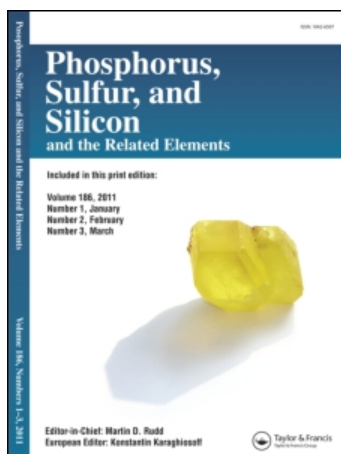


Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713618290>

^a E.R.A. du C.N.R.S. n° 926, Laboratoire de Synthèse, Structure et Réactivité de molécules phosphorées, Université Paul Sabatier, Toulouse. Cédex. France

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/03086648208073116>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

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.

ETUDE DE LA REACTIVITE DE QUELQUES PHOSPHOR(III)ADAMANTANES

MALIKA BENHAMMOU, RAYMOND KRAEMER, HÉLÈNE GERMA, JEAN-PIERRE MAJORAL* et JACQUES NAVECH*

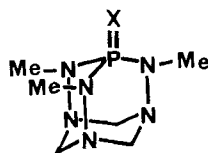
E.R.A. du C.N.R.S. n° 926, Laboratoire de Synthèse, Structure et Réactivité de molécules phosphorées. Université Paul Sabatier, 118 route de Narbonne, 31062 Toulouse Cédex (France)

(Received July 2, 1982)

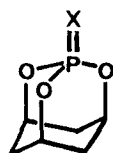
A new phosphor(III)adamantan has been synthesized. The reactivity of that compound and of other phosphor(III)adamantans has been investigated. New phosphazens and new spirophosphorans have been obtained. The weak reactivity of these phosphor(III)adamans can be explained in terms of hybridization of the phosphorus free electron pair.

Un nouveau phosphor(III)adamantane a été synthétisé. La réactivité de ce composé et celle de quelques autres phosphor(III)adamantanes ont été étudiées. De nouveaux phosphazènes et de nouveaux spirophosphoranes ont pu être obtenus. La faible réactivité de ces phosphor(III)adamantanes peut être expliquée par l'hybridation du doublet libre du phosphore.

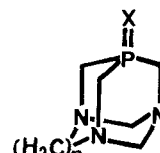
La réactivité des dérivés du phosphore tricoordonné a fait l'objet de très nombreuses études. Cependant, peu de travaux dans ce domaine ont été réalisés sur des dérivés du phosphore tricoordonné possédant une structure adamantane. Au cours de nos travaux sur l'action des phosphortrihydrazides sur les aldéhydes et les cétones, nous avons synthétisé les phosphor(IV)adamantanes **1** et **2**.¹ Nous avons préparé leur analogue tricoordonné **3** et nous avons comparé sa réactivité avec celle des composés **5**, **8** à **11**. Avec ces modèles dans lesquels le phosphore possède des environnements différents, il était intéressant de voir l'effet éventuel de la structure adamantane en comparant leurs propriétés à celles des phosphines acycliques ou monocycliques correspondantes.



- 1** X = O
2 X = S
3 X = doublet libre
4 X = Se



- 5** X = doublet libre
6 X = O
7 X = Se



- 8** X = doublet libre, n = 0
9 X = doublet libre, n = 1
10 X = doublet libre, n = 2
11 X = doublet libre, n = 6
12 X = O, n = 1
13 X = O, n = 2

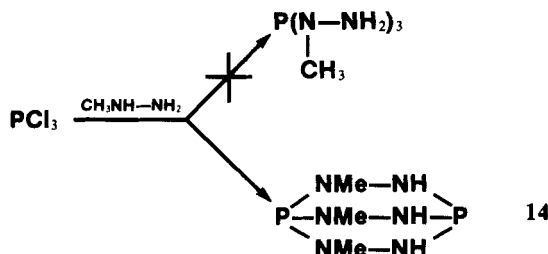
* Authors to whom all correspondence should be addressed.

SYNTHÈSE

La préparation du composé **5** par action du cyclohexanetriol-1,3,5 sur le trichlorure de phosphore était déjà décrite dans la littérature.^{2,3} Nous avons élevé le rendement à 90% en remplaçant le trichlorure de phosphore par le triéthylphosphite.

La synthèse des phosphoradamantanes **9** et **10** était également connue.^{4,7} Les composés **8** et **11** ont été obtenus d'une façon analogue par l'action respective d'hydrate d'hydrazine et d'hexaméthylènediamine sur un mélange de tris(hydroxyméthyl)phosphine et d'ammoniaque en présence de formaldéhyde. Ils ont été identifiés grâce à la r.m.n. de ³¹P et à la spectrométrie de masse mais ils n'ont pas pu être isolés car il se forme en même temps le composé **9** qui possède la même solubilité.

Il n'est pas possible d'obtenir directement le phosphoradamantane **3** selon la méthode utilisée pour les dérivés du phosphore tétracoordonné **1** et **2**, à savoir l'action de la tris(méthylhydrazino)phosphine sur le formaldéhyde: en effet, lorsqu'on fait réagir la méthylhydrazine sur le trichlorure de phosphore, on obtient uniquement le composé bicyclique **14** (et ses isomères), selon une réactivité analogue à celle qui a été observée par Payne *et al.*⁸

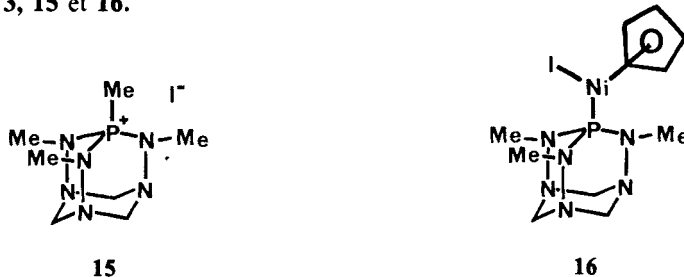


Il convenait plutôt d'utiliser le dérivé analogue possédant un phosphore tétracoordonné et de modifier la coordinence du phosphore. Dans cette optique, nous avons essayé de désulfurer le thiophosphoradamantane **2**.

La désulfuration d'un composé P(IV)=S est un problème très intéressant qui peut ouvrir la voie à de nombreuses synthèses; néanmoins, il n'existe pas de méthodes générales de désulfuration des composés phosphorés.

En effet, la réduction de la liaison P=S d'énergie élevée (90 kcal/mol) est difficile. Elle a souvent pour effet de dégrader le composé de départ, comme c'est le cas quand l'agent réducteur est le tétrahydroaluminate de lithium ou le trichlorosilane.

Nous avons essayé de désulfurer le phosphoradamantane **2** selon une méthode plus douce préconisée par Mathey *et al.*:⁹ le sulfure de phosphine est complexé par le nickelocène au moyen du cyanure de sodium. Le spectre de r.m.n. ¹H du mélange réactionnel a mis en évidence la présence de quatre composés parmi lesquels trois ont un spectre très proche de celui du produit de départ **2**. Ces composés n'ont pas pu être isolés. Si l'on se réfère aux résultats postulés par Mathey¹⁰ au cours de la désulfuration par le même procédé du sulfure de phényl-1 diméthyl-3,4 phospholène-3 on peut penser que ces quatre composés correspondent au produit de départ **2** et aux dérivés **3**, **15** et **16**.

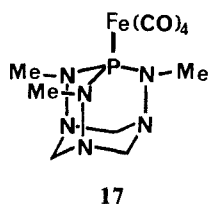


Le dérivé **16** serait dû à la réaction de réduction-complexation de **2** par le nickelocène alors que **15** serait obtenu par réaction de quaternisation avec l'iodure de méthyle du phosphoradamantane **3** libéré du complexe **16**. Cependant, nous verrons plus loin que l'action de l'iodure de méthyle sur le composé **3** provoque plutôt la quaternisation d'un azote. La présence d'un fort pourcentage du produit de départ s'explique vraisemblablement par l'encombrement autour du phosphore.

Nous avons également essayé de désulfurer le composé **2**:

- par action du mercure employé seul à 130°C ou en présence de nickelocène,
- par pyrolyse sur nickel de Ranay.

Les essais précédents n'ayant pas donné de résultat positif, la réduction a été tentée au moyen du fer pentacarbonyle. Le complexe **17** a été obtenu avec un rendement d'environ 60% mais il n'a pas été possible de libérer le phosphoradamantane **3** par pyrolyse.¹¹



La seule méthode de désulfuration qui ait conduit au résultat recherché a consisté à utiliser la tris(n-butyl)phosphine. Nous avons suivi l'évolution de cette réaction par r.m.n. du proton à des températures comprises entre la température ambiante et 170°C avec des proportions de **2** et de tris(n-butyl)phosphine différentes.

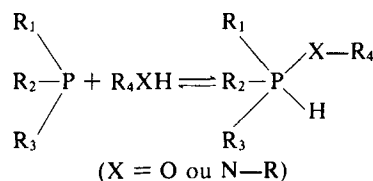
Nous n'avons observé vraiment une évolution de la réaction qu'après trois jours à 130°C. La vitesse de désulfuration est beaucoup plus grande à 150°C: nous avons obtenu en 24 h à 150°C le même taux de désulfuration qu'en 3 jours à 130°C. En revanche, à 170°C, le rendement en phosphoradamantane **3** baisse considérablement, certainement par suite de décomposition.

Nous avons également constaté que la vitesse de réaction varie dans le même sens que la proportion de tris(n-butyl)phosphine par rapport au produit de départ **2**. Les meilleures conditions expérimentales ont paru être l'utilisation de trois moles de tris(n-butyl)phosphine pour une de phosphoradamantane **2** à 150°C. La désulfuration est alors totale au bout de 15 jours.

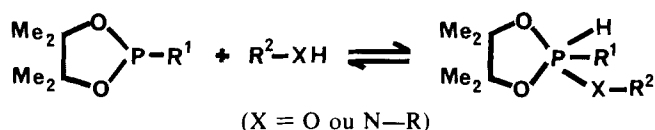
RÉACTIVITÉ

Les oxydes des phosphoradamantanes **1**, **6**, **12** et **13** sont facilement obtenus par action du tétraoxyde de diazote sur le dérivé du phosphore tricoordonné. De même l'action du sélénium sur les composés **3** et **5** conduit aux sélénures correspondants **4** et **7**. En revanche, il n'y a pas addition du sélénium sur le phosphoradamantane **9**, vraisemblablement à cause de la faible solubilité du dérivé du phosphore tricoordonné. Nous n'avons pas observé d'addition du tellure sur le composé **3** même en chauffant à 80°C pendant 3 jours.

L'addition de composés à hydrogène mobile tels que les alcools et les amines sur des dérivés du phosphore tricoordonné conduit en général à des phosphoranes à motif P—H.



Ces réactions d'alcoolyse et d'aminolyse mettent en évidence le caractère biphile de l'atome de phosphore dans les dérivés du phosphore tricoordonné. Dans le cas des dérivés du tétraméthyldioxaphospholane, cette réaction conduit à des phosphoranes monocycliques à liaison P—H, généralement en équilibre avec le phospholane de départ.¹²



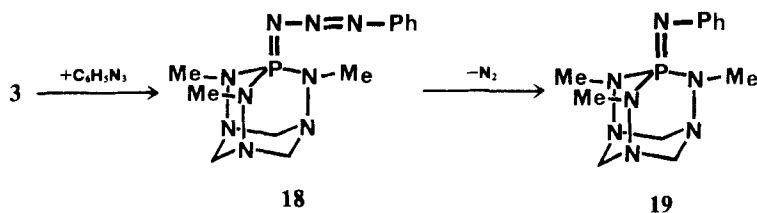
Les phosphoradamantanes **3**, **5** et **9** n'ont donné aucune réaction avec le méthanol, la diméthylamine et le phénol, même après trente jours. La même absence de réaction a été également observée vis-à-vis des diols-1,2, des diols-1,3 et des diamines.

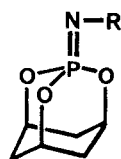
Ceci nous conduit à penser que le doublet du phosphore des phosphor(III)adamantanes étudiés est peu disponible, donc que l'atome de phosphore est peu nucléophile. Il semble que la synthèse des dérivés du phosphore pentacoordonné ne puisse être réalisée que grâce à des entités plus réactives que les phosphor(III)adamantanes,¹³ entités qui seraient obtenues:

—soit par réaction des azides (par exemple, le phénylazide) qui conduit à un phosphazène selon la réaction de Staudinger;

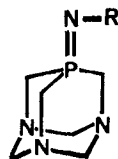
—soit par action de l'azodi(carboxylate d'éthyle), qui donne en général un intermédiaire pentacoordonné.

Comme dans le cas d'une phosphine tertiaire,¹³ l'action d'un azide organique sur les phosphoradamantanes **3**, **5**, **9** et **10** conduit aux phosphazènes **19** à **25**.¹⁴ L'intermédiaire phosphazide observé au cours de la réaction de Staudinger^{15,17} n'a été mis en évidence que dans le cas de l'action du phénylazide sur le phosphoradamantane **3**: en effet, en r.m.n. de ³¹P, nous avons aperçu à -20°C un signal à +7 ppm qui disparaît à température ordinaire pour donner un signal à -7 ppm correspondant au phosphazène **19**; il est vraisemblable que ce signal à +7 ppm est dû au phosphazide **18**.

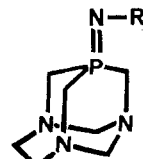




20 R = Ph
21 R = Et



22 R = Ph
23 R = Et



24 R = Ph
25 R = Et

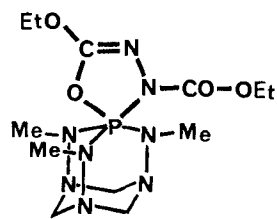
Dans le cas de l'action d'un azide sur les composés **5**, **9** et **10**, on n'observe jamais le composé intermédiaire. Ceci signifie que l'intermédiaire phosphorazide est très instable et que le réarrangement intramoléculaire conduisant au phosphazène est très rapide. La relative stabilité du phosphorazide **18** doit être due au caractère donneur d'électrons des substituants du phosphore par suite de la rétrocoordination des azotes en α et au caractère attracteur d'électrons du phényle.

Il faut noter la labilité de la double liaison P=N dans les composés **21**, **23** et **25**: en effet, au cours de la réaction de synthèse de ces composés nous observons toujours la formation simultanée des dérivés d'oxydation **6**, **12** et **13**, vraisemblablement par suite d'une hydrolyse due aux traces d'eau présentes dans l'éthylhydrazide qu'il est difficile de purifier. En revanche, les dérivés du phénylhydrazide **20**, **22** et **24** sont parfaitement stables dans les mêmes conditions.

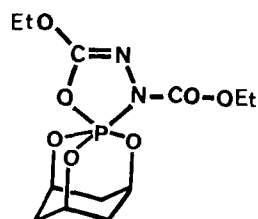
La réactivité de ces phosphazènes **19** à **25** (voir ci-après) et leur déplacement chimique de ^{31}P nettement distinct de celui d'une forme pentacoordonnée montre qu'il n'y a pas ici la dimérisation parfois observée.^{18,23} Ceci peut être expliqué, d'une part, par le fait que les substituants du phosphore sont peu électronégatifs, d'autre part, par la présence de cycles hexaatomiques et par les contraintes stériques imposées par la structure adamantane.

L'addition de l'azodi(carboxylate d'éthyle) sur les dérivés du phosphore tricoordonné a fait l'objet d'un certain nombre de travaux:^{21,27} en particulier, cette réaction, effectuée sur des composés monocycliques, conduit à des spiroposphoranes.^{27,28}

Par action de l'azodi(carboxylate d'éthyle) sur les phosphoradamantanes **3** et **5**, nous obtenons bien à basse température (-70°C) les spiroposphoranes **26** et **27**.¹³ Cependant ces composés à phosphore pentacoordonné n'ont pu être isolés: en effet, à température ordinaire, ils se décomposent pour donner les produits d'oxydation **1** et **6**.



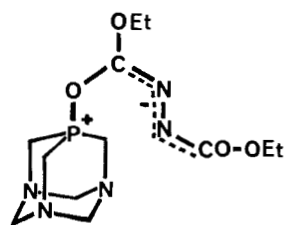
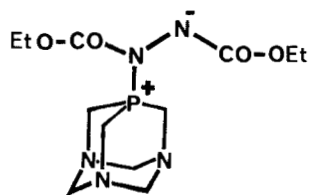
26



27

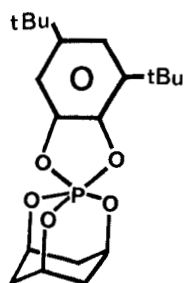
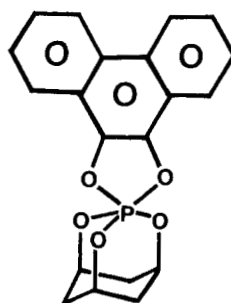
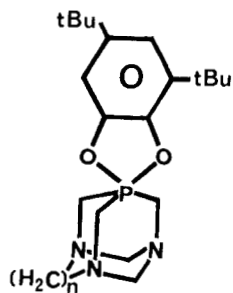
En revanche, par action de l'azodi(carboxylate d'éthyle) sur le phosphoradamantane **9**, nous observons à basse température la formation d'un composé dont le déplacement chimique de ^{31}P est de -7 ppm. Cet intermédiaire se transforme progressivement en un autre composé ($\delta = +23$ ppm). Ces deux composés n'ont pas pu

être isolés. Si l'on se réfère aux résultats antérieurs et compte tenu du fait que les déplacements chimiques de ^{31}P sont incompatibles avec des atomes de phosphore pentacoordonnés, on peut penser qu'il s'agit ici des deux formes dipolaires **28** et **29** dans lesquelles l'atome de phosphore est tétracoordonné.

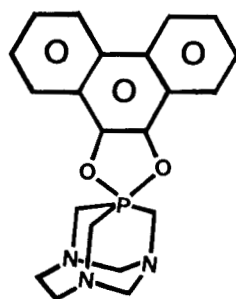
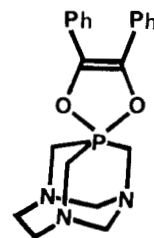
**28****29**

La condensation des ortho-quinones et des α -dicétones sur les dérivés du phosphore tricoordonné se fait généralement par attaque nucléophile de l'atome de phosphore sur un atome d'oxygène avec formation d'un intermédiaire à phosphore tétracoordonné qui se transforme ensuite en spiroposphorane.²⁹

C'est apparemment le type de réaction que nous avons observé dans le cas des phosphoradamantanes **5**, **8** à **11**: l'action de la di(tertiobutyl)-3,5 ortho-benzoquinone, de la phénanthrènequinone ou du benzile conduit aux spiroposphoranes **30** à **37**.¹³

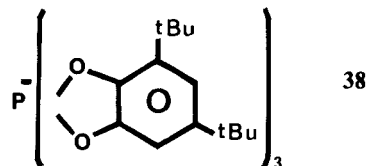
**30****31**

32 $n = 0$
33 $n = 1$
34 $n = 2$
35 $n = 6$

**36****37**

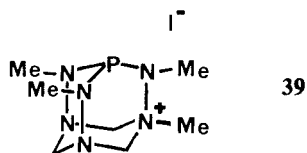
Le composé tricyclique **3** se comporte de manière tout à fait différente vis-à-vis de ces divers réactifs. L'addition de la di(terbutyl)-3,5 ortho-benzoquinone, par exemple, ne conduit pas à un phosphor(V)adamantane: la réaction est très rapide, même

à basse température et permet d'obtenir principalement le dérivé **38** à phosphore hexacoordonné, identifié par comparaison avec le produit d'Allcock.³⁰

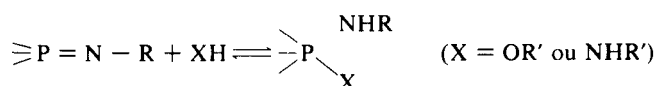


La présence de ce composé **38** n'exclut pas la formation antérieure du spiroposphorane: il est vraisemblable que les liaisons P—N dans ce dérivé du phosphore pentacoordonné sont plus labiles que dans les dérivés où le phosphore possède une coordinence différente; d'où leur coupure par la quinone utilisée et la différence observée.

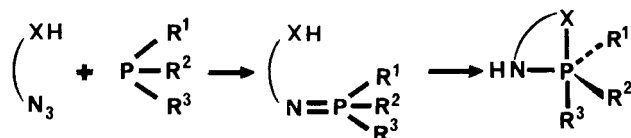
L'action de l'iodure de méthyle sur le phosphoradamantane **9** a déjà été décrite dans la littérature:^{4,6} il y a quaternisation d'un azote (et non pas du phosphore). En revanche, l'homophosphoradamantane **8** ne donne aucune réaction avec l'iodure de méthyle.⁵ Dans le cas du composé **3**, nous avons également observé la quaternisation d'un azote en β du phosphore (composé **39**). Le phosphoradamantane **5** n'a donné aucune réaction.



L'action de réactifs à hydrogène mobile comme les alcools ou les amines sur les λ^5, σ^4 -phosphazènes conduit à des dérivés du phosphore pentacoordonné.²³



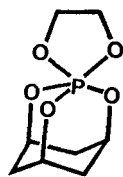
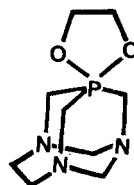
Les phosphazènes obtenus à partir d'azides fonctionnalisés, comme les azidoalcools par exemple, subissent un réarrangement intramoléculaire conduisant également à des phosphoranes.^{31,32}



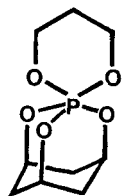
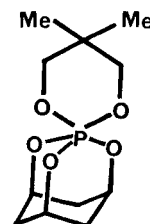
Nous pouvons donc envisager la synthèse de spiroposphoranes à structure adamantane non accessibles par les voies classiques à partir des phosphazènes **19** à **25**. Nous avons étudié l'action de diols (éthylène glycol; propanediol-1,3; diméthyl-2,2 propanediol-1,3) et du pyrocatechol sur ces composés.

L'action de l'éthylèneglycol sur les composés **20** et **24** est presque instantanée. A basse température (-70°C), elle conduit essentiellement aux spiroposphoranes **40** et **41** avec départ d'aniline. Quand on revient à la température ordinaire, ces spirop-

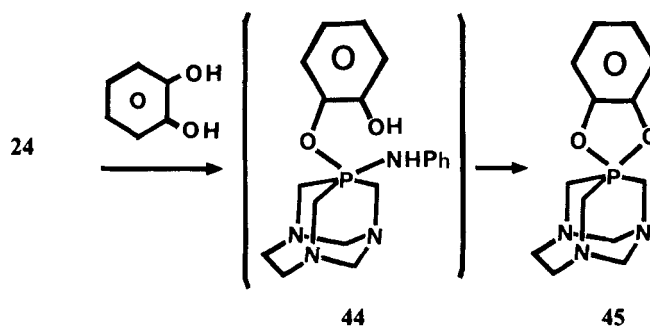
phosphoranes se décomposent en partie et on obtient un mélange de ces spirophosphoranes et des composés d'oxydation correspondants (respectivement **6** et **13**).

**40****41**

L'action du propanediol-1,3 ou du diméthyl-2,2 propanediol-1,3 sur le phosphazène **20** conduit même à -70°C à un mélange du spirophosphorane **42** ou **43** et de l'ester phosphorique **6**. Dans le cas où l'on fait réagir le propanediol-1,3 sur le phosphazène **24**, on obtient uniquement le dérivé d'oxydation **13**.

**42****43**

La réaction du pyrocatechol sur le phosphazène **24** fait apparaître un nouvel intermédiaire auquel le déplacement chimique de ^{31}P (-29 ppm) pourrait faire attribuer la structure **44**. Cet intermédiaire évolue ensuite pour donner un mélange du dérivé pentacoordonné **45** et du produit d'oxydation **13**.



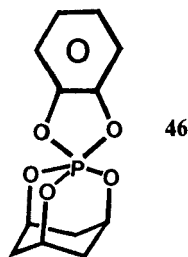
Le phosphazène **19** ne donne aucune réaction ni à température ambiante, ni à reflux du benzène, avec les diols ou avec le pyrocatechol.

L'action des diols sur l'adduit phosphore tricoordonné-azodi(carboxylate d'éthyle) est susceptible de conduire également à des phosphoranes.²⁷ Nous avons donc

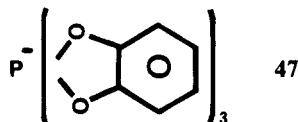
étudié ce type de réaction sur les phosphoradamantanes **3**, **5** et **10** avec des diols (éthylèneglycol; propanediol-1,3; diméthyl-2,2 propanediol-1,3; diéthylèneglycol) et le pyrocatechol, en ajoutant directement l'azodi(carboxylate d'éthyle) sur le mélange phosphoradamantane-diols (ou diphénol). Nous avons obtenu des résultats comparables à ceux que nous avons décrits pour les phosphazènes précédents.

En effet, des dérivés du phosphore pentacoordonné ont été observés avec les composés **5** et **10** quand la réaction est effectuée à -20°C . En particulier, le spiroposphorane **41** a pu être isolé et caractérisé dans le cas de la réaction de l'éthylèneglycol sur le phosphoradamantane **10** en présence d'azodi(carboxylate d'éthyle). La réaction de ce même phosphoradamantane sur le pyrocatechol a permis de mettre en évidence, à -20°C , le phosphorane **45**; cependant, ce composé est instable à température ordinaire et se transforme en l'oxyde **13**. Avec le propanediol-1,3 nous n'avons obtenu, même à -20°C , que l'oxyde **13**.

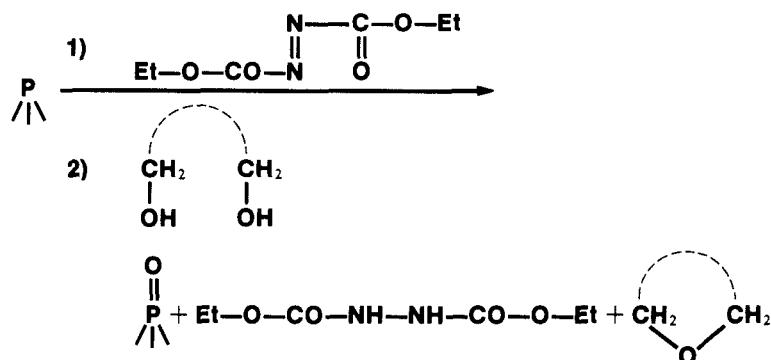
Dans le cas du phosphoradamantane **5**, les divers essais à -20°C de réaction en présence d'azodi(carboxylate d'éthyle) sur l'éthylèneglycol, le propanediol-1,3, le diméthyl-2,2 propanediol-1,3 et le pyrocatechol ont conduit chaque fois à un mélange du spiroposphorane (respectivement **40**, **42**, **43** et **46**) et du produit d'oxydation. Ces spiroposphoranes sont très instables et se transforment à température ordinaire en oxyde **6**.



Dans le cas du phosphoradamantane **3** la même réaction effectuée à -20°C avec le glycol ou le propanediol-1,3 conduit uniquement au produit d'oxydation **1**. Avec le pyrocatechol et même à -70°C , la réaction conduit principalement au dérivé du phosphore hexacoordonné **47**, analogue au composé **38** précédemment obtenu avec la di(tertiobutyl)-3,5 orthobenzoquinone: comme dans cette dernière réaction, ceci n'exclut pas la formation transitoire d'un spiroposphorane dans lequel les liaisons P—N sont très labiles.

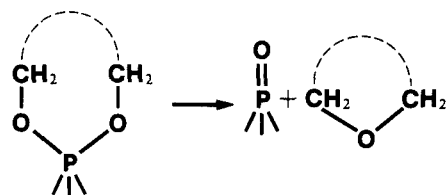


Quand la réaction des phosphoradamantanes sur les diols en présence d'azodi(carboxylate d'éthyle) est réalisée à la température ordinaire, c'est uniquement le produit d'oxydation correspondant qui est obtenu. Dans ce cas, et comme les réactions sont effectuées sous atmosphère d'azote, la formation de ces oxydes **1**, **6** et **13** ne peut s'expliquer qu'en envisageant une réaction de type rédox analogue à celle décrite précédemment sur l'adduit triphénylphosphine-azodi(carboxylate d'éthyle) et qui conduit à des petits cycles oxygénés.³³



Nous avons vérifié qu'il en était bien ainsi par la mise en évidence et la caractérisation du dioxane-1,4 dans la réaction du phosphoradamantane **5** sur le diéthyl-ène glycol en présence d'azodi(carboxylate d'éthyle).

Cependant, c'est un autre mécanisme qu'il faut envisager dans le cas où la réaction est effectuée à -20°C et où l'on obtient un spiroposphorane qui se transforme en oxyde quand la température revient à la normale: il s'agit alors d'un réarrangement intramoléculaire du spiroposphorane lui-même. Il en est de même pour expliquer la décomposition des phosphoranes obtenus à partir des phosphazènes **20** et **24** et des spiroposphoranes **26** et **27**.



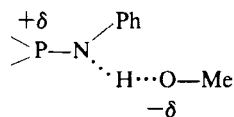
Les phosphor(III)adamantanes se comportent donc comme les dérivés acycliques ou monocycliques comportant un atome de phosphore tricoordonné:

1. lors des réactions qui conduisent à des dérivés du phosphore tétracoordonné pentavalent (réaction d'oxydation, de sélénation, formation de phosphazène);
2. lors de l'addition de l'azodi(carboxylate d'éthyle) (avec formation, dans la majorité des cas, d'un spiroposphorane);
3. lors de l'action d'orthoquinone ou de α -dicétones (avec formation de spiroposphoranes en général stables).

Toutefois, ces phosphor(III)adamantanes ont une réactivité moindre que celle des composés acycliques ou monocycliques correspondants. En effet, il ne réagissent ni sur les alcools, ni sur les amines, ni sur les phénols, même à température élevée. D'autre part, la quaternisation de l'atome de phosphore n'a pas pu être réalisée au moyen d'un halogénure d'alkyle: nous avons vu que, si quaternisation il y a, elle concerne uniquement un azote en β du phosphore.

Par ailleurs, alors que les iminophosphoradamantanes **20**, **22** et **24** réagissent très facilement avec les diols-1,2 ou 1,3—comportement analogue à celui des iminodioxaphospholanes-1,3,2 décrits dans la littérature,^{24,31,32} le composé **19** ne donne aucune réaction avec ces diols. Ce même composé **19** ne donne également pas d'addi-

tion de méthanol sur la double liaison. On observe uniquement en r.m.n. de ^{31}P un déplacement assez net du signal du composé vers les champs faibles ($\Delta\delta = 10$ ppm). Cette variation du δ ^{31}P pourrait s'expliquer par la formation d'un complexe labile du type $\frac{1}{2}$ par pont hydrogène entre l'azote et le méthanol.³³



Notons, enfin, l'instabilité de certains spiroposphoranes obtenus au cours de l'action soit de l'azodi(carboxylate d'éthyle), soit du mélange azodi(carboxylate d'éthyle)—diol (ou diphenol) sur les phosphor(III)adamantanes. Dans le cas du composé **3**, la présence de spiroposphoranes au cours de l'action de la di(tertio-butyl)-3,5 ortho-benzoquinone ou du mélange azodi(carboxylate d'éthyle)-pyrocatechol n'a été postulée que de façon transitoire puisque, seul, un composé du phosphore hexacoordonné a pu être mis en évidence.

La raison de la nucléophilie moindre de ces phosphor(III)adamantanes peut être trouvée si l'on considère la structure moléculaire de ces composés. L'étude cristallographique des composés **3**³⁴ et **9**³⁵ a montré que le doublet libre occupe essentiellement l'orbitale 3s du phosphore: le doublet libre doit donc être diffus, ce qui explique bien la non-réactivité vis-à-vis de réactifs électrophiles comme les halogénures d'alkyle. Ce résultat structural est également en bon accord avec le facilité qu'il y a à sélénier (ou à soufrer) les composés **3** et **5**: en effet, le fort caractère s de la liaison P—Se (ou P—S) dans le dérivé du phosphore tétracoordonné, lié à la polarisabilité de cette liaison, va de pair avec une longueur moindre et donc une plus grande stabilité.³⁶

PARTIE EXPERIMENTALE

Les spectres de RMN ^1H ont été enregistrés sur des spectromètres Varian HA 100 (100 MHz) et Cameca (250 MHz) avec le tétraméthylsilane comme référence interne. Les spectres de RMN ^{31}P ont été obtenus sur un spectromètre Perkin-Elmer R 32 (36,43 MHz avec transformée Fourier); les déplacements chimiques sont comptés en ppm positivement vers les champs faibles par rapport à H_3PO_4 85% pris comme référence externe. Les spectres de RMN ^{13}C ont été enregistrés sur des spectromètres Bruker (15,08 MHz) et Cameca (62,86 MHz) avec le tétraméthylsilane comme référence interne. Les spectres IR ont été réalisés sur un spectromètre Perkin-Elmer 125. Les spectres de masse ont été obtenus sur un spectromètre quadrupolaire Ribier (énergie d'ionisation de 70 eV). Les points du fusion ont été déterminés sur un appareil Büchi.

Synthèse du triméthyl-4,6,9 hexaza-1,3,4,6,7,9 phospho-5 tricyclo[3.3.1.1^{3,7}] décane **3.** 1. *Par désulfuration à l'aide du fer carbonyle.*¹¹ On chauffe au reflux du xylène un mélange de 1,0 g de phosphoradamantane **2**¹ (0,004 mole) et 1,45 g de $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ (0,004 mole) pendant 2 h. On filtre, on évapore le xylène et on chromatographie sur silice (éluant: C_6H_6 —AcOEt 90/10). Après recristallisation dans le benzène, on obtient 0,9 g du complexe **17** (Rdt = 60%). F = 150°C. RMN ^1H (C_6D_6): δ (ppm) = 2,75 (doublet, 9 H, N—CH₃, J(P—N—C—H) = 13,0 Hz); 4,0 (multiplet, 6 H, CH₂). RMN ^{31}P (C_6D_6): δ (ppm) = -10,6. Masse (100°C): m/e = 370 (μ), 342 (μ -CO), 314 (μ -2 CO), 286 (μ -3 CO), 258 (μ -4 CO), 202 (P:). IR (cm^{-1}): 2045 (m); 1995 (m); 1960 (s, b); 1940 (s, b). Nous ne sommes pas parvenus à libérer le composé **3** de ce complexe.

2. *Par désulfuration à l'aide de la iris(n-butyl)phosphine.* 2,34 g du phosphoradamantane **2** (10^{-2} mole) et 6,02 g de tris (n-butyl)phosphine ($3 \cdot 10^{-2}$ mole) sont chauffés sans solvant en tube scellé à 150°C pendant 15 jours. Le mélange est ensuite refroidi à -15°C. Au bout d'une semaine, des cristaux précipitent. Ils sont essorés et recristallisés dans l'hexane. On obtient ainsi 1,21 g du phosphoradamantane **3**. Rdt = 60%. F = 43–4°C. RMN ^1H (CDCl_3): δ (ppm) = 2,77 (doublet, 9 H, N—CH₃, J(P—N—C—H) =

15,8 Hz); 4,33 (multiplet, 3 H, C—H méthylénique axial, $J(\text{P—N—N—C—H}) = 1,1$ Hz); 5,2 (multiplet, 3 H, C—H méthylénique équatorial, $J(\text{H}_{\text{eq.}}—\text{C—N—C—H}_{\text{eq.}}) = 1,5$ Hz, $J(\text{H}_{\text{ax.}}—\text{C—H}_{\text{eq.}}) = -13,3$ Hz). RMN ^{13}C (CDCl_3): $\delta(\text{ppm}) = 38,7$ (doublet, N—CH₃, $J(\text{P—N—C}) = 15,3$ Hz); 67,6 (doublet, N—C—N, $J(\text{P—N—N—C}) = 3,0$ Hz). RMN ^{31}P (CHCl_3): $\delta(\text{ppm}) = 102$. Analyse: C₆H₁₅N₆P, calc. %, C, 35,64; H, 7,48; N, 41,56; P, 15,32; tr., C, 35,57; H, 7,50; N, 41,62; P, 15,27.

Synthèse du trioxa-2,8,9 phospho-1 tricyclo[3.3.1.1^{3,7}] décane 5. 1,32 g de cyclohexanetriol-1,3,5 (10^{-2} mole) et 2 g de triéthylphosphite (large excès) sont chauffés sans solvant en tube scellé à 110°C pendant 18 h. Le mélange est ensuite refroidi à 0°C. Les cristaux qui précipitent sont essorés puis sublimés dans un vide de 10^{-2} mm Hg. **5**: Rdt = 90%. F = 206°C. (littérature: 207°C).² RMN ^{13}C (CDCl_3): $\delta(\text{ppm}) = 67,3$ (singulet, C méthinique); 36,0 (doublet, C méthylénique, $J(\text{P—O—C—C}) = 4,6$ Hz). RMN ^{31}P (CHCl_3): $\delta(\text{ppm}) = 136$.

Synthèse du triaza-1,3,7 phospho-5 tricyclo[3.3.1.0^{3,7}] nonane 8. 23,75 g (0,1 mole) de chlorure de tétrakis(hydroxyméthyl)phosphonium sont ajoutés à 3,8 g (0,098 mole) de soude dissoute dans 17 cm³ d'eau à 0°C. La solution est maintenue à cette température sous agitation pendant 15 minutes. A cette solution toujours à 0°C, on ajoute 160 cm³ de formaldéhyde (30%), 12 cm³ d'ammoniaque pure et 5 g d'hydrate d'hydrazine. On laisse revenir le mélange à température ambiante et on agite pendant 18 heures.

La solution est concentrée à 95%. Le résidu obtenu est repris par 150 cm³ de chloroforme puis séché sur sulfate de sodium. Le spectre de r.m.n. de ^{31}P de cette solution chloroformique montre la présence de deux pics: l'un d'eux (−102 ppm) correspond au phosphoradamantane **9**; l'autre doit être dû au composé **8** (−89,3 ppm) qui n'a pas pu être isolé. Masse (100°C): m/e = 143.

Synthèse du triaza-1,3,10 phospho-12 tricyclo [8.3.1.1^{3,12}] pentadécane 11. Le mode opératoire est identique au précédent à cela près que l'hydrate d'hydrazine est remplacée par 11,6 g d'hexaméthylènediamine (0,1 mole). Le spectre de r.m.n. ^{31}P de la solution obtenue montre la présence de deux composés: l'un est le phosphoradamantane **9**; l'autre doit être le composé **11** (−67 ppm) qui n'a pas pu être isolé. Masse (100°C): m/e = 227.

Action du tétraoxyde de diazote sur les phosphoradamantanes 3, 5, 9 et 10. On dissout 0,1 mole des phosphoradamantanes dans 50 cm³ de chloroforme. On fait barboter du tétraoxyde de diazote jusqu'à ce que la solution devienne jaune-verte. Les cristaux obtenus après évaporation du solvant sont recristallisés dans le mélange hexane-benzène ($\frac{3}{2}$). **1**: Rdt: 85%. F = 150–1°C.¹ RMN ^{13}C (CDCl_3): $\delta(\text{ppm}) = 33,9$ (singulet, N—CH₃); 66,5 (doublet, N—C—N, $J(\text{P—N—N—C}) = 6,1$). RMN ^{31}P (CHCl_3): $\delta(\text{ppm}) = +7,5$.¹ **6**: Rdt: 80%. F = 266–7°C (littérature: 267–8°C).² RMN ^{13}C (CDCl_3): $\delta(\text{ppm}) = 77,3$ (doublet, C méthinique, $J(\text{P—O—C}) = 6,1$); 32,7 (doublet, C méthylénique, $J(\text{P—O—C—C}) = 4,6$). RMN ^{31}P (C_6H_6): $\delta(\text{ppm}) = -10,4$. **12**: Rdt: 80%. F = 264°C (littérature: 266°C).⁶ RMN ^{31}P (CHCl_3): $\delta(\text{ppm}) = -1$. **13**: Rdt: 75%. Décomposition au dessus de 260°C.⁵ RMN ^{31}P (CHCl_3): $\delta(\text{ppm}) = -1$. Analyse: calc. pour C₇H₁₄N₃OP, C, 44,92; H, 7,54; N, 22,45; P, 16,55; tr., C, 44,88; H, 7,59; N, 22,38; P, 16,62.

Action du sélénium sur les phosphoradamantanes 3 et 5. 0,789 g de sélénium (10^{-2} mole) est ajouté à une solution de 2,02 g de **3** ou de 1,6 g de **5** (10^{-2} mole) dans du benzène. On chauffe à reflux. Au bout de 30 minutes, on filtre, puis on concentre. Les cristaux obtenus sont recristallisés dans l'hexane. **4**: Rdt: 70%. F = 175–8°C. RMN ^1H (CDCl_3): $\delta(\text{ppm}) = 2,92$ (doublet, 9 H, N—CH₃, $J(\text{P—N—C—H}) = 14,5$ Hz); 4,35 (multiplet, 3 H, C—H méthylénique axial, $J(\text{P—N—N—C—H}) = 1$ Hz); 5,0 (multiplet, 3 H, C—H méthylénique équatorial, $J(\text{H}_{\text{eq.}}—\text{C—N—C—H}_{\text{eq.}}) = 1,5$ Hz, $J(\text{H}_{\text{ax.}}—\text{C—H}_{\text{eq.}}) = -12,5$ Hz). RMN ^{13}C (CDCl_3): $\delta(\text{ppm}) = 36,4$ (singulet, N—CH₃); 67,5 (doublet, N—C—N, $J(\text{P—N—N—C}) = 6,1$ Hz). RMN ^{31}P (C_6H_6): $\delta(\text{ppm}) = 75,9$. Analyse: calc. pour C₁₆H₁₅N₆PSe, C, 25,63; H, 5,38; N, 29,89; P, 11,02; tr., C, 25,55; H, 5,45; N, 29,76; P, 11,21. **7**: Rdt: 30%. F = 262–4°C. RMN ^{31}P (C_6H_6): $\delta(\text{ppm}) = 88,7$. Analyse: calc. pour C₆H₉O₃PSe, C, 30,14; H, 3,79; P, 12,96; tr., C, 30,33; H, 3,99; P, 13,03.

Action des azides organiques sur les phosphoradamantanes 3, 5, 9 et 10. 1,39 g de phénylazide (10^{-2} mole) ou 0,71 g d'éthylazide (10^{-2} mole) sont ajoutés goutte à goutte et sous atmosphère d'azote à une solution chloroformique de 10^{-2} mole des phosphoradamantanes **3, 5, 9** ou **10** refroidie à 0°C. Il y a dégagement d'azote. Au bout de 3 à 4 heures, la solution est concentrée. Les cristaux obtenus sont recristallisés dans l'hexane. **19**: Rdt: 70%. F = 104–5°C. RMN ^1H (CDCl_3): $\delta(\text{ppm}) = 2,84$ (doublet, 9 H, N—CH₃, $J(\text{P—N—C—H}) = 11,75$ Hz); 4,18 (multiplet, 3 H, C—H méthylénique axial); 4,84 (multiplet, 3 H, C—H méthylénique équatorial, $J(\text{H}_{\text{ax.}}—\text{C—H}_{\text{eq.}}) = -12,9$ Hz); entre 6,7 et 7,14 (multiplet, 5 H, protons phényles). RMN ^{31}P (CHCl_3): $\delta(\text{ppm}) = -7,2$. Analyse: calc. pour C₁₂H₂₀N₇P, C, 49,14; H, 6,87; N, 33,43; P, 10,56; tr., C, 49,32; H, 6,66; N, 33,51; P, 10,65. **20**: Rdt: 75%. F = 275–7°C. RMN ^1H (CDCl_3): $\delta(\text{ppm}) = 1,71$ (multiplet, 3 H, C—H méthylénique axial); 2,62 (multiplet, 3 H, C—H méthylénique équatorial, $J(\text{H}_{\text{ax.}}—\text{C—H}_{\text{eq.}}) = -15$ Hz); 4,84 (multiplet, 3 H, C—H méthinique, $J(\text{P—O—C—H}) = 20$ Hz); entre 6,5 et 7,46 (multiplet, 5 H, protons phényles). RMN ^{31}P (CHCl_3): $\delta(\text{ppm}) = -12,8$. Analyse:

† Les positions axiales et équatoriales utilisées dans l'ensemble des spectres de RMN sont celles qu'occupent les protons dans le cycle à 6 chaînons qui ne contient pas l'atome de phosphore.

calc. pour $C_{12}H_{14}NO_3P$, C, 57,37; H, 5,62; N, 5,58; P, 12,33; tr., C, 57,33; H, 5,81; N, 5,62; P, 12,27. **21**: RMN ^{31}P ($CHCl_3$): $\delta(ppm) = -15$. **22**: RMN ^{31}P ($CHCl_3$): $\delta(ppm) = -48$. **23**: RMN ^{31}P ($CHCl_3$): $\delta(ppm) = -43$. **24**: Rdt = 70%. F = 223–5°C. RMN ^{13}C ($CDCl_3$): $\delta(ppm) = 55,2$ (doublet, P—CH₂, J(P—C) = 56,5 Hz); 53,7 (doublet, P—CH₂, (2 C), J(P—C) = 50,4 Hz); 55,6 (singulet, N—C—C—N); 72,2 (doublet, N—C—N, J(P—C—N—C) = 12,2 Hz). RMN ^{31}P ($CHCl_3$): $\delta(ppm) = -35$. Analyse: calc. pour $C_{13}H_{19}N_4P$, C, 59,53; H, 7,30; N, 21,36; P, 11,81; tr., C, 59,62; H, 7,61; N, 21,12; P, 11,69. **25**: RMN ^{31}P ($CHCl_3$): $\delta(ppm) = -29$.

Action de l'azodi (carboxylate d'éthyle) sur les phosphoradamantanes 3, 5 et 9. Une solution chloroformique de 10^{-3} mole du phosphoradamantane **3**, **5** ou **9** est refroidie à $-70^\circ C$ sous atmosphère d'azote. On ajoute goutte à goutte 0,17 g d'azodi (carboxylate d'éthyle). Dans le cas des phosphoradamantanes **3** et **5**, le spectre RMN ^{31}P du mélange réactionnel enregistré à $-70^\circ C$ montre l'apparition d'un signal, respectivement à -47 et $-50,7$ ppm; quand la température revient à la normale, ces signaux disparaissent et sont remplacés par de nouveaux signaux à $+7$ et -10 ppm qui correspondent aux produits d'oxydation **1** et **6**. Dans le cas du phosphoradamantane **9**, le spectre de RMN ^{31}P enregistré dans les mêmes conditions fait apparaître un signal à -7 ppm qui est remplacé progressivement par un signal à $+23$ ppm: à température ordinaire, il ne reste plus qu'un signal à -1 ppm dû à l'oxyde **12**.

Action de la di(tertiobutyl)-3,5 orthobenzoquinone sur le phosphoradamantane 3. A une solution chloroformique de 2,02 g de phosphoradamantane **3** (10^{-2} mole), on ajoute très lentement 2,2 g de di(tertiobutyl)-3,5 orthobenzoquinone (10^{-2} mole) en agitant vigoureusement et sous atmosphère d'azote. La solution devient verdâtre puis s'éclaircit. Le spectre RMN ^{31}P du mélange réactionnel fait apparaître alors un seul signal à -83 ppm identifié avec le composé **38**.

Action de la di(tertiobutyl)-3,5 orthobenzoquinone sur les phosphoradamantanes 5, 8 à 11. On ajoute comme précédemment 2,2 g de di(tertiobutyl)-3,5 orthobenzoquinone à 10^{-2} mole de phosphoradamantane **5**, **8**, **9**, **10** ou **11**. La solution devient verdâtre puis s'éclaircit. Elle est alors concentrée sous vide. Les cristaux obtenus sont recristallisés dans le mélange hexane-benzène ($\frac{2}{3}/\frac{1}{3}$). **30**: Rdt: 90%. F = $112-4^\circ C$. RMN 1H ($CDCl_3$): $\delta(ppm) = 1,20$ (singulet, 9 H, tertibutyle); 1,42 (singulet, 9 H, tertibutyle); 2,3 (multiplet, 3 H, CH méthylénique équat., J(H_{ax}—C—H_{équ.}) = $-12,4$; le CH méthylénique est masqué par les tertibutyles); 4,34 (multiplet, 3 H, O—CH, J(P—O—C—H) = 26,2 Hz); 6,92 (singulet, 1 H proton de la quinone); 7,10 (singulet, 1 H, proton de la quinone). RMN ^{31}P ($CHCl_3$): $\delta(ppm) = -43,3$. Analyse: calc. pour $C_{20}H_{29}O_3P$, C, 63,15; H, 7,68; P, 8,14; tr., C, 62,98; H, 7,54; P, 8,35. **32**: RMN ^{31}P ($CHCl_3$): $\delta(ppm) = -52,3$. **33**: RMN ^{31}P ($CHCl_3$): $\delta(ppm) = -69,7$. **34**: Rdt = 90%. F = $152-4^\circ C$. RMN ^{31}P ($CHCl_3$): $\delta(ppm) = -54$. Analyse: calc. pour $C_{21}H_{34}N_3O_2P$, C, 64,43; H, 8,75; N, 10,73; P, 7,91; tr., C, 64,22; H, 8,91; N, 10,55; P, 8,01. **35**: RMN ^{31}P ($CHCl_3$): $\delta(ppm) = -39$.

Action de la phénanthrénequinone sur les phosphoradamantanes 5 et 10. A une solution chloroformique de 10^{-2} mole de phosphoradamantane **5** ou **10** refroidie à $-15^\circ C$, on ajoute très lentement 2,08 g de phénanthrénequinone (10^{-2} mole), en agitant vigoureusement et sous atmosphère d'azote. Au bout de 30 minutes, on concentre la solution. Les cristaux obtenus n'ont pas pu être recristallisés à chaud car ils donnent très rapidement des produits d'oxydation, respectivement **6** et **13**. Ils sont purifiés par dissolution dans le chloroforme et réprécipitation par l'éther de pétrole. **31**: Rdt = 50%. F = $109-111^\circ C$. RMN 1H ($CDCl_3$): $\delta(ppm) = 1,7$ (multiplet, 3 H, CH méthylénique axial); 2,57 (multiplet, 3H, CH méthylénique équat., J(H_{ax}—C—H_{équ.}) = $-14,4$ Hz); 4,66 (multiplet, 3 H, CH méthylénique, J(P—O—C—H) = 19 Hz); entre 7,1 et 8,7 (multiplet, 8 H, protons phénanthréniques). RMN ^{31}P ($CHCl_3$): $\delta(ppm) = -41,3$. Analyse: calc. pour $C_{20}H_{17}O_3P$, C, 65,22; H, 4,65; P, 8,41; tr., C, 62,35; H, 4,75; P, 8,44. **36**: Rdt = 45%. F = $155-7^\circ C$. RMN ^{31}P ($CHCl_3$): $\delta(ppm) = -48$. Analyse: calc. pour $C_{21}H_{22}N_3O_2P$, C, 66,48; H, 5,84; N, 11,08; P, 8,16; tr., C, 66,39; H, 5,66; N, 11,15; P, 8,25.

Action du benzile sur le phosphoradamantane 10. A une solution chloroformique de 1,71 g du phosphoradamantane **10** (10^{-2} mole) refroidie à $0^\circ C$, on ajoute 2,1 g de benzile (10^{-2} mole) en solution dans du chloroforme, en agitant et sous atmosphère d'azote. Le spectre de RMN de ^{31}P fait apparaître un signal à -59 ppm.

Action de l'iode de méthyle sur le phosphoradamantane 3. 0,4 g du phosphoradamantane **3** (0,002 mole) et 0,43 g d'iode de méthyle (0,003 mole) sont dissous dans 50 cm³ de méthanol. La solution est chauffée à reflux pendant 1 h puis concentrée. Les cristaux obtenus sont recristallisés dans le mélange méthanol/acétate d'éthyle ($\frac{1}{1}$). **39**: Rdt = 40%. F = $62-3^\circ C$. RMN 1H (DMSO- d_6): $\delta(ppm) = 2,72$ (singulet, 3 H, N⁺—CH₃); 2,76 (doublet, 6 H, N—CH₃, J(P—N—CH) = 15,6); 2,88 (doublet, 3 H, N⁺—CH₃, J(P—N—C—H) = 15,4); entre 4,1 et 5,3 (multiplet, 6 H, protons méthyléniques). RMN ^{31}P (DMSO): $\delta(ppm) = 105$. Analyse: calc. pour $C_7H_{18}N_6PI$, C, 24,43; H, 5,27; N, 24,42; P, 9,00; tr., C, 24,35; H, 5,16; N, 24,59; P, 8,91.

Action du phosphazène 20 sur l'éthylèneglycol. A une solution chloroformique de 2,51 g du phosphazène **20** (10^{-2} mole), on ajoute goutte à goutte 0,62 d'éthylèneglycol dissous dans 5 cm³ de chloroforme en maintenant le mélange à $-70^\circ C$. Le spectre de r.m.n. de ^{31}P du mélange réactionnel effectué à $-70^\circ C$ fait apparaître un signal à $-27,8$ ppm qui correspond au spiroposphorane **40**. Quand on laisse le mélange réactionnel revenir à la température ordinaire ce signal disparaît en partie et il apparaît un autre

signal à -10 ppm identifié avec celui de l'oxyde **6**. La présence d'aniline a été mise en évidence dans le mélange réactionnel par chromatographie en phase gazeuse. Le spiroposphorane **40** n'a pas pu être isolé car il se décompose lorsqu'on concentre la solution chloroformique.

Action du phosphazène 24 sur l'éthylèneglycol. Le mode opératoire est identique à partir de 2,62 g du phosphazène **24** (10^{-2} mole). Le spectre de r.m.n. de ^{31}P fait apparaître un signal à -68 ppm qui correspond au spiroposphorane **41** identifié et caractérisé ci-après.

Action du phosphazène 20 sur le propanediol-1,3 ou le diméthyl-2,2 propanediol-1,3. Le mode opératoire est identique à partir de 0,76 g de propanediol-1,3 (ou de 1,04 g de diméthyl-2,2 propanediol-1,3) (10^{-2} mole). Le spectre de r.m.n. de ^{31}P à -70°C fait apparaître des signaux à -70 (ou -66) et -10 ppm, attribués respectivement au spiroposphorane **42** (ou **43**) et à l'oxyde **6**. Les spiroposphoranes **42** et **43** n'ont pas pu être isolés car ils se décomposent à température ordinaire.

Action du phosphazène 24 sur le propanediol-1,3. Le mode opératoire est identique. Le spectre de r.m.n. de ^{31}P à basse température fait apparaître un seul signal à -1 ppm. Le composé correspondant a pu être isolé et identifié avec l'oxyde **13**.

Action du phosphazène 24 sur le pyrocatechol. A une solution chloroformique de 2,62 g du phosphazène **24** (10^{-2} mole) refroidie à -20°C et maintenue sous atmosphère d'azote, on ajoute 1,10 g de pyrocatechol (10^{-2} mole) dissous dans du chloroforme. Au bout de 4 heures, on laisse la solution revenir à la température ordinaire puis on la concentre. Le spectre de r.m.n. de ^{31}P fait apparaître un signal à -29 ppm qui disparaît au bout de quelques minutes et est remplacé par deux autres signaux à -52 et -1 ppm dans les proportions 10/90. Ces deux derniers signaux ont été identifiés respectivement avec ceux des composés **45** et **13**. Le spiroposphorane **45** se décompose quand on concentre la solution.

Action des phosphoradamantanes 3, 5 et 10 sur les diols et le pyrocatechol en présence d'azodi(carboxylate d'éthyle). A une solution chloroformique de 10^{-2} mole du phosphoradamantane **3**, **5** ou **10** maintenue sous atmosphère d'azote, on ajoute la quantité stoechiométrique du diol (éthylèneglycol, propanediol-1,3 ou diméthyl-2,2 propanediol-1,3) ou du pyrocatechol. Le mélange est refroidi à -20°C . Puis, toujours sous atmosphère d'azote, on ajoute, très lentement et en agitant énergiquement 1,74 g d'azodi(carboxylate d'éthyle) (10^{-2} mole). Les produits de la réaction ont été identifiés dans la plupart des cas grâce à la r.m.n. de ^{31}P à -20°C . **3** + éthylèneglycol: uniquement un signal à $+7,5$ ppm qui est celui de l'oxyde **1**. **3** + propanediol-1,3: même résultat. **3** + pyrocatechol à -70°C : un signal à -82 ppm identifié à celui de **47** d'après les résultats de la littérature.²⁹ **5** + éthylèneglycol: deux signaux à $-27,8$ et -10 ppm (proportions: 30/70) identifiés respectivement avec ceux du spiroposphorane **40** et de l'oxyde **6**; à température ordinaire, le signal du phosphorane **40** disparaît entièrement. **5** + propanediol-1,3: deux signaux à -70 (**42**) et -10 (**6**) (proportions: 20/80); le premier disparaît à température ordinaire. **5** + diméthyl-2,2 propanediol-1,3: deux signaux à -66 (**43**) et -10 (**6**) (proportions: 15/85); le premier disparaît à température ordinaire. **5** + pyrocatechol: deux signaux à $-43,2$ (**46**) et -10 (**6**) (proportions: 30/70); le premier disparaît à température ordinaire. **10** + éthylèneglycol: un seul signal à -68 ppm. A température ordinaire, il apparaît un deuxième signal à -1 ppm identifié avec celui de l'oxyde **13**. La solution est concentrée de moitié, puis filtrée. Le chloroforme restant est évaporé dans le vide de la trompe à eau. Le précipité obtenu est recristallisé dans le mélange benzène-hexane (1-1). On obtient ainsi 0,9 g du spiroposphorane **41**. Rdt = 40%. F = $223-5^\circ\text{C}$. RMN ^{31}P (CHCl_3): $\delta(\text{ppm}) = -68$. Analyse: calc. pour $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2\text{P}$, C, 44,24; H, 7,42; N, 19,35; P, 14,26; tr., C, 44,16; H, 7,35; N, 19,66; P, 14,35. **10** + propanediol-1,3: un signal à -1 ppm identifié à celui de l'oxyde **13**. **10** + pyrocatechol: un signal à -52 ppm identifié avec celui du spiroposphorane **45**; à température ordinaire, ce signal disparaît et est remplacé par un signal à -1 ppm identifié à celui de l'oxyde **13**.

Lorsque l'action du mélange phosphoradamantane + diol sur l'azodi(carboxylate d'éthyle) est réalisée à la température ordinaire, la r.m.n. de ^{31}P montre que, dans tous les cas, il se forme uniquement l'oxyde correspondant. 1,6 g du phosphoradamantane **5** (10^{-2} mole) et 1,06 g de diéthylèneglycol (10^{-2} mole) sont dissous dans 50 cm^3 de chlorure de méthylène, sous atmosphère d'azote. On ajoute goutte à goutte, en agitant énergiquement et en maintenant la température à 15°C , 1,74 g d'azodi(carboxylate d'éthyle) (10^{-2} mole). On concentre un peu. Le spectre de r.m.n. ^{31}P de la solution fait apparaître un seul signal à -10 ppm identifié à celui de l'oxyde **6**. La solution est distillée à la pression ordinaire. La fraction qui passe entre 95 et 105°C est redistillée: il s'agit du dioxanne-1,4 Eb₇₆₀ = 100°C (litt = 101°C) n₂₀ = 1,422₂ (litt: 1,4224). RMN ^1H (pur): $\delta(\text{ppm}) = 3,6$ (CH_2).

BIBLIOGRAPHIE

1. J. P. Majoral, R. Kraemer, J. Navech et F. Mathis, *Tetrahedron*, **32**, 2633 (1976).
2. H. Stetter et K. H. Steinacker, *Chem. Ber.*, **85**, 451 (1952).
3. T. L. Brown, J. G. Verkade et T. S. Piper, *J. Phys. Chem.*, **65**, 2051 (1961).
4. D. J. Daigle, A. B. Pepperman Jr. et S. L. Vail, *J. Heterocyclic Chem.*, **11**, 407 (1974).
5. D. J. Daigle et A. B. Pepperman Jr., *J. Chem. and Engineering Data*, **20**, 448 (1975).

6. E. Fluck et J. E. Forster, *Chem. -Ztg.*, **99**, 246 (1975).
7. E. Fluck, J. E. Forster, J. Weidlein et E. Hadicke, *Z. Naturforsch.*, B, **32**, 499 (1977).
8. D. S. Payne, H. Nöth et G. Henniger, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, p. 327 (1965).
9. F. Mathey et G. Senney, *J. Organometal. Chem.*, **105**, 73 (1976).
10. F. Mathey, *J. Organometal. Chem.*, **87**, 371 (1975).
11. F. Mercier et F. Mathey, communication personnelle.
12. M. T. Boisdon, C. Malavaud, B. Tangour et J. Barrans, *Phosphorus and Sulfur*, **8**, 305 (1980).
13. J. Navech, R. Kraemer et J. P. Majoral, *Tetrahedron Letters*, p. 1449 (1980).
14. H. Staudinger et J. Meyer, *Helv. Chim. Acta*, **2**, 635 (1919).
15. J. E. Leffer et R. D. Temple, *J. Amer. Chem. Soc.*, **89**, 5235 (1967).
16. W. L. Mosby et M. L. Silva, *J. Amer. Chem. Soc.*, **87**, 1003 (1965).
17. J. S. Thayer et R. West, *Inorg. Chem.*, **3**, 406 (1964).
18. A. V. Kirsanov, Phosphazo compounds, Naukova Dumka, Kiev (1965).
19. G. C. Demitras, R. A. Kent et A. G. Mac Diarmid, *Chem. and Ind.*, p. 1712 (1964).
20. R. Schmutzler, *Angew. Chem.*, **4**, 893 (1964).
21. A. Schmidpeter et J. Luber, *Chem. Ber.*, **108**, 820 (1975).
22. J. Ebeling et A. Schmidpeter, *Angew. Chem.*, **8**, 707 (1969).
23. M. Sanchez, J. F. Brazier, D. Houalla et R. Wolf, *Nouveau J. Chim.*, **3**, 775 (1979).
24. B. A. Arbuzov, N. A. Polezhaeva et V. S. Vinogradova, *Izvest. Akad. Nauk. S.S.S.R., Ser. Khim.*, p. 2525 (1968).
25. D. C. Morisson, *J. Org. Chem.*, **23**, 1072 (1958).
26. E. Brun et R. Huisgen, *Angew. Chem., Int. Edn.*, **8**, 513 (1969).
27. H. Gonçalves, J. R. Dormoy, H. Fauduet, Y. Chapleur, R. Burgada et B. Castro, *Phosphorus and Sulfur*, **8**, 147 (1980).
28. J. P. Majoral, R. Kraemer, T. N'Gando M'Pondo et J. Navech, *Tetrahedron Letters*, **21**, 1307 (1980).
29. H. Goldwhite, P. Gysegem, S. Show et C. H. Swyke, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, p. 16 (1975).
30. H. R. Allcock, *J. Amer. Chem. Soc.*, **85**, 4050 (1963).
31. J. I. G. Cadogan, N. J. Stewart et N. J. Tweddle, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, p. 182 (1978).
32. J. I. G. Cadogan, I. Gosney, E. Henry, T. Naisby, B. Nay et N. J. Stewart, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, p. 189 (1979).
33. J. T. Carlock et M. P. Mack, *Tetrahedron Letters*, p. 5153 (1978).
34. J. Jaud, M. Benhammou, J. P. Majoral et J. Navech, *Z. Kristallogr.*, (sous presse).
35. E. Fluck, J. E. Forster, J. Weidlein et E. Hadicke, *Z. Naturforsch.*, B, **82**, 499 (1977).
36. D. W. Allen et B. F. Taylor, *J. Chem. Research*, (S), p. 220 (1981).