

This article was downloaded by:

On: 28 January 2011

Access details: *Access Details: Free Access*

Publisher *Taylor & Francis*

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



Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

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

SPIROPHOSPHORANES MACROCYCLIQUES PREPARES A PARTIR D'ISOPROPYLIDENE-MANNITOLS

Aurelio Munoz^a; Alexandre Rochal^b

^a Laboratoire des Interactions Moléculaires et de Réactivité Chimique et Photochimique (IMRCP), Université Paul Sabatier, Toulouse Cedex 4, France ^b Département de Chimie Physique Organique, Institut de Chimie de l'Université Nationale de Kharkov, Kharkov, Ukraine

To cite this Article Munoz, Aurelio and Rochal, Alexandre(2001) 'SPIROPHOSPHORANES MACROCYCLIQUES PREPARES A PARTIR D'ISOPROPYLIDENE-MANNITOLS', *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 174: 1, 177 – 192

To link to this Article: DOI: 10.1080/10426500108040242

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/10426500108040242>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

SPIROPHOSPHORANES MACROCYCLIQUES PREPARES A PARTIR D'ISOPROPYLIDENE-MANNITOLS

AURELIO MUNOZ^{a*} et ALEXANDRE ROCHAL^b

^a*Laboratoire des Interactions Moléculaires et de Réactivité Chimique et Photochimique (IMRCP) Université Paul Sabatier, 118 route de Narbonne 31062 Toulouse Cedex 4, France et* ^b*Département de Chimie Physique Organique Institut de Chimie de l'Université Nationale de Kharkov, 4 square Svobody, 67077, Kharkov, Ukraine*

(soumis le 13 juin 2000 ; accepté le 11 janvier 2001)

Des bis-spirophosphoranes ont été préparés en condensant le tris(diméthylamino)phosphane avec des isopropylidène-mannitols. Leur structure a été établie par RMN, microanalyse, cryoscopie, polarimétrie, spectrométrie de masse et calculs quantiques AM1.

Mots-clés: Grands cycles atomes de phosphore pentacoordonnés

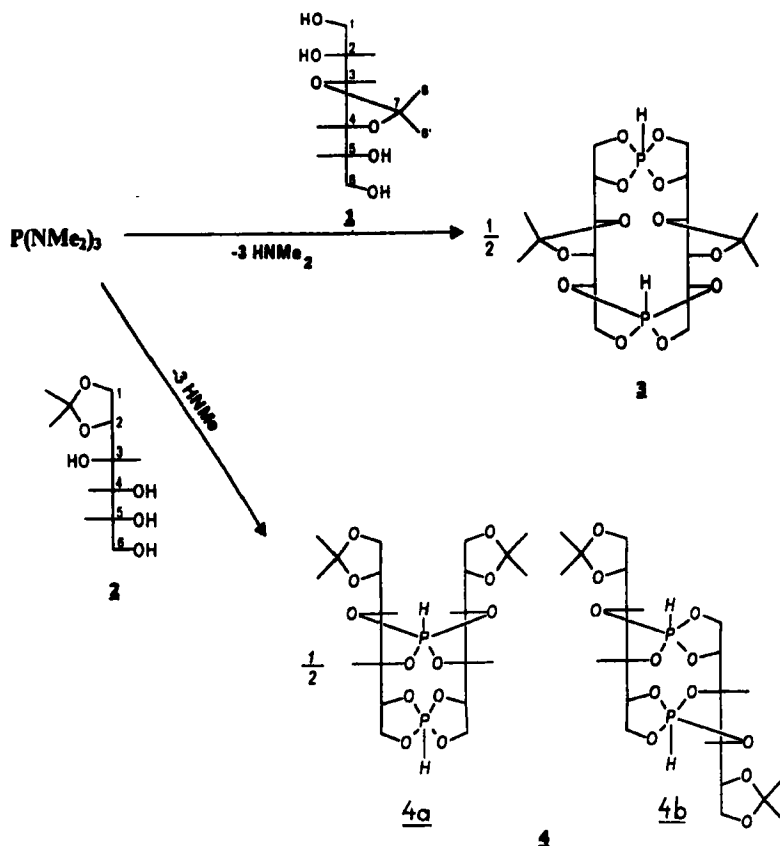
Macrocyclic bis-spirophosphoranes have been prepared condensing tris(dimethylamino)phosphane with isopropylidene-mannitols. Their structure was established by NMR, microanalysis, cryoscopy, polarimetry, mass spectrometry and quantitative calculations AM1.

INTRODUCTION

Les macrocycles à atomes de phosphore hypervalents ont connu un développement tardif par rapport aux composés élaborés à partir d'atomes de phosphore tétracoordonnés¹. Les travaux les plus anciens, à notre connaissance, décrivent des bis-spirophosphoranes préparés à partir de polyphénols². Leur structure, proposée d'après des mesures de masse moléculaire

* Correspondance auteur.

par chromatographie par perméation de gel², a été définitivement confirmée par spectrométrie de masse³. Par la suite, des bis-spirophosphoranes ont été préparés à partir de l'acide tartrique⁴. Plus récemment, des macrocycles incorporant des motif aminobicyclophosphorane ont été décrits⁵. Les bis-spirophosphoranes de l'acide tartrique adoptent une géométrie proche de celle des émétiques de l'antimoine et de l'arsenic⁶. Nous avons entrepris de préparer des composés homologues en remplaçant l'acide tartrique par des alditols convenablement protégés. Notre choix s'est porté sur les isopropylidène-mannitols 1,2 et 3,4 qui permettent de disposer de quatre groupements hydroxyle réactifs (schéma 1).

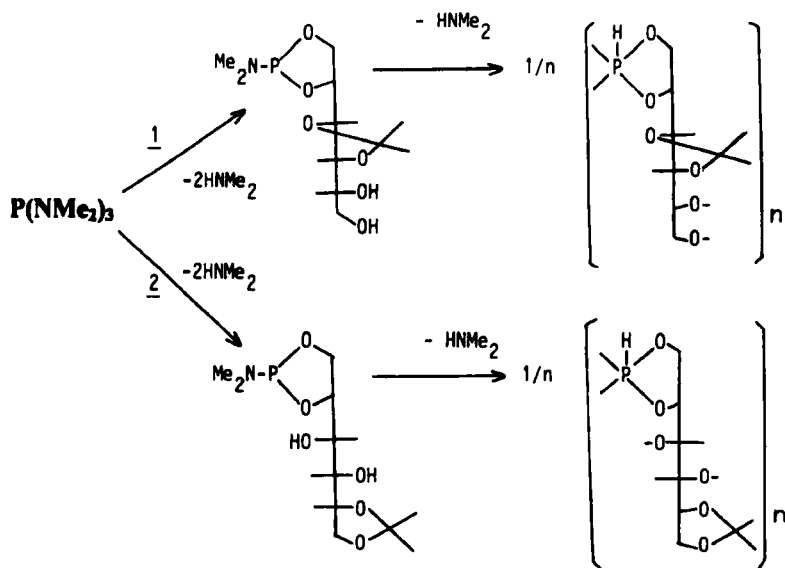


SCHEMA 1

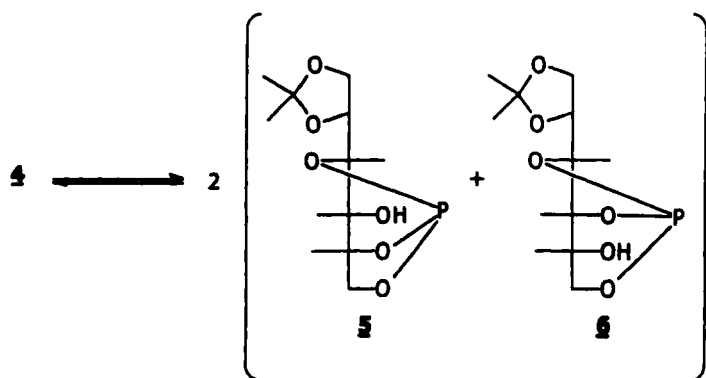
RESULTATS ET DISCUSSION

Synthèse des spirophosphoranes

L'évolution des réactions a été suivie par RMN³¹P. La diminution de l'intensité du signal du tris(diméthylamino)phosphane s'accompagne de l'apparition de pics à champ faible et de doublets à champ fort compatibles respectivement avec des diméthylaminophosphanes⁷ et des spirophosphoranes d' α -diols⁸⁻⁹. Les réactions ont été considérées comme terminées lorsque les signaux des diméthylaminophosphanes ont disparu. Ces composés sont, effectivement, des intermédiaires réactionnels (schéma 2). Dans le cas de la réaction impliquant le tétritol **2**, des signaux secondaires à $\delta = 126$ et 120 persistent à côté des doublets P-H des spirophosphoranes. Ils correspondent à des phosphites bicycliques **5**, **6**¹⁰. Nous retrouvons le phénomène déjà décrit dans le cas des tétritol et des pentitol non protégés (schéma 3)¹¹. Les spirophosphoranes se présentent sous la forme de poudres microcristallines sensibles à l'air, notamment les produits de la réaction avec l'alditol **2**. Ils peuvent se conserver à -20°C , en ampoules scellées sous atmosphère d'argon. Ils sont solubles dans la plupart des solvants aprotiques à l'exception des carbures aliphatiques.

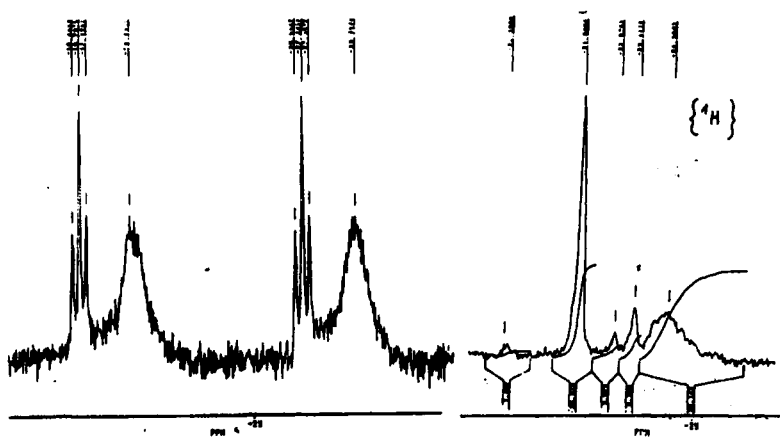


SCHEMA 2



SCHEMA 3

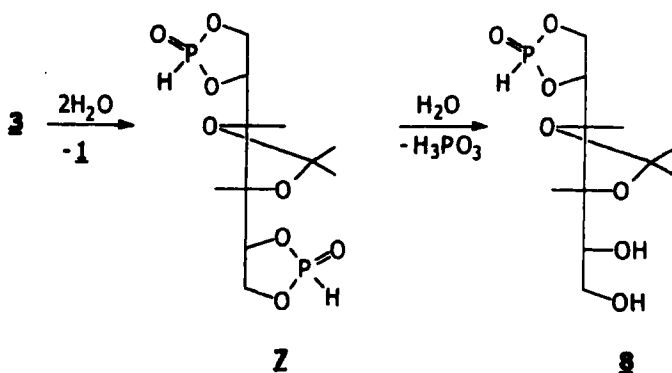
Les spectres de RMN³¹P présentent un doublet large (composé 4) ou deux doublets P-H (composé 3), caractéristique de spirophosphoranes d' α -diols^{8,9}. (figure 1).

FIGURE 1 Spectres de RMN³¹P de 3 (CH₃CN):

Détermination de la taille des cycles

Les analyses élémentaires correspondent au motif formé par un reste isopropylidène-mannitol lié à un groupement P-H (schéma 2). Les masses

molaires moyennes sont très proches des valeurs de dimères macrocycliques.



SCHEMA 4

TABLEAU I Principaux pics de masse en ionisation chimique dans le méthane des composés **3** et **4**

Composés	$m/z(\%)$	Attribution
3	251 (18)	$(8' + \text{H})^+$
	269 (24)	$(\underline{8} + \text{H})^+$
	315 (18)	$(\underline{7} + \text{H})^+$
	501 (100)	$(\underline{3} + \text{H})^+$
	751 (4)	$(3.(250) + \text{H})^+$
4	193 (18)	$(\underline{11} + \text{H})^+$
	211 (36)	$(\underline{10} + \text{H})^+$
	251 (100)	$(\underline{5,6} \text{ ou } \underline{4'} + \text{H})^+$
	269 (78)	$(\underline{9} + \text{H})^+$
	537 (2)	$(\underline{4} + 2\text{H}_2\text{O} + \text{H})^+$

Le spectre de masse du spirophosphorane **3** confirme ce résultat. Il présente, en effet, le pic de base de l'adduit $(2\text{M} + \text{H})^+$, accompagné des signaux, peu intenses de produits d'hydrolyse (schéma 4, tableau I). On

observe également les pics, largement minoritaires, des adduits $(M + H)^+$ et $(3M + H)^+$ (tableau I). Nous pouvons attribuer le premier au spirophosphorane monomère 3' dont l'existence est démontrée par ses spectres de RMN³¹P et ¹³C (vide infra, figure 2) (tableau II)

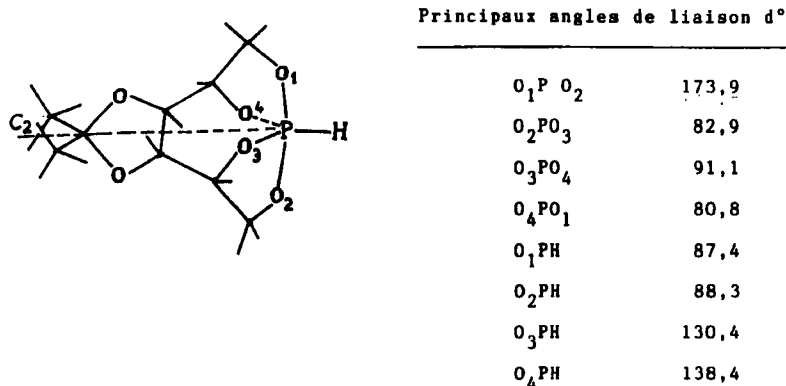


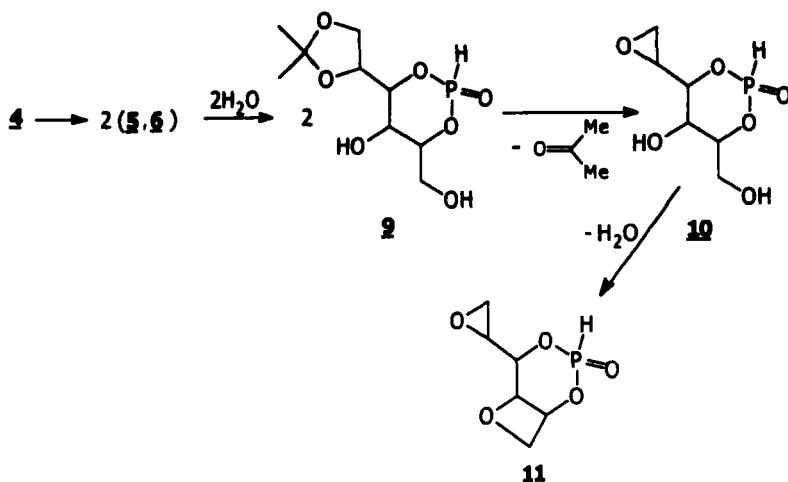
FIGURE 2 Principaux angles de liaison du spirophosphorane 3' évalués d'après le programme AMI

TABLEAU II Spectres de RMN¹³C des composés 1 et 3'

Composés (solvant)	$\delta^{13}\text{C}$ ($J_{\text{P-C}}$ Hz)	Attributions
<u>1</u> (C ₆ D ₆)	108,2	C7,7'
	78,9	C3,4
	72,8	C2,5
	62,9	C1,6
	27,1	C8,8'
<u>3'</u> (C ₆ D ₆)	110,1	C7,7'
	78,9 (10,2)	C3,4
	75,2	C2,5
	62,6 (5)	C1,6
	26,9	C8,8'

Le spectre de masse du composé 4 se caractérise par la présence du pic de base de l'adduit $(M + H)^+$. Les autres signaux correspondent aux ions de produits d'hydrolyse du monomère et du dimère (2 + 2) et de composés

résultant de la perte d'une molécule neutre d'acétone (schéma 5, tableau I). La prédominance des ions du monomère s'explique par la dépolymérisation du dimère, facilitée par l'isomérisie polyspirophosphoranes, phosphites bicycliques (schéma 3). L'abondance des ions de produits d'hydrolyse souligne la grande sensibilité des spirophosphoranes **4** vis-à-vis de l'humidité.



SCHEMA 5

Ces résultats nous permettent de tirer les premières conclusions:

- Le spirophosphorane **3** existe essentiellement sous la forme dimère(2 + 2), en équilibre dynamique avec le monomère(1 + 1) et le trimère (3 + 3)... Rappelons que lors de la réaction du trichlorophosphane sur l'acide tartrique (R,R), en solution dans le THF, nous avons observé la formation préalable de polyspirophosphoranes, le bis-spirophosphorane se séparant par la suite par précipitation⁴. Dans le cas présent, le dimère, tout en étant majoritaire, coexiste avec le monomère et le trimère sans qu'aucune précipitation sélective ne déplace cet équilibre en sa faveur.
- Les résultats observés dans le cas du composé **4** ne nous permettent pas de conclure, à la lumière des spectres de masse. Cependant, la valeur de la masse molaire moyenne nous permet d'affirmer que le dimère est encore largement prépondérant.

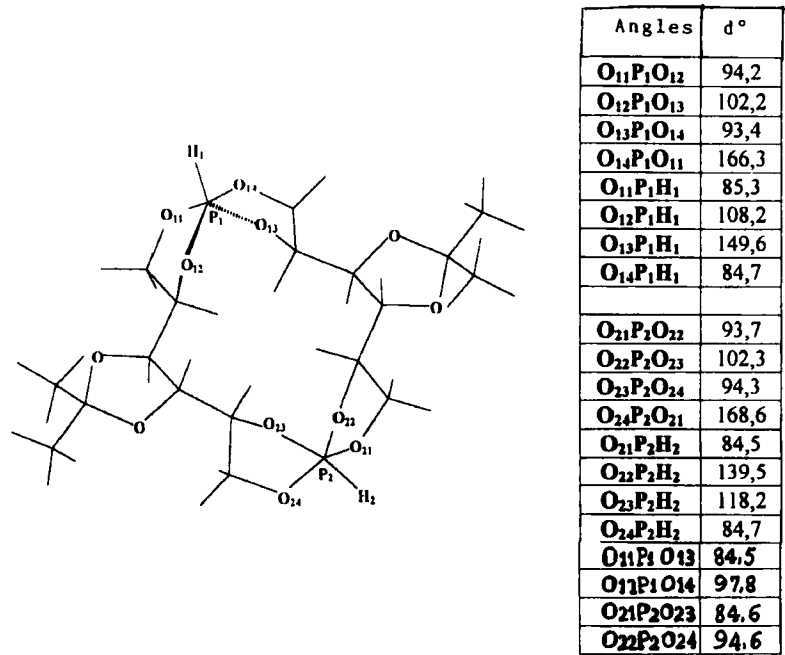
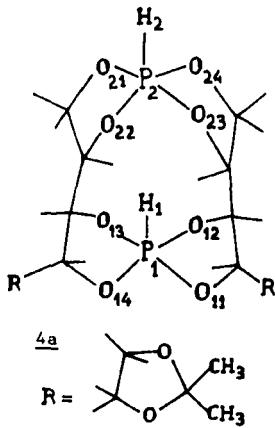


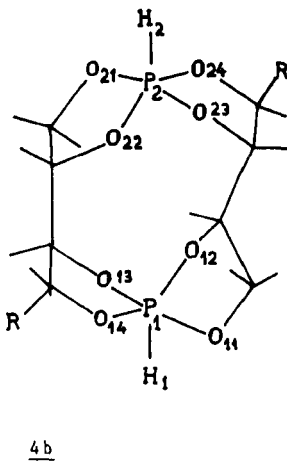
FIGURE 3 Principaux angles de liaison du bis-spirophosphorane 3 calculés d'après le programme AM1

- Structure des spirophosphoranes

La structure des dimères (2 + 2) est de type émétique, comparable à celle du bis-spirophosphorane préparé à partir de l'acide tartrique (R,R)⁴. Cependant, le problème s'avère ici plus complexe : l'émétique phosphoré existe sous une seule forme caractérisée par la même configuration des deux atomes de phosphore chiraux⁴. Cette propriété découle du fait qu'à l'état fondamental, les atomes d'oxygène des groupements carbonyle doivent occuper les positions axiales des bipyramides trigonales¹². Cette obligation disparaît dans le cas des spirophosphoranes 3 et 4, chaque atome d'oxygène pouvant se lier aux atomes de phosphore aussi bien en position axiale qu'équatoriale. Il en résulte un nombre d'isomères possibles relativement important. Cependant, un facteur doit le limiter : l'émétique phosphoré est doué d'un pouvoir rotatoire spécifique élevé, par rapport à celui de l'acide tartrique⁴. Cette augmentation importante de l'activité optique



Angles	d°	Angles	d°
O ₁₁ P ₁ O ₁₃	164	O ₁₁ P ₂ O ₂₃	149
O ₁₃ P ₁ O ₁₄	161	O ₁₃ P ₂ O ₂₄	147
O ₁₁ P ₁ O ₁₂	85	O ₁₁ P ₂ O ₂₁	85
O ₁₂ P ₁ O ₁₃	84	O ₁₂ P ₂ O ₂₃	82
O ₁₃ P ₁ O ₁₄	84	O ₁₃ P ₂ O ₂₄	85
O ₁₄ P ₁ O ₁₁	102	O ₁₄ P ₂ O ₂₁	90
H ₁ P ₁ O ₁₁	92	H ₂ P ₂ O ₂₁	105
H ₁ P ₁ O ₁₂	104	H ₂ P ₂ O ₂₃	107
H ₁ P ₁ O ₁₃	102	H ₂ P ₂ O ₂₄	106
H ₁ P ₁ O ₁₄	93	H ₂ P ₂ O ₂₁	106



Angles	d°	Angles	d°
O ₁₁ P ₁ O ₁₃	166	O ₁₁ P ₂ O ₂₃	166
O ₁₃ P ₁ O ₁₄	123	O ₁₃ P ₂ O ₂₄	132
O ₁₁ P ₁ O ₁₂	85	O ₁₁ P ₂ O ₂₁	88
O ₁₂ P ₁ O ₁₃	86	O ₁₂ P ₂ O ₂₃	85
O ₁₃ P ₁ O ₁₄	89	O ₁₃ P ₂ O ₂₄	87
O ₁₄ P ₁ O ₁₁	86	O ₁₄ P ₂ O ₂₁	85
H ₁ P ₁ O ₁₁	97	H ₂ P ₂ O ₂₁	98
H ₁ P ₁ O ₁₂	118	H ₂ P ₂ O ₂₃	113
H ₁ P ₁ O ₁₃	97	H ₂ P ₂ O ₂₄	98
H ₁ P ₁ O ₁₄	119	H ₂ P ₂ O ₂₁	112

FIGURE 4 Principaux angles de liaison des bis-spirophosphoranes 4a et 4b calculés d'après le programme AMI

provient de l'identité de configuration des deux atomes de phosphore chiraux. Or, un phénomène comparable est observé dans le cas des spiroposphoranes 3 et 4. Le pouvoir rotatoire spécifique de ces composés est, en effet, significativement élevé en comparaison de celui des isopropylidène-mannitols 1 et 2 (tableau III).

TABLEAU III Pouvoirs rotatoires spécifiques des composés **1** – **4** et du bis-spirophosphorane préparé à partir de l'acide tartrique (émétique phosphoré)

Composés (c·g/ml) (solvant)	$[\alpha]^{20}_D$ (λ nm)			
1 (0,91) (CH ₃ CN)	3(578)	6(546)	19(436)	34(365)
3 (1,95) (C ₆ H ₆)	60(578)	67(546)	115(436)	198(365)
2 (0,98) (DMF)	2(578)	3(546)	5(436)	8(365)
4 (3,08) (CH ₃ CN)	59(578)	67(546)	113(436)	175(365)
Emétique phosphoré ⁴ (2,06) (DMF)		102(546)	186(436)	

Ce résultat sélectionne les spirophosphoranes élaborés à partir de deux atomes de phosphore de même configuration. La figure 3 représente le dimère (2 + 2) le plus stable, issu des calculs quantiques (vide infra). Il faut y ajouter le monomère **3'** et le trimère (3 + 3). Tous ces composés sont en équilibre dynamique comme le montrent les spectres de RMN³¹P enregistrés dans différents solvants : en découplant le proton du phosphore **31**, on observe plusieurs signaux, compatibles avec des spirophosphoranes d' α -diols et dont l'intensité relative varie avec le solvant (tableau I, figure 1). Le spirophosphorane **3'** possède un axe de symétrie C₂, ce qui doit entraîner des simplifications importantes au niveau des spectres de RMN¹³C, par rapport aux oligomères. Ainsi, les atomes de carbone C_{3,4}, C_{2,5}, C_{1,6} et C_{8,8'} deviennent deux à deux magnétiquement équivalents (figure 2). Cette propriété se retrouve bien sur le spectre de RMN¹³C des spirophosphoranes **3**, qui se compose de signaux larges attribuables aux oligomères et de pics fins appartenant au monomère. La position de ces derniers varie peu par rapport à celle des signaux de l'isopropylidène-mannitol-3,4 : les atomes C₇ et C_{8,8'} sont représentés chacun par un singulet, alors que les atomes C_{3,4} et C_{1,6} donnent lieu à un pic dédoublé par un couplage ³J_{P-C}(C_{3,4}) ou ²J_{P-C}(C_{1,6}) (tableau II). Le spectre de RMN³¹P des spirophosphoranes **3** comprend deux doublets P-H discernables. Le plus déblindé et minoritaire est composé de deux pseudo-triplets fins et l'autre, majoritaire, de deux multiplets larges (figure 1). Le premier est attribuable au monomère et doit représenter la partie \times d'un système ABCDA'B'C'D'X, les deux cycles dioxaphospholane-1,3,2 étant magnétiquement équivalents par raison de symétrie.

Les spirophosphoranes **4** existent sous la forme de deux familles d'isomères différant par la position des groupements isopropylidène (schéma

1). Le spectre de RMN³¹P {¹H} présente deux signaux larges ce qui confirme l'existence de ces deux familles. Le spectre de RMN¹³C, composé de signaux mal résolus, n'a pas permis de tirer des renseignements structuraux univoques. La figure 3 représente les deux isomères **4a** et **4b** dont la géométrie a été optimisée à partir des calculs quantiques (vide infra).

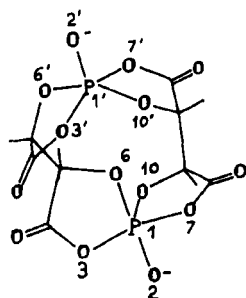
Etude des spirophosphoranes par calculs quantiques AM1¹³

Nous avons entrepris d'étayer les résultats précédents par des calculs quantiques susceptibles de fournir des valeurs d'enthalpies libres de formation et les géométries les plus stables. Pour comparer les stabilités de molécules qui diffèrent par leur taille, nous avons utilisé les enthalpies partielles déterminées par l'équation:

$\Delta H_f^p = \Delta H_f / n$, dans laquelle ΔH_f et ΔH_f^p sont les enthalpies générales et partielles et n le nombre de fragments identiques et élémentaires ou encore le nombre d'atomes de phosphore.

Avant d'appliquer ces calculs aux spirophosphoranes étudiés dans ce travail, nous avons éprouvé leur validité sur le sel de triéthylammonium du bis-hydroxyspirophosphorane préparé à partir de l'acide tartrique (R,R), dont la structure a été déterminée par diffraction des rayons X⁴. Les résultats font apparaître une correspondance satisfaisante entre les valeurs des principaux angles de liaison calculées par le programme AM1 et les valeurs cristallographiques, l'écart moyen étant de l'ordre de 6° (figure 5). Dès lors, il a été possible de déterminer les enthalpies libres de formation des mono et polyspirophosphoranes (figures 6 et 7). Les valeurs des bis-spirophosphoranes **3** et des oligomères, qui sont du même ordre de grandeur, sont plus basses que celle du monomère **3'**. Les géométries du monomère et du dimère, issues des calculs font apparaître des déformations angulaires importantes par rapport à la bipyramide trigonale idéale. En particulier, les angles O-P-O des plans équatoriaux sont systématiquement plus faibles. Dans le cas du dimère, l'identité des configurations des deux atomes de phosphore, prévue par les valeurs des pouvoirs rotatoires, est confirmée (figure 3).

L'enthalpie du bis-spirophosphorane **4b** est nettement inférieure à celle de son isomère **4a**. On observe également des distorsions angulaires importantes par rapport à la bipyramide trigonale, notamment dans le cas du composé **4a**. En fait, il se compose d'une pyramide tétragonale à base rectangulaire dont l'atome d'hydrogène occupe le sommet et l'atome de



Angles de liaison	RX d°	AMI d°
$O_3P_1O_7$	170,9	167,7
$O_6P_1O_{10}$	116,4	99,8
$O_7P_1O_{10}$	90,2	83,8
$O_3P_1O_6$	89,2	87,8
$O_3P_1O_{10}$	85,0	85,9
$O_3, P_1, O_7,$	171,0	161,4
$O_6, P_1, O_{10},$	114,8	127,8
$O_7, P_1, O_{10},$	89,9	83,8
$O_3, P_1, O_6,$	90,3	86,5
$O_3, P_1, O_{10},$	85	89,2

FIGURE 5 Comparaison entre les valeurs des principaux angles de liaison calculées d'après le programme AMI et les valeurs réelles évaluées par diffraction des rayons X, du bis-anion du bis-hydroxyspirophosphorane de l'acide tartarique (R,R)⁴

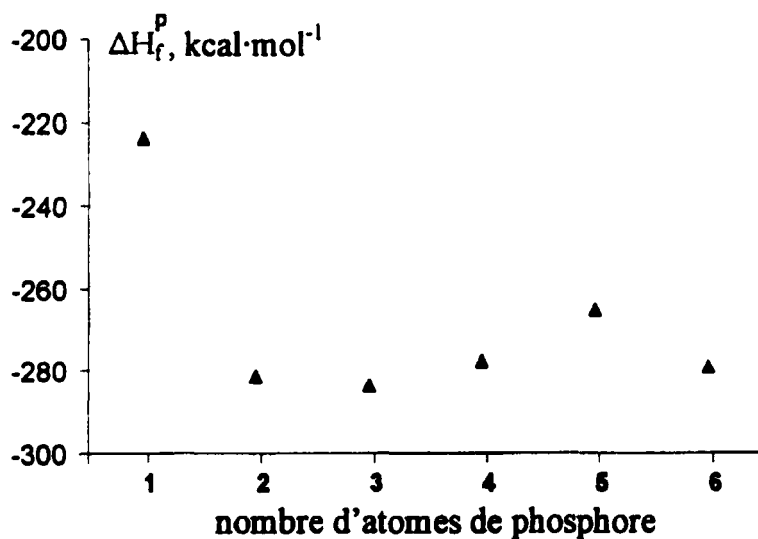


FIGURE 6 Enthalpies partielles de formation par atome de phosphore des composés 3

phosphore le centre, et d'une bipyramide trigonale très déformée (figure 4). Dans les deux bipyramides trigonales du composé **4b**, les deux atomes de phosphore adoptent la même configuration. L'enthalpie libre de formation du spirophosphorane monomère **4'** est proche de celles des dimères. L'atome de phosphore est au centre d'une bipyramide trigonale déformée (figure 8). Ce résultat ajouté à la présence du pic de base m/z du monomère sur le spectre de masse, pose le problème de l'existence en abondance du monomère **4'**. En fait, contrairement au cas du monomère **3'**, des signaux de RMN¹³C attribuables à un spirophosphorane monomère n'ont pas été observés. De plus, la masse molaire moyenne est très proche de celle d'un dimère. La présence de l'ion $(M + H)^+$ doit bien résulter d'une dépolymérisation des dimères, lors de la désorption, pouvant engendrer le spirophosphorane **4'** ou les phosphites bicycliques isomères **5**, **6** (schéma 3).

CONCLUSION

Des bis-spirophosphoranes de structure émétique ont bien été obtenus à partir des mannitols protégés **1** et **2**. Comme dans le cas du bis-spirophosphorane préparé à partir de l'acide tartrique (R,R), ils coexistent avec des oligomères. Ces systèmes constituent des équilibres dynamiques pouvant être déplacés par précipitation sélective vers le dimère. C'est ainsi que fut isolé le bis-spirophosphorane de l'acide tartrique⁴. Dans le cas présent, un tel phénomène n'a pas eu lieu ce qui n'a pas permis de séparer les dimères, cependant largement majoritaires. D'autres différences ont été constatées : – les composés des mannitols sont plus sensibles à l'humidité, notamment les composés **4**; – ils présentent plus de possibilités d'isomérisation. Cependant, les spirophosphoranes élaborés à partir de deux atomes de phosphore de même configuration restent privilégiés. A défaut de la détermination de leur structure par diffraction des rayons X, nous avons calculé leurs angles de valence par l'application de programmes de calcul de chimie quantique. Ce type de programme n'avait pas encore été mis en œuvre sur des composés à atomes de phosphore hypervalents. Nous avons démontré leur validité en les appliquant à un composé de structure connue, ce qui représente une avancée dans le domaine de prévision de la structure des composés appartenant à ce domaine de la chimie du phosphore. Enfin, les composés décrits dans ce travail offrent un intérêt biologique, les alditoles intervenant fréquemment dans les processus métaboliques.

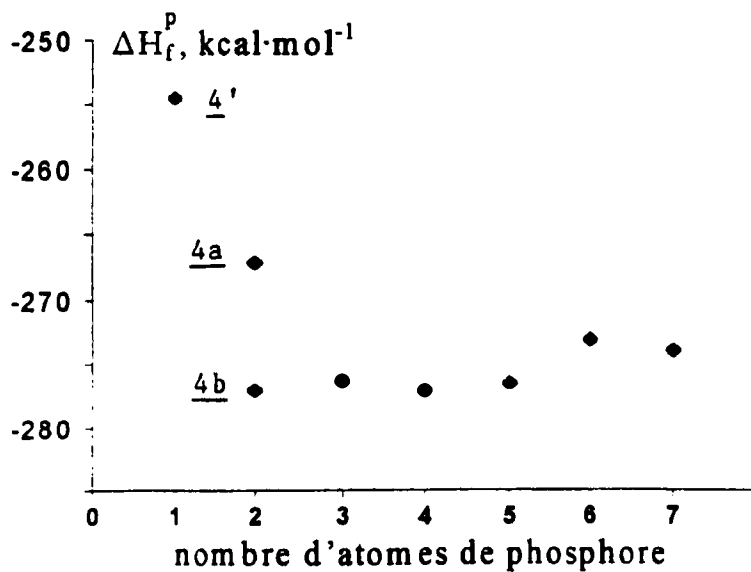


FIGURE 7 Enthalpies partielles de formation par atome de phosphore des composés 4

Angle	d°
O ₁ PO ₂	84,4°
O ₂ PO ₃	83,7°
O ₁ PO ₃	160,5°
O ₁ PO ₄	83,8°
O ₂ PO ₄	104,4°
O ₃ PO ₄	84,2°
HPO ₁	100,1°
HPO ₂	127,7°
HPO ₃	99,4°
HPO ₄	127,8°
Angle dièdre	
PHO ₂ O ₄	179,3°

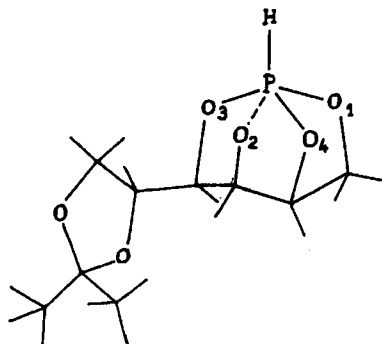


FIGURE 8 Principaux angles de liaison du spirophosphorane 4' calculés d'après le programme AM1

PARTIE EXPERIMENTALE

Les spectres de RMN ont été enregistrés sur des appareils BRUKER AC 200 (50,32 MHz pour ^{13}C , référence externe Me_4Si) ou AC 80 (80,1 MHz pour ^1H , référence externe Me_4Si , 32,44 MHz pour ^{31}P , référence externe H_3PO_4). En RMN ^{31}P , les déplacements chimiques ont été comptés négativement à champ fort par rapport au signal de l'acide phosphorique. Leur précision est de 0,01 ppm (^1H et ^{13}C) et 0,1 ppm (^{31}P). Les pouvoirs rotatoires spécifiques ont été mesurés sur un polarimètre PERKIN-ELMER 241, raie λ du mercure. Les longueurs d'onde ont été exprimées en nanomètres. Les microanalyses ont été effectuées dans le Laboratoire de Chimie de Coordination, 205 route de Narbonne, 31077 Toulouse, France. Les masses molaires moyennes ont été déterminées par cryoscopie dans le diméthylsulfoxyde (DMSO) (PF : 18,475°C, $K = 4,33^\circ\text{C.Kg.mol}^{-1}$). La précision est de ± 10 daltons. Les spectres de masse en ionisation chimique dans le méthane ont été enregistrés sur un appareil NERMAG R 10 (énergie 94 eV, intensité du filament 0,15 A., pression du gaz 10^{-1} torr.). L'optimisation de la géométrie des spiroposphoranes **3** et **4** et les calculs de leurs enthalpies libres de formation, ont été effectués par le logiciel MOPAC 6.0 en appliquant la méthode AM1 13 .

Les alditols **1,2** sont des échantillons commerciaux Aldrich et ont été utilisés sans purification préalable. Nous avons adapté les méthodes décrites dans la littérature 8,9 . Le mode opératoire type consiste à faire réagir dans un erlen de 25 ml, sous atmosphère d'argon, 0,4 g de tris(diméthylamino)phosphane ($2,5 \cdot 10^{-3}$ mole) sur 0,554 g d'isopropylidène-mannitol-1,2 ou (et) 3,4 ($2,5 \cdot 10^{-3}$ mole), en solution dans 5 ml d'acétonitrile anhydre. Le milieu réactionnel, chauffé dans un bain d'huile de silicone à + 60°C et protégé de l'humidité par une garde de CaCl_2 , est agité magnétiquement. La réaction a été considérée comme terminée après deux heures. La diméthylamine et l'acétonitrile sont éliminés sous pression réduite ($2 \cdot 10^{-2}$ torr). Des cristaux pâteux sont obtenus qui sont dissous dans 5 ml de dichlorométhane, puis repris par 5 ml de pentane. Une huile précipite qui est décantée et éliminée. Son spectre de RMN ^{31}P présente essentiellement les pics de phosphonates provenant de l'hydrolyse des spiroposphoranes. Le filtrat, débarrassé des solvants sous pression réduite, laisse déposer des poudres microcristallines qui sont séchées sous $2 \cdot 10^{-2}$ torr.

Les rendements sont de 50%. Elles s'hydrolysent rapidement à l'air, mais se conservent en ampoules scellées sous atmosphère d'argon et à - 20°C.

Spirophosphoranes **3** : Rendement : 50%. RMN³¹P (CH₃CN) : -22,0, J_{P-H} = 842 Hz, -24,5, J_{P-H} = 850 Hz. {¹H} : -22,0, -23,0, -23,4 (très faibles), -24,3 (large et majoritaire). (CH₂Cl₂) {¹H} : -22,4, -23,3 (minoritaires), -24,7, -25,6 (majoritaires). (DMSO d₆) {¹H} : -23,1 (minoritaire), -25,1 (large et majoritaire).

RMN¹H (CDCl₃) : 7,40 (d large, 1H, H-P, ¹J_{H-P} = 860 Hz) 4,17-3,80 (m, 8H, CH₂CH) 1,40 (6H, CH₃).

Analyse (C₉H₁₅O₆P)_n Calc.% C 43,20 H 6,04. Trv. C 43,31 H 5,96.

Spirophosphoranes **4** : Rendement : 50%. RMN³¹P (CDCl₃) : 126,4 (4%), -24,7, J_{P-H} = 840 Hz (96) {¹H} : 126,4 (5), -23,4, -24,7 (larges). RMN¹H (CDCl₃) : 7,14 (d large, 1H, H-P, ¹J_{H-P} = 843 Hz) 4,09-3,60 (m, 8H, CH₂CH) 2,66 (s, N(CH₃)₂, impureté) 1,38 et 1,29 (6H, CH₃-C-). Analyse (C₉H₁₅O₆P)_n Calc.% C 43,20 H 6,04. Trv. C 43,82 H 5,98 N 0,61.

Remerciements

Nous remercions pour leur assistance technique : M.M. Tran Le Tran et Alain Dall'Ava pour l'enregistrement des spectres de RMN, Mme Laure Donadieu-Noé pour les microanalyses, Mlle Suzanne Richelme, Catherine Claparols et M. Eric Leroy pour les spectres de masse.

Références

1. A.M. Caminade et J.P. Majoral, *Chem. Rev.* **94**, 1183 (1994).
2. A. Munoz, R. Wolf, B. Despax, J. Brossas et G. Clouet, *J. Europ. Polym.* **15**, 631 (1979).
3. S. Richelme, C. Claparols, E. Leroy, A.M. Caminade et A. Munoz, *Phosphorus, Sulfur and Silicon*, **161**, 143 (2000).
4. A. Munoz, L. Lamandé, M. Koenig et R. Wolf, *Phosphorus and Sulfur*, **11**, 71 (1981). - A. Dubourg, R. Roques, J.P. Declercq, D. Boyer, L. Lamandé, A. Munoz et R. Wolf, *Phosphorus and Sulfur*, **17**, 97 (1983).
5. M.R. Mazières, D. Houalla, M.C. Monje et M. Sanchez, *Phosphorus, Sulfur and Silicon*, **83**, 157 (1993).
6. R.E. Tapscott, R.I. Belford et I.C. Paul, *Coordination Chem. Rev.*, **4**, 323 (1969) et références incluses. - R.B. Ortega, R.E. Tapscott et C.F. Campana, *Inorg. Chem.*, **21**, 2517 (1982).
7. *Handbook of Phosphorus 31 Magnetic Resonance data*, J.C. Tebb, C.R.C. Press, p. 69 (1991).
8. D. Bernard, C. Laurencio et R. Burgada, *J. Organometal. Chem.*, **47**, 113 (1973).
9. A. Munoz, M. Sanchez, M. Koenig et R. Wolf, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 2193 (1974) et références incluses.
10. M. Koroteev, A.I. Lutsenko et E.E. Nifnat'ev, *J. Gen. Chem.*, **54**, 245 (1984) et références incluses.
11. A. Munoz et L. Lamandé, *Phosphorus, sulfur and Silicon*, **51/52**, 380 (1990).
12. M. Koenig, A. Munoz, B. Garrigues et R. Wolf, *Phosphorus and Sulfur*, **6**, 435 (1979).
13. M.J.S. Dewar, E.G. Zoebisch, E.F. Hearnly et J.J.P. Stewart, *J. Amer. Chem. Soc.*, **107**, 3902 (1985).