

## Bicyclo[2,2,1]heptylphosphonates II.<sup>1</sup> Stéréochimie de l'addition de Diels–Alder du vinylphosphonate de diméthyle sur quelques cyclopentadiènes; étude par r.m.n.

HENRY J. CALLOT ET CLAUDE BENEZRA  
Département de Chimie, Université d'Ottawa, Ottawa 2, Canada

Reçu le 30 avril 1970

La stéréochimie de l'addition de Diels–Alder du vinylphosphonate (1) sur le cyclopentadiène, l'hexachlorocyclopentadiène (6), le diméthoxytétrachlorocyclopentadiène (8) et le pentachlorocyclopentadiène (10) a été étudiée. La configuration des composés obtenus a été prouvée par corrélation chimique et surtout par r.m.n. L'étude des spectres de r.m.n. confirme la dépendance angulaire du couplage vicinal <sup>31</sup>P, <sup>1</sup>H et donne une idée de l'électronégativité du groupe (CH<sub>3</sub>O)<sub>2</sub>P(O)—.

The stereochemistry of the Diels–Alder addition of the vinylphosphonate (1) to cyclopentadiene, hexachlorocyclopentadiene (6), dimethoxytetrachlorocyclopentadiene (8), and pentachlorocyclopentadiene (10) has been studied. The configuration of the compounds has been proved by chemical correlation and essentially by n.m.r. spectroscopy. The study of the n.m.r. spectra confirms the <sup>31</sup>P, <sup>1</sup>H vicinal coupling dihedral angular dependence and suggests an electronegativity range for the —P(O)(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> group.

Canadian Journal of Chemistry, 48, 3382 (1970)

Bien que l'addition de Diels–Alder de phosphonates vinyliques sur des diènes conjugués soit connue depuis un certain nombre d'années (1–4), il ne semble pas que l'étude de la stéréochimie de cette réaction ait été entreprise. Cela vient sans doute de ce que la séparation des épimères *exo* et *endo* s'avère souvent difficile et n'a pu être réalisée dans plusieurs cas (3).

Nous avons entrepris l'étude de l'addition thermique du vinylphosphonate de diméthyle (1, CH<sub>2</sub>=CH—P(O)(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) sur différents cyclopentadiènes en pensant que, d'une part, les spectres de r.m.n. seraient plus simples, du fait de la présence des méthoxyles, que ceux des produits d'addition avec CH<sub>2</sub>=CHP(O)(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> (3), d'autre part, des résultats récents de ce laboratoire (5) nous permettant d'attribuer sans ambiguïté la configuration *endo* ou *exo* au groupe diméthylphosphonique.

L'addition de 1 aux divers cyclopentadiènes est en général lente et ce fait semble montrer que l'effet électroattracteur du groupe P(O)(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> est faible. Ce résultat, confirmé par l'étude des couplages en r.m.n. n'est pas surprenant et on sait, par exemple que bien que l'échange d'un hydrogène en α du groupe diméthylphosphonique soit réalisable, il ne l'est que dans des conditions énergiques, avec des bases fortes telles que les dérivés lithiés (6).

Ce travail décrit l'addition de CH<sub>2</sub>=CHP(O)(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> sur quatre cyclopentadiènes; tous les

produits ont été séparés, caractérisés et leur structure démontrée essentiellement par r.m.n.

### Addition de Diels–Alder du vinylphosphonate de diméthyle sur le cyclopentadiène

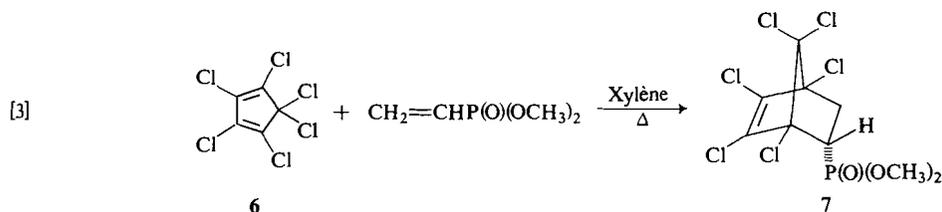
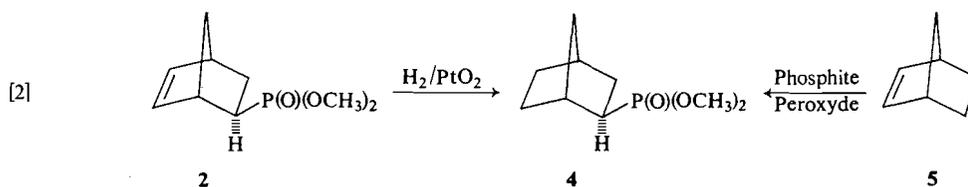
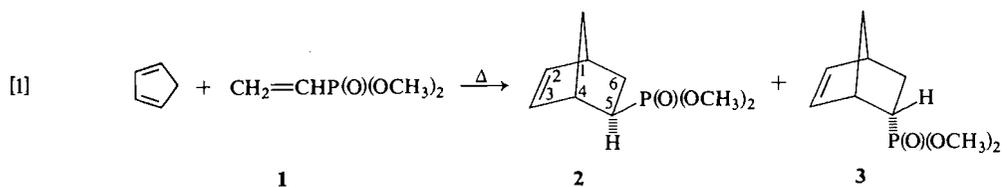
Les additions de Diels–Alder sur le cyclopentadiène conduisent généralement (7) à un mélange des deux isomères *endo* et *exo*. Avec comme diénophile le vinylphosphonate de diéthyle, Daniewski et Griffin (3) ont montré qu'un mélange 1:1 des deux isomères se forme. Ces deux auteurs n'ont pu séparer les deux épimères, ni leur attribuer de stéréochimie.

Dans le cas du vinylphosphonate de diméthyle, nous avons obtenu les isomères *exo* et *endo* dans un rapport 1.2:1 et les avons séparés par chromatographie sur colonne de silice (éq. 1).

L'attribution des configurations peut se déduire de l'examen en r.m.n. de l'hydrogène situé en tête de pont, H<sub>4</sub>. Cet hydrogène est en effet couplé avec le phosphore lorsque le groupe diméthylphosphonique est *exo* (<sup>3</sup>J<sub>PH</sub> = 7.5–8.5 Hz) alors qu'il n'y a pas de couplage décelable lorsqu'il est *endo* (<sup>3</sup>J<sub>PH</sub> < 0.5 Hz) (5). Le couplage vicinal H—C—C—P est en effet une fonction de l'angle dièdre φ (P, H) et suit une relation de type Karplus (8); il est maximum pour 0 et 180° et s'annule pour φ = 90°, de la même façon que le couplage H—C—C—H (9). Nous attribuons la structure *exo* au composé 2 (<sup>3</sup>J<sub>PH<sub>4</sub></sub> = 8.5 Hz) et *endo* au composé 3 (<sup>3</sup>J<sub>PH<sub>4</sub></sub> ~ 0).

La configuration *exo* du dérivé 2, le moins polaire en chromatographie sur colonne est

<sup>1</sup>Bicyclo[2,2,1]heptylphosphonates I: voir réf. 5.



confirmée par son hydrogénation quantitative en dérivé saturé, 4. La r.m.n. de 4 montre un couplage  $^3J_{\text{PH}_4} = 8.5 \text{ Hz}$  (l'irradiation du  $^{31}\text{P}$  permet les attributions univoques des couplages P, H).

Nous avons pu obtenir ce même dérivé 4 en additionnant du phosphite de diméthyle sur le norbornène 5 en présence d'un générateur de radicaux, le peroxyde de benzoyle (éq. 2). Pratiquement toutes les additions radicalaires sur le norbornène 5 conduisent d'une façon prépondérante, sinon exclusive au dérivé *exo* (10). L'addition radicalaire de  $\text{HP(O)(OMe)}_2$  ne semble pas faire exception à la règle.

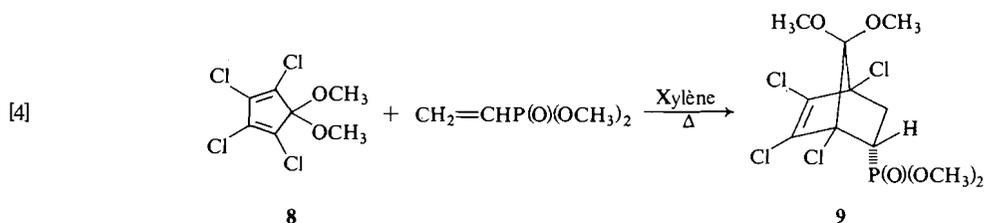
*Addition de 1 sur l'hexachlorocyclopentadiène et le diméthoxy-5,5 tétrachlorocyclopentadiène-1,3*

Cette addition conduit dans les deux cas à un seul isomère, conformément à la "règle *endo*" d'Alder. L'hexachlorocyclopentadiène 6 donne le dérivé 7 auquel nous avons attribué la configuration *endo* (éq. 3). Outre les considérations d'ordre mécanistique qui, suivant la règle d'addition *endo* conduisent à considérer la formation d'un dérivé *exo* comme hautement improbable (cela tendrait en effet à rapprocher dans l'état de transition des

groupes aussi volumineux que Cl et  $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{P(O)-}$ , nous avons établi la structure du composé 7 en le transformant complètement en dérivé 3. Cette dernière réaction a été effectuée en traitant le produit d'addition 7 par le sodium dans un mélange de THF et de méthanol, modification d'un procédé déjà décrit (11).

Il a d'ailleurs été établi que l'addition de diverses oléfines à l'hexachlorocyclopentadiène conduisait exclusivement à l'épimère *endo* (12). L'addition du vinylphosphonate de diéthyle à l'hexachlorocyclopentadiène ne conduit donc certainement pas, comme cela l'a été décrit (3) au mélange des isomères *endo* et *exo*. Les données de r.m.n. qui ont conduit les auteurs à cette conclusion erronée (aspect du signal du groupe éthyle) sont entièrement interprétables si l'on considère que le carbone porteur du groupe diéthylphosphonique est asymétrique (13).

De même, nous attribuons la configuration *endo* au produit d'addition de 1 sur le diméthoxy-5,5 tétrachlorocyclopentadiène-1,3, 8 (éq. 4); d'une part, pour les mêmes raisons que nous avons invoquées plus haut (état de transition conduisant à l'*exo*, défavorable), d'autre part, la partie du spectre de r.m.n. attribuable aux pro-



tons 5 et 6 est pratiquement superposable à la partie correspondante du spectre du composé 7. Ces résultats sont en parfait accord avec les travaux de Williamson (12) sur l'addition de diverses oléfines au cyclopentadiène 6.

*Addition du vinylphosphonate de diméthyle 1 au pentachloro-1,2,3,4,5 cyclopentadiène 10*

Cette addition pouvait conduire *a priori* aux quatre isomères, 11–14. La formation du composé 14 est peu favorisée en raison de la forte interaction qui résulterait entre des groupes aussi volumineux que Cl ou  $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{P}(\text{O})$ — dans l'état de transition. Nous n'en avons par trouvé trace.

Ce résultat semble général et Williamson *et al.* (14) ont récemment montré que l'addition du pentachlorocyclopentadiène 10 à diverses oléfines monosubstituées conduisait, dans des proportions égales, à trois isomères analogues des composés 11, 12 et 13.

Lorsque le pentachlorocyclopentadiène 10 est mis en réaction dans le xylène avec le vinylphosphonate de diméthyle pendant 3 h à 133°, après séparation d'une quantité importante de goudrons insolubles, on isole par chromatographie sur colonne de silice trois composés (dans le rapport 1:3:5:2.8) auxquels nous attribuons les structures 11, 12, et 13.

La structure du composé 12, le plus abondant, découle de l'examen de son spectre de r.m.n. L'hydrogène porté par le carbone C-7 apparaît à champ faible ( $\delta = 4.05$  p.p.m.) sous forme d'un doublet de doublet qui se réduit à un simple doublet par irradiation du  $^3\text{P}$  à 40 MHz ( $^4J_{\text{PH}} = 4.0$  Hz) (5). Le  $\text{H}_7$  est couplé au phosphore et à  $\text{H}_6$  *endo* ( $^4J_{\text{H}_6\text{H}_7} = 1.5$  Hz). Ces couplages en W

sont caractéristiques des systèmes bicyclo[2,2,1]-heptaniques (15, 16).

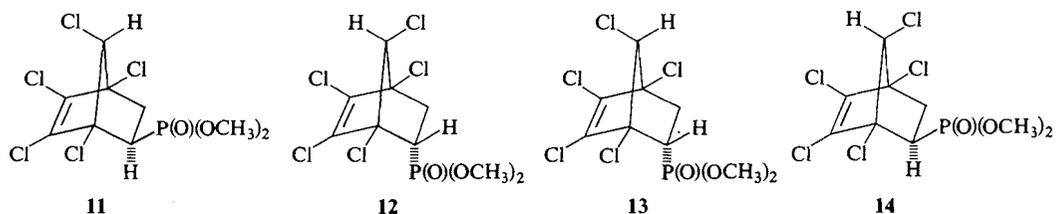
La r.m.n. des composés 11 et 13 montrent que  $\text{H}_7$  est *anti* par rapport à la double liaison; dans les deux composés, en effet, ils apparaissent sous forme d'un fin sigulet (pas de couplage longue-distance en W).

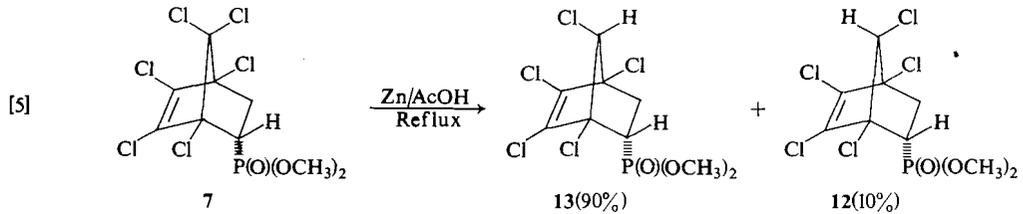
L'aspect, en r.m.n., des signaux des protons attachés aux carbones C-5 et C-6 est révélateur. Si l'on compare les absorptions attribuables à ces hydrogènes dans les spectres des composés 11 et 13 à celles correspondantes dans le composé 7 (où le groupe phosphoré est *endo*) on remarque une certaine similarité entre les composés 7 et 13 alors que le composé 11 semble nettement à part. Cette constatation nous avait conduits (17) à postuler une configuration *exo* pour le groupe  $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{P}(\text{O})$ — dans le composé 11.

Cette hypothèse a été confirmée par la réduction du composé d'addition 7 par le zinc dans l'acide acétique. Williamson *et al.* (18) ont montré qu'une telle réduction était stéréosélective et conduisait d'une façon prépondérante au dérivé *syn*-chloro. Dans notre cas, cette réduction conduit à 90% d'un composé identique à 13 et à 10% d'un composé identifié à 12 (éq. 5). Dans le composé 11,  $\text{H}_7$  apparaissant sous forme d'un fin sigulet, est donc en position *anti* par rapport à la double liaison, comme dans le composé 13. Dans ce dernier produit le groupe phosphoré étant *endo*, il s'ensuit que 11 a la structure *exo* indiquée plus haut.

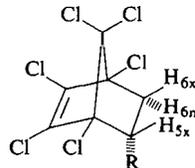
*Spectres de r.m.n. des composés 2, 3, 4, 7, 9, 11, 12, et 13*

Les spectres de r.m.n. des composés décrits





plus haut sont parfaitement en accord avec les structures proposées. En plus de ce qui a été dit précédemment, certains faits sont intéressants à noter. Si l'on compare le composé 9 avec les produits d'addition de l'hexachlorocyclopentadiène avec diverses oléfines étudiées par Williamson (12), on constate que les constantes de couplages  $J_{5x,6x} = 9.5 \text{ Hz}$ ,  $J_{5x,6n} = 5.0 \text{ Hz}$  sont



légèrement supérieures à celles trouvées pour  $R = \text{CN}$  (9.3 et 4.6 Hz respectivement); cela signifierait que le groupe  $(\text{CH}_3\text{O})\text{P}(\text{O})-$  est légèrement moins électro-négatif que le groupe cyano. Ce résultat permet de comprendre la faible réactivité du vinylphosphonate diméthyl- que constatée dans notre étude. Il semble que l'effet inductif du groupe est ici le plus important.

Les couplages vicinaux  $^3\text{P}-^1\text{H}$  sont en accord avec une dépendance angulaire de type Karplus. On trouve en effet  $^3J_{\text{PH}} (\phi = 0^\circ)$  compris entre 16.9 et 17.6 Hz,  $^3J_{\text{H}} (\phi = 60^\circ)$  compris entre 7.6 et 8.4 Hz et  $^3J_{\text{PH}} (\phi = 30^\circ)$  entre 8 et 8.5 Hz. Ces valeurs sont légèrement supérieures à celles trouvées dans le cas d'hydroxyphosphonates (5).

Les couplages  $\text{P}-\text{O}-\text{CH}_3$  sont tous compris entre 9.6 et 11.0 Hz, sauf dans le cas du dérivé 13 où il est anormalement bas: 5.2 Hz. Nous n'avons pas d'explication, pour l'instant, pour ce phénomène.

### Partie expérimentale

#### Indications générales

L'hexachlorocyclopentadiène est un produit commercial (Hooker Chemical Corporation). Le cyclopentadiène utilisé a été préparé par distillation du bicyclopentadiène commercial. Le pentachlorocyclopentadiène a été préparé à partir d'hexachlorocyclopentadiène par la méthode décrite par Newcomer et McBee (19).

La préparation du vinylphosphonate diméthyl- que est

décrite dans un brevet (20). Nous donnons ici le processus expérimental précis que nous avons suivi.

Les chromatographies sur colonne ont été effectuées sur du silica gel Mallinckrodt (cc-7 mesh: 100-200), les réactions ont été suivies par chromatographie en couche mince (c.c.m.).

Les spectres i.r. ont été mesurés sur l'IR 20 de Beckman. Nous ne donnons pas ici leur description détaillée; ils sont tous compatibles avec les structures proposées: les absorptions semblent caractéristiques du squelette bicyclo[2,2,1]heptane. Tous comportent des bandes très intenses:  $\text{P}=\text{O}$  ( $1210-1240 \text{ cm}^{-1}$ ) et  $\text{P}-\text{O}-\text{C}$  ( $\sim 1050$

$\text{cm}^{-1}$ ). Les doubles liaisons  $\text{C}=\text{C}$  sont caractéristiques et apparaissent à  $1600 \text{ cm}^{-1}$ .

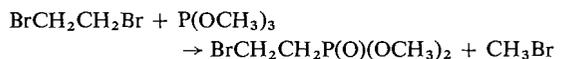
Les spectres de masse pris sur Hitachi-Perkin-Elmer RMU-6D seront décrits en détail dans une publication ultérieure.

#### Préparation du vinylphosphonate de diméthyle 1

On porte à reflux pendant 5 h un mélange de dibromo-éthane (565 ml; 1240 g) et de triméthylphosphite (70 ml; 73 g) puis on distille sous vide. Après passage des produits de départ qui n'ont pas réagi, on recueille deux fractions distillant respectivement à 70-100 et à 100-130° sous 20 Torr.

La première fraction est redistillée (ébullition 179-183°/760 Torr) pour donner une huile incolore (15 g) identifiée par r.m.n. au méthylphosphonate de diméthyle ( $181^\circ$  760 Torr cf. réf. 21).

Spectre de r.m.n. ( $\text{CDCl}_3$ , pris sur T-60 Varian): 1 d à 1.49 p.p.m. (3H,  $\text{CH}_3\text{P}$ ,  $J_{\text{PH}} = 18.0 \text{ Hz}$ ); 1 d à 3.82 p.p.m. (6H,  $\text{CH}_3\text{OP}$ ,  $J_{\text{PH}} = 11.6 \text{ Hz}$ ). Il est intéressant de noter que la réaction du dibromoéthane avec  $\text{P}(\text{OMe})_3$  donne des quantités à peu près équivalentes du produit attendu par réarrangement d'Arbuzov:  $\text{BrCH}_2\text{-CH}_2\text{P}(\text{O})(\text{OCH}_3)_2$  et d'un produit secondaire provenant de la réaction du bromure de méthyle sur le phosphite triméthyl- que.



Ceci n'a été, à notre connaissance, souligné nulle part.

La seconde fraction (25 ml) est traitée par la triéthylamine (15 ml) dans le benzène (40 ml) et le mélange laissé à température ordinaire pendant 24 h. Une fois filtrés les cristaux de bromhydrate de triéthylamine et le benzène évaporé, on recueille une fraction qui bout à 70-80°/10 Torr qui est composée de vinylphosphonate

diméthylque pur (13.5 g; litt. ébullition 72.5°/10 Torr réf. 22).

Spectre de r.m.n. (CDCl<sub>3</sub>, pris sur T-60 Varian): 1 d à 3.81 p.p.m. (6H, CH<sub>3</sub>OP, J<sub>PH</sub> = 11.2 Hz); 1 m vers 6.5 p.p.m. (3H, système ABCX, CH<sub>2</sub>=CH—P).

*Réaction du cyclopentadiène avec le vinylphosphonate de diméthyle: composés 2 et 3*

On chauffe pendant 18 h, à 160–170°, dans une bombe en acier, un mélange de cyclopentadiène (1.2 g), de vinylphosphonate diméthylque (2.0 g), et d'hydroquinone (50 mg). Après refroidissement, on ajoute de l'éther, filtre pour éliminer un résidu insoluble puis évapore le solvant. On obtient une huile (2.7 g) qui est chromatographiée sur silica gel (50 g.). On élue successivement le produit 2 (695 mg; éther/éther de pétrole, 3/7) puis le produit 3 (575 mg; éther/éther de pétrole 1/1). Les deux produits sont purifiés par microdistillation (70°/10 Torr).

Anal. Calc. pour composé 2, C<sub>9</sub>H<sub>15</sub>O<sub>3</sub>P: C, 53.47; H, 7.43; P, 15.35. Trouvé: C, 53.46; H, 7.75; P, 15.40.

Spectre de masse: pic moléculaire à *m/e* 202.

Anal. Calc. pour composé 3, C<sub>9</sub>H<sub>15</sub>O<sub>3</sub>P: C, 53.47; H, 7.43; P, 15.35. Trouvé: C, 53.36; H, 7.39; P, 15.33.

Spectre de masse: pic moléculaire à *m/e* 202.

*Addition radicalaire du phosphite de diméthyle sur le norbornène: composé 4*

On chauffe à reflux un mélange de norbornène (4.5 g) et de phosphite diméthylque (100 g) et on y ajoute du peroxyde de benzoyle (2 g) dans le tétrachlorure de carbone (20 ml). On chauffe à reflux 30 min supplémentaires puis distille sous vide (10 mm). On recueille successivement une fraction de tête contenant l'excès de phosphite puis le produit qui est redistillé à 127–132°/10 Torr. Huile incolore (84 g, soit 86% par rapport au norbornène de départ).

Anal. Calc. pour C<sub>9</sub>H<sub>17</sub>O<sub>3</sub>P: C, 52.94; H, 8.33; P, 15.20. Trouvé: C, 52.76; H, 7.99; P, 14.95.

Spectre de masse: pic moléculaire à *m/e* 204.

*Hydrogénation catalytique de 2: composé 4*

Le composé 2 (100 mg) est dissous dans le méthanol et hydrogéné en présence de Pd/C à 2.7 atm pendant 22 h. On filtre, élimine le solvant sous vide. L'huile incolore (~100 mg) est identifiée à 4 (c.c.m., i.r., r.m.n.).

*Addition de 1 sur l'hexachlorocyclopentadiène: composé 7*

On chauffe pendant 46 h à 125–127° un mélange d'hexachlorocyclopentadiène (7 g), de vinylphosphonate diméthylque (4 g), d'hydroquinone (200 mg), et de xylène (30 ml). On refroidit, élimine le xylène sous vide et chromatographie l'huile sombre obtenue sur silica gel (100 g). Le mélange éther/éther de pétrole, 1/1, élue le composé 7 (4.1 g) qui cristallise lentement et est sublimé (130°/0.1 Torr) pour l'analyse; p.f. 44–46°.

Anal. Calc. pour C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>Cl<sub>6</sub>O<sub>3</sub>P: C, 26.41; H, 2.20; P, 7.58; Cl, 52.08. Trouvé: C, 26.88; H, 2.19; P, 8.02; Cl, 51.81.

*Addition de 1 sur le diméthoxy-5,5-tétrachlorocyclopentadiène: composé 9*

On chauffe pendant 21 h à 122–123° un mélange de diméthoxytétrachlorocyclopentadiène (6 g), de vinylphosphonate diméthylque (4 g), d'hydroquinone (200 mg),

et de xylène (20 ml). Après refroidissement, on élimine le xylène sous vide et chromatographie l'huile obtenue sur silica gel (100 g). Le produit 9 est élué par le mélange éther/éther de pétrole, 1/1, sous forme d'une huile (4.5 g) qui est microdistillée (130°; 0.1 Torr) pour l'analyse.

Anal. Calc. pour C<sub>11</sub>H<sub>15</sub>Cl<sub>4</sub>O<sub>5</sub>P: C, 33.00; H, 3.75; P, 7.75; Cl, 35.50. Trouvé: C, 33.47; H, 4.04; P, 8.03; Cl, 35.20.

*Réaction de 1 avec le pentachloro-1,2,3,4,5 cyclopentadiène: composés 11, 12, et 13*

On chauffe pendant 3 h à 133° un mélange de pentachlorocyclopentadiène (2.6 g; monomère, fraîchement distillé), de vinylphosphonate diméthylque (1.5 g), d'hydroquinone (200 mg) et de xylène (5 ml). La solution se colore fortement avec dépôt de polymères insolubles en cours de réaction. On refroidit, dilue à l'éther, filtre, élimine le solvant et chromatographie l'huile sur silica gel (35 g) en utilisant des mélanges chlorure de méthylène/chloroforme jusqu'au chloroforme pur. On élue successivement les composés 11 (70 mg), 12 (220 mg), et 13 (180 mg) qui tous trois cristallisent après évaporation du solvant et sont sublimés (125°/0.1 Torr) pour l'analyse.

Anal. Calc. pour composé 11 (p.f. 89–90°), C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>Cl<sub>5</sub>O<sub>3</sub>P: C, 28.84; H, 2.67; P, 8.28; Cl, 47.13. Trouvé: C, 28.69; H, 2.86; P, 8.49; Cl, 47.18.

Anal. Calc. pour composé 12 (p.f. 62–64°), C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>Cl<sub>5</sub>O<sub>3</sub>P: C, 28.84; H, 2.67; P, 8.28; Cl, 47.13. Trouvé: C, 28.96; H, 2.81; P, 8.48; Cl, 47.24.

Anal. Calc. pour composé 13 (p.f. 147–151°), C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>Cl<sub>5</sub>O<sub>3</sub>P: C, 28.84; H, 2.67; P, 8.28; Cl, 47.13. Trouvé: C, 29.08; H, 2.66; P, 8.37; Cl, 47.10.

*Traitement du produit d'addition 7 par Na/MeOH/THF: composé 2*

On dissout le composé 7 (300 mg) dans un mélange de tétrahydrofurane (10 ml) et de méthanol (2 ml) et on refroidit à 0°. On ajoute du sodium (150 mg) par petites portions puis on dilue par du tétrahydrofurane (10 ml) et du méthanol (3 ml) et rajoute du sodium (200 mg). Durant toute l'addition (2 h 15 min), on agite vigoureusement le mélange réactionnel. On isole le produit en ajoutant de l'eau (100 ml) et du benzène (50 ml), puis on lave la phase organique avec de l'eau et ensuite avec une solution saturée de chlorure de sodium. On sèche sur sulfate de sodium et élimine le solvant. On obtient une huile incolore (70 mg; 45%) identifiée à 2 (c.c.m., i.r., r.m.n.).

*Réduction par le zinc dans l'acide acétique du composé 7: composés 12 et 13*

On dissout 7 (210 mg) dans l'acide acétique glacial (8 ml) et y ajoute du zinc en poudre (500 mg). On porte à reflux pendant 20 h en agitant vivement puis, après refroidissement, on dilue par l'eau (50 ml), extrait trois fois au chloroforme, lave par une solution de carbonate de potassium à 10% puis à l'eau. Après évaporation du solvant, on obtient une huile (190 mg) qui cristallise. On identifie le produit à un mélange des composés 13 (90%) et 12 (10%) (c.c.m.; r.m.n.).

*Spectres de r.m.n.*

Les spectres de r.m.n. ont été mesurés sur le spectromètre Varian HA-100, les composés étant dissous dans

TABLEAU 1  
Déplacements chimiques ( $\delta$  p.p.m.)

H	2	3	4	7	9	11	12	13
1	2.97	2.94	2.32	—	—	—	—	—
2,3	6.20	6.12	—	—	—	—	—	—
4	3.09	3.16	2.53	—	—	—	—	—
5	1.2-2.10*	2.32	1.1-1.8*	3.16	3.00	2.69-2.91*	3.12	2.34-3.04*
6x	1.2-2.10*	2.00	1.1-1.8*	2.55	2.33	2.69-2.91*	2.49	2.34-3.04*
6n	1.2-2.10*	1.10-1.55*	1.1-1.8*	2.55	2.33	2.69-2.91*	2.49	2.34-3.04*
7	1.2-2.10*	1.10-1.55*	1.1-1.8*	—	—	4.96	4.05	4.30
CH <sub>3</sub>	3.76	3.69	3.78	3.79	3.83	3.85	3.79	3.77
	3.735	3.66	3.75	3.76	3.86	3.77	3.76	3.79

\*Non attribuable avec précision.

TABLEAU 2  
Constantes de couplage (en Hz)

	2	3*	4	7	9	11	12	13
$J_{S,6x}$	n.m.†	10.0	n.m.	9.5	10.0	n.m.	10.2	n.m.
$J_{S,6n}$	n.m.	5.2	n.m.	5.0	5.0	n.m.	5.2	n.m.
$J_{6x,6n}$	n.m.	n.m.	n.m.	12.5	12.0	n.m.	12.2	n.m.
$J_{P,4}$	8.5	0	8.5	—	—	—	—	—
$J_{P,5}$	n.m.	15.0	n.m.	16.0	13.0	n.m.	15.2	n.m.
$J_{P,6x}$	n.m.	8.4	n.m.	8.0	7.6	n.m.	8.2	n.m.
$J_{P,6n}$	n.m.	n.m.	n.m.	17.6	17.4	n.m.	16.9	n.m.
$J_{POCH_3}$	10.6	10.5	9.6	11.0	10.0	5.2	11.0	10.6

\*Pour le composé 3, on peut également mesurer:  $J_{1,2} = J_{3,4} = 3.0$  Hz;  $J_{2,3} = 5.6$  Hz;  $J_{4,5} = 3.2$  Hz (alors que  $J_{4,5} = 0$  pour 2) et enfin  $J_{1,6x} = 10.0$  Hz.

†Non mesurable: n.m.

le deutériochloroforme. Les déplacements chimiques sont exprimés en p.p.m. et donnés en unités  $\delta$  par rapport au TMS, référence interne. Les couplages sont exprimés en Hz (à 0.2 Hz près). Le découplage du <sup>31</sup>P a été réalisé à 40 MHz avec un découpleur de spin hétéronucléaire, n.m.r. Varian Specialties. Les résultats sont résumés dans tableaux 1 et 2.

Nous remercions le Conseil National de Recherche du Canada pour l'assistance financière (Octroi A-5496) accordée à ce travail.

- E. C. LADD. U.S. Patent, 2 611 784. Sept. 23, 1952. Chem. Abstr. 47, 9355 (1953).
- E. C. LADD. U.S. Patent, 2 622 096. Dec. 16, 1952. Chem. Abstr. 47, 9344 (1953).
- W. M. DANIEWSKI et C. E. GRIFFIN. J. Org. Chem. 31, 3236 (1966).
- A. N. PUDOVIK, G. E. YASTREBOVA, V. I. NIKITINA, et YU-YU. SAMITOV. Zh. Obshch. Khim. 38, 292 (1968); Chem. Abstr. 69, 106815 j (1968).
- C. BENEZRA. Tetrahedron Lett. 4471 (1969).
- E. J. COREY et G. T. KWIATKOWSKI. J. Amer. Chem. Soc. 88, 5654 (1966).
- J. SAUER. Angew. Chem. Int. Edit. 6, 16 (1967).
- C. BENEZRA et G. OURISSON. Bull. Soc. Chim. Fr. 1825 (1966).

- M. KARPLUS. J. Chem. Phys. 30, 11 (1959).
- H. STOCKMANN. J. Org. Chem. 29, 245 (1964) et références citées.
- P. G. GASSMAN et P. G. PAGE. J. Org. Chem. 29, 160 (1964).
- K. L. WILLIAMSON. J. Amer. Chem. Soc. 85, 516 (1963).
- C. BENEZRA et G. OURISSON. Bull. Soc. Chim. Fr. 2270 (1966).
- K. L. WILLIAMSON, Y.-F. L. HSU, R. LACKO, et C. H. YOUNG. J. Amer. Chem. Soc. 91, 6129 (1969).
- J. MEINWALD et Y. MEINWALD. J. Amer. Chem. Soc. 85, 2514 (1963).
- C. W. JEFFORD, B. WAEGELL et K. RAMEY. J. Amer. Chem. Soc. 87, 2191 (1965).
- H. J. CALLOT et C. BENEZRA. Chem. Commun. 485 (1970).
- K. L. WILLIAMSON, Y.-F. L. HSU, et E. I. YOUNG. Tetrahedron, 24, 6007 (1968).
- J. S. NEWCOMER et E. T. MCBEE. J. Amer. Chem. Soc. 71, 946 (1949).
- H. ZENFTMAN et D. CALDER. Brit. Patent, 812 983. May 6, 1959. Chem. Abstr. 53, 15647f (1959).
- G. M. KOSOLAPOFF. Organophosphorus compounds. John Wiley and Sons, Inc., New York, N.Y. 1950.
- M. I. KABACHNIK et T. YA MEDVED. Izv. Akad. Nauk. SSSR, Otdel. Khim. Nauk. 2142 (1959); Chem. Abstr. 54, 10834e (1960).