

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>

## OZONIDES DU PHOSPHORE STABILITE ET STEREOCHIMIE

F. El Khatib<sup>a</sup>; A. M. Caminade<sup>a</sup>; M. Koenig<sup>a</sup>

<sup>a</sup> E.R.A. 926, Université Paul Sabatier, Toulouse Cédex, France

**To cite this Article** Khatib, F. El , Caminade, A. M. and Koenig, M.(1984) 'OZONIDES DU PHOSPHORE STABILITE ET STEREOCHIMIE', Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 20: 1, 55 — 66

**To link to this Article:** DOI: 10.1080/03086648408077611

**URL:** <http://dx.doi.org/10.1080/03086648408077611>

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.

## OZONIDES DU PHOSPHORE STABILITE ET STEREOCHIMIE

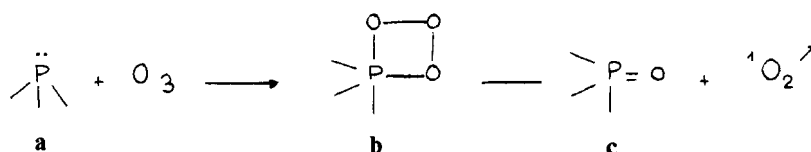
F. EL KHATIB, A. M. CAMINADE et M. KOENIG\*

*E.R.A. 926, Université Paul Sabatier, 31062 Toulouse Cédex, France*

(Received December 28, 1983)

A phosphorus ozonides series was obtained by reaction of ozone on various phosphites (**1a-13a**). The oxidative addition of ozone leads to trioxophosphetane ring formation branched on pentacoordinated (**1b-9b**) or hexacoordinated (**10b-13b**) phosphorus. The stability and stereochemistry of these compounds were studied.

En 1961, Quentin E. Thompson<sup>1</sup> a montré que l'ozone réagit à basse température sur le triphénylphosphite, pour conduire par addition oxydante, à la formation d'un adduit 1 : 1. Celui-ci comporte le cycle trioxophosphétane, branché sur un atome de phosphore pentacoordiné. Le phosphorane est peu stable et se décompose en donnant l'ester phosphorique correspondant et de l'oxygène à l'état singulet.<sup>2-4</sup>



Nous avons cherché à étendre cette réaction à de nouveaux adduits,<sup>5-7</sup> en faisant réagir l'ozone sur des phosphites variés **1a-13a** (cf. Tableau I).

Dans ce but, nous avons fait réagir l'ozone sur le tris (fluoro-4 phényl)phosphite **2a**, sur des dioxaphospholanes-1,3,2 diversement substitués (**3a-6a**), sur des dioxaphosphorinanes-1,3,2 (**7a-9a**) et sur des phosphites porteurs du ligand 8-hydroxy-quinoléine (**10a-13a**).

### RÉSULTATS

Les ozonations sont effectuées à basse température, dans différents solvants, à  $-78^{\circ}\text{C}$  dans le chlorure de méthylène pour **1a-6a**, dans un mélange 1:1 de toluène/chlorure de méthylène pour **7a-9a** et à  $-60^{\circ}\text{C}$  dans le diméthyl formamide pour **10a-13a**.

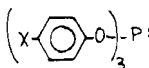
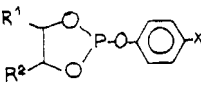


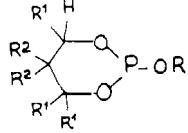
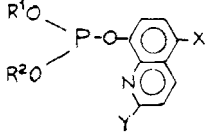



Le dosage de l'ozone, effectué dans chaque cas permet de conclure que l'ozonide est un adduit 1 : 1.

Nous avons observé ces adduits en RMN <sup>31</sup>P à basse température.

Les valeurs  $\delta^{31}\text{P}$  sont de l'ordre de  $-63$  pour **1b**, **2b**,  $-37$  pour **3b-6b**,  $-55$  pour **7b**, **8b**. L'ozonide **9b** n'a pas été observé, les seuls signaux enregistrés sont situés à

\*Author to whom all correspondence should be addressed.

TABLEAU I  
Formule des phosphites de départ

Composés	No. composé	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R	X	Y
	<b>1a</b>				X = H	
	<b>2a</b>				X = F	
	<b>3a</b>	R <sup>1</sup> + R <sup>2</sup> = 			X = H	
	<b>4a</b>	R <sup>1</sup> + R <sup>2</sup> = 			X = F	
	<b>5a</b>	R <sup>1</sup> = C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	R <sup>2</sup> = H		X = F	
	<b>6a</b>	R <sup>1</sup> = C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	R <sup>2</sup> = C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>		X = H	
	<b>7a</b>	R <sup>1</sup> = H	R <sup>2</sup> = CH <sub>3</sub>	R <sup>3</sup> = C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>		
	<b>8a</b>	R <sup>1</sup> = CH <sub>3</sub>	R <sup>2</sup> = H	R <sup>3</sup> = C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>		
	<b>9a</b>	R <sup>1</sup> = CH <sub>3</sub>	R <sup>2</sup> = H	R <sup>3</sup> = iPr		
	<b>10a</b>	R <sup>1</sup> = C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	R <sup>2</sup> = C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>		X = H	Y = H
	<b>11a</b>	R <sup>1</sup> + R <sup>2</sup> = 			X = H	Y = H
	<b>12a</b>	R <sup>1</sup> + R <sup>2</sup> = 			X = Cl	Y = H
	<b>13a</b>	R <sup>1</sup> + R <sup>2</sup> = 			X = H	Y = CH <sub>3</sub>

$\delta^{31}\text{P} = -10$  et  $-9$ . Les valeurs de  $\delta^{31}\text{P}$  obtenues pour **10b–13b** sont toutes situées vers les champs forts, au-delà de  $-90$  (cf. Tableau II).

Les décompositions des adduits formés sont observées à différentes températures: à  $-50$  pour **7b**, **8b**, à  $-10^\circ\text{C}$  pour **2b**, à  $+5^\circ\text{C}$  pour **3b–6b** et au-delà de  $+25^\circ\text{C}$  pour **10b–13b**.

Nous avons déterminé par RMN les constantes de vitesse de décomposition des adduits ozonides; les valeurs apparaissent dans le Tableau III.

Dans le cas de **4b**, nous avons mesuré les paramètres d'activation entre  $0^\circ\text{C}$  et  $+10^\circ\text{C}$  (cf. Tableau IV).

Sur une même solution à concentration constante, les valeurs obtenues sont:  $\Delta H^\ddagger = 18$  kcal/mole;  $\Delta S^\ddagger = -8$  u.e.

Pour vérifier la nature du dégagement d'oxygène, nous avons ajouté des solutions de **1b** ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ), **2b** ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ), **4b** ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ), **6b** ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{C}_7\text{D}_8$ ), **7b** ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{C}_7\text{D}_8$ ), **10b** ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) et **11b** (DMF) sur des solutions de rubrène. Dans chacun des cas, on constate par rapport à une solution témoin, la décoloration de ces dernières.

TABLEAU II

Valeurs de  $\delta^{31}\text{P}$  des différents composés (elles sont comptées positivement vers les champs faibles par rapport à  $\text{H}_3\text{PO}_4$  85%)

Substrats	Etats d'oxydation		
	a	b	c
<b>1</b>	127	-63	-18
<b>2</b>	127	-61	-16
<b>3</b>	127	-37	+6
<b>4</b>	126	-37	+7
<b>5</b>	134*	-36.4	10.1
	132	-35.6	9.5
<b>6</b>	134.5	-28.3	13.9
	131	-37.3	9.3
<b>7</b>	115	-53	-13
<b>8</b>	120.7	-56	-13.7
	120.1	-55.7	-14.9
<b>9</b>	128	non	-9
	127	déTECTÉ	-10
<b>10</b>	125	-122	-17
<b>11</b>	125	-102	6
<b>12</b>	124	-102	6
<b>13</b>	125	-93	10

\* $J_{\text{PF}} = 1.5$  Hz pour **5a**.

TABLEAU III

Constantes de vitesse de décomposition des ozonides déterminées par RMN

Composés	$k \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$	$\Delta G^\ddagger$ kcal/mole	$T^\circ\text{C}$	Solvant
<b>1b</b>	740	18	-5	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$
<b>3b</b>	78	20.1	+4	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$
<b>4b</b>	52	20.3	+3	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$
<b>8b<sub>2</sub></b>	40	16.6	-47	Toluène $\text{d}_8$ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$
<b>10b</b>	54	22.4	+32	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$
<b>10b</b>	160	22.6	+44	DMF
<b>11b</b>	62	23	+41	DMF
<b>12b</b>	25.6	22.3	+25	DMF

Cette décoloration correspond à la formation de l'endoperoxyde de rubrène détecté par CLHP pour **1b** comme le seul produit d'oxydation obtenu.

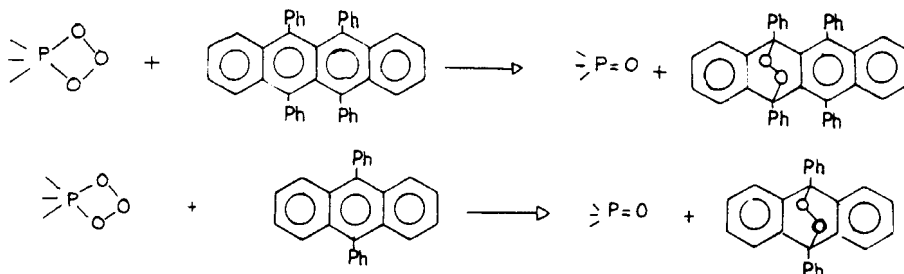


TABLEAU IV

Variation de la constante de vitesse de décomposition en fonction de la température pour le composé **4b**

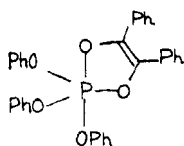
$T^{\circ}\text{C}$	$k \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$	$\Delta G^{\ddagger}$ kcal/mole
0	37	20.22
3	52	20.26
4	58	20.27
7	86	20.28
10	94	20.45

De la même façon une solution de **1b**, **4b** et **10b** dans le chlorure de méthylène ajoutée à une solution de diphenyl-9, 10 anthracène dans le même solvant provoque l'oxydation de l'anthracène sous forme d'endopéroxyde observé à la fois en U.V. et CLHP.<sup>8</sup>

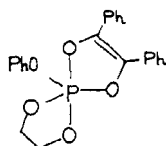
## DISCUSSION

La stoechiométrie de la réaction d'ozonation, les valeurs de  $\delta^{31}\text{P}$ , ainsi que les propriétés oxydantes des adduits, confirment la formation du motif trioxophosphétane, lors de l'addition oxydante de l'ozone.

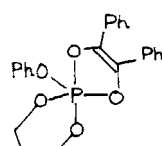
Les valeurs de  $\delta^{31}\text{P}$  sont proches de celles relevées dans la littérature, pour des composés analogues. En effet, le composé **14**<sup>9</sup> possède une valeur de  $\delta^{31}\text{P}$  proche de celle de **1b** et **2b**. Les composés **3b-6b** ont des paramètres  $\delta^{31}\text{P}$  proches de ceux du composé **15**,<sup>9</sup> tandis que la valeur de  $\delta^{31}\text{P}$  du composé **16**<sup>9</sup> est tout à fait comparable à celle de **7b** et **8b**;



**14**  
 $\delta^{31}\text{P} = -62,5$

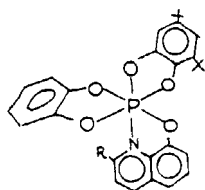


**15**  
 $\delta^{31}\text{P} = -32,2$

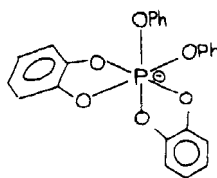


**16**  
 $\delta^{31}\text{P} = -53,7$

Les valeurs élevées de  $\delta^{31}\text{P}$  de **10b-13b** sont caractéristiques de composés di ou tris-chélatés, dans lequel l'atome de phosphore est hexacoordiné (cas des composés **17**<sup>10</sup> et **18**<sup>11</sup> décrits dans la littérature.



**17**  
 $\text{R} = \text{H} \quad \delta^{31}\text{P} = -88$   
 $\text{R} = \text{CH}_3 \quad \delta^{31}\text{P} = -78$



**18**  
 $\delta^{31}\text{P} = -107$

Le branchement des cycles introduit des anisotropies de déplacement chimique qui dépendent de la taille des cycles. C'est ainsi que les cycles à quatre ou à cinq chaînons ont des influences très proches. Par contre, le branchement des cycles à six chaînons modifie de façon sensible les  $\delta^{31}\text{P}$ .

L'information apportée dans ces conditions permet de distinguer de façon univoque la nature de l'addition oxydante de l'ozone.

Les ozonides phosphorés sont tous des composés instables.<sup>12-14</sup> Toutefois, leur instabilité est variable, puisque les enthalpies libres d'activation correspondant à leur décomposition sont comprises entre 16 et 23 kcal/mole (cf. Tableau III).

Par rapport à l'ozonide de triphénylphosphite **1b**, le motif trioxophosphétane est plus stable, lorsqu'il est engagé dans une molécule spirannique comportant un motif à cinq chaînons (**3b-6b**), tandis qu'il est moins stable, lorsqu'il fait partie d'un spiroposphorane contenant un cycle à six chaînons (**7b, 8b**); la nature du ligand extracyclique influence la stabilité des adduits. La substitution d'un hydrogène par un fluor, dans le cas de **4b** n'a pas d'influence importante, en effet la stabilité de **4b** par rapport à celle de **3b** n'est augmentée que de 0.2 kcal/mole.

Par contre la substitution de PhO par OiPr a des effets importants sur la stabilité de l'ozonide puisqu'il n'a pas été possible de détecter **9b** même à  $-70^\circ\text{C}$ .

La stabilité des ozonides est augmentée lorsque le motif trioxophosphétane est engagé dans une molécule à phosphore hexacoordiné (cf. Tableau V).

Dans l'hexacoordination, la stabilité dépend aussi de la nature du solvant: le composé **11b** est beaucoup plus stable dans le DMF que dans le chlorure de méthylène. Le phénomène est moins prononcé pour **10b** (cf. Tableau VI).

TABLEAU V  
Stabilités comparées d'ozonide à phosphore penta et hexacoordiné

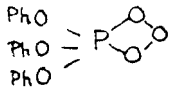
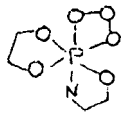
No. composé	$\Delta G^*$ kcal · mole <sup>-1</sup>	T °C	Solvant	Coordinece de l'atome de phosphore	Environnement
<b>1b</b>	18	-5	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	V	
<b>10b</b>	22.4	+30	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	VI	

TABLEAU VI  
Comparaison des enthalpies libres d'activation en fonction du solvant des réactions de décomposition des ozonides **10b** et **11b**

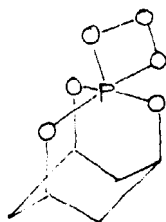
Composés	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	DMF
<b>10b</b>	22.4	22.6
<b>11b</b>	< 21	23

Comme les ozonides du phosphore hexacoordiné (**10b**–**13b**) sont des sels de Lewis, on comprend aisément le rôle stabilisant des solvants polaires comme le DMF.

Ces résultats cinétiques obtenus par RMN sont en accord avec ceux obtenus dans la littérature par des méthodes mesurant les cinétiques de dégagement de l'oxygène.<sup>12,15,16</sup>

Cette coïncidence des deux méthodes, permet de considérer que l'effet du champ magnétique sur les cinétiques de décomposition est au plus de l'ordre de grandeur des erreurs expérimentales.

Cette observation recoupe bien les résultats de Turro.<sup>17</sup> En effet, ce dernier a montré lors de la décomposition des endoperoxydes que le champ magnétique diminuait le rendement en oxygène à l'état singulet mais ne modifiait pas les constantes de vitesse de décomposition. De même, les résultats donnant les paramètres d'activation de **4b**  $\Delta H^\ddagger = 18$  kcal/mole,  $\Delta S^\ddagger = -8$  u.e sont en tous points comparables aux valeurs  $\Delta H^\ddagger = 18.6$  kcal/mole et  $\Delta S^\ddagger = -6.3$  u.e du composé **19**.<sup>16</sup>

**19**

## STÉRÉOCHIMIE

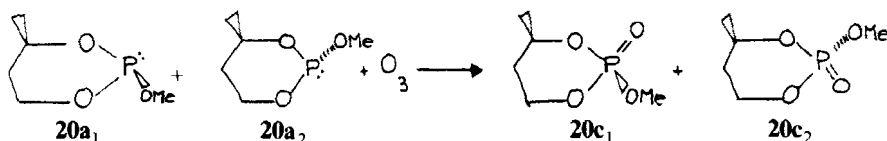
L'introduction de centres chiraux portés par les cycles des phosphites (**5a<sub>1</sub>**, **5a<sub>2</sub>**), (**6a<sub>1</sub>**, **6a<sub>2</sub>**), (**8a<sub>1</sub>**, **8a<sub>2</sub>**) et (**9a<sub>1</sub>**, **9a<sub>2</sub>**) crée une diastéréoisomérisie détectable en RMN <sup>31</sup>P (cf. Figures 1, 2).<sup>18–23</sup>

Cette diastéréoisomérisie est encore détectable, lors de la formation des ozonides (**5b<sub>1</sub>**, **5b<sub>2</sub>**), (**6b<sub>1</sub>**, **6b<sub>2</sub>**), et (**8b<sub>1</sub>**, **8b<sub>2</sub>**) et des esters phosphoriques (**5c<sub>1</sub>**, **5c<sub>2</sub>**), (**6c<sub>1</sub>**, **6c<sub>2</sub>**) et (**8c<sub>1</sub>**, **8c<sub>2</sub>**).

Dans tous les cas, on constate que le rapport entre les isomères des phosphites de départ est conservé, après l'addition oxydante d'ozone et après leur décomposition (cf. Tableau VII).

Cette conservation a pu être observée pour **9a** et **9c**, alors que dans ce cas, nous n'avons pu détecter l'intermédiaire ozonide **9b**. Ces observations confirment les résultats obtenus par G. Newton<sup>24</sup> et D. B. Denney.<sup>25</sup> Elles permettent de considérer les réactions d'oxydation par l'ozone comme stéréosélectives.

Dans le cas des dioxaphosphorinanes-1,3,2 (composé **20**), D. B. Denney a mis en évidence une telle stéréospécificité.



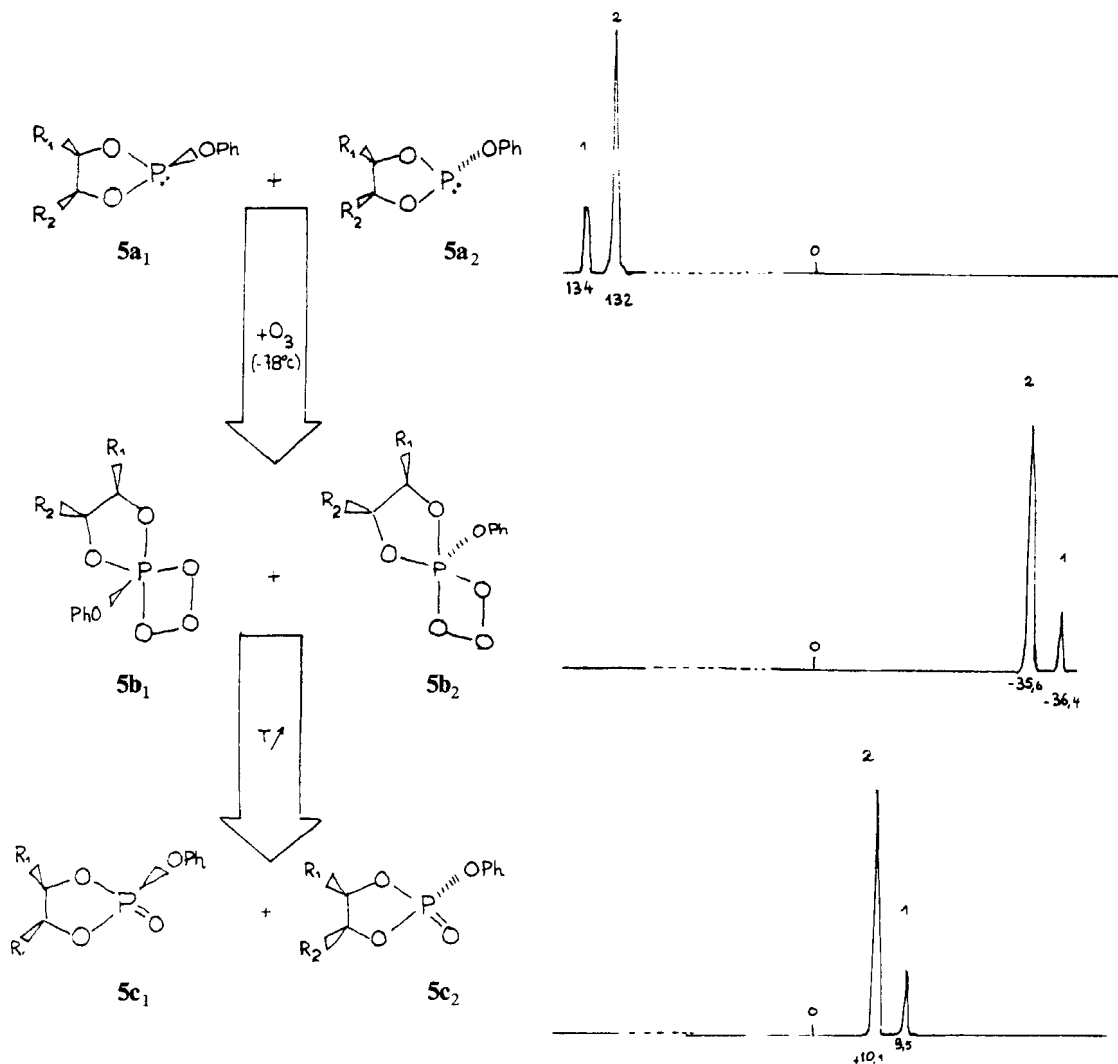


FIGURE 1 Conservation du rapport entre les diastéréoisomères (**5a<sub>1</sub>**, **5a<sub>2</sub>**), (**5b<sub>1</sub>**, **5b<sub>2</sub>**) et (**5c<sub>1</sub>**, **5c<sub>2</sub>**) après ozonation et décomposition thermique.

Toutefois il observe une anomalie dans l'ozonation du mélange **20a<sub>1</sub>/20a<sub>2</sub>** = 79/21 qui lui donne un mélange **20c<sub>1</sub>/20c<sub>2</sub>** = 69/31. Il constate sans l'expliquer une perte de stéréospécificité, lors de l'ozonation des isomères **20a<sub>1</sub>** et **20a<sub>2</sub>**. Selon nous, cette perte peut avoir lieu:

- S'il existe un échange entre les phosphites isomères **20a<sub>1</sub>**  $\rightleftharpoons$  **20a<sub>2</sub>** (A)
- Lors de l'addition oxydante (passage de **20a**  $\rightarrow$  **20b**) (B)
- Si les isomères pentacoordinés s'échangent entre eux par un processus de pseudorotation (**20b<sub>1</sub>**  $\rightleftharpoons$  **20b<sub>2</sub>**) (C)
- Lors de la décomposition de l'ozonide (passage de **20b**  $\rightarrow$  **20c**) (D)
- S'il existe un échange entre les phosphates isomères **20c<sub>1</sub>**  $\rightleftharpoons$  **20c<sub>2</sub>** (E)



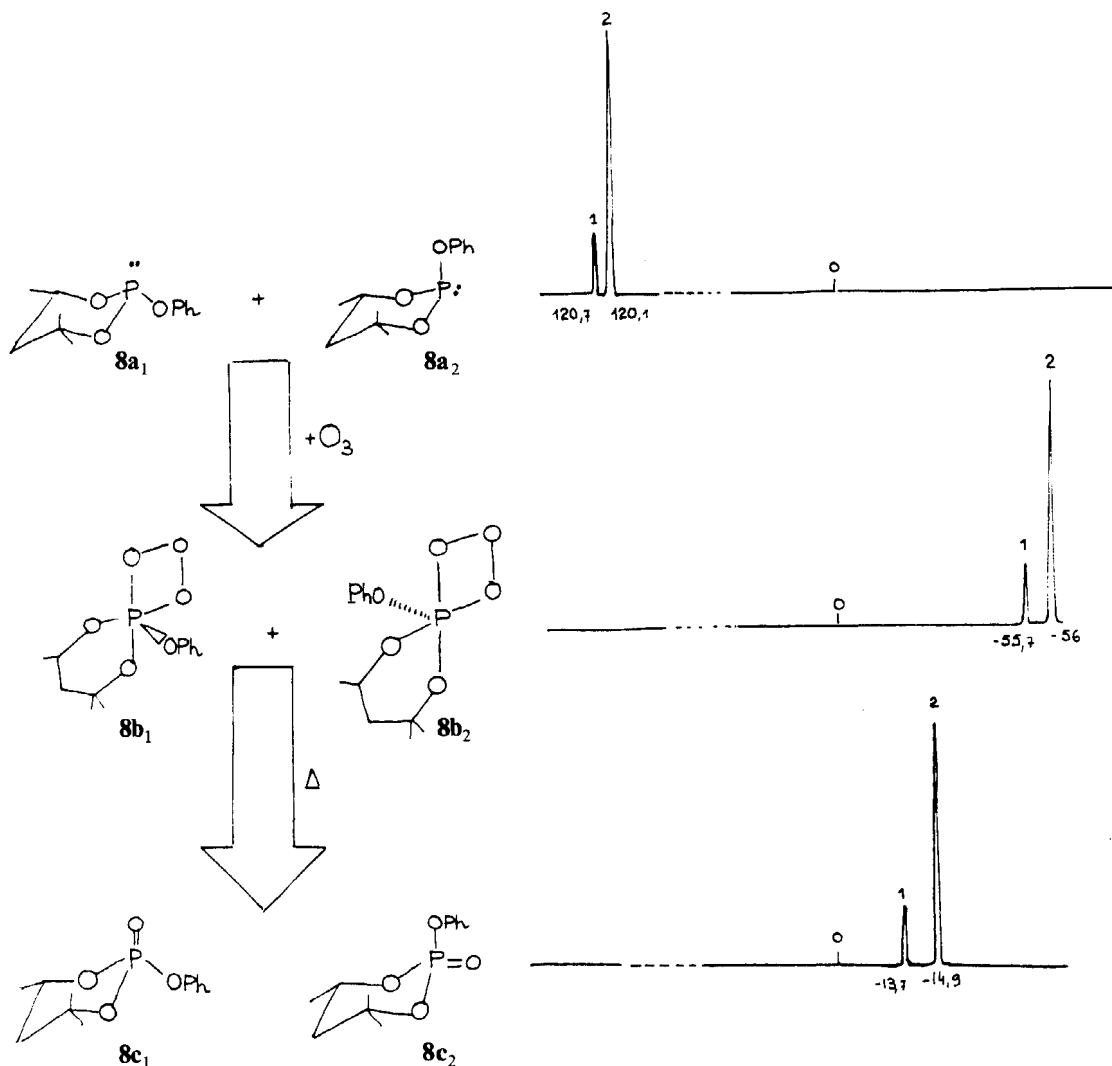
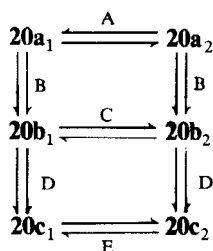


FIGURE 2 Conservation du rapport entre les diastéréoisomères ( $8a_1, 8a_2$ ), ( $8b_1, 8b_2$ ) et ( $8c_1, 8c_2$ ) après ozonation et décomposition thermique.<sup>18-23</sup>



Nous avons écarté du champ des hypothèses l'échange hautement improbable entre les phosphates  $20c_1$  et  $20c_2$  (E). Après avoir vérifié que les rapports entre les

TABLEAU VII

Pourcentages et paramètres RMN des différents diastéréoisomères

No. composé	No. isomère	%	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{P} \text{---} \text{P} \text{---} \text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \end{array}$		
			$a_2^1$	$b_2^1$	$c_2^1$
5	1	35	134	-36.4	9.5
	2	65	132	-35.6	10.1
6	1	5	134.5	-28.3	13.9
	2	95	131	-37.3	9.3
8	1	40	120.7	-55.7	-13.7
	2	60	120.1	-56	-14.9
8	1	15	120.7	-55.7	-13.7
	2	85	120.1	-56	-14.9
9	1	30	128	non	-9
	2	70	127	détekté	-10
9	1	15	128	non	-9
	2	85	127	détekté	-10

diastéréoisomères  $a_1/a_2$  et  $b_1/b_2$  sont conservés dans les coordinences III et V, nous avons suivi en RMN  $^{31}\text{P}$ , la décomposition de chacun des ozonides pentacoordinés  $8b_1$  et  $8b_2$  en fonction du temps à  $-47^\circ\text{C}$ . Les deux isomères ont des stabilités différentes. L'isomère  $8b_2$  se décompose avec une constante de vitesse  $k_{b_2} = 4 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ , tandis que  $8b_1$  est extrêmement instable à cette température; sa constante de vitesse de décomposition est de l'ordre de  $k_{b_1} \sim 5k_{b_2}$ .

L'isomère pentacoordiné le moins abondant  $8b_1$  est donc le moins stable. Par ailleurs à  $-51^\circ\text{C}$  dans le cas du mélange  $8a_1/8a_2 = 40/60$  ou [à  $-47^\circ\text{C}$  dans le cas du mélange  $8a_1/8a_2 = 15/85$ ] lorsque l'isomère  $8b_1$  a complètement disparu, la concentration en  $8c_1$  reste constante (cf. Figure 3).

Lorsqu'il ne reste plus que  $8b_2$  à  $-51^\circ\text{C}$ , nous avons abaissé la température jusqu'à  $-70^\circ\text{C}$ . L'isomère  $8b_1$  ne réapparaît plus. Ce fait exclut la possibilité d'un échange entre les isomères  $8b_1$  et  $8b_2$ . On comprend alors que l'ozonation de deux mélanges différents de  $8a$ , le mélange  $8a_1/8a_2 = 40/60$  et le mélange  $8a_1/8a_2 = 15/85$ , conduise à la formation de l'ozonide dans les mêmes proportions  $8b_1/8b_2 = 40/60$ ,  $8b_1/8b_2 = 15/85$ . Cette observation montre que les deux isomères  $8a_1$  et  $8a_2$  réagissent avec l'ozone selon deux chemins réactionnels distincts. En d'autres termes, la formation de l'ozonide et sa décomposition sont des réactions stéréospécifiques. La diastéréoisométrie induite par la position relative des substituants du cycle est conservée, lorsque le motif dioxaphosphorinane est engagé dans la coordinence III, V ou IV.

La perte de stéréospécificité observée par D. B. Denney peut selon nous provenir d'un échange entre les phosphites isomères de départ.

En conclusion, nous avons pu caractériser une série d'ozonides du phosphore dont la stabilité varie entre 16 et 23 kcal/mole. Cette stabilité est fonction de la nature et de la taille des cycles entourant le phosphore dans les coordinences V ou VI. Elle permet d'envisager l'utilisation d'ozonides dans les réactions d'oxydation dans des intervalles de température compris entre  $-40^\circ\text{C}$  et  $+40^\circ\text{C}$ .

Enfin, l'addition oxydante de l'ozone sur les phosphites, ainsi que la décomposition des ozonides en phosphates sont des réactions stéréospécifiques.

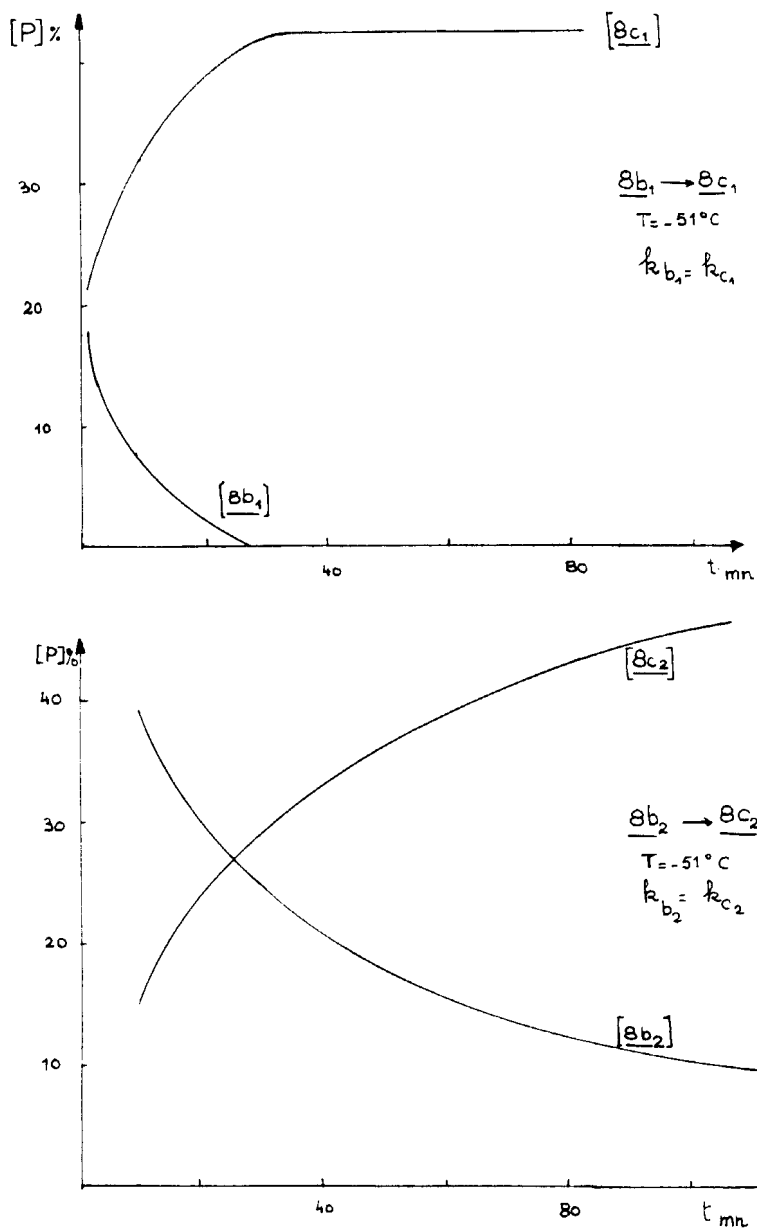


FIGURE 3 Avancement des réactions  $\underline{8b} \rightarrow \underline{8c}$  à  $-51^\circ\text{C}$  pour chacun des isomères 1 et 2 ( $k_{b_1} \sim 5k_{b_2}$ ).

## PARTIE EXPERIMENTALE

### Préparation des phosphites 2a-13a

1—Composé **2a** On fait tomber goutte à goutte 1.37 g de trichlorure de phosphore dissous dans 10 ml d'éther, dans un mélange de 3.36 g de *p*-fluorophénol et 3.03 g de triéthylamine. Le chlorhydrate précipité est filtré. Le filtrat est recueilli. On chasse l'éther et on isole 90% du phosphite sous forme liquide ( $\delta^{31}\text{P} = 126.7$ ).

2—Composé **3a** 1.95 g d'orthophénylène chlorophosphite sont dissous dans 10 ml de toluène refroidi à 0°C. On fait tomber goutte à goutte un mélange de 0.94 g de phénol et 1.01 g de triéthylamine dissous dans 20 ml de toluène. Après 30 mn d'agitation du mélange réactionnel, on laisse revenir à température ambiante. On ajoute 20 ml d'éther. La quantité attendue du précipité de chlorhydrate est filtrée. On évapore le solvant et le produit est séché (Rdt 95%). Le produit pur est obtenu après distillation ( $E_{b,0.05} = 80^\circ\text{C}$ ) avec un rendement de 40%.  $\delta^{31}\text{P} = 127$ .

3—Composé **4a** On utilise la même méthode que ci-dessus.  $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{FO}_3\text{P}$ : Calc. %: C, 57.60; H, 3.20; F, 7.60. Tr. %: C, 60.3; H, 3.73; F, 7.22.  $\delta^{31}\text{P} = 126$   $\delta^{19}\text{F}$  (réf.  $\text{CF}_3\text{COOH}$ ) = -39.

4—Composé **5a** On fait réagir un mélange de 0.53 g de *p*-fluorophénol et 0.48 g de triéthylamine sur 0.95 g de chloro-2, phényl-4, dioxophospholane-1,3,2 avec le même mode opératoire que pour **3a**. Isomère cis (35%)  $\delta^{31}\text{P} = 134$ . Isomère trans (65%)  $\delta^{31}\text{P} = 132$ .  $\delta^{19}\text{F}$  (référence  $\text{CF}_3\text{COOH}$  5%) = -44.7,  $J_{\text{P-F}} = 1.5$  Hz.

5—Composé **6a** 1.95 g de dichlorophénoxyphosphite sont dissous dans 10 ml de toluène refroidi à 0°C. On fait tomber goutte à goutte et sous agitation un mélange de 2.14 g de diphenyl-1,2 éthanediol et 2.02 g de triéthylamine dissous dans 45 ml de toluène. Après 30 mn d'agitation, on laisse revenir à température ambiante. On ajoute 30 ml d'éther. Le poids attendu du précipité de chlorhydrate est obtenu. On évapore le solvant et sèche 90% du produit attendu. Isomère cis (5%)  $\delta^{31}\text{P} = 134.5$ . Isomère trans (95%)  $\delta^{31}\text{P} = 131$ .

6—Composé **7a** On utilise la méthode décrite pour **3a**. On fait réagir 1.2 g de phénol dissous dans 10 ml de toluène et 1.31 g de triéthylamine dissous dans 10 ml du même solvant sur 2.36 g de chloro-2 diméthyl-5,5 dioxaphosphorinane-1,3,2. 90% du produit attendu est isolé.  $\delta^{31}\text{P} = 115$ .

7—Composé **8a** On utilise la méthode décrite pour **6a**. On fait réagir 2.02 g de triéthylamine et 1.18 g de méthyl-2 pentanediol-2,4 sur 1.95 g de dichlorophénoxyphosphite. Le produit attendu est distillé  $E_{b,0.05} = 75^\circ\text{C}$  avec un rendement de 70%.

$\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{O}_3\text{P}$ : Calc. %: C, 60.00; H, 7.08; O, 20.00; P, 12.92. Tr. %: C, 59.85; H, 7.11; O, 20.02; P, 12.70.  $\delta^{31}\text{P} = 120.1, 120.7$ .

Le composé **8c** a été isolé sous forme de liquide huileux.

$\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{O}_4\text{P}$ : Calc. %: C, 56.25; H, 6.64; O, 25.00; P, 12.11. Tr. %: C, 55.32; H, 6.78; O, 26.84; P, 11.29.

8—Composé **9a** La même méthode que pour **6a** est utilisée. On fait réagir 2.02 g de triéthylamine et 1.18 g de méthyl-2, pentanediol-2,4 sur 1.61 g de dichloroisopropyloxyphosphite. On obtient 2.1 g de **9a** (Rdt = 80%). Isomère le moins abondant (30%)  $\delta^{31}\text{P} = 128$ . Isomère le plus abondant (70%)  $\delta^{31}\text{P} = 127$ .

9—Composé **10a** On utilise la même méthode que pour **3a**. On prépare 0.01 mole de phosphite, en faisant réagir un mélange de 1.01 g de triéthylamine et 1.45 g de 8-hydroxyquinoléine sur 2.52 g de chlorodiphénoxyphosphite. Le benzène est utilisé comme solvant. Après séchage, on obtient 3.2 g (Rdt = 90%) de **10a** sous forme d'un produit huileux.

10—Composé **11a** Nous avons utilisé la méthode décrite par C. Bui Cong Chanh<sup>26</sup> pour **11a**. On fait réagir un mélange de 1.01 g de triéthylamine et 1.45 g de 8-hydroxyquinoléine sur 1.74 g de *o*-phénylène chlorophosphite. On obtient une poudre jaune qu'on reprécipite dans un mélange de chlorure de méthylène et d'hexane. La poudre est d'abord dissoute dans le chlorure de méthylène (très peu soluble). Ensuite, on ajoute de l'hexane pour provoquer la précipitation du produit attendu. Celui-ci filtré et séché est une poudre blanche (Rdt = 60%).  $\delta^{31}\text{P} = 125$ .

11—Composé **12a** Le même mode opératoire que pour **3a** est employé. On fait réagir un mélange de 1.01 g de triéthylamine et 1.80 g de 5-chloro, 8-hydroxyquinoléine sur 1.74 g d'*o*-phénylène-chlorophosphite. On obtient une poudre jaune avec un rendement de 90%.  $\delta^{31}\text{P} = 124$ .

*Mode opératoire des réactions d'ozonation.* Dans tous les cas d'ozonation, nous nous sommes placés dans des conditions de débit, de pression d'oxygène et de puissance de la décharge électrique telles que nous avons une concentration de  $0.8 \cdot 10^{-3}$  mole d'ozone par litre d'oxygène. On utilise des réacteurs de faible diamètre (1 cm). On pèse une certaine quantité de produit à ozoner correspondant à  $10^{-3}$  mole dissoute dans 1 à 1.5 ml de solvant. La solution est versée dans le réacteur et refroidie à  $-78^\circ\text{C}$ . On fait barboter le mélange  $\text{O}_3/\text{O}_2$  dans la solution jusqu'à ce que la réaction soit terminée. L'ozone qui n'a pas réagi est chassé par un courant d'argon et dosé par iodométrie. Le rendement en ozonide varie entre 70 et 90%.

*Appareillage.* Le mélange ozone/oxygène est produit par un ozoneur Trailigaz (labo 76). Les spectres RMN ont été enregistrés sur des spectromètres Brucker WH 90 et Perkin Elmer modèle R 32. En RMN  $^{31}\text{P}$ , les signaux sont comptés positivement vers les champs faibles (référence  $\text{H}_3\text{PO}_4$  85%).

## REMERCIEMENT

Nous remercions particulièrement M. Dall'ava pour sa contribution à ce travail.

## BIBLIOGRAPHIE

1. Q. E. Thompson, *J. Amer. Chem. Soc.*, **83**, 845 (1961).
2. R. W. Murray et J. Wei Pinglin, *Ann. New York Acad. Sci.*, **171**, 121 (1970).
3. P. D. Bartlett, G. D. Mendenhall et A. P. Schaap, *Ann. New York Acad. Sci.*, **171**, 79 (1970).
4. H. H. Wasserman et R. W. Murray, Singlet oxygen. *Organic Chemistry*, Vol. 40, Academic Press (1979).
5. M. Koenig, F. El Khatib, A. Munoz et R. Wolf, *Tetrahedron Letters*, **4**, 23, 421 (1982).
6. A. M. Caminade, F. El Khatib et M. Koenig, *Phosphorus and Sulfur*, **14**, 381 (1983).
7. A. M. Caminade, F. El Khatib et M. Koenig, ICPC, Nice 5-9 Septembre 1983, *Phosphorus and Sulfur*, **18**, 97 (1983).
8. A. M. Caminade, F. El Khatib et M. Koenig, *j. aubry*, soumis à publication.
9. F. Ramirez, M. Nagabhushanam et C. P. Smith, *Tetrahedron*, **24**, 1785 (1968).
10. C. Bui Cong, G. Gence, B. Garrigues, M. Koenig et A. Munoz, *Tetrahedron*, 1825 (1979).
11. D. Hellwinkel et H. J. Wilfinger, *Chem. Ber.*, **103**, 1056 (1970).
12. L. M. Stephenson et D. E. MacClure, *J. Amer. Chem. Soc.*, **95**, 3074 (1973).
13. P. D. Bartlett et C. M. Lonzetta, *J. Amer. Chem. Soc.*, **105**, 1984 (1983).
14. C. M. Lonzetta, Thèse Ph.D. Université de Harvard (1976).
15. M. E. Brennan, *Chem. Comm.*, 956 (1970).
16. A. P. Schaap, K. Kees et A. L. Thayer, *J. Org. Chem.*, **40**, 8, 1185 (1975).
17. N. J. Turro, M. F. Chow et J. Rigaudy, *J. Amer. Chem. Soc.*, **103**, 7218 (1981).
18. J. H. Finley et D. B. Denney, *J. Amer. Chem. Soc.*, **92**, 362 (1970).
19. C. L. Bodkin et P. Simpson, *J. Chem. Soc. (B)*, 1136 (1971).
20. W. G. Bentrude et J. Hargis, *J. Amer. Chem. Soc.*, **92**, 7136 (1970).
21. J. A. Mosbo et J. G. Verkade, *J. Amer. Chem. Soc.*, **94**, 8224 (1972).
22. W. J. Stec et A. Okruszek, *J. Chem. Soc. Perkin I*, 1828 (1975).
23. S. I. Featherman et L. D. Quin, *J. Amer. Chem. Soc.*, **97**, 4349 (1975).
24. M. G. Newton et B. S. Campbell, *J. Amer. Chem. Soc.*, **96**, 7790 (1974).
25. D. B. Denney, D. Z. Denney et S. G. Schutzbank, *Phosphorus and Sulfur*, **8**, 369 (1980).
26. C. Bui Cong, Thèse no. 2004, Université Paul Sabatier, Toulouse (1977).