

This article was downloaded by:

On: 30 January 2011

Access details: *Access Details: Free Access*

Publisher *Taylor & Francis*

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



Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

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

STRUCTURE STERIQUE DES COMPOSES CYCLIQUES DU PHOSPHORE. XIII. ETUDE PAR MOMENT DIPOLAIRE DES OXO-2 ET THIO-2 PERHYDRO OXAZAPHOSPHORINES-1,3,2

Rausa Arshinova^a; Raymond Kraemer^b; Jacques Navech^b

^a Institut de Recherches Chimiques A. M. Butlerov, Université Oulianov-Lénine, Kazan, U.R.S.S. ^b
Laboratoire des Hétérocycles du Phosphore et de l'Azote, Université Paul Sabatier, Toulouse Cédex,
France

To cite this Article Arshinova, Rausa, Kraemer, Raymond and Navech, Jacques(1977) 'STRUCTURE STERIQUE DES COMPOSES CYCLIQUES DU PHOSPHORE. XIII. ETUDE PAR MOMENT DIPOLAIRE DES OXO-2 ET THIO-2 PERHYDRO OXAZAPHOSPHORINES-1,3,2', *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 3: 3, 281 — 284

To link to this Article: DOI: 10.1080/03086647708079935

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/03086647708079935>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

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

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

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

STRUCTURE STERIQUE DES COMPOSES CYCLIQUES DU PHOSPHORE. XIII. ETUDE PAR MOMENT DIPOLAIRE DES OXO-2 ET THIO-2 PERHYDRO OXAZAPHOSPHORINES-1,3,2

RAUSA ARSHINOVA†, RAYMOND KRAEMER‡ et JACQUES NAVECH‡

† Institut de Recherches Chimiques A. M. Butlerov, Université Oulianov-Lénine, Kazan, U.R.S.S.

‡ Laboratoire des Hétérocycles du Phosphore et de l'Azote, Université Paul Sabatier, 118, route de Narbonne, 31077, Toulouse Cédex, France

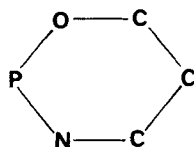
(Received January 3, 1977)

L'étude par moment dipolaire de la conformation de huit perhydro oxazaphosphorines-1,3,2 est décrite.

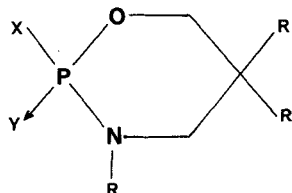
The conformation of eight perhydro 1,3,2-oxazaphosphorines is studied by means of dipole moments.

De nombreuses études physicochimiques ont été réalisées sur les dérivés du dioxaphosphorinane-1,3,2 en vue déterminer leur conformation. Ainsi a pu être mise en évidence l'influence de la nature du substituant exocyclique fixé sur le phosphore sur son orientation. D'après nos résultats antérieurs,^{1,2} il semble que les oxo-2 et thio-2 dioxaphosphorinanes-1,3,2 existent sous forme d'un équilibre entre deux conformations chaise et que le groupement $P \rightarrow O$ ou $P \rightarrow S$ occupe de préférence la position équatoriale. Cependant, lorsque le substituant est un groupe phényle, méthyle ou *N*-diméthyl-amino, c'est la position équatoriale de ce substituant qui est favorisée. Il paraissait intéressant de mettre en évidence l'influence de la nature des hétéroatomes endocycliques liés au phosphore sur la conformation.

De nombreux hétérocycles possédant le squelette perhydro oxazaphosphorine-1,3,2 ont déjà été syn-



thétisés et étudiés par résonance magnétique nucléaire et par infrarouge. Nous avons entrepris l'étude par moment dipolaire de la conformation des perhydro oxazaphosphorines-1,3,2 1 à 8.



	X	Y	R	R'
1	$N(C_2H_5)_2$	O	C_2H_5	H
2	Cl	S	C_6H_5	H
3	$O-C_6H_5$	O	C_6H_5	CH_3
4	$O-C_6H_5$	S	C_6H_5	H
5	$O-C_6H_5$	O	$i-C_3H_7$	H
6	$O-C_6H_5$	S	CH_3	CH_3
7	$O-C_2H_5$	O	C_2H_5	H
8	$O-C_2H_5$	O	$i-C_3H_7$	H
9	$N(CH_2-CH_2-Cl)_2$	O	H	H

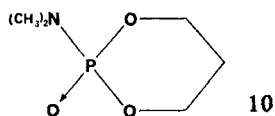
Les résultats de la résonance magnétique protonique ont montré que les perhydro oxazaphosphorines-1,3,2 se présentent en général dans une conformation chaise.^{3,6} De plus, la valeur de la fréquence de la vibration de valence $\nu_{P \rightarrow O}$ qui est liée à la conformation au niveau du phosphore⁷ a permis de déterminer la position du groupement phosphoryle dans ces hétérocycles:⁶ en l'absence de groupement encombrant sur les carbones du cycle, ce groupement est préférentiellement équatorial sauf s'il y a un groupe NH soit cyclique, soit exocyclique. Les résultats obtenus dans l'étude du composé 9^{8,9} sont venus corroborer cette conclusion.

L'utilisation des moments dipolaires est susceptible d'apporter des renseignements nouveaux sur la conformation de ces oxazaphosphorines-1,3,2. En particulier, elle peut permettre de préciser l'orientation du substituant exocyclique porté par le phosphore (C_6H_5-O ou C_2H_5-O), ce qui a déjà été réalisé dans le cas des alkoxy- ou phénoxy-2 dioxaphosphorinanes-1,3,2.¹⁰

CALCULS DES MOMENTS DIPOLAIRES

Compte tenu des résultats antérieurs obtenus par RMN, nous admettrons que les hétérocycles phosphorés étudiés ici se présentent sous une forme chaise bloquée. L'étude par diffraction des rayons X du composé **9**^{8,9} nous a fourni la géométrie du cycle. Ainsi ont pu être calculés les vecteurs unitaires pour toutes les conformations envisagées. Par ailleurs, cette étude cristallographique a fait apparaître la planéité de l'atome d'azote endocyclique, ce qui élimine le problème de la position du substituant porté par cet azote.

La partie la plus délicate est le choix des moments dipolaires des liaisons avec le phosphore: ceci a été discuté dans un précédent mémoire¹¹. On peut admettre sans risque que les oxo-2 éthoxy- ou phénoxy-2 perhydro oxazaphosphorines-1,3,2 ont au niveau du phosphore la même structure électronique que les oxo-2 diméthylamino-2 dioxaphosphorinanes-1,3,2 (**10**) pour lesquels nous avons trouvés les paramètres suivants: $m_{P-O} = 0,65$ D, $m_{P-N} = 0,36$ D, $m_{P \rightarrow O \text{ éq.}} = 3,33$ D, $m_{P \rightarrow O \text{ ax.}} = 3,60$ D. Ces valeurs ont donc été utilisées pour le calcul des moments dipolaires des différentes conformations. D'autre part, on peut penser que le moment dipolaire de la liaison $P \rightarrow S$ est plus faible que celui du groupement phosphoryle. Par analogie avec les résultats obtenus dans le cas des oxo- et thio-2 dioxaphosphorinanes-1,3,2,¹¹ nous avons supposé que l'écart est de 0,3 D environ: la valeur du moment dipolaire de la liaison $P \rightarrow S$ que nous avons utilisée est donc $m_{P \rightarrow S \text{ éq.}} = 3,0$ D.

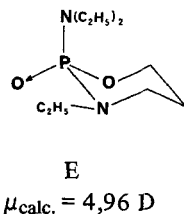
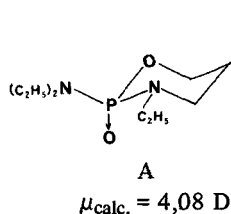


10

ANALYSE CONFORMATIONNELLE

Oxo-2 diéthylamino-2 éthyl-3 Perhydro Oxazaphosphorine-1,3,2 (1).

On peut envisager pour ce composé deux conformations chaise A et E.



Le moment mesuré (voir tableau) est en bon accord avec le moment calculé pour un groupement $P \rightarrow O$ en

position axiale, ce qui permet de choisir la conformation A. Cet exemple montre que la présence d'un atome d'azote exocyclique même trisubstitué sur le phosphore suffit à favoriser la position préférentielle axiale du groupement $P \rightarrow O$. On trouve ainsi un résultat analogue à celui que nous avons observé dans le cas des oxo-2 diméthylamino-2 dioxaphosphorinanes-1,3,2.¹

Par ailleurs, la bonne concordance trouvée entre le moment dipolaire mesuré et le moment calculé justifie la valeur prise pour le moment dipolaire $m_{P \rightarrow O}$ dans le fragment



Thio-2 Chloro-2 Phényl-3 Perhydro Oxazaphosphorine-1,3,2 (2)

Si l'on considère les deux formes chaise possibles et si l'on tient compte de l'hypothèse formulée plus haut sur la valeur des moments pour des composés possédant la liaison $P \rightarrow S$, on obtient les deux valeurs: pour la conformation

A($P \rightarrow S$ axial) $\mu = 3,82$ D

et pour

E($P \rightarrow S$ éq.) $\mu = 4,90$ D

Comme la valeur mesurée (voir tableau) est plus grande que la valeur obtenue pour la conformation E, on peut penser que la conformation préférentielle est celle qui a le groupement $P \rightarrow S$ équatorial. Ce résultat étant acquis, on peut à partir de la valeur expérimentale remonter à la valeur du moment électrique de la liaison $P \rightarrow S$ équatoriale: on trouve 3,15 D.

Oxo- et Thio-2 Phénoxy-2 Phényl-3 Perhydro Oxazaphosphorines-1,3,2 (3 et 4)

Nous considérons ensemble les dérivés oxo-2 et thio-2 par analogie avec ce que nous avons observé dans le cas des dioxaphosphorinanes-1,3,2.

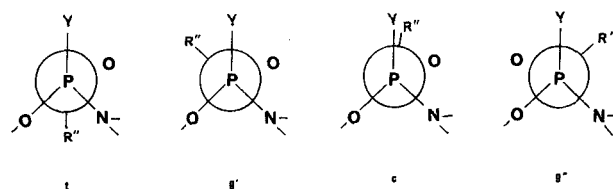


FIGURE 1 (R'' est le reste carboné fixé sur l'oxygène du groupe X dans les hétérocycles **3** à **8**).

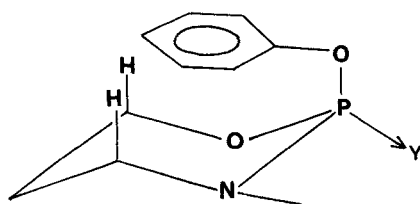


FIGURE 2

Le problème que pose la conformation de ces deux hétérocycles est plus délicat à élucider en raison de la présence possible des structures cis, trans ou gauche par suite de la rotation du reste phényle autour de la liaison P—O ester exocyclique (voir Figure 1). Notons l'existence de deux formes gauches non identiques g' et g'' . Dans le tableau, nous avons consigné les valeurs des moments dipolaires calculés pour les différentes conformations. Le moment mesuré est sensiblement plus élevé que toutes les valeurs obtenues en plaçant le groupe Y en position axiale et s'approche au contraire de certaines valeurs calculées avec Y équatorial: c'est donc cette dernière position que doivent occuper P→O ou P→S. Nous retrouvons ainsi, pour le composé 3, le résultat précédemment établi par infrarouge.⁶ Avec une

telle conformation du groupe Y, la forme trans (t), est à exclure par suite de l'encombrement dû à la position du reste phényle au dessus du cycle (voir Figure 2). La valeur obtenue pour la forme cis étant beaucoup trop faible, c'est donc une forme gauche qui doit être retenue.

Oxo- et Thio-2 Phénoxy-2 Alkyl-3 Perhydro Oxazaphosphorines-1,3,2 (5 et 6)

Ces composés ne diffèrent des précédents que par le substituant fixé sur l'atome d'azote. Cette modification ne fait pas apparaître de variation sensible du moment expérimental. En revanche, les valeurs du moment calculé présentent des différences (voir tableau).

L'étude du composé 5 en spectrographie infrarouge fait apparaître une bande unique à 1297 cm^{-1} (en solution dans le tétrachlorure de carbone): le groupement P→O occupe donc une position équatoriale.⁴ Dans ce cas, il est aisé de voir que seule la conformation g'' conduit à une valeur du moment qui ne s'écarte pas trop de la valeur expérimentale.

TABLEAU I
Moments dipolaires

Composé	α	γ	μ Experimental (D)	Conformation de X	μ Calculé (D) Conformation de Y	
					Axial	Equatorial
1	7,13	-0,219	3,81		4,08	4,96
2	20,3333	0,4422	5,05		3,92	5,05
3	16,4189	0,8013	5,06	t	4,95	6,39
				g'	3,46	5,12
				g''	3,58	5,20
				c	3,0	4,50
4	14,8583	0,8159	4,71	t	4,47	6,07
				g'	3,15	4,79
				g''	3,01	4,88
				c	2,60	4,18
5	10,8691	-0,31	5,03	t	5,06	5,67
				g'	3,47	4,23
				g''	3,89	4,57
				c	3,09	3,76
6	15,6250	0,2940	4,64	t	4,51	5,34
				g'	2,91	3,90
				g''	3,38	4,27
				c	2,58	3,44
6	12,91	-0,2563	4,81	t	5,33	5,96
8	19,3545	-0,0137	4,73	g'	3,35	4,17
				g''	3,88	4,62
				c	2,82	3,56

Oxo-2 Éthoxy-2 Alkyl-3 Perhydro Oxazaphosphorines-1,3,2 (7 et 8).

Nous avons déjà montré par spectrographie infrarouge que le groupement $P \rightarrow O$ du composé 8 occupait une position équatoriale.⁶ Une étude similaire de l'hétérocycle 7 fait apparaître une bande unique à 1297 cm^{-1} (en solution dans le tétrachlorure de carbone): c'est donc également dans une position équatoriale que se trouve ce groupement phosphoryle.⁴ Dans ce cas, c'est aussi la conformation g'' qui paraît la seule possible (voir tableau).

La méthode des moments dipolaires nous a donc montré que le groupe Y est équatorial sauf dans le composé 1. Dans le cas des oxo-2 perhydro oxazaphosphorines-1,3,2, il n'y a pas de contradiction avec la règle que nous avons proposée:⁶ il convient seulement de la compléter pour un substituant X amino. Elle peut donc ainsi être généralisée à tous les hétérocycles phosphorés à six chaînons contenant au moins un atome d'azote: si cet atome d'azote est exocyclique et fixé sur le phosphore, le groupement $P \rightarrow O$ est toujours axial; si l'azote est endocyclique, le groupement phosphoryle n'est équatorial que si l'azote est trisubstitué ($R = \text{alkyle ou aryle}$). Les résultats obtenus ici semblent montrer que cette règle peut être étendue aux dérivés thio-2. Par ailleurs, les substituants C_6H_5-O et C_2H_5-O occupent une position gauche par rapport au groupement $P \rightarrow Y$ (souvent g'') qui est compatible avec les différentes contraintes stériques.

Nous tenons à remercier Monsieur l'Académicien B. A. Arbuzov pour les fructueuses discussions que nous avons pu avoir avec lui sur ce travail.

EXPERIMENTALE

Synthèse des Perhydro Oxazaphosphorines-1,3,2 Étudiés

Les composés 2, 4, 6 et 7 ont été préparés par la méthode classique.³ Les autres hétérocycles, obtenus selon une méthode originale,¹² nous ont été fournis gracieusement par leurs auteurs que nous remercions ici.

Mesures Physiques

Les moments électriques ont été déterminés en solution dans du benzène ou du tétrachlorure de carbone à 25°C selon la méthode dite des solutions diluées de Debye. Les techniques de mesures sont décrites dans la référence.¹³ Les résultats expérimentaux sont consignés dans le tableau.

BIBLIOGRAPHIE

1. J. P. Majoral, R. Pujol et J. Navech, *Bull. Soc. Chim.* 1972, p. 606.
2. R. P. Arshinova et B. A. Arbuzov, *Voprosy stereochemii*, 1973, 3, 47.
3. J. Durrieu, R. Kraemer et J. Navech, *Org. Magn. Reson.* 1972, 4, 709.
4. J. Durrieu, R. Kraemer et J. Navech, *Org. Magn. Reson.* 1973, 5, 407.
5. R. P. Arshinova, R. Kraemer, J. P. Majoral et J. Navech, *Org. Magn. Reson.* 1975, 7, 309.
6. C. Roca, R. Kraemer, J. P. Majoral, J. Navech, J. F. Brault et P. Savignac, *Org. Magn. Reson.* 1976, 8, 407.
7. J. P. Majoral, R. Kraemer, J. Devillers et J. Navech, *Bull. Soc. Chim.* 1970, p. 3917.
8. J. C. Clardy, J. A. Mosbo et J. G. Verkade, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* 1972, p. 1163; *Phosphorus*, 1974, 4, 151.
9. S. Garcia-Blanco et A. Perales, *Acta Crystallogr. B*, 1972, 28, 2647.
10. B. A. Arbuzov, R. P. Arshinova, S. G. Valfson et E. T. Moukmenov, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* 1973, p. 2426.
11. B. A. Arbuzov et R. P. Arshinova, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 1976, 227, 1361.
12. J. F. Brault et P. Savignac, *J. Organometal. Chem.* 1974, 66, 7.
13. R. P. Arshinova et R. N. Goubaidouline, *Izv. Akad. Nauk SSSR*, sous presse.