

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>

ETUDE STRUCTURALE DE QUELQUES SPIROPHOSPHORANES A LIAISON P-C EXOCYCLIQUE

Michèle Willson^a; Jacques Navech^a; Ramon Burgada^b

^a Laboratoire des Hétérocycles du Phosphore et de l'Azote, Université Paul Sabatier, Toulouse Cédex, France ^b Laboratoire de Synthèse Organique, LA 239, Université Pierre et Marie Curie, Paris Cédex 05, France

To cite this Article Willson, Michèle , Navech, Jacques and Burgada, Ramon(1979) 'ETUDE STRUCTURALE DE QUELQUES SPIROPHOSPHORANES A LIAISON P-C EXOCYCLIQUE', Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 6: 3, 457 — 467

To link to this Article: DOI: [10.1080/03086647908069906](https://doi.org/10.1080/03086647908069906)

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/03086647908069906>

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.

ETUDE STRUCTURALE DE QUELQUES SPIROPHOSPHORANES A LIAISON P-C EXOCYCLIQUE

MICHÈLE WILLSON et JACQUES NAVECH*

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

et RAMON BURGADA

Laboratoire de Synthèse Organique, LA 239, Université Pierre et Marie Curie, 4, place Jussieu, 75230 Paris Cédex 05 (France)

(Received July 11, 1978)

The PMR spectra of some spirophosphorans containing the P-C bond are analysed. The results allow us to determine the stereochemistry of these compounds (conformation, stereoisomerism).

Le spectre de RMP de quelques spirophosphoranes à liaison P-C est analysé. Les résultats sont utilisés pour préciser la stéréochimie de ces composés (conformation, stéréoisomérie).

INTRODUCTION

Les spirophosphoranes à liaison P-C exocylique (**1**) à (**12**) (Tableau I) dont la synthèse est décrite dans un autre mémoire¹ possèdent, soit sur les cycles pentagonaux, soit sur le groupement exocylique, différents groupes d'hydrogènes dont l'étude par résonance magnétique nucléaire peut fournir des renseignements sur la stéréochimie de la molécule (diastéréoisomérie, conformation, ...). Nous avons analysé les spectres de résonance magnétique protonique des spirophosphoranes (**1**), (**5**), (**6**), (**7**), (**8**) et (**9**).

ANALYSE DES SPECTRES DE RESONANCE MAGNETIQUE PROTONIQUE

Les protons portés par les carbones de la chaîne exocylique ont en général des déplacements chimiques très voisins en résonance magnétique du proton à 60 MHz et 100 MHz. Nous avons donc réalisé cette étude en résonance magnétique protonique à 250 MHz.

I Spirophosphorane (1)

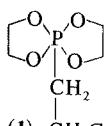
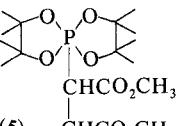
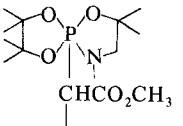
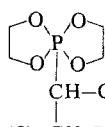
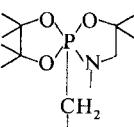
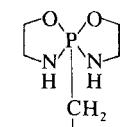
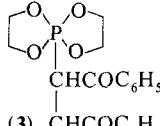
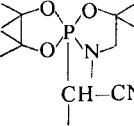
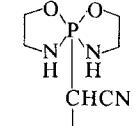
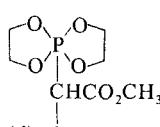
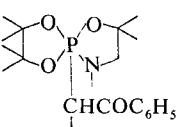
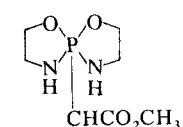
Le spectre de résonance magnétique protonique de ce composé fait apparaître trois massifs:

— vers 3,92 ppm, un massif complexe correspondant à huit protons qu'il n'a pas été possible de calculer; il s'agit des protons portés par les atomes de carbone des cycles;

— vers 2,60 et 2,40 ppm, deux massifs correspondant chacun à deux protons; il s'agit des protons de la chaîne exocylique.

Chacun des deux derniers massifs a sensiblement l'apparence d'un doublet de triplets. Comme il ne peut s'agir que d'un système AA'BB'X (où X représente le phosphore) et en l'assimilant en première approximation à un système AA'KK'X, il faut que $L = J_{AB} - J_{AB'}$, soit voisin de zéro et que $N = J_{AB} + J_{AB'}$, soit différent de zero². On peut accéder facilement à $N/2$ qui est l'écart entre deux raies. Les constantes J_{AB} et $J_{AB'}$ ont des valeurs très voisines. En fait, chacune des raies des triplets est dédoublée: l'écart entre deux raies permet d'atteindre $|L| = 0,59$ Hz dont il n'est pas possible de préciser le signe. Le calcul du système permet d'obtenir deux séries de valeurs. Le calcul à la machine à l'aide du programme itératif LAOCOON III montre qu'une solution conduit à une erreur quadratique moyenne plus faible que l'autre: c'est donc les valeurs correspondantes que nous avons conservées. Le spectre ne permettant pas de déterminer la valeur des constantes $K = J_{AA'} + J_{BB'}$ et $M = J_{AA'} - J_{BB'}$, il n'a pas été possible de donner la valeur des constantes

TABLEAU I
Composés étudiés et déplacements chimiques de ^{31}P

Composés	$\delta^{31}\text{P}$ (*)	Composés	$\delta^{31}\text{P}$ (*)	Composés	$\delta^{31}\text{P}$ (*)
 (1) CH_2CN	-12	 (5) CHCO_2CH_3	-29,1	 (9) CHCO_2CH_3 $\text{CH}_2\text{CO}_2\text{CH}_3$	-40,6 -41
 (2) CH_2CN	-27,6 -19	 (6) CH_2CN	-38,1	 (10) CH_2CN	-38
 (3) CHCOC_6H_5	-12	 (7) CH_2CN	-46,6	 (11) CH_2CN	-42,7 -43,7
 (4) CHCO_2CH_3	-13,6	 (8) $\text{CH}_2\text{COOC}_6\text{H}_5$	-39 -42	 (12) $\text{CH}_2\text{CO}_2\text{CH}_3$	-38,7 -39,1

(*) solvant: chloroforme

de couplage $J_{AA'}$ et $J_{BB'}$. Les résultats sont consignés dans le Tableau II.

Il est difficile de dire si ce sont A et A' ou B et B' qui sont fixés sur le carbone en α de l'atome de phosphore: les différences de couplage entre J_{AX} et J_{BX} sont trop faibles pour choisir leur position. Le fait que les signaux B et B' aient un déplacement chimique à des champs légèrement plus forts que les deux autres protons pourrait signifier qu'ils sont fixés sur le carbone en α : en effet, nous verrons plus loin

que c'est toujours dans cette position que les protons sont les moins blindés.

II Spirophosphorane (6)

Aux six protons méthyle portés par les carbones cycliques correspondent six raies. Mis à part ces six raies et le doublet ($\delta = 4,86$ ppm) dû au groupe

TABLEAU II

Résultats de R.M.N. ^1H du composé (1)
(solvant: CDCl_3)

$\delta^1\text{H}$	A = A'	2,31
	B = B'	2,64
$J(\text{Hz})$	AB = A'B'	7,62
	AB' = A'B'	7,01
	AX = A'X	18,10
	BX = B'X	17,74

TABLEAU III

Résultats de R.M.N. ^1H du composé (6)
(solvant: CDCl_3)

$\delta^1\text{H}$	A	2,63
	B	2,86
	(C)-CH ₃	{1,10 1,15 1,17 1,18 1,22 1,30}
	(N)-CH ₃	4,86
$J(\text{Hz})$	AB	-8,6
	AX	17
	BX	3,6
	P-N-CH ₃	8,5

CH_3 porté par l'azote cyclique, le spectre de résonance magnétique protonique fait apparaître deux massifs:

— un massif entre 2 et 2,56 ppm correspondant à 4 protons, trop complexe pour pouvoir être calculé; il s'agit des protons de la chaîne exocyclique;

— un massif correspondant à deux protons, qui se présente comme la partie AB d'un système ABX (X étant le phosphore) et qui est dû aux protons portés par le carbone cyclique. Ce système, facile à calculer, donne les résultats rassemblés dans le Tableau III.

III Spirophosphorane (7)

Ce composé pourrait exister sous forme de deux diastéréoisomères (voir plus loin). L'étude par résonance magnétique nucléaire (^1H et ^{31}P) montre qu'il ne s'en est formé qu'un.

Aux groupements méthyles portés par les carbones cycliques correspondent ici cinq raies: l'intégration montre que la raie à 0,92 ppm est deux fois plus intense que les autres. Le spectre de résonance magnétique protonique fait apparaître deux massifs entre 2,16 et 2,96 ppm correspondant respectivement à 3 et 2 protons. Il s'agit des signaux superposés dus aux protons de la chaîne exocyclique et aux protons porté par le carbone cyclique (voir Figure 1 et Tableau IV).

Dans la partie située vers les champs les plus faibles, on distingue bien, d'une part, deux quadruplets (1.1.1.1) et quatre transitions (en pointillé sur la Figure 1) qui se présentent comme la partie B d'un système ABX (ou X est le phosphore): le couplage J_{AB} mesuré sur cette partie est en valeur absolue de 9 Hz. Les deux quadruplets précédents ne peuvent

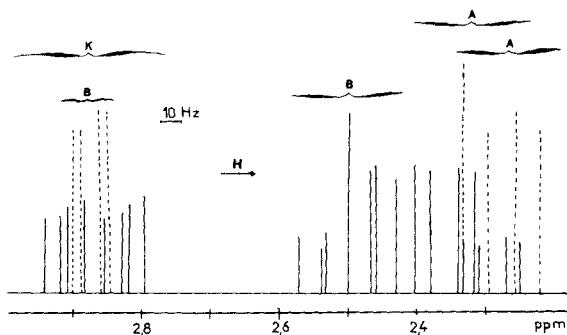


FIGURE 1 Spectre de RMN ^1H à 250 MHz du spirophosphorane (7): partie correspondant aux protons de la chaîne exocyclique (en traits pleins) et aux protons portés par le carbone cyclique (en pointillés).

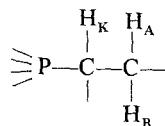
TABLEAU IV
Résultats de R.M.N. ^1H du composé (7)
(solvant: $\text{CDCl}_3 + \text{C}_6\text{D}_6$)

$\delta^1\text{H}$	protons cycliques	$\begin{cases} \text{A} & 2,27 \\ \text{B} & 2,86 \end{cases}$
	protons acycliques	$\begin{cases} \text{A} & 2,32 \\ \text{B} & 2,48 \\ \text{K} & 2,85 \end{cases}$
	$(\text{C})-\text{CH}_3$	$\begin{cases} 0,88 & 0,92 & 0,92 \\ 0,92 & 1,1 & 1,3 \end{cases}$
	$(\text{N})-\text{CH}_3$	4,7
$J(\text{Hz})$	protons cycliques	$\begin{cases} \text{AB} & -9,02 \\ \text{AX} & 19,06 \\ \text{BX} & 2,98 \end{cases}$
	protons acycliques	$\begin{cases} \text{AB} & -17,0 \\ \text{AK} & 5,23 \\ \text{BK} & 8,02 \\ \text{AX} & 15,11 \\ \text{BX} & 9,41 \\ \text{KX} & 21,35 \end{cases}$
	$P-\text{N}-\text{CH}_3$	8,7

être que la partie K d'un système ABKX dans lequel on doit pouvoir lire la somme $J_{AK} + J_{BK}$ qui a une valeur voisine de 13,5 Hz.

Dans le massif situé vers les champs les plus forts, on retrouve, deux fois, deux transitions séparées par 9 Hz qui sont la partie A du système ABX précédent qu'il est facile de calculer. Par ailleurs, les 5 raies de ce massif situées vers les champs les plus faibles se présentent comme deux quadruplets (la raie centrale étant double). Il s'agit de la partie B du système ABKX. Restent huit transitions (dont l'une est superposée à une transition A du système ABX) qui correspondent à la partie A du système ABKX. On retrouve dans ces parties A et B du système ABKX les valeurs de J_{AK} et J_{BK} qui vérifient la valeur de la somme $J_{AK} + J_{BK}$ précédemment trouvée. On peut alors calculer entièrement le système.

L'impossibilité de réaliser des expériences d'irradiation sélective (tickling, INDOR) n'a pas permis de préciser quels sont des protons A, B ou K ceux qui sont géminés. Les valeurs des constantes de couplage permettent néanmoins de penser que ce sont les protons A et B qui sont fixés sur le même atome de carbone, ce qui correspond à la structure:



En effet, si B et K étaient géminés, à partir des résultats indiqués ci-dessous, on aurait une constante

$^3J(P-C-C-H_K)$ supérieure à une constante $^2J(P-C-H_A)$ et une constante de couplage entre protons vicinaux $^3J(H_A - H_K)$ beaucoup plus grande que celle qu'on a l'habitude de trouver.

De même, si A et K étaient géminés, on aurait par rapport aux valeurs trouvées l'anomalie suivante: $^3J(P-C-C-H_K)$ plus grande que $^2J(P-C-H_B)$ et le couplage entre les protons vicinaux $J(H_A - H_B)$ serait également trop fort.

La valeur $J_{AB} = -17$, trouvée pour la structure proposée, peut paraître élevée en valeur absolue; cependant, il faut noter que les valeurs analogues ont déjà été observées³.

IV Spirophosphorane (5)

Comme pour le composé (7), la résonance magnétique du ^{31}P et du 1H a montré que la spirophosphorane (5) n'existe que sous forme d'un seul diastéréoisomère.

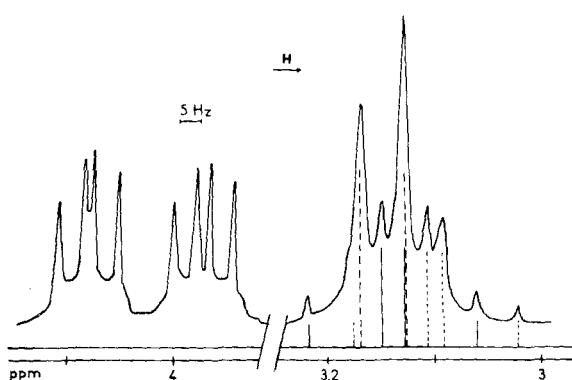


FIGURE 2 Spectre de RMN 1H à 250 MHz du spirophosphorane (5): partie correspondant aux protons de la chaîne exocyclique (— et ---: sous-spectres de type ab; — sous-spectres dégénérés).

TABLEAU V

Résultats de R.M.N. 1H du composé (5)
(solvant: $CDCl_3$)

δ^1H				
(C)CH ₃		1,1 1,24 1,28 1,32		
(P-C-CO)-CH ₃		3,7		
(P-C-C-CO)-CH ₃		3,72		
protons acycliques		A 3,13 B 3,16 K 3,60		
$J(Hz)$	AB	-17,62	BK	4,14
	AK	10,66	BX	10,03
	AX	9,96	KX	27,05
	P-C-CO-CH ₃	0,8		

Le spectre de résonance magnétique du phosphore en transformée de Fourier et sans découplage fait apparaître deux couplages voisins de 10 Hz et 27 Hz.

En résonance magnétique protonique, les groupes méthyles fixés sur les carbones des cycles donnent quatre raies (correspondant à six protons chacune); des deux groupes ester méthylique, l'un (en α du phosphore) donne un doublet, l'autre (en β du phosphore) un singulet. Le reste du spectre est partiellement caché par les signaux des protons méthoxyliques, mais, par effet de solvant, nous avons pu reconstituer entièrement les deux massifs (voir Figure 2) correspondant aux trois protons de la chaîne.

Le massif situé vers les champs les plus faibles se présente sous la forme de deux quadruplets (1.1.1.1): c'est la partie K d'un système ABKX. Dans la partie AB de ce système, on retrouve deux sous-spectres de

TABLEAU VI

Résultats de R.M.N. 1H du composé (9) (solvant: $CDCl_3$)

δ^1H	(C)-CH ₃	1,14 1,24 1,20 1,30 1,22 1,37 1,22 1,41 1,24 1,51 1,27 1,51
	(P-C-CO)-CH ₃	3,63 3,69
	(P-C-C-CO)-CH ₃	3,65 3,70
	(N)-CH ₃	2,86 3,0
$J(Hz)$	P-C-CO-CH ₃	1,3 0,8
	P-N-CH ₃	8,5 8,5

type ab et deux autres sous-spectres dégénérés. Le calcul, facile à faire, permet de retrouver les constantes entre le phosphore et les protons avec des valeurs voisines de celles déjà obtenues en résonance magnétique du phosphore (voir Tableau V).

Pour des raisons tout à fait identiques à celles évoquées pour le composé (7), nous pensons que le proton H_K est fixé sur le carbone en α du phosphore.

V Spirophosphorane (9)

La résonance magnétique nucléaire (1H et ^{31}P) a montré que la réaction de synthèse conduit, dans des proportions sensiblement égales, aux deux diastéréoisomères (x) et (y) attendus. Le massif correspondant aux groupements méthyles fixés sur les carbones cycliques est constitué de douze raies (six raies par isomère).

Les massifs dus aux protons fixés sur le carbone cyclique ou sur les carbones de la chaîne exocyclique n'ont pas pu être dépouillés.

VI Spirophosphorane (8)

Ici encore, les deux isomères possibles (x) et (y) ont pu être observés en résonance magnétique nucléaire dans les proportions respectives de 75% et 25%.

Le massif correspondant aux groupes méthylés fixés sur les carbones cycliques est mal résolu: il n'est pas possible de connaître le nombre exact de

TABLEAU VII
Résultats de R.M.N. 1H du composé (8x)
(solvant: $CDCl_3$)

δ^1H	(N)-CH ₃	2,14			
	protons cycliques	A 2,35	B 2,37		
		A 3,54			
	protons acycliques	K 4,40			
		M 4,78			
$J(Hz)$	P-N-CH ₃	8			
	protons cycliques	AB -9			
		AX 16,06			
		BX 5,84			
		AK -18,97			
	protons acycliques	AM 2,06			
		AX 10,36			
		KM 11,12			
		KX 3,21			
		MX 23,25			

raies qui le composent mais on en compte au moins neuf entre 1,08 et 1,42 ppm. Le reste du spectre a pu être calculé séparément pour les deux diastéréoisomères. Les protons fixés sur le carbone du cycle se présentent dans les deux cas comme la partie AB d'un système ABX. Les protons portés par les carbones de la chaîne exocyclique forment un système AKMX qu'on peut analyser dans le premier ordre (voir Figure 3). Les valeurs obtenues ont été affinées grâce à un calcul itératif au moyen du programme LAOCOON III. Le même raisonnement

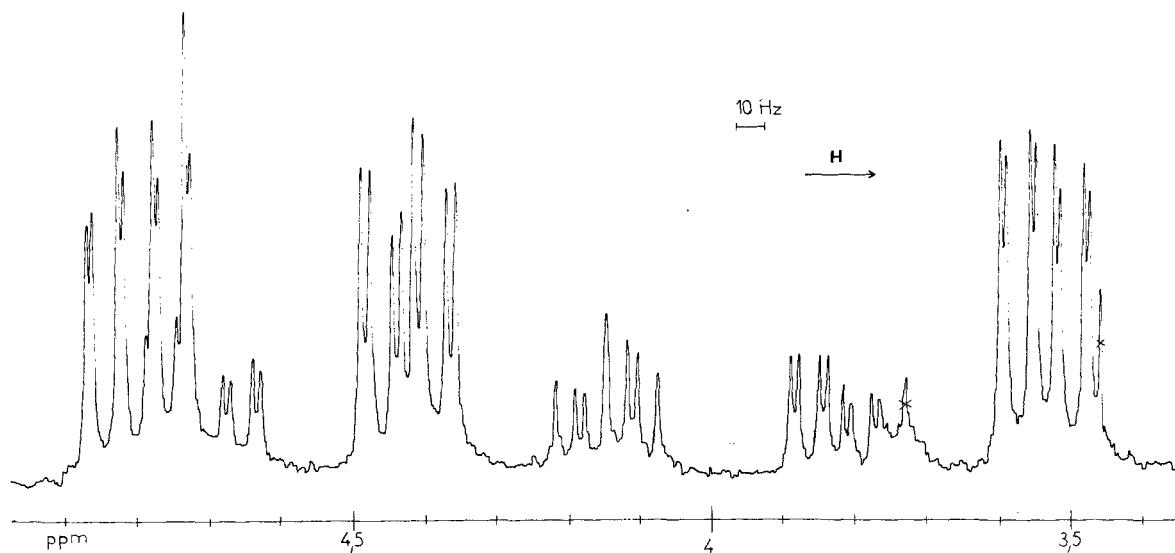
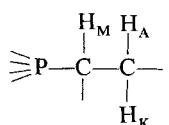


FIGURE 3 Spectre de RMN 1H à 250MHz des deux isomères (x) et (y) du spirophosphorane (8): partie correspondant aux protons de la chaîne exocyclique.

TABLEAU VIII
Résultats de R.M.N. ^1H du composé (8y)
(solvant: CDCl_3)

$\delta^1\text{H}$	(N)— CH_3	2,50			
	protons cycliques	A 2,68	B 2,90		
	protons acycliques	A 3,83 K 4,14 M 4,70			
$J(\text{Hz})$	$P-\text{N}-\text{CH}_3$	8,50			
	protons cycliques	AB -9 AX 20 BX 3 AK -18,10 AM 2,70 AX 10,69 KM 10,18 KX 7,20 MX 26,74			

que celui utilisé précédemment pour le composé (7) conduit à une structure analogue où B est remplacé par K et K par M.



INTERPRETATION DES RESULTATS

L'analyse des données spectrales qui viennent d'être présentées permet de préciser quelques éléments de la géométrie des spirophosphoranes étudié.

I Analyse Conformationnelle

1) *Système ABX formé par le motif P—N—CH₂ du cycle oxazaphospholane-1,3,2.* Si l'on considère les deux protons fixés sur le carbone du cycle oxazaphospholane-1,3,2 des phosphoranes (6), (7), (8x) et (8y), on constate une grande différence entre les deux constantes J_{AX} et J_{BX} (voir Tableau IX).

TABLEAU IX
Constantes de couplage (en Hz) des protons portés par le carbone du cycle oxazaphospholane-1,3,2

Composés	J_{AB}	J_{AX}	J_{BX}
(6)	-8,6	17	3,6
(7)	-9,02	19,06	2,98
(8x)	-9	16,06	5,84
(8y)	-9	20	3

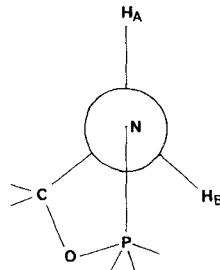
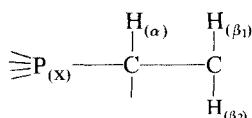


FIGURE 4 Conformation du système P—N—CH₂ dans les spirophosphoranes dérivés de l'oxazaphospholane-1,3,2.

De nombreux travaux effectués au laboratoire ont mis en évidence une relation entre l'angle dièdre formé par les liaisons P—X et C—H dans le motif P—X—C—H (X = O, N ou S) et la valeur de la constante de couplage $^3J(P-\text{X}-\text{C}-\text{H})$ ⁴. En particulier, dans le cas des cycles oxazaphospholanes-1,3,2, nous avons montré que, pour une conformation bloquée au niveau de la liaison C—C du cycle, correspondent des constantes $^3J(P-\text{X}-\text{C}-\text{H})$ très différentes⁵. En revanche, pour les composés présentant un équilibre conformatif équilibré, ces mêmes constantes de couplage se moyennent et sont très voisines.

On peut donc dire ici que le cycle oxazaphospholane-1,3,2 a une conformation bloquée, telle que l'angle dièdre H_ACNP soit voisin de 180 degrés et que l'angle dièdre H_BCNP soit d'environ 60 degrés (voir Figure 4).

2) *Système formé par les protons portés par les carbones de la chaîne exocyclique.* Les composés (5), (7), (8x) et (8y) présentent l'enchaînement P—CH—CH₂. Comme la nomenclature ABK et AKY varie suivant les composés, nous avons rassemblé dans le Tableau X les différents couplages observés avec la convention:



Les résultats de résonance magnétique protonique de ces quatre composés conduisent à trois remarques:

a) Les protons fixés sur le carbone en α du phosphore (H α) sont toujours moins blindés que ceux portés par le carbone en β (H β) et ceci quelle que soit la nature des substituants portés par ces atomes de carbone: H, CN, COOCH₃ ou COC₆H₅.

b) La constante de couplage entre H α et l'atome de P (X), $J_{\text{X}\alpha}$, est toujours plus grande que $J_{\text{X}\beta}$,

TABLEAU X
Constantes de couplage (en Hz) des protons portés par les carbones des chaînes exocycliques

Composés	$J_{\beta_1\beta_2}$	$J_{\alpha\beta_1}$	$J_{\alpha\beta_2}$	$J_{X\beta_1}$	$J_{X\beta_2}$	$J_{X\alpha}$
(5)	-17,62	10,66	4,14	9,96	10,03	27,05
(7)	-17,0	5,23	8,02	15,11	9,41	21,35
(8x)	-18,97	2,06	11,12	10,36	3,21	23,25
(8y)	-18,10	2,72	10,18	10,69	7,20	26,74

et $JX\beta_2$. Cette différence, qui est maximale pour les composés (8x) et (8y) (environ 20 Hz), est en accord avec le fait que le couplage $X-\alpha$ est du type 2J et le couplage $X-\beta$ du type 3J .

c) Les constantes de couplage $JX\beta_1$ et $JX\beta_2$ pour les protons β portés par le même atome de carbone avec l'atome de phosphore ont, pour un même composé, des valeurs différentes de 6, 7 et 3 Hz respectivement pour les composés (7), (8x) et (8y) alors que $JX\beta_1$ est voisin de $JX\beta_2$ pour le composé (5). Cette différence entre ces constantes de couplage est un élément d'information concernant la libre rotation autour de la liaison C-C.

Le couplage entre les protons géminés β_1 et β_2 est assez grand en valeur absolue et est de même ordre de grandeur pour les 4 composés (17 à 19 Hz).

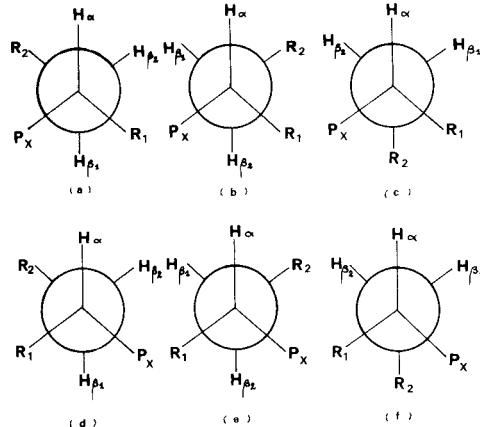
Les valeurs des constantes de couplage entre protons vicinaux $J\alpha\beta_1$ et $J\alpha\beta_2$ sont très différentes: pour (8x) et (8y), $J\alpha\beta_1$ est égal à 2,06 Hz et 2,72 Hz respectivement et $J\alpha\beta_2$ à 11,12 Hz et 10,20 Hz. La différence est plus faible dans le cas de (7) (5,23 Hz et 8,02 Hz). Dans le cas de (5), c'est le couplage $J\alpha\beta_1$ qui est le plus grand ($J\alpha\beta_1 = 10,66$ Hz et $J\alpha\beta_2 = 4,4$ Hz). Nous en verrons la raison plus loin.

Dans le cas des composés (5), (8x) et (8y), les protons β_1 et β_2 ont des constantes de couplage très différentes aussi bien avec le noyau du phosphore qu'avec le proton α . Ceci laisse penser que, au moins pour ces composés, il n'y a pas libre rotation autour de la liaison C-C. Le rotamère privilégié doit posséder une conformation relativement rigide qui rend explicable ces différences de valeur entre les constantes mentionnées ci-dessus. L'argument est moins contraignant pour le composé (7).

Nous avons mis au point diverses méthodes de calcul des angles de torsion autour d'une liaison C-C à partir des couplages entre les protons vicinaux portés par ces carbones.⁶ Nous avons mis à profit l'une de ces méthodes (méthode 3 bis) pour calculer les angles dièdres définis par les liaisons

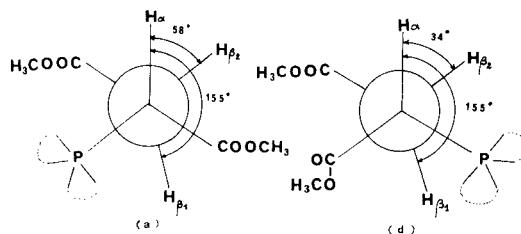
CH_α et CH_{β_1} , d'une part, CH_α et CH_{β_2} , d'autre part. Ce calcul devait pouvoir nous fournir du même coup la position relative des substituants.

Dans l'enchaînement $\text{P}-\text{CH}_\alpha(\text{R}_1)-\text{CH}_{\beta_1}(\text{H}_{\beta_2})(\text{R}_2)$, nous avons considéré les six structures (a) à (f).



Nous avons calculé les angles dièdres ($\text{H}_\alpha\text{C}-\text{CH}_{\beta_1}$) et ($\text{H}_\alpha\text{C}-\text{CH}_{\beta_2}$) à partir des constantes de couplage $J_{\alpha\beta_1}$ et $J_{\alpha\beta_2}$ pour chacune de ces six possibilités.

Pour le spirophosphorane (5), le calcul ne fournit de solutions que pour les structures (a) et (d).



La structure (a) n'est pas compatible avec la valeur des constantes $J_{X\beta_1}$ et $J_{X\beta_2}$ qui devraient être très différentes. Au contraire, la structure (d) rend bien compte de la quasi égalité de ces deux con-

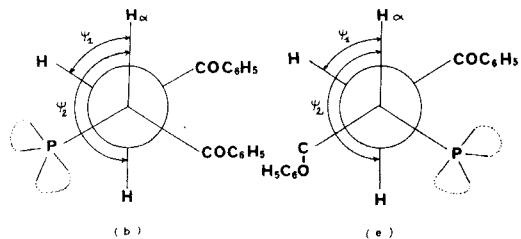
TABLEAU XI

Valeurs des angles dièdres calculés pour les composés (8x) et (8y)

Structure	Angles dièdres	Isomère x	Isomère y
(e)	ψ_1	89°	74°
	ψ_2	158°	152°
(b)	ψ_1	85°	70°
	ψ_2	158°	155°

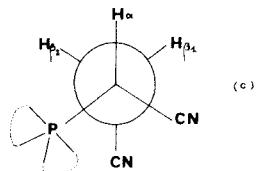
stantes. C'est donc cette structure qui doit correspondre le mieux à la réalité. On peut noter la valeur relativement faible de l'angle dièdre ($H_\alpha CCH_{\beta 2}$) qui peut s'expliquer par la présence d'interactions entre les deux groupes esters qui doivent tendre à les écarter.

Dans le cas des deux diastéréoisomères (8x) et (8y), on n'obtient également de solutions que pour deux structures, (b) et (e) (voir Tableau XI).



Comme, dans ces deux composés, (1a) constante de couplage $J_{X\beta 1}$ est beaucoup plus grande que la constante $J_{X\beta 2}$, seule la structure (e) peut expliquer cette différence. On retrouve alors une valeur relativement faible pour l'angle dièdre ψ_1 .

Le cas du composé (7) est plus délicat à élucider. Le calcul précédent ne fournit de solutions que pour la structure (c)

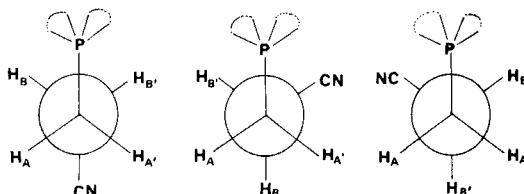


Une telle structure paraît en désaccord avec la valeur des constantes de couplage $J_{X\beta 2}$. Si l'on admet, en effet, que les angles valenciels autour des carbones de la chaîne exocyclique ont bien la valeur correspondant au tétraèdre régulier (c'est-à-dire que la projection de l'angle $PCCH_\alpha$ sur le plan de la figure est égale à 120°), l'angle dièdre $PCCH_{\beta 2}$ vaut 120–23 = 97°. On devrait alors avoir une valeur de $J_{X\beta 2}$ assez petite, en contradiction avec la valeur expéri-

mentale (9, 41 Hz). D'autre part la proximité des trois substituants CN, CN, P paraît peu probable.

Le fait que les constantes de couplage $J_{\alpha\beta 1}$ et $J_{\alpha\beta 2}$ sont peu différentes peut alors signifier qu'il y a libre rotation autour de la liaison C–C.

Enfin, dans le cas du spirophosphorane (1) qui ne possède aucun carbone asymétrique, trois rotamères peuvent être envisagés:



D'après la symétrie que présente le spectre de résonance magnétique du proton, il faut que ce composé existe:

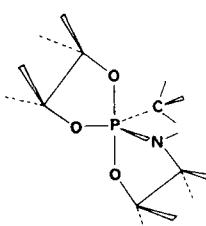
- soit sous forme bloquée du premier rotamère,
- soit sous forme d'un équilibre entre les trois rotamères. Rien ne permet de préciser davantage cette conformation.

II Isomérie

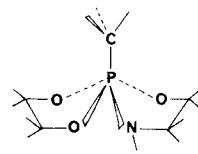
Les composés (2), (3), (4), (5), (7), (8), (9), (11) et (12) possèdent une atome de carbone chirale.

La stéréochimie de l'atome du phosphore dans ces spirophosphoranes est la suivante:

1) Dans les oxazapirophosphoranes (7), (8) et (9), l'atome de phosphore est un centre chiral quelle que soit la géométrie adoptée par le système spiro-nique: soit une bipyramide trigonale, soit une pyramide à base carrée dans laquelle la dissymétrie est introduite par les cycles oxazaphospholanes.



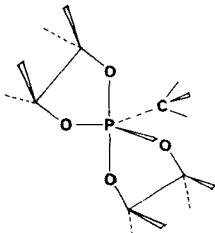
Bypiramide trigonale chirale



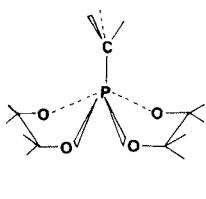
Pyramide tétragonale chirale

2) Dans les tétraoxySpirophosphoranes (2), (3) et (5), l'atome de phosphore est un centre chiral seulement lorsque la géométrie adoptée est une bipyramide trigonale. Dans le cas où la géométrie est une pyramide à base carrée, le système des deux cycles (pris indépendamment du reste extra-

cyclique) possède alors une symétrie C_{2v} et l'atome de phosphore est achiral.

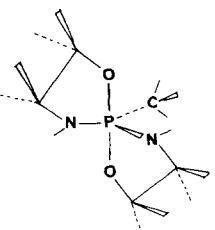


Bipyramide trigonale chirale

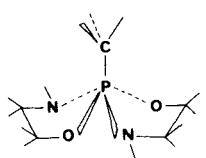


Pyramide tétragonale achirale

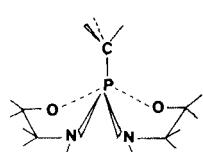
3) Dans les spirophosphoranes (**11**) et (**12**), l'atome de phosphore est un centre chiral si la structure est celle d'une bipyramide trigonale ou d'une pyramide à base carrée dans laquelle les hétéroatomes sont alternés. Cet atome est au contraire achiral dans le cas de l'autre pyramide tétragonale où le système des deux cycles (pris indépendamment du reste extracyclique) possède un plan de symétrie.



Bipyramide trigonale chirale



Pyramide tétragonale chirale



Pyramide tétragonale achirale

Excepté dans le cas où l'atome de phosphore est achiral, on peut s'attendre à observer pour ces spirophosphoranes deux diastéréoisomères constituant deux couples d'énanthiomères (voir Figure 5).

Le fait est que la résonance magnétique de ^{31}P et (ou) de 1H met en évidence l'existence de ces deux isomères dans le cas des composés (**2**), (**8**), (**9**), (**11**) et (**12**). Par contre, on ne décèle qu'une espèce pour les composés (**3**), (**4**), (**5**) et (**7**).

Une particularité analogue a été observée sur des spirophosphoranes à liaison extracyclique P—C, par Laurenço et Burgada:⁷ mais il s'agit uniquement

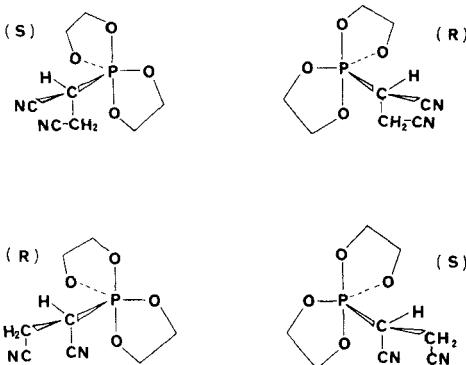
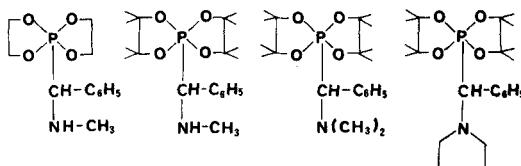


FIGURE 5 Diastéréoisomères et énanthiomères du spirophosphorane (**2**). Configuration (**R**) et (**S**) du carbone chiral.

des tétraoxyspirophosphoranes (**13**), (**14**), (**15**) et (**16**).



(13) (14) (15) (16)

Cette absence (au moins apparente) d'isomères peut être expliquée de plusieurs façons:

1) L'interconversion est rapide (par rapport à l'échelle de temps de la RMN) entre les deux diastéréoisomères. Ce phénomène de stéréomutation serait ralenti dans le cas des phosphoranes dérivant d' α -aminoalcools par la présence d'atome d'azote directement liés au phosphore et situés en position équatoriale (règle des électronégativités).

2) Les spirophosphoranes adoptent la géométrie pyramide à base carrée selon les hypothèses d'Holmes.⁸

3) Il se forme un seul diastéréoisomère lors de l'addition de l'hydroxyspirophosphorane sur le composé éthylénique et cet isomère ne se convertit pas dans l'autre. L'unicité de la structure est peut-être due à l'encombrement des substituants portés par les atomes de carbone du groupement exocyclique.

4) Enfin, il se pourrait que deux diastéréoisomères se forment et que l'un d'eux se sépare de l'autre au cours de la purification.

Cette dernière éventualité n'est pas à retenir; en effet, nous avons effectué les spectres en résonance magnétique du phosphore à 36,4 MHz avec découplage hétéronucléaire sur les spirophosphoranes à

l'état brut (**3**), (**4**), (**5**) et (**7**): il y a bien un signal unique en résonance magnétique du phosphore.

L'absence d'un des diastéréoisomères défavorisé par l'encombrement stérique paraît peu probable. En effet, nous venons de voir que, dans le composé (**7**), la chaîne exocyclique a peu de chance d'être bloquée. De plus, les composés (**2**) et (**11**) constitués du même motif (dicyanoéthane) montrent les deux isomères attendus, ainsi que les phosphoranes (**8**) et (**9**) qui ont sur la chaîne carbonée exocyclique des substituants beaucoup plus "volumineux": COOCH_3 et COC_6H_5 .

Une interconversion rapide entre les deux isomères empêcherait de les mettre en évidence en résonance magnétique nucléaire: dans ce cas, les substituants portés par les cycles resteraient indistincts. Ceci est incompatible avec les faits spectrographiques suivants:

1) pour les phosphoranes (**5**), (**15**) et (**16**), les groupements méthyles portés par les atomes de carbone des cycles "pinacoliques" sont distincts et donnent quatre bandes en résonance magnétique protonique;

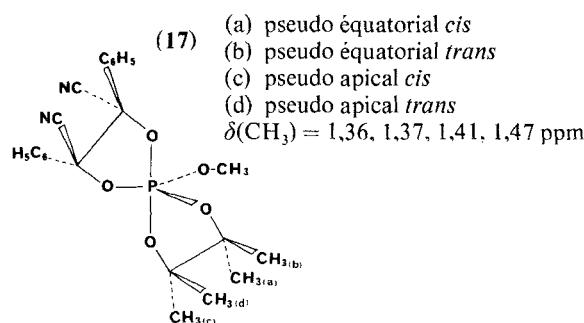
2) pour les phosphoranes (**6**), (**8**) et plus particulièrement (**7**), les valeurs de couplages du système ABX ($\text{P}-\text{N}-\text{CH}_2-$) s'expliquent par une conformation bloquée du cycle oxazaphospholane. Cette rigidité paraît incompatible avec une déformation rapide de l'ensemble du squelette spiranique.

La présence d'un atome de phosphore achiral, qui peut être envisagée pour les composés (**5**), (**15**) et (**16**), ne rend pas pour autant les différents groupes méthyle cycliques soit équivalents, soit énantiotropiques. Cependant, compte tenu de l'éloignement de la partie chirale de la molécule, il n'est pas invraisemblable d'attendre simplement deux groupes de signaux pour ces méthyles correspondant aux deux positions cis et trans par rapport au groupe exocyclique.

Nous ne retiendrons pas l'hypothèse précédente (pyramide tétragonale). En revanche, nous proposons une structure bipyramide trigonale^f pour les composés (**5**), (**15**), (**16**) et apparentés. En effet, le composé (**5**) montre quatre signaux méthyle correspondant aux quatre positions (pseudo apical cis, pseudo apical trans, pseudo équatorial cis, pseudo équatorial trans) identiques à ceux qui ont été observés dans le cycle tétraméthylé du composé (**17**) dont la structure bipyramide trigonale a été

^f Cette structure est en cours d'étude par diffraction de rayons X.

démontrée par cristallographie.⁹ De même, les composés (**15**) et (**16**) présentent ces quatre signaux pour les protons méthyliques (0,96, 1,04, 1,17 et 1,31 ppm pour (**15**); 0,88, 1,04, 1,19 et 1,27 ppm pour (**16**).⁷ Le déplacement vers le champs forts observés dans ces deux derniers composés résulte de l'effet du noyau benzénique.¹⁰



Le composé (**6**) présente également les six signaux correspondant à six groupes méthyle inéquivalents tandis que le mélange des deux isomères (**9x**) et (**9y**) fait apparaître douze transitions.

Les facteurs responsables de la déformation de la structure bipyramide trigonale ont été analysés.^{8, 9, 11} Pour notre part, nous avons montré⁹ que le pentaoxyspirophosphorane (**17**) qui comporte deux cycles pentagonaux saturés était de tous les pentaoxyphosphoranes cycliques ou non analysés par cristallographie celui qui était le plus proche d'une géométrie bipyramidale trigonale.

En conclusion et en retenant l'hypothèse d'une structure bipyramide trigonale pour les composés décrits dans ce travail, la synthèse de certains d'entre eux serait stéréosélective.

PARTIE EXPERIMENTALE

Les spectres de RMN ^{31}P ont été enregistrés sur des appareils Perkin-Elmer modèle R10 (24,3 MHz) et Brucker modèle WH90 (36,43 MHz). Les déplacements chimiques sont mesurés en ppm et comptés positivement vers les champs faibles par rapport à une référence externe d'acide phosphorique à 85%.

Les spectres de RMN ^1H ont été enregistrés sur une appareil CAMECA (250 MHz). Les déplacements chimiques sont mesurés en ppm et comptés positivement vers les champs faibles par rapport à une référence interne de TMS.

Les calculs ont été effectués sur l'IRIS 80 du Centre Inter-universitaire de Calcul de Toulouse.

BIBLIOGRAPHIE

1. M. Willson et R. Burgada, en préparation.
2. E. W. Garisch, *J. Chem. Education* **45**, 489 (1968).
3. J. Navech, J. P. Majoral et M. Revel, Communication au VIth. International Congress of Heterocyclic Chemistry, Téhéran, 1977.

4. J. P. Majoral et J. Navech, *Bull. Soc. Chim.* p. 95 (1971).
5. J. Devillers, M. Cornus et J. Navech, *Org. Magnet. Resonance* **6**, 211 (1974).
6. L. Cazaux et J. Navech, *Org. Magnet. Resonance* **7**, 26 (1975).
7. C. Laurencio et R. Burgada, *Tetrahedron* **32**, 2089 et 2253 (1976).
8. R. R. Holmes, *J. Amer. Chem. Soc.* **96**, 4143 (1974); **97**, 5379 (1975); R. R. Holmes et J. A. Deiters, *J. Amer. Chem. Soc.* **99**, 3318 (1977); R. K. Brown et R. R. Holmes, *J. Amer. Chem. Soc.* **99**, 3326 (1977); J. Devillers et R. R. Holmes, *J. Amer. Chem. Soc.* **99**, 3332 (1977); R. R. Holmes et J. A. Deiters, *J. Chem. Research* p. 92 (1977).
9. M. Willson, F. Mathis, R. Burgada, R. Enjalbert, J. J. Bonnet et J. Galy, *Acta Crystallographica*, in press.
10. D. Bernard et R. Burgada, *Tetrahedron* **31**, 797 (1975).
11. Raghupathy Surma, F. Ramirez, B. McKeever, J. F. Marecek et Shuyan Lee, *J. Amer. Chem. Soc.* **98**, 581 (1976); Raghupathy Sarma, F. Ramirez et J. F. Marecek, *J. Org. Chem.* **41**, 473 (1976); Poojappan Narayanan, H. M. Berman, F. Ramirez, J. F. Marecek, Yu Fen Chow et Vidyanatha A. V. Prasad, *J. Amer. Chem. Soc.* **99**, 3336 (1977).