

COMPOSES HETEROORGANIQUES—XLVII¹

LES ARYLSULPHONAMIDES DE L'ACIDE ETHANE-ETHOXY- THIOPHOSPHONIQUE

L. ALMASI,* R. POPESCU et R. GRECU

Institut de Chimie Cluj-Napoca (Roumanie), Str. Donath Nr. 65, 3400 Cluj-Napoca, Rumania

(Received in France 24 August 1976; Received in the UK for publication 23 November 1976)

Abstract—The synthesis, structure and properties of arylsulphonamides of éthane-éthoxy-thiophosphonic acid 1-6 are described. The compounds exist mainly in the amidothione form. In CCl₄ an equilibrium between monomers and molecules associated through hydrogen bonding is present. Thermodynamic functions of the equilibrium reaction have been determined and the results suggest that the associated molecules are cyclic dimers. The pK-values of 1-6 obey a combination of the Ismailow-Hammett equations.

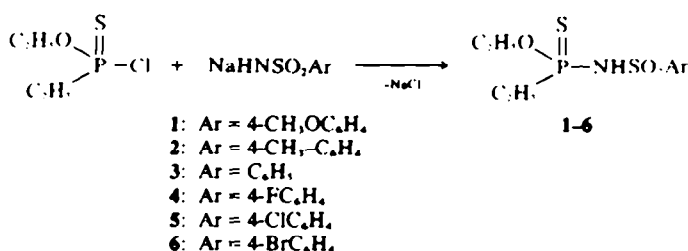
Résumé—La synthèse, structure et propriétés des arylsulphonamides de l'acide éthane-éthoxy-thiophosphonique 1-6 sont décrites. Les composés existent dans la forme amidithionique, et en solution dans CCl_4 un équilibre monomère-molécules associées par liaisons hydrogène intermoléculaires, dont on détermine les valeurs des fonctions thermodynamiques. Les données obtenues permettent d'attribuer aux molécules associées la structure d'un dimère cyclique. Les valeurs des pK de ces composés, déterminées dans des mélanges de solvants, obéissent à une combinaison des équations de Hammett-Ismaïlow.

Dans le cadre des travaux de notre laboratoire sur les dérivés thiophosphonylés renfermant un ou deux groupements arylsulphonamides, nous nous proposons dans le présent mémoire de rapporter une étude sur les arylsulphonamides de l'acide éthane-éthoxy-thiophosphonique, dans laquelle nous recherchons l'influence de la nature des substituants liés à l'atome de phosphore sur les constantes de dissociation, sur l'énergie des liaisons hydrogène intermoléculaires, sur l'acidité "dynamique" des deux formes tautomères en équilibre, en comparaison avec les dérivés sulfonamidiques dont nous avons précédemment effectué l'étude.¹⁻³

Les arylsulfonylamides de l'acide éthane-éthoxythiophosphonique sont obtenus avec des rendements de 30-40% selon l'équation ci-après:

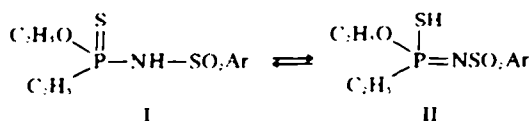
bandes caractéristiques $\text{P}=\text{S}$, $\text{SO}_2(\text{s})$, $\text{SO}_2(\text{as})$ à respectivement $565\text{--}586$, 1180 et 1385 cm^{-1} . La bande large dans le domaine de $3100\text{--}3300\text{ cm}^{-1}$ des spectres des composés à l'état cristallin, l'apparition d'une nouvelle bande à 3370 cm^{-1} dans les spectres des solutions dans CCl_4 , correspondent respectivement à la vibration de valence du groupement NH -associé par liaisons hydrogène intermoléculaires et NH -libre. L'attribution correcte de ces bandes est de même confirmée par le spectre IR d'un représentant deutérié en solution dans CCl_4 , puisque les bandes à $3100\text{--}3300$ et 3370 cm^{-1} ont presque disparu et que de nouvelles bandes intenses à 2400 et 2500 cm^{-1} apparaissent, ces dernières étant attribuables au groupement N-D .

Il est à noter que dans le domaine de la vibration de



Ce sont des composés cristallins.

Pour les composés 1-6 on doit envisager la possibilité de l'équilibre tautomère suivant:



Les spectres IR, de ^1H -RMN et de ^{31}P -RMN indiquent la présence seulement de l'une des formes. C'est ainsi que les spectres IR des composés dans CCl_4 contiennent les

valence S-H ($2200-2500\text{ cm}^{-1}$) il n'existe aucune bande.

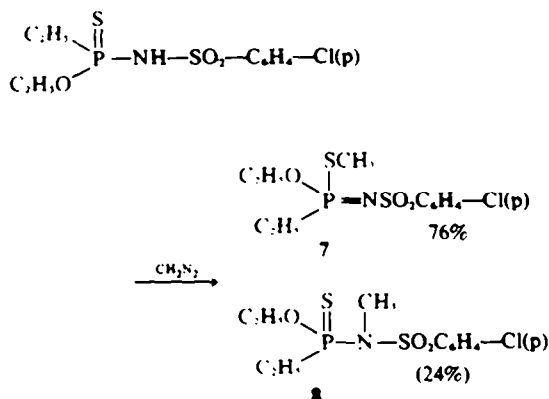
Le spectre de ^{31}P -RMN effectué dans des conditions de découplage complet des protons montre seulement un signal, qui se situe vers -86.0 ppm .[†] Les valeurs des déplacements chimiques ne varient pas d'une manière appréciable dans la série 1-6, ce qui signifie que les substituants du noyau benzénique n'affectent que très peu le blindage électronique autour du noyau de phosphore. Le fait, que seulement un signal apparaît, atteste l'existence dans une quantité décelable seulement de l'une des formes tautomères possibles. En ce qui concerne la valeur du déplacement chimique, elle se situe dans le domaine caractéristique pour les esters contenant la liaison $\text{P}=\text{S}$.

Les spectres de ^1H -RMN de la série 1-6 sont très

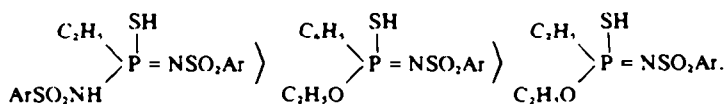
†Référence PO_4D_3 , 85%.

compliqués, néanmoins on peut supposer que le signal, qui se situe à 5-7 ppm et qui disparaît par l'alcoylation est attribuable plutôt au groupement N-H (tenant compte de la forme du signal) qu'au S-H. Il convient de noter que parmi les causes qui ont engendré la très grande complexité des spectres ^1H -RMN des composés 1-6, on compte la non-équivalence magnétique des protons géminaux des groupements méthyléniques dans les substituants éthoxylés et éthyles fixés sur l'atome de phosphore. Ce phénomène est dû à la chiralité de l'atome de phosphore dans ces composés. L'approfondissement de ce problème constituera l'objet d'un mémoire futur.

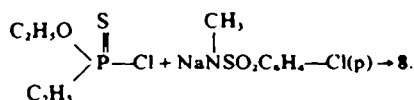
Ces données démontrent que même si la forme imidothiolique existe, elle est présente dans l'équilibre tautomère dans une proportion indécélable par les méthodes utilisées. C'est pourquoi nous avons fait appel à la méthode chimique, notamment la réaction avec le diazométhane, qui permet de mettre en évidence l'existence des formes tautomères en très petites quantités dans le mélange. Il est connu⁴ que le diazométhane réagit à une vitesse beaucoup plus grande avec la forme, dont l'acidité "dynamique" est plus grande, c'est-à-dire dans notre cas avec la forme moins stable thermodynamiquement: la forme imidothiolique. C'est pourquoi nous obtenons même de façon prépondérante le produit S-méthylé et non pas N-méthylé.



En comparant ces résultats avec ceux obtenus auparavant,^{1,2} nous obtenons la séquence suivante, concernant l'acidité "dynamique" de la forme imidothiolique des dérivés arylsulphonamides des acides thiophosphoniques étudiés:

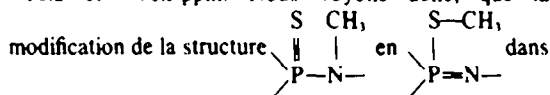


En ce qui concerne la séparation de 7 et 8 du mélange réactionnel, nous avons fait appel à la chromatographie sur colonne, en contrôlant la pureté des produits élués, par chromatographie sur couche mince. Pour attribuer correctement la structure de ces isomères, nous avons effectué la synthèse directe du 8 selon la réaction ci-après:



Les spectres IR, ^1H -RMN et ^{31}P -RMN des composés 7 et

8 ont été enregistrés. C'est ainsi que le spectre IR du 7 contient la bande P=N à 1300 cm^{-1} , laquelle est absente dans le spectre IR du 8. Dans les spectres ^{31}P -RMN (totalement découplés des protons) des composés 7 et 8, les déplacements chimiques se situent respectivement à -58.2 et -98.5 ppm. Nous voyons donc, que la

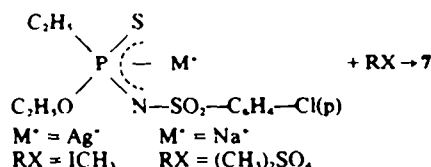


des conditions d'environnement identiques conduit à l'augmentation de l'effet d'écran du noyau de phosphore, ce qui est en accord avec les données similaires de la littérature.¹ Dans les spectres de ^1H -RMN les déplacements chimiques des méthyles directement fixés sur l'azote et sur le soufre se situent respectivement à 3.1 ppm et à 2.3 ppm. Selon les données de la littérature^{6,7} pour les

méthyles dans les motifs $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ et $-\text{N}(\text{CH}_3)-\text{CH}_3$, on attribue respectivement les valeurs 2.7 et 3.77 ppm.

Les valeurs des constantes de couplage $J_{\text{P}-\text{N}-\text{CH}_3}$ et $J_{\text{P}-\text{S}-\text{CH}_3}$ sont respectivement 9.8 Hz et 13.8 Hz.

Les données obtenues permettent de conclure, que les composés 1-6 présentent un équilibre tautomère très fortement déplacé vers la forme amido-thionique. Il convient de signaler, que dans les réactions d'alcoylation de l'anion ambident:



uniquement le composé 7 se forme.

Comme nous avons montré précédemment, les spectres IR des solutions de nos composés 1-6 dans CCl_4 indiquent la présence d'un mélange de molécules monomères (bande NH-libre à 3370 cm^{-1}) et de molécules associées par liaisons hydrogènes intermoléculaires (bandes NH-associées dans le domaine $3100-3300\text{ cm}^{-1}$).

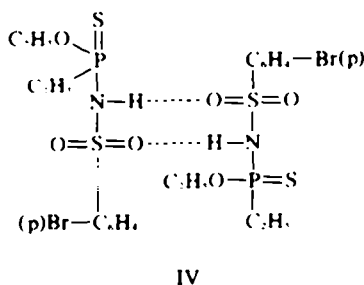
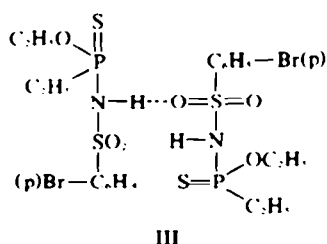
Il est à noter que les formes des deux bandes et les valeurs $\Delta\nu$, (170 cm^{-1}) sont indépendantes de la concentration et de la température, ce qui signifie, que seulement une espèce de molécule associée existe dans le mélange. Le groupement accepteur du pont hydrogène est le site de

plus forte densité électronique dans la molécule, c'est-à-dire l'oxygène du groupement SO_2 .

Les mesures de densité optique, effectuées sur la bande NH-libre 3370 cm^{-1} du composé 6 (choisi à titre d'exemple) en solution dans le tétrachlorure de carbone à des concentrations et températures variées, permettent de déterminer la valeur de la constante de dissociation K et sa variation avec la température. À partir de ces données on a calculé les valeurs des fonctions thermodynamiques: ΔH , ΔG et ΔS .

Selon les données de la littérature⁸ et celles de nos mémoires précédents,^{1,9,10} les arylsulphonamides monosubstitués peuvent former des dimères cycliques.

Pour établir si les molécules associées du composé 6 sont des dimères linéaires (III) ou cycliques (IV), nous avons appliqué l'équation de Lord et Porro¹¹ interprétée dans ref. 9.



Le Tableau 1 réunit l'ensemble des données concernant les valeurs de la constante K à des températures différentes, celles des fonctions thermodynamiques et du coefficient d'extinction molaire a_m , pour la bande d'absorption à 3370 cm^{-1} du monomère, les températures auxquelles les mesures ont été effectuées, de même que le domaine de concentration C (mol/l).

Dans le Tableau 2 sont portées les valeurs de ΔH cal/mole pour le dimère, calculées à partir de la variation des valeurs K en fonction de la température.

Le fait, que dans un grand intervalle de concentration (0.0006124 – 0.11524 mole/l) et à des températures différentes la fonction $A = f(C/A)$ reste linéaire, indique la présence d'un équilibre dimère-monomère. Dans la littérature^{9, 12} on rapporte plusieurs valeurs ΔH , pour une liaison hydrogène $\text{NH} \cdots \text{O}$ dans les dimères cycliques, dont la variation se trouve entre les limites 2.4 – 2.8 kcal/mole. Dans notre cas ΔH d'une liaison

Tableau 2. Valeurs calculées du ΔH

L'intervalle de température ($^{\circ}\text{C}$)	ΔH cal/mole pour le dimère	Valeur moyenne ΔH (kcal/mole)
27.1–35.4	5706.8	5.66 ± 0.041
35.4–44.0	5624.1	
27.1–44.0	5665.8	

d'hydrogène vaut 2.8 kcal/mole. La valeur $\Delta H = 5.66$ kcal/mole trouvée correspond donc à deux liaisons hydrogène du dimère cyclique, c'est-à-dire au composé à structure IV. Les données du Tableau 1 montrent une valeur constante pour ΔS .

Les composés 1–6 sont des acides monobasiques, dont on a déterminé les constantes de dissociation dans des mélanges éthanol-eau 40, 60, 80% par voie potentiométrique. Les valeurs des pK sont réunies dans le Tableau 3.

Du Tableau 3 il ressort, que les valeurs des pK varient d'une manière significative avec les substituants du noyau benzénique et avec la composition du solvant.

Tableau 3. Valeurs expérimentales σ et pK des composés 1–6 dans mélanges éthanol-eau

Composé	Valeurs σ -Hammett	Valeurs pK dans éthanol		
		40%	60%	80%
1	–0.268	3.591	4.016	4.581
2	–0.170	3.491	3.906	4.439
3	0.000	3.162	3.689	4.244
4	+0.062	2.914	3.399	3.935
5	+0.226	2.779	3.191	3.696
6	+0.232	2.750	3.165	3.720

L'équation d'Ismajlow¹³ nous a permis de calculer dans l'eau les valeurs des pK des composés 1–6, que nous consignons dans le Tableau 4.

L'application de la suivante combinaison de l'équation d'Ismajlow et Hammett (interprétée dans ref. 14).

$$pK(x)_M = pK(H)_{H_2O} + \log f_H^0 + \alpha_H \log f_H^0 - (\rho_{H_2O} + \rho_a \log f_H^0)\sigma$$

Tableau 1. La constante de dissociation K (mole/l), les fonctions thermodynamiques et l'extinction molaire a_m (l mole⁻¹ cm⁻¹) pour la bande d'absorption 3370 cm^{-1} du monomère

T°K	C (mole l ⁻¹)	a _m (l mole ⁻¹ cm ⁻¹)	K (mole l ⁻¹)	ΔG (cal/mole)	ΔS (cal dg ⁻¹ mole ⁻¹)
300.3	0.011524– 0.0049939	159.0	0.04158	1900.7	12.536
300.3	0.002009– 0.006501	157.2	0.04164		
300.3	0.001464– 0.005028	159.3	0.04175		
300.3	0.0006124– 0.002400	158.6	0.04062		
Valeur moyenne: 0.04140					
308.6	0.011524– 0.058938	153.6	0.05354	1795.5	12.540
317.2	0.011524– 0.050660	151.2	0.06865	1688.8	12.536

Tableau 4. Valeurs pK des composés 1-6 dans l'eau, calculées à l'aide de l'équation d'Ismajlow

Composés	pK dans H ₂ O	Composés	pK dans H ₂ O
1	3.142	4	2.616
2	2.985	5	2.357
3	2.716	6	2.347

selon laquelle dans notre cas, elle peut s'écrire sous la forme:

$$(pKx)_M = 2.716 + \log f_{H^+}^0 + 1.183 \log f_{Cl}^0 - (1.588 + 0.633 \log f_{Cl}^0)\sigma$$

nous a permis de calculer dans l'eau ainsi que dans des mélanges d'éthanol-eau les valeurs des pK, que nous portons sur le Tableau 5.

Tableau 5. Valeurs des pK des composés 1-6 dans l'eau et mélanges d'éthanol-eau calculées

Composé	pK dans H ₂ O	pK dans éthanol		
		40%	60%	80%
1	3.141	3.621	3.972	4.641
2	2.986	3.458	3.803	4.463
3	2.716	3.173	3.510	4.154
4	2.617	3.070	3.403	4.041
5	2.357	2.795	3.121	3.743
6	2.347	2.785	3.110	3.732

En comparant les données des Tableaux 3-5, nous trouvons une bonne concordance.

Une mesure de l'acidité du donneur des protons est la constante de dissociation du composé; c'est pourquoi on peut s'attendre à l'existence de quelque corrélation entre les valeurs des pK et les ΔH des liaisons hydrogène. Le Tableau 6 reflète ce fait. Il est à noter, que l'enthalpie de dissociation (ΔH) correspond dans une première approximation à l'énergie des liaisons hydrogène dans le dimère.

PARTIE EXPERIMENTALE

Méthode générale de préparation des arylsulphonamides de l'acide éthane-éthoxy-thiophosphonique 1-6

Dans un ballon tricol équipé d'un agitateur, d'un thermomètre et d'un entonnoir compte-gouttes on place 0.1 mole d'arylsulphonamide monosodé, 0.3 mole de pyridine sèche et on laisse le mélange sous agitation pendant 20 min. On ajoute peu à peu, en agitant, 0.1 mole du chlorure de l'acide éthane-éthoxy-thiophosphonique. L'addition est faite de manière à ne pas dépasser 60°C. On laisse le mélange réactionnel pendant 12 h à la température ordinaire, puis on ajoute 500 ml d'eau sous agitation. Le précipité est séparé par filtration et à la solution claire on additionne 30 ml d'acide chlorhydrique concentré, une huile dense se sépare, dont la solidification dure 10-12 h. On essore le précipité, le dissout dans 200 ml de NaHCO₃ (5%aq) et on le filtre de nouveau pour obtenir une solution claire. A cette solution on ajoute 25 ml d'acide chlorhydrique concentré, se forme alors un précipité que l'on essore, sèche sous vide et recristallise dans le n-heptane. Rdt. 30-40%. Les points de fusion et les données analytiques sont consignées dans le Tableau 7.

Action du diazométhane sur le p-chlorobenzènesulphonamide de l'acide éthane-éthoxy-thiophosphonique 5

A une solution de 0.02 mole (6.55 g) sulphonamide 5 dans 30 ml d'éther éthylique on ajoute peu à peu une solution étherée anhydre de diazométhane (0.08 mole dans 50 ml d'éther) à la température ordinaire, en absence d'humidité. On maintient le mélange réactionnel pendant 12 h, à la température ambiante. On filtre et élimine l'éther sous vide. Par chromatographie du résidu sur une colonne de silicagel (éluant éther éthylique—essence 1:1) on obtient deux composés. Le premier composé élué (après l'élimination du mélange des solvants sous vide) est 8, le deuxième est 7. N-méthyl-p-chlorobenzène-sulphonamide de l'acide éthane-éthoxy-thiophosphonique 8: p.f. 55-56°C, Rdt = 24%. C₁₁H₁₁ClNO₃PS (341.79) Calc.: C, 38.64; H, 5.01; P, 9.96; S, 18.76. Tr.: C, 38.47; H, 4.73; P, 9.11; S, 18.92%. p-Chlorobenzènesulphonamide du S-méthylester de l'acide éthane-éthoxy-thiophosphonique 7: liquide sirupeux n_D²⁰ 1.5672 D₄²⁰ 1.3360, Rdt = 76%. C₁₁H₁₁ClNO₃PS (341.79) Calc.: C, 38.64; H, 5.01; P, 9.06; S, 18.76. Tr.: C, 38.86; H, 4.76; P, 9.23; S, 18.60%.

Synthèse direct du sulphonamide 8

Au mélange de 7.2 g de N-méthyl-p-chlorobenzènesulphonamide sodé et de 5 g du chlorure de l'acide éthane-éthoxy-thiophosphonique dans 10 ml d'éther éthylique anhydre on ajoute goutte à goutte 7 ml de pyridine anhydre sous agitation à température ordinaire. Ensuite on chauffe le mélange réactionnel jusqu'à 80°C pendant 30 min, puis on le maintient 12 h à

Tableau 6.

Composé	ΔH des liaisons hydrogène kcal/mole pour le dimère	pK dans éthanol-eau en rapport 4:6
$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagup \\ \text{P} \begin{array}{l} \text{S} \\ \\ \text{NH-SO}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-Cl(p)} \end{array} \\ \diagdown \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \end{array}$	8.30 [†]	1.76 [†]
$\begin{array}{c} \text{S} \\ \\ (\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P-NH-SO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-Br(p)} \end{array}$	7.90 [*]	2.35 ^{†**}
$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \diagup \\ \text{P} \begin{array}{l} \text{S} \\ \\ \text{NH-SO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-Br(p)} \end{array} \\ \diagdown \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \end{array}$	5.66	2.97
$\begin{array}{c} \text{S} \\ \\ (\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P-S-NH-SO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-Cl(p)} \end{array}$	4.80 ¹⁰	5.88 ^{1*}

[†]Éthanol/H₂O, 1:1.

Tableau 7. Les points de fusion et les analyses des arylsulphonamides de l'acide éthane-éthoxy-thiophosphonique 1-6.

Acide éthane-éthoxy-thiophosphonique sulphonamide	Point de fusion (°C)	Formule (Masse-moléc.)	Analyses			
				C	H	P S
<i>p</i> -Méthoxybenzène	76-77	C ₁₁ H ₁₄ NO ₂ PS ₂ (323.37)	Calc.	40.85	5.61	9.54 19.83
			Tr.	40.63	5.63	9.44 20.25
<i>p</i> -Méthylbenzène	67-68	C ₁₁ H ₁₄ NO ₂ PS ₂ (307.37)	Calc.	42.98	5.90	10.06 20.86
			Tr.	42.94	5.55	9.83 20.99
Benzène	55-56	C ₁₀ H ₁₄ NO ₂ PS ₂ (293.31)	Calc.	40.94	5.49	10.56 21.86
			Tr.	41.08	5.33	10.38 21.58
<i>p</i> -Fluorobenzène	75-77	C ₁₀ H ₁₁ FNO ₂ PS ₂ (311.33)	Calc.	38.57	4.85	9.94 20.59
			Tr.	38.73	4.51	9.83 20.55
<i>p</i> -Chlorobenzène	69-71	C ₁₀ H ₁₁ ClNO ₂ PS ₂ (327.79)	Calc.	36.63	4.61	9.44 16.51
			Tr.	36.71	4.77	9.28 16.49
<i>p</i> -Bromobenzène	64-65	C ₁₀ H ₁₁ BrNO ₂ PS ₂ (372.25)	Calc.	32.26	4.06	8.32 17.22
			Tr.	32.33	3.77	8.27 17.03

température ordinaire. Après filtration et élimination des solvants sous vide (1.5 mm), on traite le produit brut par 20 ml de benzène anhydre, on élimine par filtration le précipité; on lave la solution benzénique avec du NaOH aqueux, à 10%, on la sèche sur Na₂SO₄; après filtration on élimine le benzène sous vide et le résidu (5 g) cristallise après 6 h (p.f. 54-56°C). Le produit obtenu est identique à 8.

L'alcoylation de l'arylsulphonamide 5 par le diméthylsulfate

On traite 5 g d'arylsulphonamide 5 dans 20 ml de solution concentrée de bicarbonate de sodium par 10 g de sulfate diméthylque sous agitation pendant 2 h en contrôlant la valeur du pH, qui doit rester alcalin pendant la réaction. Après 12 h on sépare une huile, qu'on dissout dans 25 ml de benzène. On sèche la solution benzénique sur sulfate de sodium. Après filtration et élimination du benzène sous vide on obtient un liquide sirupeux identique à 7 (prouvé par les constantes physiques, spectres IR et de ³¹P-RMN).

L'alcoylation du sel d'argent du sulphonamide 5 par l'iodure de méthyle

À la solution éthanolique du 4 g de sulphonamide 5 on additionne 2 g de nitrate d'argent dans 10 ml d'eau. On chauffe à reflux le mélange réactionnel pendant 2 h et après refroidissement on le verse dans 100 ml d'eau. On essore rapidement le précipité à l'abri de la lumière et le sèche sous vide. On traite la solution éthérée du précipité par 7 g d'iodure de méthyle pendant deux heures à reflux, puis on élimine le solvant sous vide et on dissout le résidu dans un mélange d'éther—éther de pétrole 1:1. On filtre et on élimine le mélange des solvants sous vide. Le résidu, un liquide sirupeux est identique à 7 (prouvé comme au dessus).

La deutériation du sulphonamide 2

1 g de sulphonamide 2 dans 10 ml de CCl₄ et 0.5 ml de D₂O sont agités fortement pendant 5 min. On sépare la couche aqueuse et l'on traite la solution de CCl₄ par une nouvelle portion de 0.5 ml de D₂O sous bonne agitation. On sépare la couche aqueuse. On répète cette opération 5 fois, puis on élimine le tétrachlorure de carbone sous vide et l'on obtient 2' (sulphonamide 2 partiellement deutérié). Les constantes d'acidité des sulphonamides 1-6 ont été déterminées par voie potentiométrique, en mesurant à 25°C en thermostat la f.e.m. du système:

Ag|AgCl(sat.), KCl(sat.)||HCl(10⁻³ M)|Électrode en verre
Ag|AgCl(sat.), KCl(sat.)||HA(c₁)KA(c₂)|Électrode en verre

c₁ = 10⁻³ M

c₂ = 0.5 × 10⁻³ M.

Les spectres de ¹H-RMN ont été enregistrés à 60 MHz avec un spectromètre Brucker WP60 à température ordinaire. Les résultats sont donnés en ppm (δ) par rapport au tétraméthylsilane (référence interne), les sulphonamides 1-6 étant en solution dans

Tableau 8. Mesures d'absorption en fonction de concentration à des températures différentes

T°K	C Mol/l	log $\frac{I_0}{I}$	$\frac{C}{\log \frac{I_0}{I}}$	l (cm)
300.3	0.011524	0.13555	0.085017	0.102
	0.020228	0.20167	0.100302	
	0.031000	0.27473	0.112838	
	0.041289	0.33772	0.122258	
	0.049939	0.38117	0.131015	
300.3	0.002009	0.14035	0.014314	0.486
	0.003092	0.20836	0.014840	
	0.004164	0.26984	0.015431	
	0.005534	0.34625	0.015982	
	0.006501	0.39559	0.016438	
300.3	0.001464	0.21901	0.006687	1.000
	0.002009	0.29406	0.006833	
	0.002977	0.41913	0.007104	
	0.003996	0.54782	0.007296	
	0.005028	0.66703	0.007538	
300.3	0.000612	0.18780	0.003261	1.990
	0.001002	0.30203	0.003319	
	0.001504	0.44373	0.003390	
	0.002074	0.59851	0.003465	
	0.002400	0.68451	0.003507	
308.6	0.011524	0.13805	0.083477	0.102
	0.020228	0.20771	0.097386	
	0.031000	0.28801	0.107630	
	0.041289	0.35397	0.116705	
	0.049939	0.39811	0.125440	
317.2	0.058938	0.44837	0.131449	0.102
	0.011524	0.14082	0.081835	
	0.020228	0.22209	0.091080	
	0.031000	0.30005	0.103316	
	0.041289	0.37429	0.110313	
	0.050660	0.43196	0.117279	

CDCl₃. Les spectres de ³¹P-RMN ont été réalisés sur des échantillons en solution dans CCl₄ avec un appareil Brucker WP60 à 24.28 MHz. Les résultats sont donnés en ppm par rapport PO₄D₃ à 85%.

BIBLIOGRAPHIE

- ¹Précédent mémoire: L. Almasi et R. Popescu, *Chem. Ber.* **108**, 856 (1975).
²L. Almasi, N. Popovici et I. Zsakó, *Ibid.* **106**, 1384 (1973).
³L. Almasi, N. Popovici, A. Hantz et E. Hamburg, *Monatsh. Chem.* **104**, 1360 (1973).

- ⁴F. Arndt, B. Eistert und D. Walter, *Chem. Ber.* **94**, 2125 (1961).
- ⁵A. Schmidpeter, H. Brecht et H. Gröger, *Ibid.* **100**, 3063 (1967).
- ⁶M. Dreux et P. Savignac, *Compt. Rend. C.* **280**, 297 (1975).
- ⁷J. Daunis, R. Jacquier et C. Pigièrè, *Tetrahedron* **30**, 3171 (1974).
- ⁸G. Malewski et R. König, *Spectrochim. Acta* **20**, 565 (1964).
- ⁹L. Almasi, A. Hantz et E. Hamburg, *Chem. Ber.* **96**, 3148 (1963).
- ¹⁰L. Almasi, A. Hantz et E. Hamburg, *Ibid.* **103**, 2976 (1970).
- ¹¹R. C. Lord et Th. J. Porro, *Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. physik. Chem.* **64**, 672 (1960).
- ¹²G. C. Pimentel et A. L. McClellan, *The Hydrogen Bond*, Freeman, San Francisco, 1960, p. 224.
- ¹³N. A. Ismajlow, "Elektrokhimia rastvorov," *Izd. Kharkovski Univ., Kharkov* 1959, p. 795.
- ¹⁴J. Zsakó, M. Giurgiu, L. Almasi et A. Hantz, *Rev. Roum. Chim.* **11**, 1019 (1966).
- ¹⁵J. Zsakó, L. Almasi, M. Giurgiu et A. Hantz, *Zh. Obshch. Khim.* **35**, 1866 (1965).
- ¹⁶J. Zsakó, O. Horowitz, L. Almasi et A. Hantz, *Rev. Roum. Chim.* **16**, 51 (1971).