

MÉCANISME DE FORMATION ET DE TRANSFORMATION DES SPIRO-PHOSPHORANES

III. SYNTHÈSE ET TAUTOMÉRIE $P^{III} \rightleftharpoons P^V$ DES TÉTRAOXYSPIROPHOSPHORANES À LIAISON P-H

D. BERNARD, C. LAURENCO et R. BURGADA

Laboratoire de Synthèse Organique, Université Paris VI, Tour 44-45, 11, quai Saint Bernard, Paris V (France)

(Reçu le 14 juin 1972)

SUMMARY

The synthesis of new tetraoxyspirophosphoranes containing a P-H bond has permitted a study by chemical and physicochemical methods of the factors influencing the equilibrium $P^{III} \rightleftharpoons P^V$.

The position of the equilibrium has been determined according to the manner of substitution and the orientation of ring-opening of these cyclic compounds.

It is shown by variable temperature proton NMR spectroscopy that there is a phenomenon of stereomutation in the pentacovalent structure superposed on this tautomeric equilibrium.

RÉSUMÉ

La synthèse de nouveaux tétraoxyspirophosphoranes à liaison P-H a permis l'étude par voie physicochimique et chimique des facteurs influençant l'équilibre $P^{III} \rightleftharpoons P^V$.

La position de l'équilibre suivant la substitution des cycles ainsi que le sens d'ouverture de ceux-ci ont été mis en évidence. A cet équilibre tautomère se superpose un phénomène de stéréomutation de la structure pentacovalente, qui est décelé par RMN du proton en température variable.

INTRODUCTION

Par comparaison des résultats obtenus par voie chimique et physicochimique, nous avons pu mettre en évidence pour la première fois l'équilibre tautomère phosphite-spirophosphorane dans les tétraoxyspirophosphoranes à liaison P-H^{1,2}.

Voie chimique. En 1963, nous avons décrit simultanément avec Nesterov et coll. la synthèse du "phosphite de glycol"^{1,3}, dont les propriétés chimiques, alkylation du

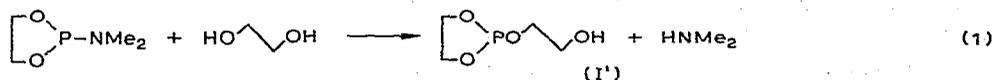
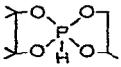
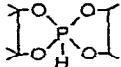
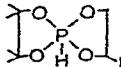
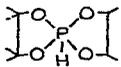
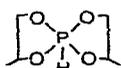
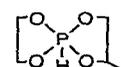
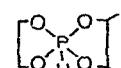
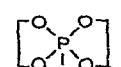
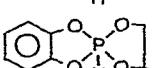
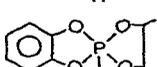
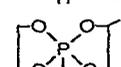
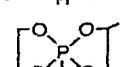
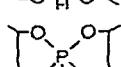
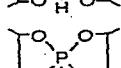


TABLEAU I

RMN ^{31}P ET CONSTANTES PHYSIQUES DES COMPOSÉS V À XVIII

Composé	$\delta(^{31}\text{P})(\text{ppm})$	$J(\text{P-H})(\text{Hz})$	$\delta(^1\text{H})(\text{ppm})$	$J(\text{HP})(\text{Hz})$	E_b ou F ($^{\circ}\text{C}/\text{mm}$)	
V		+34	810	7.16	808	$90/10^{-1}$
VI		+36	816	7.5	800	$80/10^{-2}$
VII		+33.5	815	7.4 7.38	804 792	$135/2 \cdot 10^{-2}$
VIII		+34 +37	815 787	7.7 7.2	816 780	98
IX		+26	833			
X		+27	815	7.4	810	$62/2 \cdot 10^{-2}$
XI		+29	826			
XII		+25	850			95
XIII		+23.5	881	7.75 7.70	821 880	$108/10^{-4}$
XIV		+26	884	7.9 7	864 840	$140/2 \cdot 10^{-2}$
XV		+28	850	7.9 7.6 7.1	862 840 804	180
XVI		+26	826	7.5 7.2	858 818	150
XVII		+28 +30 +34	862 826 826			152
XVIII		+32	815	6.1 6.4 6.6	810 792 768	66

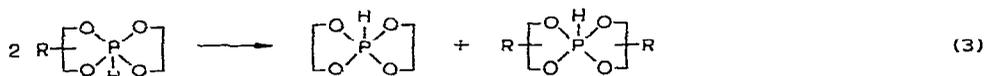
donnée (et sa variation réversible en fonction de la température). Afin d'effectuer une comparaison des effets de substituant, nous avons mesuré le pourcentage de l'équilibre à 100° sur les produits purs (la faible concentration en phosphore de certains d'entre eux ne nous a pas permis d'effectuer cette mesure comparative dans un solvant) (Tableau 2).

TABLEAU 2

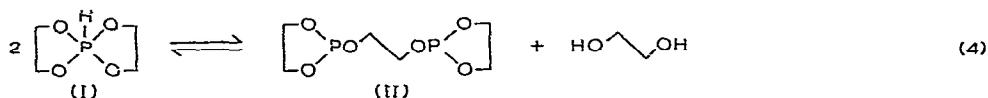
EQUILIBRE TAUTOMÈRE P^{III} ⇌ P^V À 100°

Composé		% P ^V à 100° C	δ(³¹ P ^{III})	Composé		% P ^V à 100° C	δ(³¹ P ^{III})
I		50	-134	XXIII		81	-147
XXI		76	-138 -142	XVIII		93	-137
IX		82	-138 -142	V		95	-147
XXII		89	-138.5 -142				
XIII		54	-130.5 -133.5	VII		100	
XIX		76	-132.5	VI		100	
XIV		82	-132 -133 -134	VIII		100	
XX		99	-140	IV		100	

Dans ces conditions deux phénomènes peuvent fausser la mesure (a) réactions de redistribution des composés formés de deux cycles différents^{6,9}:



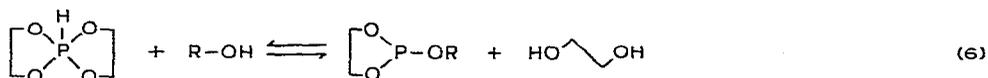
(b) Réactions d'équilibre (voir partie expérimentale):



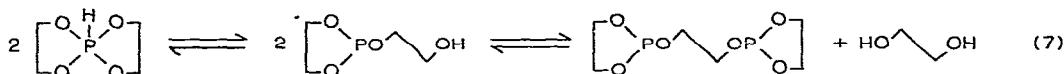
Alors que les réactions de redistribution sont immédiatement décelées par l'apparition des doublets P-H dûs à la formation des deux spirophosphoranes symétriques, une réaction équilibrée comme (4) donne le même spectre de RMN de ³¹P que l'équilibre tautomère (5):



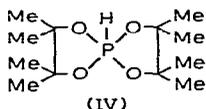
La réaction (4) peut cependant être considérée comme une attaque d'une molécule sous forme I' (résultant de 5), sur une 2ème molécule sous forme I ou I' ;



nous avons, en effet, démontré que la réaction de synthèse de spirophosphoranes par transestérification est réversible^{1,9,10}. Nous sommes donc autorisés à écrire :



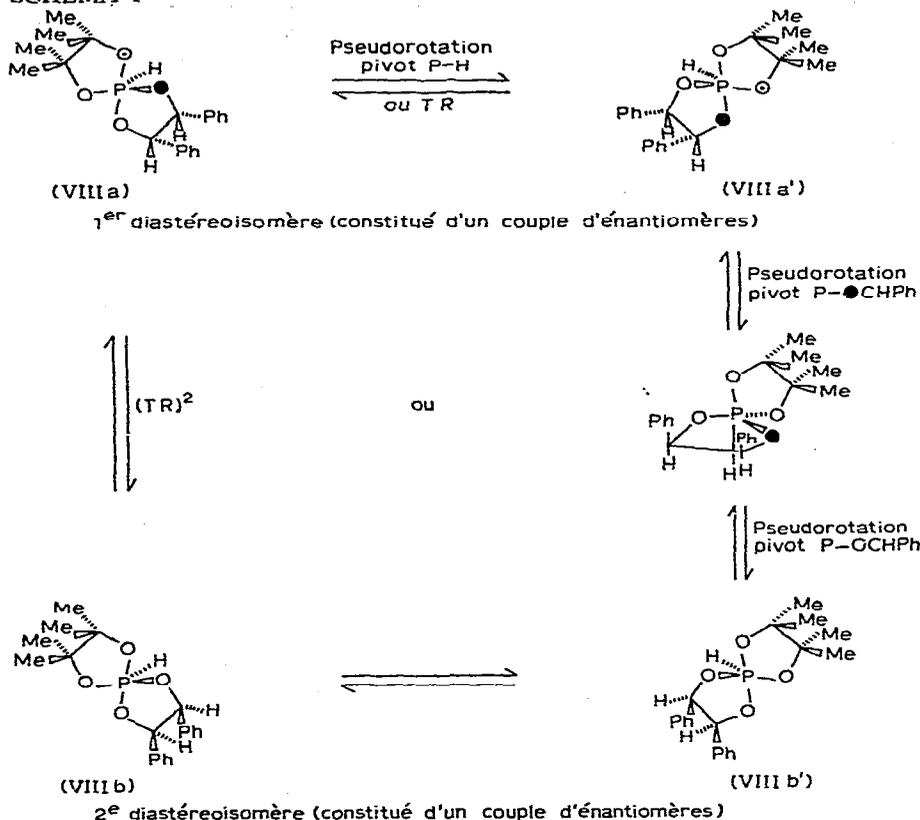
Ce dernier schéma donne une explication cohérente de la réaction de redistribution (3) ainsi que du retour très lent à la forme pentacovalente de I' après chauffage⁴. Il faut souligner qu'aucun de ces phénomènes n'est observable dans le spirophosphorane IV.



Nous considérons que l'apparition par chauffage dans le spectre RMN de ³¹P, d'un signal qui n'existait pas au départ (dans la zone -130 à -150 ppm pour les composés du Tableau 1) reflète l'équilibre (7) (sans qu'il soit possible de faire la part de la contribution (4) et (5)). Tous les composés du Tableau 1 possèdent plusieurs centres asymétriques : le phosphore (voir le premier article de cette série⁴ et un ou plusieurs atomes de carbone asymétrique. Ceci implique l'existence de ces composés sous la forme de plusieurs diastéréoisomères¹¹ qui peuvent s'équilibrer par stéréomutation par exemple VIII (voir Schéma 1). VII peut exister sous la forme de 2 diastéréoisomères, chacun constitués d'un couple d'énantiomères VIIIa et VIIIa', VIIIb et VIIIb', décelables par RMN de ¹H et ³¹P ; à la température ordinaire les protons du fragment P-O-CH-Ph donnent deux doublets correspondant à un couplage phosphore proton, les groupements méthyles donnent quatre singulets, les 2 signaux à champ fort étant confondus ; au proton directement lié au phosphore correspond deux doublets. A 80°, on observe la coalescence des différents signaux et leur résolution, vers 140°, en un singulet pour le signal des méthyles et en un unique doublet pour les protons "benzyliques" du cycle dérivant du *méso* diphenyl 1,2 glycol.

Ces observations peuvent s'interpréter en terme de stéréomutation (soit selon Berry : pseudorotation¹², soit selon Ugi et Ramirez : "turnstile" rotation¹³, le Tableau 2 montre en effet que VIII n'existe que sous la forme pentacovalente : à la température ambiante, les deux diastéréoisomères sont distincts pour la RMN mais un équilibre rapide des énantiomères VIIIa VIIIa' et VIIIb VIIIb' par rapport à l'échelle de temps de la RMN rend équivalents les sites équatoriaux et axiaux de chacun des diastéréoisomères ; à haute température un deuxième équilibre entre VIIIa et VIIIb devient rapide par rapport à l'échelle de temps de la RMN et il n'est plus possible alors de distinguer les deux diastéréoisomères. Nous avons d'ailleurs observé récemment dans une autre série de spirophosphoranes des résultats voisins¹⁴.

SCHEMA 1

Déplacement chimique en RMN de ¹H de VIII

température	méthyle	P-O-C-Ph H
20°C	1.27, 1.32 ppm	5.02 ppm $J(\text{POCH})^a$ 14.25 Hz
	1.35 ppm	5.32 ppm $J(\text{POCH})^a$ 10.5 Hz
140°C	1.25 ppm	5.2 ppm $J(\text{POCH})^a$ 12 Hz

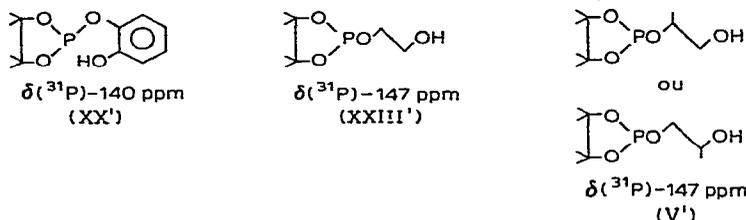
^a La nature de ces couplages est vérifiée par découplage hétéronucléaire ¹H{³¹P}

Le Tableau 2 donne le taux de la forme spiroposphorane à 100° en fonction des substitutions sur les cycles et le déplacement chimique de la forme trivalente correspondante. Deux séries d'observations peuvent se dégager des valeurs obtenues.

(a) A l'intérieur d'une série homogène le taux de la forme P^V, à 100°, augmente avec la substitution des atomes de carbone des cycles; dans les 3 séries présentes, il semble qu'un noyau aromatique déplace un peu plus qu'un méthyle l'équilibre vers la forme pentacoordonnée. La progression régulière du pourcentage de forme P^V dans la séquence XXI, IX, XXII, illustre bien ce fait. De même, la structure pentacoordonnée est plus stable lorsque 4 groupes méthyles sont répartis sur les 4 atomes de carbone des deux cycles plutôt que disposés sur les deux carbones d'un même cycle (XVIII et

XXIII). La comparaison des composés XX et XXIII, XIX et I montre que la forme pentacoordonnée est plus stabilisée par un cycle insaturé que par un motif aliphatique non substitué.

(b) Dans le cas des composés formés de deux cycles différents, il est possible de savoir, grâce au déplacement chimique de ^{31}P de la forme tricoordonnée, quel est celui qui s'ouvre. Par exemple, avec les composés XVIII, XIX et I (symétriques) il n'apparaît qu'un pic dans la région des dérivés trivalents du phosphore. Les composés dissymétriques XX, XXIII et V ne donnent également qu'un pic, ce qui indique l'ouverture de l'un des cycles seulement, la valeur du déplacement chimique montrant que l'on obtient les structures trivalentes XX', XXIII' et V'. En effet, la valeur de -147



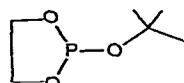
ppm pour XXIII' et V' est identique à celle trouvée pour le phosphite



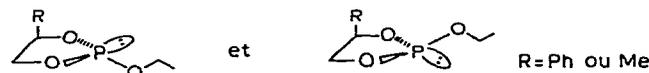
pour le diphosphite XXXI (-147 ppm) et même pour le dérivé salifié



alors que le fragment non substitué sur le cycle



donnerait un déplacement chimique voisin de -132 à $-134 \text{ ppm}^{4,15}$. La valeur un peu plus faible trouvée pour XX' correspond à un noyau phényle extracyclique comme dans le diphosphite XXIX (-140 ppm). A l'ouverture des phosphoranes symétriques XXI et XXII correspondent deux pics en RMN de ^{31}P dans la zone des P^{III} , attribuables aux deux isomères de conformation : position *syn* et *anti* du substituant par rapport au doublet de P :



Nous retrouvons cette isomérisie dans les composés simples tels que XXIV et XXV (Tableau 3) qui possèdent le même motif que XXI et XXII, les valeurs du déplacement chimique très voisines étant peu influencées par la nature du substituant, cette dernière propriété nous empêche de préciser dans le cas de IX si le cycle qui s'ouvre est celui qui est substitué par le phényle ou par le méthyle ou s'il y a participation des deux cycles. De même, pour les composés dissymétriques ou symétriques comportant un cycle monosubstitué nous n'avons pas précisé dans cette première approche le

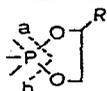


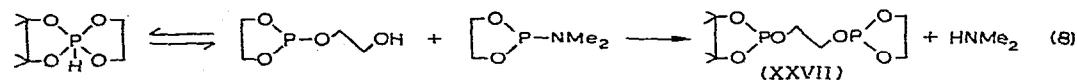
TABLEAU 3

Composé	$\delta(^{31}\text{P})(\text{ppm})$	CH_3OP			Remarques
		$\delta(^1\text{H})(\text{ppm})$	$J(\text{HCOP})(\text{Hz})$	(%)	
XXIV	-139 -134	3.2 3.2	10.7 10	53 47	$\text{CH}_3 \left\{ \begin{array}{l} 1 \text{ ppm}, J(\text{HH}) 6 \text{ Hz} \\ 1.1 \text{ ppm } J(\text{HH}) 5.7 \text{ Hz} \end{array} \right.$
XXV	-135 -140	3.2 3.2	10.3 11.8	60 40	
XXVI	-138	3.32	11	100	H-CPh-O 5.6 ppm $J(\text{P-H}) 2 \text{ Hz}$
XXVII	-134 -147				
XXVIII	-148.5				
XXIX	-140				
XXX	-130				
XXXI	-147				

type de rupture (a) ou (b). Cette possibilité n'interfère pas sur les mesures précédentes, nous voyons, en effet, qu'un substituant extra cyclique affecte peu la mesure du déplacement chimique, par exemple les deux atomes de phosphore des composés XXVIII et XXX (Tableau 3) ne donnent qu'un seul signal en RMN de ^{31}P .

Test chimique (réaction 2)

Nous donnerons un exemple de cette réaction sur le spirophosphorane XXIII qui ne présente à 100° que 20% de forme phosphite XXIII'. De même dans le cas de XX



(1% de XX' à 100°), nous obtenons le diphosphite XXIX avec un rendement de 70%.

La structure des composés obtenus (XXVII et XXIX) confirme les résultats spectroscopiques, soit: ouverture du cycle pyrocatechol dans XX et ouverture du cycle glycol dans XXIII, et grande stabilité du cycle pinacol dans toutes les structures qui comportent ce motif⁴.

CONCLUSION

L'étude par RMN de ^{31}P à différentes températures d'une quinzaine de spirophosphoranes a montré que :

(a) Le taux de forme pentacoordonnée à une température donnée croît régulièrement avec la substitution des cycles par des groupements CH_3 ou C_6H_5 . Cette propriété semble analogue à l'effet Thorpe-Ingold en série cyclanique (effet *gem* diméthyl, ...).

(b) Dans les spirophosphoranes dissymétriques, donnant lieu à l'équilibre $\text{P}^{\text{III}} \rightleftharpoons \text{P}^{\text{V}}$, c'est le cycle le moins substitué qui s'ouvre préférentiellement.

(c) Au phénomène de tautomérie se superpose un processus de stéréomutation de la structure pentacovalente sans rupture de liaison, déjà observé¹⁷ et dont nous donnons un autre exemple ici.

Les réactions chimiques de ces composés montrent que :

(a) Il y a bon accord avec l'interprétation des spectres de RMN de ^{31}P .

(b) Dans la réaction d'équilibre tautomère $\text{P}^{\text{III}} \rightleftharpoons \text{P}^{\text{V}}$ un second terme diphosphite + glycol peut intervenir.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Nous ne donnerons qu'un exemple de chacune des méthodes de synthèse utilisés dans ce travail, les différents composés décrits pouvant être obtenus indifféremment par plusieurs voies. Les constantes physiques et spectrales sont indiquées dans les Tableaux 1 et 3.

(A) Synthèse de diphosphites bicycliques

(1) *o*-Phénylène dioxy-2,2' bis(tétraméthyl-4,4,5,5-dioxaphospholane-1,3,2,1',3',2') (XXIX). On chauffe progressivement, jusqu'à 100° , pendant 3 heures environ et sous courant d'azote 9.55 g (1/20 mole) de diméthylaminotétraméthylidioxaphospholane-1,3,2 et 2.75 g (1/40 mole) de pyrocatechol qui est ajouté en 2 fois. On dose par acidimétrie la diméthylamine dégagée. (Eb₁₀₋₄ 145° ; *m* 7.2 g; Rdt. 72%; n_{D}^{23} 1.509. Analyse: trouvé: C, 54.32; H, 7.15; P, 14.96. C₁₈H₂₈O₆P₂ calc.: C, 53.73; H, 6.96; P, 15.42%. Poids mol. 402.)

(2) Phényléthylène dioxy-2,2' bis(*o*-phénylène dioxaphospholane-1,3,2,1',3',2'') (XXX). On ajoute à une solution de 52.3 g (0.3 mole) de chloro-2-*o*-phénylène dioxaphospholane-1,3,2 dans 200 cm³ de benzène sec, 20.7 g (0.15 mole) de styrène glycol et 33 g (0.3 mole) de triéthylamine dans 70 cm³ de benzène sec en 1 heure à 10° . On laisse ensuite 2 heures sous agitation. Le chlorhydrate est filtré, puis le solvant est chassé. (*m* 45 g; n_{D}^{22} 1.586. Analyse: trouvé: C, 58.55; H, 4.02. C₂₀H₁₆O₆P₂ calc.: C, 58; H, 3.86%. Poids mol. 414.)

(B) Synthèse de spirophosphoranes à liaison P-H

(a) Diméthyl-2,3 diphenyl-7,8 tétraoxa-1,4,6,9 phospho(V)-5 spirononane (XVII). 3.26 g (0.02 mole) de diméthylamino-2 diméthyl-4,5 dioxaphospholane-1,3,2 et 4.28 g (0.02 mole) d'hydrobenzoïne sont chauffés dans 20 cm³ de benzène sec sous un courant d'azote. On dose par acidimétrie la diméthylamine dégagée. Le produit est recristallisé dans le chloroforme, F 152° . (Analyse: trouvé: C, 65.86; H, 6.09; P, 8.9.

$C_{18}H_{21}O_4P$ calc. : C, 65.06; H, 6.32; P, 9.33 %; poids mol. 332.)

(b) *Tétraméthyl-2,3 o-phénylène-7,8 tétraoxa-1,4,6,9 phospho(V)-5 spirononane (XX)*. 5 g de *o*-phénylène dioxy-2,2' bis(tétraméthyl-4,4,5,5 dioxaphospholane-1,3,2,1',3',2'') et 1.4 g de pyrocatechol dans 25 cm³ de benzène sec sont agités 2 heures à température ambiante. (Eb₁₀₋₄ 98–100°. Analyse : trouvé : C, 56.12; H, 6.48. $C_{12}H_{17}O_4P$ calc. : C, 56.35; H, 6.65 %; poids mol. 256.)

(C) *Méthoxy-2 dioxaphospholanes-1,3,2*

On méthanolyse les diméthylamino-2 dioxaphospholanes-1,3,2 correspondants d'après la méthode décrite antérieurement¹.

(D) *Action d'un dérivé trivalent du phosphore sur un spiroposphorane P-H*

10.4 g (0.05 mole) de tétraméthyl-2,2,3,3 tétraoxa-1,4,6,9 phospho(V)-5 spirononane (XXIII) et 27 g (0.2 mole) de diméthyl amino-2 dioxaphospholane-1,3,2 sont chauffés sous un courant d'azote à 90°. Le dégagement de diméthylamine est titré par acidimétrie. Le diméthylamino-2 dioxaphospholane-1,3,2 en excès est chassé, puis l'éthylène dioxy-2,2' tétraméthyl-4,4,5,5 dioxaphospholane-1,3,2 dioxaphospholane 1',3',2' (XXVII) est distillé. (Eb_{3 × 10⁻²} 111–112°; n_D^{21} 1.476; m 14 g; Rdt. 94 %; Analyse : trouvé : C, 39.97; H, 6.62. $C_{10}H_{20}O_6P_2$ calc. : C, 40.26, H, 6.71 %; poids mol. 298.)

(E) *Mise en évidence de l'équilibre 4*

Le spiroposphorane I recristallisé dans l'éther ou dans CCl₄ présente à la température ordinaire moins de 10 % d'une forme trivalente qui peut être soit I' (tautomère résultant de l'équilibre 5) soit le diphosphite II (équilibre 4), soit I' + II. La contribution de l'équilibre tautomère $I \rightleftharpoons I'$ ayant été démontrée, nous nous attachons à mettre en évidence l'existence de l'équilibre 4 : 12.6 g de I (purifié) sont distillés très lentement en 3 heures sous un vide de 0.01 mm de Hg, il est possible ainsi d'isoler deux fractions : (1) Eb_{0,01} 59–63°; Rdt. 8.6 g; (2) Eb_{0,01} 110–115°; Rdt. 3.6 g. Les constantes physiques et spectroscopiques montrent que la première fraction est composée du spiroposphorane I (toujours avec moins de 10 % de forme P^{III}) et de glycol tandis que la 2ème fraction est composée par le diphosphite II pur. L'analyse pondérale des fractions 1 + 2 correspond à 35 % du phosphore sous forme trivalente; ceci montre que II s'est formé par chauffage au cours de la distillation par déplacement de l'équilibre résultant de l'élimination du glycol.

De plus, quand le spiroposphorane I est chauffé à 100°, on obtient 50 % de forme trivalente; par refroidissement, au bout d'une heure à 20°, le mélange contient encore 30 % du phosphore sous forme tricoordonnée qui n'évolue ensuite que très lentement (avec augmentation du pourcentage de I) si cette expérience est faite en présence de triéthylamine ou que celle-ci est ajoutée dans le mélange refroidi on observe une diminution rapide du pourcentage de forme trivalente de 30 à 20 %. Nous estimons que cette évolution rapide correspond à la réaction de II (10 %), catalysée par Et₃N, avec le glycol présent pour donner I.

Nous avons vérifié que la réaction de II avec le glycol est catalysée par Et₃N.

Le taux de forme pentacovalente à 100° a été déterminé sur des échantillons purs par intégration des signaux obtenus sur les spectres RMN de ³¹P, enregistrés à 100°. Les spectres RMN ont été enregistrés sur un appareil JEOL C 60 HL travaillant

à 60 MHz pour le proton et à 24.3 MHz pour le phosphore-31 . L'appareil était équipé d'une part pour effectuer des mesures à différentes températures tant pour le proton que pour le phosphore, d'autre part d'un découpleur hétéronucléaire. Les déplacements chimiques (^{31}P) sont donnés par rapport à H_3PO_4 à 85 %.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 R. Burgada, *Ann. Chim.*, (1963) 347.
- 2 R. Burgada, D. Houalla et R. Wolf, *C.R. Acad. Sci. Sér. C*, 264 (1967) 356.
- 3 L. V. Nesterov, R. A. Sabirova, N. E. Krepishiva et R. I. Mutalapova, *Dokl. Akad. Nauk*, 148 (1963) 1085.
- 4 R. Burgada, H. Germa, M. Willson et F. Mathis, *Tetrahedron*, (1971) 5833.
- 5 N. P. Grechkin, R. R. Shagidullin et G. S. Goubanova, *Izvest. Akad. Nauk SSSR*, 8 (1968) 1797.
- 6 M. Sanchez, R. Wolf, R. Burgada et F. Mathis, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1968) 773.
- 7 R. Burgada, H. Germa et M. Willson, *Tetrahedron*, sous presse.
- 8 D. Houalla, M. Sanchez, L. Beslier et R. Wolf, *Org. Mag. Res.*, (1971) 45.
- 9 H. Germa, M. Willson et R. Burgada, *C.R. Acad. Sci. Sér. C*, 270 (1970) 1426.
- 10 H. Germa, M. Willson et R. Burgada, à paraître.
- 11 H. Germa, M. Sanchez, R. Burgada et R. Wolf, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1970) 612.
- 12 R. S. Berry, *J. Chem. Phys.*, 32 (1960) 933.
- 13 F. Ramirez et I. Ugi, *Advan. Phys. Org. Chem.*, 9 (1971) 25.
- 14 D. Bernard et R. Burgada, *C.R. Acad. Sci. Paris*, 274 (1972) 888.
- 15 R. Burgada, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1971) 136.
- 16 R. Burgada, D. Bernard et C. Laurencio, *C.R. Acad. Sci. Paris*, 274 (1972) 419.
- 17 D. Houalla, R. Wolf, D. Gagnaire et J. B. Robert, *Chem. Commun.*, (1969) 443.