l'hexane et séchées sous  $10^{-2}$  torr. On obtient finalement une substance ( $i_3$ ). Poids: 0,84 g. Rdt. basé sur ( $i_2$ ) + ( $i_3$ ): 62%. RMN  $^{31}\text{P}$  (sol.  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = -95$ . RMN  $^1\text{H}$  (sol.  $\text{CDCl}_3$ ): 6,7 (m,  $\text{C}_6\text{H}_2$ , 2 H) 4,9 (d,  $\text{CH}-\text{O}$ , J = 10 Hz, 2 H), 3,2 (q,  $\text{N}-\text{CH}_2$ , 6 H) 1,3 (t,  $\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ , d,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ , 27 H).

Analyse et masse moléculaire: Tableau II.

#### REMERCIEMENTS:

Nous remercions vivement MM. Dall'ava et Tran pour leur collaboration technique en RMN.



## BIBLIOGRAPHIE

1. Organophosphorus Chemistry, Specialist Periodical Report, *Chem. Soc.*, **1-5**, (1968-1972).
2. A. Munoz, R. Wolf, B. Despax, J. Brossas et G. Clouet, *European Polymer Journal*, **15**, 631 (1979).
3. G. A. Kiosse, N. I. Golovastikov et N. V. Belov, *Soviet. Phys. Dokl.*, **9**, 198 (1964).
4. R. E. Tapscott, R. L. Belford et I. C. Paul, *Coordin. Chem. Rev.*, **4**, 323 (1969) et références incluses.
5. G. Schlessinger, *Inorg. Synth.*, **12**, 267 (1970) et références incluses.
6. R. B. Ortega, C. F. Campana et R. E. Tapscott, *Acta Cryst.*, **B 36**, 1786 (1980).
7. M. Koenig, A. Munoz, B. Garrigues et R. Wolf, *Phosphorus and Sulfur*, **6**, 435 (1979).
8. J. A. Cade et W. Gerrard, *J. Chem. Soc.*, 1249 (1960).
9. B. Garrigues, M. Koenig et A. Munoz, *Tetrahedron Letters*, 4205 (1979).
10. A. Munoz, B. Garrigues et M. Koenig, *Tetrahedron*, **36**, 2467 (1980).
11. B. Garrigues, Thèse N° 920, Toulouse, (1980).
12. B. Garrigues, D. Houalla, J. F. Brazier et R. Wolf, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **II**, 65 (1978).
13. J. Devillers, B. Garrigues, R. Wolf et J. J. Bonnet, *Acta Cryst.*, **B 35**, 2153 (1979), et B. Garrigues, résultats non publiés.
14. E. Becker, High Resolution NMR, Academic Press, 168 (1969).
15. C. Benezra, *Tetrahedron Letters*, 4471 (1969).
16. T. Bottin—Strzalko et J. Seyden—Penne, *Tetrahedron Letters*, 1945 (1972).
17. R. Garnsey et J. E. Prue, *Trans. Faraday Soc.*, **64**, 1206 (1968).