

EVOLUTION THERMIQUE DE VINYLPHOSPHORANES

L. LABAUDINIERE et R. BURGADA

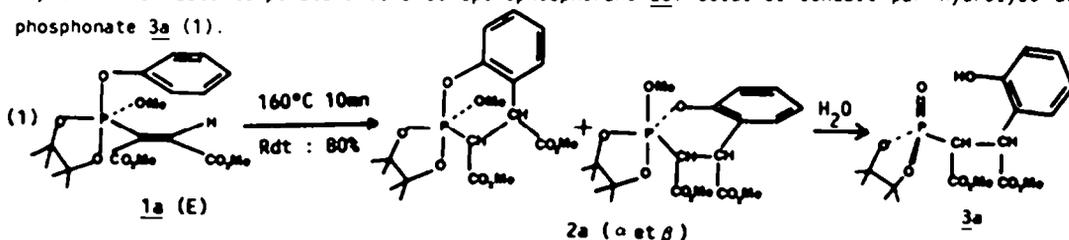
Laboratoire de Chimie des Organo-éléments, tour 44
Université P. & M. Curie, 4 place Jussieu F-75252 PARIS Cédex 05

(Received in France 19 March 1986)

Abstract - The thermal evolution of aryloxy or enoxyvinylphosphoranes **1** is reported. It leads to spirophosphoranes **2**. The yield as well as the reaction time decrease when the π -deficient character of the aryloxy or enoxy system increases. With very electron withdrawing systems, the main reaction is analogous to the second step of the Arbuzov reaction and gives rise to the vinylphosphonate **6** and to the corresponding aromatic ether **7**. When the carboxylate group the nearest to the phosphorus atom is replaced by a phenyl group or an hydrogen atom, no spirophosphorane **2** is obtained. The hydrolysis of compounds **2**, under mild conditions, leads to a new class of phosphonates **3** and **1b**.

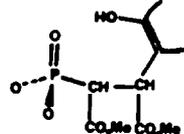
INTRODUCTION -

Dans une note précédente¹, nous avons montré que le phénoxyvinylphosphorane **1a** (E) évolue rapidement à haute température vers le spirophosphorane **2a**. Celui-ci conduit par hydrolyse au phosphonate **3a** (1).



Le passage du vinylphosphorane **1a** au spirophosphorane **2a** correspond globalement à une réaction d'ortho-alkylation du noyau aromatique. La structure du composé **2a** a été établie grâce aux données de RMN ¹³P et ¹H¹. Le spirophosphorane **2a** est en fait constitué de deux stéréoisomères interconvertibles. Quand la structure spirannique est détruite par hydrolyse, on obtient le phosphonate **3a**. Celui-ci se présente sous la forme d'un seul diastéréoisomère malgré la présence de deux atomes de carbone asymétriques. Nous en avons conclu que la réaction d'ortho-alkylation était stéréosélective¹. Dans les diastéréoisomères α et β du spirophosphorane **2a**, le cycle dioxaphospholane est placé en position apicale-équatoriale pour des raisons de tension de cycle². L'atome de carbone, lié au phosphore, occupe nécessairement une position équatoriale, compte tenu des règles d'électronégativité et d'apicophilie². Par conséquent, les deux stéréoisomères α et β du composé **2a** ont la structure représentée à l'équation (1), avec dans le premier cas le cycle à six chaînons en positions apicale-équatoriale, dans le second cas, en position diéquatoriale. La structure des deux diastéréoisomères du spirophosphorane **2a** étant élucidée, nous décrivons, dans la suite de cet article, l'étendue et les limites de la réaction d'évolution thermique : vinylphosphorane \rightarrow spirophosphorane. Différents groupements aryloxy et énoxy ont été testés à la place du groupement phénoxy. De même, le groupement carboxylate de méthyle, le

plus proche de l'atome de phosphore, a été remplacé par un proton et par un phényle. Dans ces deux cas la réaction d'ortho-alkylation n'a plus lieu. Enfin, l'hydrolyse des spiroposphoranes de type 2 a conduit à une nouvelle classe de phosphonates possédant l'enchaînement suivant :

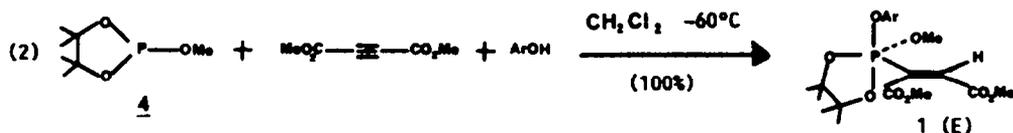


RESULTATS -

A - Synthèse et évolution thermique d'aryloxyvinylphosphoranes :

1/ Synthèse :

La synthèse des aryloxyvinylphosphoranes 1 se fait selon la méthode mise au point dans le cas du phosphorane 1a³. Elle consiste à additionner le phosphite 4 sur l'acétylène dicarboxylate de méthyle en présence d'un phénol (2). La réaction est quantitative pour toutes les structures envisagées. L'isomère 1(E) est le composé thermodynamique.



Le tableau 1 rassemble les caractéristiques de RMN³¹P des nouveaux vinylphosphoranes.

Tableau 1 : RMN ³¹P des aryloxyvinylphosphoranes

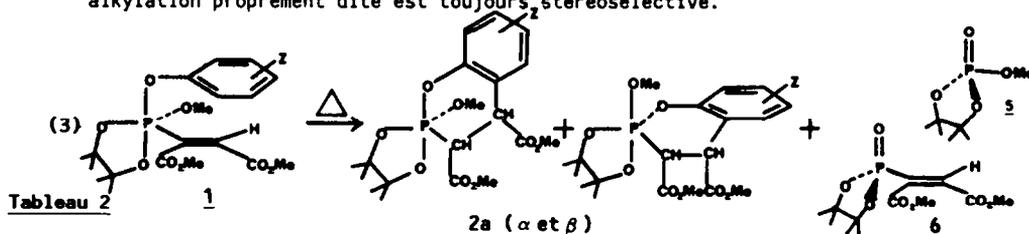
Ar	<u>1</u>	$\delta^{31}\text{P}$ (ppm)	dq : $^3J_{\text{PCCH}}$	$^3J_{\text{POCH}}$ (Hz)	pKa de ArOH ⁴
Ph	<u>a</u>	-52,4	24,4	14,0	9,99
o-MeO-C ₆ H ₄	<u>b</u>	-52,2	23,8	14,0	9,99
m-MeO-C ₆ H ₄	<u>c</u>	-52,3	23,8	14,0	9,65
p-MeO-C ₆ H ₄	<u>d</u>	-52,8	23,8	14,0	10,21
m-Me ₂ N-C ₆ H ₄	<u>e</u>	-52,6	23,8	14,7	-
o-Cl-C ₆ H ₄	<u>f</u>	-51,2	24,4	14,0	8,56
m-Cl-C ₆ H ₄	<u>g</u>	-52,0	24,4	14,7	9,12
p-Cl-C ₆ H ₄	<u>h</u>	-52,4	23,8	14,0	9,42
o-OHC-C ₆ H ₄	<u>i</u>	-51,6	25,0	14,0	7,62
m-OHC-C ₆ H ₄	<u>j</u>	-51,9	24,4	14,0	8,98
p-OHC-C ₆ H ₄	<u>k</u>	-51,7	25,0	14,0	7,62
o-MeOC-C ₆ H ₄	<u>l</u>	-52,6	25,0	14,0	-
m-MeOC-C ₆ H ₄	<u>m</u>	-52,2	24,4	14,0	9,19
p-MeOC-C ₆ H ₄	<u>n</u>	-51,8	24,4	14,0	8,05
p-O ₂ N-C ₆ H ₄	<u>o</u>	-51,0	25,0	14,0	7,15
	<u>p</u>	-52,5	23,8	14,0	10,15
	<u>q</u>	-52,4	24,4	14,0	-
	<u>r</u>	-55,9	21,4	14,7	10,59
	<u>s</u>	-51,0	24,4	13,4	-
	<u>t</u>	-50,7	25,0	14,0	-
	<u>u</u>	-52,2	24,4	14,0	-

Notons que la présence de fonctions (alkyle, éther, dialkylamino, halogéno, aldéhyde, cétone, nitro), de groupes encombrants (naphtyle-1, isoquinoléyle-5) ou de noyau hétéro-aromatique (pyridyle-3) est tout à fait compatible avec la formation du vinylphosphorane.

Par ailleurs, les déplacements chimiques en RMN ^{31}P sont voisins de -52ppm ; ils se situent à $-52,0 \pm 1,3\text{ppm}$, avec un effet de déblindage lorsque l'acidité du phénol employé augmente. Enfin, les constantes de couplage $^3\text{J}_{\text{PCCH}}$ et $^3\text{J}_{\text{POCH}}$ sont voisines pour tous les vinylphosphoranes, avec de légères fluctuations lorsqu'intervient une gêne stérique.

2/ Réactivité thermique d'aryloxyvinylphosphoranes

Les résultats des essais d'ortho-alkylation des vinylphosphoranes 1 (3) sont rassemblés dans le tableau 2. Dans tous les cas, les spirophosphoranes 2 obtenus sont un mélange de deux stéréoisomères α et β comme dans le cas du phénol. Donc, la réaction d'ortho-alkylation proprement dite est toujours stéréosélective.



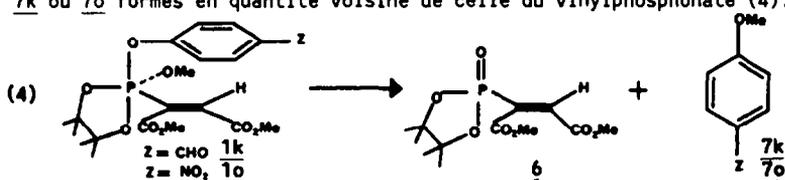
Ar	T (°C)	Durée ^{a/} (mn)	<u>2</u>	Rdt (%) ^{b/}		
				<u>2</u>	<u>5</u>	<u>6</u>
p-MeO-C ₆ H ₄	160	10	<u>d</u>	84	2	5
m,m-diMe	160	10	<u>p</u>	80	1	8
m-Me ₂ N-C ₆ H ₄	160	10	<u>e</u> et <u>e'</u> (90/10)	73	4	-
Ph	160	10	<u>a</u>	80	8	-
	(120)	(60)				
o-MeO-C ₆ H ₄	160	10	<u>b</u>	69	7	22
m-MeO-C ₆ H ₄	160	7	<u>c</u> et <u>c'</u>	82	3	3
m,m-diMe p-Cl	160	7	<u>q</u>	66	7	16
p-Cl-C ₆ H ₄	160	4	<u>h</u>	54	10	20
m-MeCO-C ₆ H ₄	160	3	<u>m</u> et <u>m'</u> (55/45)	48	7	25
m-Cl-C ₆ H ₄	160	2,5-3	<u>g</u> et <u>g'</u> (65/35)	50	4	19
o-Cl-C ₆ H ₄	160	2	<u>f</u>	49	2	18
o-MeCO-C ₆ H ₄	160	2	<u>l</u>	69	4	3
o-HCO-C ₆ H ₄	160	1-1,5	<u>i</u>	53	11	22
p-MeCO-C ₆ H ₄	160	1,5-2	<u>n</u>	40	6	32
m-HOC-C ₆ H ₄	120	10	<u>j</u> et <u>j'</u> (50/50)	36	17	15
p-OHC-C ₆ H ₄	120	2,5-3	<u>k</u>	38	7	39
p-O ₂ N-C ₆ H ₄	120	2	<u>o</u>	11	4	48
naphtyle	120	2	<u>s</u>	87	3	-
isoquinoléyle-5	120	2	<u>t</u>	58	2	1
Me-6 pyridyle-3	120	20	<u>u</u>	10	5	2

a/ durée optimale de chauffage. Si cette durée est inférieure, il reste encore du vinylphosphorane de départ, si elle est supérieure, le rendement en spirophosphorane baisse car le produit d'ortho-alkylation se dégrade.

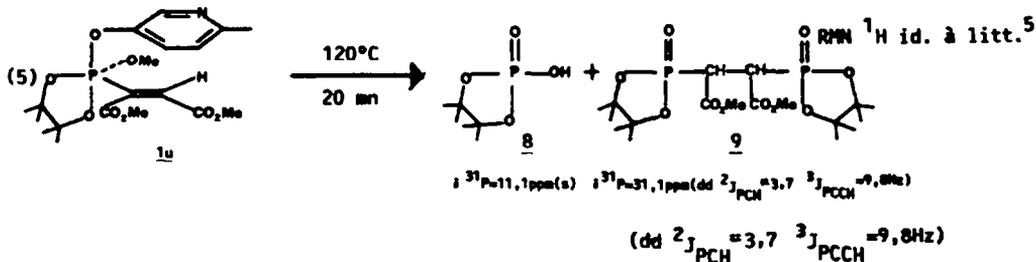
b/ les rendements sont calculés par intégration des signaux en RMN ^{31}P . Les spirophosphoranes sont trop fragiles pour être purifiés par distillation, cristallisation ou chromatographie. Les autres composés présents dans le brut sont des phosphonates saturés : $\delta^{31}\text{P}$ 28 à 32ppm. Certains d'entre eux doivent provenir d'une réaction de para-alkylation car ils se forment en plus faible quantité lorsqu'un substituant occupe la position en para de l'atome d'oxygène.

L'analyse du tableau 2 montre que :

- 1/ la réaction d'ortho-alkylation est compatible avec la présence sur le noyau aromatique de substituants électrodonneurs (Me,OMe,NMe₂) ou électroattracteurs (Cl,COMe,CHO,NO₂) en ortho, méta ou para de l'atome d'oxygène. De plus, elle a lieu également avec les dérivés du naphthol-1, de l'hydroxy-5 isoquinoléine et de l'hydroxy-3 méthyl-6 pyridine
- 2/ la réaction d'ortho-alkylation se fait avec de bons rendements, voisins de 80%, lorsque le noyau aromatique porte des groupes électrodonneurs (Me, OMe, NMe₂) et dans le cas du groupe naphyle. Le rendement de l'ortho-alkylation diminue au fur et à mesure qu'augmente le caractère électroattracteur des substituants sur le noyau aromatique. Ainsi, avec Z=p-Cl, le rendement est de 54% en spiroposphorane, il tombe à 11% avec Z=p-NO₂. Le spiroposphorane est alors remplacé par le vinylphosphonate 6, qui devient un des produits majoritaires lorsque OAr est un système π -déficient.
- 3/ lorsque le noyau aromatique porte un substituant en méta, il se forme deux produits d'ortho-alkylation puisque les deux positions ortho ne sont pas équivalentes. Les deux spiroposphoranes d'ortho-alkylation se forment dans des proportions voisines (50/50 à 65/35) dans le cas où Z est attracteur : m-MeCO,m-Cl,m-CHO. Dans les deux cas où Z est donneur et encombrant, l'un des deux spiroposphoranes se forme préférentiellement (90/10 pour NMe₂ et 80/20 pour MeO). Il s'agit certainement de celui qui est le moins gêné stériquement (substitution du noyau aromatique en 1, 2,5) ;
- 4/ dans le cas de groupes encombrants tels que le naphyle-1 ou l'isoquinoléyle-5, la réaction d'ortho-alkylation a été effectuée, non seulement à 120°C pendant 2mn (cf tableau 2), mais aussi à température ambiante. Dans ce cas, elle dure environ 15h et les rendements diminuent de 7 à 8% par rapport à la réaction à 120°C. Il semble donc qu'un groupement encombrant accélère la réaction d'ortho-alkylation ;
- 5/ dans le cas du groupement pyridyle-3, le rendement en spiroposphorane d'ortho-alkylation est faible, tout comme dans le cas de Z attracteurs, puisqu'il s'agit d'un système π -déficient. (Une seule position a été ortho-alkylée, nous ne sommes pas en mesure de préciser laquelle). Pour la même raison, il y a diminution du rendement lorsqu'on passe du groupement naphyle-1 à isoquinoléyle-5 ;
- 6/ dans les deux cas les plus significatifs, avec les substituants les plus attracteurs, avec Z=p-CHO ou p-NO₂, le vinylphosphonate 6 est le produit majoritaire de la réaction. Nous avons pu isoler par chromatographie sur colonne les éthers aromatiques 7k ou 7o formés en quantité voisine de celle du vinylphosphonate (4).

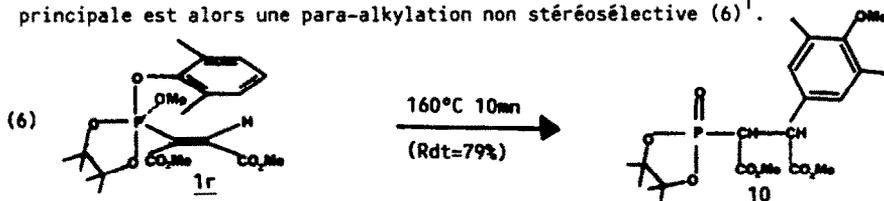


Les éthers aromatiques proviennent certainement d'une attaque (identique à la 2^e étape d'une réaction d'Arbuzov) de l'ion phénate sur le groupe méthoxyle porté par l'atome de phosphore d'un sel de quasiphosphonium intermédiaire. Les autres composés, formés à 120°C, dans le cas du groupe pyridyle-3 sont l'acide 8 (~ 40%) et le diphosphonate saturé 9 (~ 30%). Le diphosphonate saturé est le seul produit récupéré lorsque le vinylphosphorane 14 est placé pendant 30mn à 120°C ou 10mn à 160°C (5).

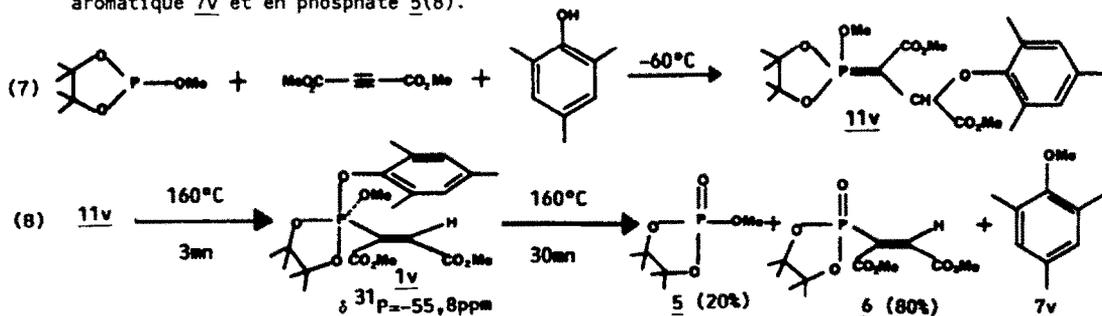


Cas où les deux positions ortho sont occupées :

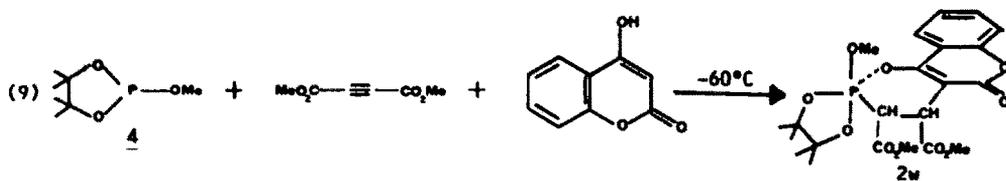
Dans le cas du vinylphosphorane 1r, l'ortho-alkylation ne peut pas avoir lieu puisque les deux positions ortho du phényle sont occupées par un groupe méthyle. La réaction principale est alors une para-alkylation non stéréosélective (6)¹.

Cas où les positions ortho et para sont occupées

Lorsque le triméthyl-2,4,6 phénol est utilisé pour piéger le dipôle-1,3 résultant de l'addition du phosphite 4 sur l'acétylène dicarboxylate de méthyle, on obtient, à température ambiante, un ylure 11v(7) qui se transpose en vinylphosphorane 1v en 3mn à 160°C. A cette température, 1v se dégrade en 30mn en vinylphosphonate 6, en éther aromatique 7v et en phosphate 5(8).

**B - Synthèse et évolution thermique d'énoxyvinylphosphoranes**a/ l'hydroxy-4 coumarine :

Le piégeage du dipôle-1,3 par l'énol qui est l'hydroxy-4 coumarine conduit directement et quantitativement au spirophosphorane 2w (9) sans que l'on isole, ni même détecte, à -10°C, le vinylphosphorane intermédiaire. Une telle différence de comportement avec les phénols provient du fait qu'avec ceux-ci l'énergie à fournir est considérable puisqu'il faut "briser" l'aromaticité du noyau.



Le spirophosphorane 2w se présente en RMN ³¹P sous la forme de deux stéréoisomères à $\delta_\alpha = -42,9\text{ppm}$ (60%) et $\delta_\beta = -43,6\text{ppm}$ (30%). Nous avons également observé ici, contrairement aux cas précédents, la présence d'un pic à -44,4ppm (10%). La structure correspondant à ce pic n'a pas été déterminée. Cependant, compte tenu du faible écart de déplacement chimique avec le produit principal 2w, il est possible de supposer que le pic à -44,4ppm correspond à un diastéréoisomère de 2w et, dans ce cas, l'excès diastéréoisomérique serait de 80%.

b/ l'acétylacétone

Le piégeage du dipôle-1,3 par l'acétylacétone conduit quantitativement à l'ylure 11x (10) qui se transpose, par chauffage, en vinylphosphorane 1x. Ce dernier n'a jamais été isolé pur, car dès qu'il se forme, il évolue rapidement vers le dérivé spirannique 2x (11).

Le groupe carboxylate de méthyle le plus proche de l'atome de phosphore semble jouer le rôle de force motrice dans la réaction qui conduit aux spirophosphoranes 2.

D - MECANISME PROPOSE

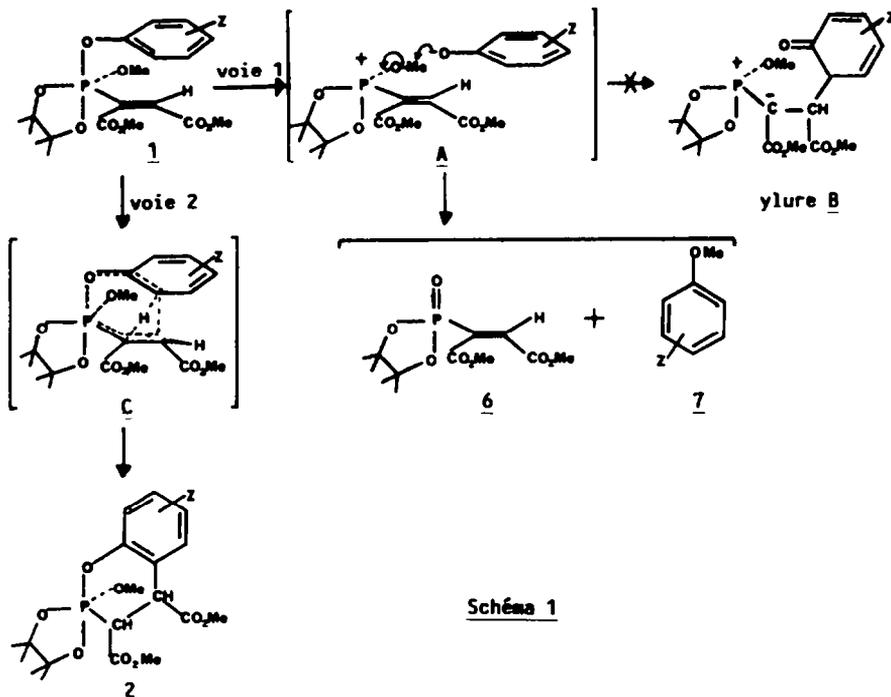


Schéma 1

Le mécanisme proposé au schéma 1 rend compte des résultats obtenus. En effet, l'existence du sel de quasiphosphonium intermédiaire A est prouvée par l'obtention du vinylphosphonate 6 et des éthers aromatiques 7k (Z=p-CHO) et 7o (Z=p-NO₂). Ces composés ne peuvent provenir que d'une réaction identique à la deuxième étape d'une réaction d'Arbuzov. Le spirophosphorane 2 peut être issu soit de l'espèce A, qui serait alors un intermédiaire commun au vinylphosphonate 6 et au spirophosphorane 2, soit d'un mécanisme concerté de type Claisen, avec formation d'un intermédiaire cyclique à 6 chaînons tel que C. La seconde hypothèse est la plus vraisemblable car elle permet d'expliquer la stéréosélectivité de la réaction d'ortho-alkylation proprement dite. Cette stéréosélectivité serait défavorisée s'il y avait passage par le sel A puis par l'ylure B.

Influence du substituant Z :

Que Z soit donneur ou accepteur, l'ortho-alkylation a toujours lieu. De même, dans la réaction de Claisen, les substituants Z ne jouent pas un rôle prépondérant, puisqu'il n'y a pas d'ions impliqués⁶.

Dans le cas présent, Z intervient surtout au niveau de la stabilité de la liaison P-OAr :

- Lorsque Z est un groupe donneur, la liaison P-OAr est plus solide. La voie 2 est largement favorisée d'où les rendements voisins de 80% en spirophosphoranes 2.
- Lorsque Z est un groupe attracteur, la liaison P-OAr est fragile, surtout lorsque Z est en para de l'atome d'oxygène. La voie 1 est alors préférentielle. Ainsi les voies 1 et 2 sont concurrentes et la quantité de vinylphosphonate 6 augmente avec le caractère de plus en plus attracteur de Z.

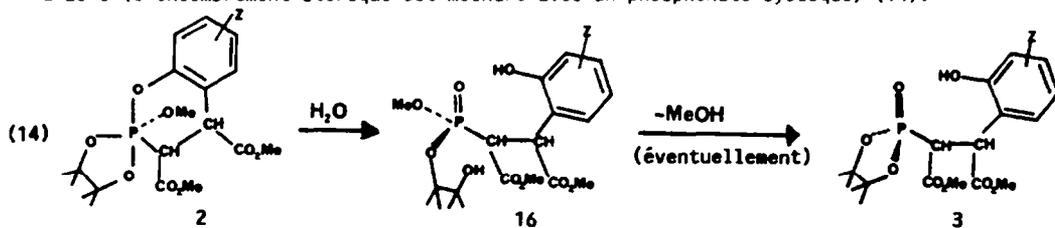
Remarque : Dans le cas de la para-alkylation du composé 1r (6) (les deux positions ortho sont occupées par des groupes méthyle), il est difficile d'envisager un mécanisme concerté avec un intermédiaire cyclique à 8 chaînons. Il y a donc passage probable par le sel de quasiphosphonium A, puis par un ylure, ce qui rend compte de la perte totale de stéréosélectivité (on obtient un mélange de diastéréoisomères du phosphonate 10). Le fait d'obtenir peu de vinylphosphonate 6, malgré le passage par A, résulte certainement de

l'encombrement stérique causé par les deux groupes méthyle en ortho de O^- , qui rendent difficile l'attaque du phénate sur le groupement méthoxyle du sel de quasiphosphonium.

Dans le cas où les positions ortho et para sont occupées 1v, la seule réaction possible est celle "d'Arbuzov" qui conduit au phosphonate 6 (7). Etant donné la relative stabilité de la liaison OAr et l'encombrement de l'atome d'oxygène (ArO^-), la réaction nécessite des conditions sévères ($160^\circ C-30mn$).

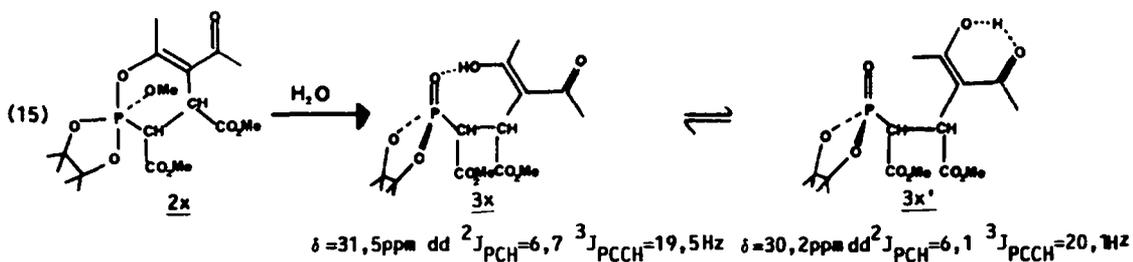
E - HYDROLYSE DES SPIROPHOSPHORANES :

Les spirophosphoranes obtenus avec un rendement voisin ou supérieur à 50% ont été hydrolysés, en général à $20^\circ C$ dans l'acétone, avec un équivalent d'eau. La réaction est quasiment quantitative. La durée de l'hydrolyse et la nature du phosphonate obtenu varient en fonction de la position des substituants sur le noyau aromatique : 30mn suffisent si le noyau n'est pas substitué ou bien substitué en para ; avec un ou plusieurs substituants en méta, une moyenne de 3h est nécessaire. Enfin, avec un substituant en ortho, la durée de l'hydrolyse avoisine 4h. De même lorsque le noyau aromatique est substitué en ortho (et aussi avec $Z=m-Cl$) le phosphonate acyclique 16, obtenu lors de l'hydrolyse, se recyclise rapidement à $20^\circ C$ (l'encombrement stérique est moindre avec un phosphonate cyclique) (14).

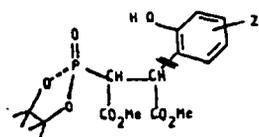
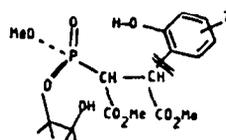


Les phosphonates acycliques sont en général obtenus sous forme de deux diastéréoisomères dont l'un est largement majoritaire et séparé du brut par cristallisation. Le chauffage des deux diastéréoisomères, avec élimination du méthanol et cyclisation, fournit d'ailleurs un seul phosphonate (ex : $OAr=OPh$). Ceci est en bon accord avec la disparition de la chiralité de l'atome de phosphore.

Remarque : Dans le cas de l'acétylacétone, deux phosphonates sont obtenus par hydrolyse du dérivé spirannique 2x (15). Il s'agit certainement des structures 3x et 3x'.



Ces structures n'ont été identifiées que par RMN ^{31}P du brut d'hydrolyse (3x et 3x' n'ont pas cristallisé). Elles dérivent toutes deux du même phosphonate 16x ($\delta = +17,4ppm$) qui se cyclise, avec départ du méthanol, en 3 jours à $20^\circ C$. Les tableaux 3 et 4 rassemblent les valeurs des durées des hydrolyses et les rendements en phosphonates cycliques et acycliques. Les rendements indiqués sont calculés par rapport aux vinylphosphoranes, donc sur deux étapes (et même sur trois puisque la synthèse des vinylphosphoranes est quantitative). Il s'agit de rendements en produits isolés purs. L'hydrolyse du spirophosphorane 2t issu de l'hydroxy-5 isoquinoléine conduit à des "goudrons". Le produit phosphoré majoritaire, identifié par RMN ^{31}P , est le phosphate 5. ($\delta = +13,6ppm$ q $^3J_{POCH} = 11,0Hz$).

Tableau 3 : Durée des hydrolyses et rendements en phosphonates 3**Tableau 4** : Durées des hydrolyses et rendements en phosphonates 16

	<u>3</u>	Durée	Rdt (%)
	<u>b</u>	3h	42
	<u>1</u>	4h	67
	<u>f</u>	4h	28
	<u>i</u>	4h	a/
	<u>g</u>	3h	22
	<u>s</u>	3h	42
	<u>a</u>	3h ^{b/}	49
	<u>w</u>	5mn	70

	<u>16</u>	Durée	Rdt ^{c/} (%)
	<u>a</u>	30mn	33
	<u>c</u>	3h	21
	<u>d</u>	1h	34 ↗
	<u>e</u>	4h	51 ↗
	<u>h</u>	30mn	30 ↗
	<u>k</u>	30mn	a/
	<u>n</u>	30mn	22
	<u>p</u>	2h	71
	<u>q</u>	2h	49 ↗

a/ Phosphonate impossible à faire cristalliser ; le brut d'hydrolyse a été analysé en RMN ³¹P

b/ obtenu par hydrolyse de 2a à reflux de CHCl₃ pendant 3h ou bien par chauffage du phosphonate 16a à reflux de CHCl₃ pendant 3 à 4h

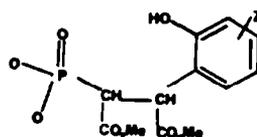
c/ ↗ signifie que le phosphonate précipite dans l'acétone au fur et à mesure de sa formation

CONCLUSION -

L'étude de l'évolution thermique des vinylphosphoranes 1 en spirophosphoranes 2 a montré que la réaction :

- 1/ est générale avec les groupes phényle (y compris naphtyle), diversement substitués sur le noyau aromatique, à condition qu'au moins une position ortho soit libre, sinon la réaction est une para-alkylation non stéréosélective ;
- 2/ a lieu également avec des noyaux hétéroaromatiques tels que pyridyle-3 et isoquinoléyle-5 ;
- 3/ peut se faire dans des conditions douces, c'est-à-dire sans chauffage, lorsque le groupe aryloxy est remplacé par un groupe énoxy (cas des dérivés de l'hydroxy-4 coumarine et de l'acétylacétone) ;

- 4/ nécessite la présence d'un groupe carboxylate sur l'atome de carbone en α de l'atome de phosphore, un tel groupe attracteur jouant un rôle de force motrice dans l'attaque de la double liaison par l'atome de carbone en ortho de l'atome d'oxygène.
- 5/ Lorsque le groupement CO_2Me est remplacé par un proton ou un phényle, la réaction d'ortho-alkylation n'a plus lieu. Le vinylphosphorane se dégrade thermiquement en vinylphosphonate.
- 6/ La réaction d'ortho-alkylation proprement dite, c'est-à-dire la formation de la liaison C-C, est stéréosélective. La stéréosélectivité découle certainement d'un mécanisme concerté voisin de celui observé dans les réarrangements de Claisen.
- 7/ La présence de groupes attracteurs sur le noyau aromatique accroît la labilité de la liaison P-OAr et favorise une réaction concurrente de type Arbuzov. Celle-ci conduit à un vinylphosphonate et à un éther aromatique. Elle est la réaction principale lorsque les positions ortho et para sont occupées.
- 8/ Enfin, l'hydrolyse dans des conditions douces des spirophosphoranes obtenus conduit à une nouvelle classe de phosphonates possédant l'enchaînement



PARTIE EXPERIMENTALE

Les spectres de RMN ^1H ont été enregistrés sur un appareil Jeol MH100 à 100MHz avec le TMS comme référence interne. Les spectres de RMN ^{31}P et ^{13}C ont été enregistrés sur appareil Jeol FX90Q équipé d'un dispositif à variation de température, avec ou sans découplage des protons. Dans le cas des spectres de RMN ^{31}P , les déplacements chimiques sont indiqués par rapport à H_3PO_4 85% introduit sous forme de référence électronique dans le programme de l'appareil ; ceci permet l'utilisation de tubes de 5mm de diamètre en rotation sans introduction de capillaire. Pour les spectres de RMN ^{13}C , le TMS sert de référence interne. Les déplacements chimiques δ sont en ppm et les constantes de couplage J en Hz. s signifie singulet, d doublet, t triplet, q quadruplet ..., m multiplet.

Les spectres IR ont été enregistrés sur un appareil Perkin Elmer 157G. La position des bandes est donnée en cm^{-1} . F, m, f signifient que l'absorption est forte, moyenne, faible.

Sauf indication contraire, tous les échantillons analysés sont en solution dans CDCl_3 .

Les points de fusion ont été obtenus avec un appareil Büchi SMP-20. Les chromatographies sur colonne ont été effectuées avec du gel de silice Whatman 60 (230-400 mesh ASTM).

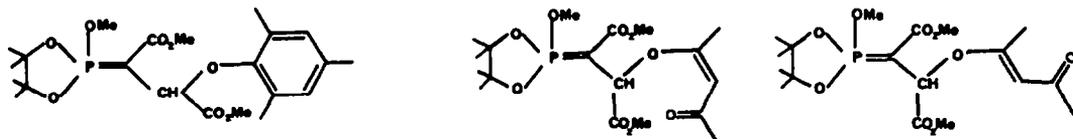
A - SYNTHÈSE

Synthèse des vinylphosphoranes : 1

La synthèse est identique à celle de $1a^3$: dans un ballon à trois tubulures, sous balayage d'azote, muni d'un thermomètre, d'une arrivée d'azote et d'une ampoule de coulée isobare, on introduit le phosphite 4 en solution dans le dichlorométhane sec ($1\text{cm}^3/\text{mmole}$). Le ballon est refroidi à -60°C . On additionne alors goutte à goutte une solution de dichlorométhane ($1\text{cm}^3/\text{mmole}$) contenant 1 équivalent d'acétylène dicarboxylate de méthyle et 1 équivalent d'alcool. À la fin de l'addition, on enlève le bain réfrigérant et laisse revenir à 20°C . Le solvant est évaporé à l'évaporateur rotatif sans chauffer pendant environ 20mn. L'huile résiduelle, très visqueuse, orange ou jaune, contient toujours une petite quantité de dichlorométhane qui ne gêne pas lors des opérations suivantes.

Le tableau 5 rassemble les caractéristiques des phosphoranes 1 en RMN ^1H et en IR.

Caractéristiques des ylures 11v et 11x :



11v RMN ^{31}P : $\delta = +67,8$ dq $^3J_{\text{PCCH}} = 19,5$ $^3J_{\text{POCH}} = 13,4$

RMN ^1H : 6,81(s large, 2H, H aromatiques) ; 5,10(d, $^3J_{\text{HCCP}} = 20,0$, 1H, P=C-CH) ; 3,83 et 3,66(2s, 2 CO_2Me) et 3,62(d, $^3J_{\text{HCO}_2\text{P}} = 13,5$, P-OMe) : 9H ; 2,25 et 2,22(2s, 9H, Me sur Ph) ; 1,38 ; 1,32 ; 1,23 ; 1,05(s larges, 12H, Me du dioxaphospholane).

IR : 1722 (large) F : CO_2Me ; 1250 F ; 1150 F et 1050 F : P-O-C et C-O-C.

11x RMN ^{31}P : $\delta = +66,8$ dq $^3\text{J}_{\text{PCCH}} = 21,1$ $^3\text{J}_{\text{POCH}} = 12,1$
 RMN ^1H : 5,49(d, $^3\text{J}_{\text{HCCP}} = 21,0$, P=C-CH) ; 5,06 et 4,94(s large, 1H, H₂ et H₁) ; 3,90 (s, 2 CO₂Me) ; 3,81(d, $^3\text{J}_{\text{HCOP}} = 12,0$, P-OMe) ; 2,28 et 2,22(2s, 2 Me de l'acétylacétonyle) 1,53 et 1,25(2s, 9H et 3H, Me du dioxaphospholane).
 IR : 1732 F : CO₂Me ; 1695 F (épaulement de 1732) C=O conjuguée ; 1620 f : C=C conjuguée ; 1260 F ; 1160 F et 1038 F : P-O-C et C-O-C.

B - EVOLUTION THERMIQUE

Un ballon contenant de 1,70 à 2,30g de phosphorane 1, muni d'un barreau aimanté et surmonté d'une garde au chlorure de calcium, est plongé dans un bain d'huile à la température et pendant la durée indiquée dans le tableau 2. Les rendements en spirophosphoranes d'ortho-alkylation, en vinylphosphonate 6 et phosphate 5 se trouvent également dans le tableau 2.

Dans le tableau 6, nous décrivons le spectre RMN ^{31}P des nouveaux spirophosphoranes.

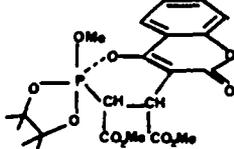
Dans le cas de réactions d'ortho-alkylation effectuées avec un rendement supérieur à 50%, les spectres RMN ^1H et IR du brut réactionnel ont été enregistrés :

Les spectres RMN ^1H sont très complexes et donnent un massif de H aromatiques comme pour les phosphoranes de départ, un massif de H (CO₂Me et P-OMe éventuellement o,m,p OMe) de 4,10 à 3,60ppm, un massif de H (dioxaphospholane) ainsi qu'un ou plusieurs autres signaux correspondant au substituant Z sur le noyau aromatique.

Les deux protons alkyle portés par les atomes de carbone en α et β de l'atome de phosphore donnent également des massifs entre 4,90-4,45ppm (H $_{\alpha}$) et 4,32-4,10ppm (H $_{\beta}$). Chaque massif est en fait un doublet de doublet ($^3\text{J}_{\text{HCCP}}$ et $^2\text{J}_{\text{HCP}}$ ou $^3\text{J}_{\text{HCCP}}$) qui n'est bien visible qu'avec un enregistrement à 250MHz.

En IR, nous avons vérifié que les bandes d'absorption correspondant aux fonctions et aux différents degrés de substitution du noyau aromatique étaient présentes : ortho-disubstitution 770-735 (F), trisubstitution en 1,2,3 : 800-770 (F) et 720-765 (m), trisubstitution en 1,2,4 : 900-860 (F), etc... ; les bandes CO₂Me et celles de Z sont les mêmes que celles du vinylphosphorane de départ (à 10cm⁻¹ près).

Le spirophosphorane 2w étant obtenu pur, nous décrivons ses spectres RMN ^1H et IR (pour la RMN ^{31}P cf Tableau 6):



RMN ^1H : 8,10-7,29(m,4H, H aromatiques) ; 4,50 (dd élargi, $^2\text{J}_{\text{HCP}} = 9,0$ $^3\text{J}_{\text{HCCP}} = 13,0$, 1H, PCH) ; 3,64(s large entouré de deux petits pics à 4,00 et 3,51 ; 11H : 2 CO₂Me, P-OMe et PCCH) ; 1,50 ; 1,42 ; 1,35 et 1,21 (4s larges, 12H, Me du dioxaphospholane)

IR : 1730 F : CO₂Me ; 1695 F : O=C=O α, β insaturé ; 1612 F : C=C conjuguée avec C=O ; 1260 F ; 1218 F ; 1150 F et 1050 F : P-O-C et C-O-C.

Réaction "d'Arbuzov" lorsque les positions ortho et para sont occupées :

Chauffage de 3,00g (6,58mmoles) de 1v à 160°C pendant 30mn. Mode opératoire identique à celui de l'ortho-alkylation.

Un spectre RMN ^{31}P est enregistré au bout de 10, 20 puis 30mn de chauffage de 1v à 160°C. 1v est peu à peu remplacé par le vinylphosphonate 6 et le phosphate 5. Au bout de 30mn, le mélange réactionnel ne contient plus que 6 (80%) et 5 (20%). 6 est ôté par cristallisation (Et O), m=1,50g (4,90mmoles ; 0,75 équiv.). RMN ^{31}P : $\delta = 21,1$, d, $^3\text{J}_{\text{PCCH}} = 22,0$. Le résidu huileux (1,60g) est chromatographié sur colonne de silice (36g) éluée au dichlorométhane. Les 30 premiers cm³ sont écartés. Les 80cm³ suivants contiennent l'éther aromatique 7v m=0,71g (4,73mmoles, 0,72 équiv.). Son spectre RMN ^1H est identique à celui d'un échantillon commercial.

Mise en évidence de la réaction "d'Arbuzov": identification des éthers aromatiques : 7k et 7o

Mise en évidence de l'ansaldéhyde 7k

Un ballon contenant 2,00g (4,42mmoles) de vinylphosphorane 1k, muni d'un barreau aimanté et surmonté d'une garde au chlorure de calcium, est plongé pendant 3mn dans un bain d'huile à 120°C. Le brut refroidi est analysé en RMN ^{31}P ; d'après l'intégration des signaux il contient : 5% de vinylphosphorane 1k ; 38% de spirophosphorane 2k ; 7% de phosphate 5 ; 39% de vinylphosphonate 6.

L'hydrolyse de 2k dans le brut réactionnel est effectuée en 30mn par 10cm³ d'acétone contenant 0,031cm³ d'eau (soit 1 équiv. pour 2k). On évapore à sec l'acétone, ajoute 5cm³ d'éther et laisse cristalliser pendant environ 4h à -10°C. On filtre alors les cristaux de phosphate et phosphonate (m=0,65g) et le filtrat, après évaporation de l'éther, est pesé : m=1,40g, puis chromatographié sur une colonne de silice (36g) éluée au dichlorométhane. Les 40 premiers cm³ sont écartés et les 200 cm³ suivants contiennent le p-ansaldéhyde 7k pur en RMN ^1H et ^{13}C (spectres identiques à ceux obtenus avec un échantillon commercial) ; m=0,23g, soit 1,69mmoles, or les 39% de vinylphosphonate correspondent à 1,76mmoles ; à 4% près, il s'est formé autant de vinylphosphonate que d'ansaldéhyde. Ces 4% proviennent de l'hydrolyse de 1k restant.

Tableau 5 : Caractéristiques en RMN ^1H et IR des vinylphosphoranes

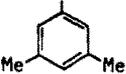
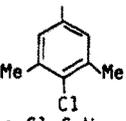
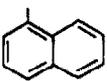
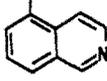
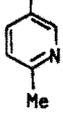
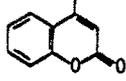
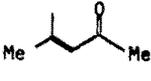
1	RMN ^1H							IR ^{d/}	
	H aromatiques	H ^{a/} vinylique	2 CO ₂ Me	OMe ^{a/}	Z	Me ^{b/} du cycle	Z		
<u>b</u>	7,56-6,66	c/	3,83	3,78	3,74	3,72	1,19	1340F	
<u>c</u>	7,41-6,39	6,75	3,89	3,80	3,78	3,80	1,26		
<u>d</u>	7,08-6,78	6,66	3,86	3,78	3,75	3,78	1,23		
<u>e</u>	7,32-6,90 et 6,60-6,21	6,72	3,87	3,76	3,78	2,73	1,26		
<u>f</u>	7,47-6,72	7,11	3,84	3,77	3,84	-	1,24		735m ^{e/}
<u>g</u>	7,26-6,81	6,70	3,83	3,73	3,76	-	1,23		740m ^{e/}
<u>h</u>	7,35-6,90	6,78	3,87	3,78	3,76		1,26		735m ^{e/}
<u>i</u>	7,88-6,90	6,75	3,84	3,76	3,80	10,0	1,26		2840f 2740f 1660F
<u>j</u>	7,65-7,17	6,80	3,87	3,78	3,81	10,0	1,26		2840f 2720f 1688F
<u>k</u>	7,95(d, J=8,0) 6,90(d, J=8,0)	6,75	3,90	3,81	3,75	9,90	1,32		2830f 2720f 1680F
<u>l</u>	7,86-6,91	6,72	3,84	3,78	3,75	2,55	1,26 1,20		1620m
<u>m</u>	7,74-6,96	6,69	3,86	3,75	3,83	2,54	1,26		1680F
<u>n</u>	8,13(d, J=8,5) 6,93(d, J=8,5)	6,80	3,90	3,80	3,84	2,52	1,27		1662F
<u>o</u>	8,19(d, J=8,0) 7,08(d, J=8,0)	6,84	3,90	3,84	3,87	-	1,31	1335F	
<u>p</u>	7,15-6,45	c/	3,87	3,75	3,75	2,25	1,23	735m ^{e/}	
<u>q</u>	6,93-6,66	c/	3,87	3,78	3,80	2,31	1,24		
<u>r</u>	7,11-6,75	6,57	3,81	3,74	3,72	2,30	1,19 1,04		
<u>s</u>	8,52-6,84	c/	3,87	3,66	3,81	-	1,20		
<u>t</u>	9,30 et 8,61-6,90	6,78	3,87	3,80	3,75	-	1,26- 1,23	1480F (pyridine)	
<u>u</u>	8,20 et 7,38-6,94	6,78	3,89	3,81	3,81	2,48	1,26		
<u>v</u>	6,84	6,66	3,81	3,75	3,71	2,25 2,21	1,19 1,05		

a/ La constante de couplage $^3J_{\text{HP}}$ est la même que celle indiquée pour le spectre non découplé en RMN ^{31}P
b/ Il s'agit du cycle dioxaphospholane
c/ Signal inclus dans le massif de protons aromatiques
d/ Outre les bandes d'absorption dues au substituant Z, tous les vinylphosphoranes présentent les absorptions suivantes (à $\pm 5\text{cm}^{-1}$ près) : 1725F CO₂Me ; 1585m C=C conjuguée ; 1225F ; 1160F et 1065F : C-O-C et P-O-C
e/ Echantillons analysés purs.

Caractéristiques de RMN ^{31}P des vinylphosphoranes 12 et 13 et des vinylphosphonates 14 et 15

n°	δ	Spectre non découplé		
<u>12</u>	-44,9	dq	$^3J_{\text{PCCH}}=26,9$	$^3J_{\text{POCH}}=13,4$
<u>13</u>	-48,8	ddq	$^2J_{\text{PCH}}=14,0$	$^3J_{\text{PCCH}}=22,6$ $^3J_{\text{POCH}}=14,0$
<u>14(E)</u> (Z)	+25,3 +24,2	d	$^3J_{\text{PCCH}}=23,8$	$^3J_{\text{PCCH}}=44,6$
<u>15(E)</u>	+25,2	dd=t	$^2J_{\text{PCH}} = ^3J_{\text{PCCH}}=20,8$	

Tableau 6 : Caractéristiques en RMN ^{31}P des spiroposphoranes 2

"Ar"	<u>2</u>	$\delta^{31}\text{P} ({}^2\text{J}_{\text{PCH}})$	${}^3\text{J}_{\text{PCCH}} (\alpha)$	$\delta^{31}\text{P} ({}^2\text{J}_{\text{PCH}})$	${}^3\text{J}_{\text{PCCH}} (\beta)$
Ph	<u>a</u>	-43,1 (11,6)	24,4)	-45,7 (6,1	24,4)
p-MeO-C ₆ H ₄	<u>d</u>	-43,1 (11,6)	25,0)	-45,8 (6,5	25,0)
	<u>p</u>	-41,7 (13,4	25,6)	-43,3 (13,4	26,3)
m-Me ₂ N-C ₆ H ₄	<u>e</u> 90	-42,5 (8,5	23,2)	-45,3 (6,1	24,4)
	<u>e'</u> 10	-43,5	a/	-46,4	a/
o-MeO-C ₆ H ₄	<u>b</u>	-43,1 (9,8	23,2)	-45,7 (6,1	25,0)
m-MeO-C ₆ H ₄	<u>c</u> 80	-42,9 (9,2	23,2)	-45,5 (6,7	25,0)
	<u>c'</u> 20	-44,6	a/	-46,2	a/
	<u>q</u>	-41,5 (13,4	25,0)	-43,1 (13,4	26,3)
p-Cl-C ₆ H ₄	<u>h</u>	-43,1 (11,0	23,4)	-45,7 (6,1	25,0)
m-MeCO-C ₆ H ₄	<u>m</u> 55	-43,2 (11,6	24,4)	-45,7 (6,7	24,4)
	<u>m'</u> 45	-40,2 (13,4	23,8)	-41,3 (11,0	24,4)
m-Cl-C ₆ H ₄	<u>g</u> 65	-43,0 (13,4	25,0)	-45,5 (6,1	25,0)
	<u>g'</u> 35	-41,7 (8,5	caché)	-43,3 (13,4	25,0)
o-Cl-C ₆ H ₄	<u>f</u>	-42,0 (9,8	23,8)	-45,7 (6,1	25,0)
o-MeCO-C ₆ H ₄	<u>l</u>	-42,2 (12,2	23,4)	-44,0 (8,5	25,0)
o-OHC-C ₆ H ₄	<u>i</u>	-42,0 (17,7	22,0)	-44,5 (7,3	24,4)
p-MeCO-C ₆ H ₄	<u>n</u>	-42,9 (11,6	23,8)	-45,2 (8,5	23,8)
m-OHC-C ₆ H ₄	<u>j</u> 50	-43,1	a/	-45,7	a/
	<u>j'</u> 50	-40,3	a/	-41,5	a/
p-OHC-C ₆ H ₄	<u>k</u>	-42,8 (12,2	24,4)	-45,0 (7,3	24,4)
p-O ₂ N-C ₆ H ₄	<u>o</u>	-42,3		-44,2	
	<u>s</u>	-42,5 (11,6	24,4)	-45,3 (5,5	25,0)
	<u>t</u>	-42,4 (9,2	22,0)	-45,3 (6,7	20,1)
	<u>u</u>	-43,1	a/	-45,6	a/
	<u>w</u>	-42,9 (13,4	25,0)	-43,6 (8,5	25,0)
		-44,4	a/		
	<u>x</u>	-38,9 (23,8	33,6)	-41,6 (17,7	25,0)
		-22,0 ?			

a/ signal trop faible pour être analysé

Mise en évidence du p-nitroanisole 7o :

Le brut réactionnel obtenu à partir de 2,00g (4,34mmoles) de vinylphosphorane 1o chauffés pendant 3mn à 120°C, est analysé en RMN ³¹P avec intégration des signaux ; il contient : 1% de vinylphosphorane 1o ; 11% de spiroposphorane 2o ; 8% de phosphate 5 ; 46% de vinylphosphonate 6 ; 34% de phosphonates saturés ($\delta=+30\text{ppm}$). Afin d'hydrolyser le spiroposphorane, le brut réactionnel est agité pendant 30mn à 20°C avec 10cm³ d'acétone et 0,01cm³ d'eau, puis évaporé et mis à cristalliser à -10°C en solution dans 5cm³ d'éther. Les cristaux (m=0,55g) sont filtrés au bout de 3h ; il s'agit de divers phosphonates. Le filtrat, évaporé à sec (1,40g) est chromatographié sur une colonne de silice (36g) éluée au dichlorométhane. Les 40 premiers cm³ sont écartés puis on recueille 80cm³ de solution qui, après évaporation, donne des cristaux jaune pâle (m=0,32g). Il s'agit du p-nitroanisole 7o, pur en RMN ¹H et ¹³C. Il s'est formé 2,09mmoles de 7o et 2,00mmoles de phosphonate 6.

C - HYDROLYSE DES SPIROPHOSPHORANES EN PHOSPHONATES

Le brut réactionnel obtenu par chauffage du vinylphosphorane (2,00g) est agité pendant 30mn en présence de 10cm³ d'acétone et de 1 équivalent d'eau, puis évaporé à sec et mis à cristalliser. Les durées de l'hydrolyse ainsi que les rendements sont rassemblés dans les tableaux 3 et 4 de la partie théorique.

Les RMN ³¹P, ¹H, IR (KBr) et les points de fusion des divers phosphonates sont indiqués dans les tableaux 7, 8 et 9. Certains sont insolubles dans les solvants deutérés classiques (CDCl₃, CD₂CO, DMSO d₆, ...). Leur RMN ¹H n'a pas pu être enregistrée. Leur analyse élémentaire est alors indiquée.

Tableau 7 : RMN ³¹P des phosphonates 3 et 16

n°	δ	Spectre non découplé	
		² J _{PCH}	³ J _{PCCH}
<u>3b</u>	+ 31,7	dd	5,7 20,8
<u>3l</u>	+ 31,0		6,1 20,1
<u>3f</u>	+ 32,2		7,3 20,1
<u>3i</u>	+ 30,6		4,9 20,1 ^{d/}
<u>3g</u>	+ 32,8		7,9 20,8
<u>3s</u>	+ 34,8		9,1 20,1
<u>3a</u>	+ 33,1		7,9 20,8
<u>3w</u>	+ 36,7		6,7 17,7
<u>16a</u>	+ 17,5	ddq ^{a/}	9,8 20,1
<u>16c</u>	+ 18,4		8,5 20,8
<u>16d</u>	+ 18,2		8,5 20,1
<u>16e</u>	+ 18,3	b/	3,1 21,4
<u>16h</u>	+ 17,5	c/	7,9 18,9
<u>16k</u>	+ 17,1		7,3 18,9
<u>16n</u>	+ 17,1		7,3 18,3
<u>16p</u>	+ 18,7		13,4 23,8
<u>16q</u>	+ 18,5	c/	5,5 16,5

a/ ³J_{POCH} = 11,0 pour tous les phosphonates 16
b/ solvant : EtOH/CDCl₃ : 20/80
c/ solvant : EtOH/CDCl₃ : 50/50
d/ analysé dans le brut d'hydrolyse

Tableau 8 : RMN ^1H , IR et point de fusion des phosphonates 3

<u>3</u>	RMN ^1H a/					IR c/			F (°C)
	H aromatiques	H ₁ b/	H ₂ b/	Z	Me dioxaphospholane	OH (large)	Z (m à F)	P-O-C C-O-C	
<u>b</u> (o-OMe)	7,11-6,81	4,76	4,05	3,92	1,41 1,24 1,22	3260	1080	1250 1215 1150	150-1 (éther)
<u>l</u> (o-COMe)	7,98-7,65 7,14-6,90	4,50	4,20	2,68	1,40 1,22	3440	1620	1255 1235 1195 1155	165-6 (acétone/ éther : 30/70)
<u>f</u> (o-Cl)	7,50-7,20 6,95-6,84	4,77	3,95	-	1,44 1,26	3400	748	1275 1220 1155 1130	144-5 (acétone/ éther : 30/70)
<u>g</u> (m-Cl)	7,44-6,90	4,77	3,96	-	1,47 1,44 1,32	3140	732	1240 1205 1190 1122	146-7 (acétone/ éther : 30/70)
<u>s</u> (naphtyl)	8,61-8,40 7,92-7,17	5,04	3,81	-	1,38 1,35 1,23 1,13	3100		1258 1225 1185 1125	140-1 (acétone/ éther : 30/70)
<u>w</u> (coumarine)	8,10 (d J=9,0) 7,60 (d J=9,0) 7,50-7,23	4,68	4,10		1,46 1,41 1,31	3140	1690 lactone insat.	1270 1210 1150 1125	174-5 (acétone)
<u>a</u>	cf. réf. 1								

a/ pour les 2 CO_2Me , on observe deux s à $3,85 \pm 0,02$ et $3,63 \pm 0,04$; pour OH, un s large entre 5,70 et 7,20

b/ dd pour chaque proton ; $^3\text{J}_{\text{H}_1\text{H}_2} = 12$; $^2\text{J}_{\text{H}_1\text{CP}}$ et $^3\text{J}_{\text{H}_2\text{CCP}}$ identiques à celles trouvées en RMN ^{31}P avec le spectre non découplé

c/ échantillons préparés dans KBr ; la fonction carbonyle des CO_2Me donne une bande de forte absorption à 1728 ± 10 ; le noyau aromatique est bien visible par les bandes C=C à 1600 ± 10 et 1502 ± 3 .

Analyses élémentaires :

	C	H		C	H		C	H	N
calculé <u>3a</u>	54,00	6,29	<u>16a</u>	52,78	6,76	<u>16e</u>	53,05	7,21	2,94
trouvé	54,05	6,25		52,64	6,63		53,16	7,31	2,88
calculé <u>3w</u>	53,97	5,17	<u>16d</u>	51,95	6,76	<u>16h</u>	48,88	6,05	
trouvé	53,89	5,21		51,88	6,71		48,84	6,00	

Tableau 9 : RMN ^1H , IR et point de fusion des phosphonates 16

16 (Z)	RMN $^1\text{H}^a/$						IR $^e/$			F(°C)
	H aromatiques	H ₁ ^{b/}	H ₂ ^{b/}	P-OMe ^{c/}	Me dioxaphos- pholane (Z)		OH ^f	Z (m à F)	C-O-C P-O-C	
a (H)	7,44-6,84	4,79	3,96	3,45	1,46 1,13	1,32	3505 3140		1292 1265 1245 1215 1145 1000	138-9 (acétone)
c (m-OMe)	7,29-7,02 6,60-6,33	4,73	3,96	3,57	1,44 1,14 (3,75)	1,35	3490 3120	cf C-O-C	1290 1215 1155 998	140-1 (acétone/ éther : 30/70)
d (p-OMe)	d/						3490 3120	cf C-O-C	1270 1220 1160 1000	148-9 (acétone)
e (m-NMe ₂)	d/						3480 3140	1300	1250 1212 1150 990	(acétone)
h (p-Cl)	d/						3495 3080	745	1275 1215 1150 990	(acétone)
n (p-COMe)	8,10-7,71 7,02-6,90	4,68	4,11	3,54	1,56 1,41 1,18 (2,52)	1,47 1,38	3520 3060	1675	1285 1215 1148	146-7 (acétone/ éther : 30/70)
p (m,m- diMe)	6,66	4,71	caché par CO ₂ Me	3,51	1,43 1,14 (2,45 et 2,22)	1,29 1,10	3520 3502 3400 3170		1282 1225 1150 1300	134-5 (éther)
q (m,m- diMe,p-Cl)	6,72	4,92	caché par CO ₂ Me	3,57	1,43 1,10 (2,58 et 2,31)	1,29	3502 3080	760	1265 1225 1165 990	136-7 (acétone)

a/ Pour les 2 CO₂Me, on observe deux s à 3,86±0,02 et 3,64±0,02 ; OH donne un s entre 5,4 et 4,3

b/ cf note b/ tableau 8

c/ d $^3\text{J}_{\text{HCOP}}=11,0$

d/ insolubles dans les solvants deutérés classiques

e/ échantillons préparés par KBr ; la fonction carbonyle des CO₂Me donne une bande de forte absorption à 1722±8 ; bandes à 1595±10 et 1512±10 pour C=C

f/ 1° bande : 3500 fine (OH de type pinacolique)

2° bande : 3100 large (OH aromatique)

BIBLIOGRAPHIE

1. L. Labaudinière et R. Burgada, *Tetrahedron Letters*, 1985, **26**, 5443
2. "Dynamic Stereochemistry of pentacoordinated phosphorus and related elements" R. Luckenbach, G. Thieme Verlag, 1973, p. 9 et 10 et p. 44-46.
3. R. Burgada, Y.O. El Khoshnieh et Y. Leroux, *Tetrahedron*, 1985, **41**, 1207 et 1223.
4. P.J. Pearce et R.J. Simkins, *Can. J. of Chem.*, 1968, **46**, 242
5. R. Burgada et A. Mohri, *Phosphorus and Sulfur*, 1982, **13**, 85
6. Voir par exemple : "Advanced Organic Chemistry : Reactions, Mechanisms and Structure", J. March, Mac Graw Hill Editeur, 1977 p. 1052.