

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 CRISTALLINE DU SEL DE TRIETHYLAMMONIUM DU BIS((R,R)-TARTRATO-(4-))-BIS-HYDROXYSPIROPHOSPHORANE. UN EXEMPLE D'HYDROXYPHOSPHORANE PLUS STABLE QUE L'ESTER PHOSPHORIQUE $\gamma$ HYDROXYLE ISOMERE

A. Dubourg<sup>a</sup>; R. Roques<sup>b</sup>; J. P. Declercq<sup>c</sup>; D. Boyer<sup>d</sup>; L. Lamande<sup>d</sup>; A. Munoz<sup>d</sup>; R. Wolf<sup>d</sup>

<sup>a</sup> Faculté des Sciences, Université d'Abidjan, Cote d'Ivoire <sup>b</sup> Laboratoire de Structure et Vie, Université Paul Sabatier, Toulouse Cedex <sup>c</sup> Laboratoire de Chimie-Physique et de Cristallographie, Université de Louvain, Louvain-la-Neuve, Belgique <sup>d</sup> ERA CNRS N° 926, Université Paul Sabatier, Toulouse Cedex

**To cite this Article** Dubourg, A. , Roques, R. , Declercq, J. P. , Boyer, D. , Lamande, L. , Munoz, A. and Wolf, R.(1983) 'STRUCTURE CRISTALLINE DU SEL DE TRIETHYLAMMONIUM DU BIS((R,R)-TARTRATO-(4-))-BIS-HYDROXYSPIROPHOSPHORANE. UN EXEMPLE D'HYDROXYPHOSPHORANE PLUS STABLE QUE L'ESTER PHOSPHORIQUE  $\gamma$  HYDROXYLE ISOMERE', Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 17: 1, 97 — 107

**To link to this Article:** DOI: 10.1080/03086648308077530

**URL:** <http://dx.doi.org/10.1080/03086648308077530>

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 CRISTALLINE DU SEL DE TRIETHYLAMMONIUM DU BIS((R,R)-TARTRATO-(4-))- BIS-HYDROXYSPIROPHOSPHORANE. UN EXEMPLE D'HYDROXYPHOSPHORANE PLUS STABLE QUE L'ESTER PHOSPHORIQUE $\gamma$ HYDROXYLE ISOMERE

A. DUBOURG,<sup>a</sup> R. ROQUES,<sup>†b</sup> J. P. DECLERCQ,<sup>c</sup> D. BOYER,<sup>d</sup>  
L. LAMANDE,<sup>d</sup> A. MUNOZ<sup>d</sup> et R. WOLF<sup>d</sup>

<sup>a</sup>Faculté des Sciences, Université d'Abidjan, Côte d'Ivoire

<sup>b</sup>Laboratoire de Structure et Vie, Université Paul Sabatier, 118 route de  
Narbonne, 31062 Toulouse Cedex

<sup>c</sup>Laboratoire de Chimie-Physique et de Cristallographie, Université de  
Louvain, 1348 Louvain-la-Neuve, Belgique

<sup>d</sup>ERA CNRS N° 926, Université Paul Sabatier, 118 route de Narbonne,  
31062 Toulouse Cedex

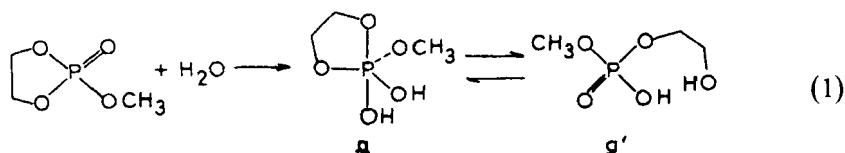
(Received May 2, 1983)

The crystal structure of triethylammonium salt of bis-hydroxyspirophosphorane prepared from  $\text{PCl}_3$  and (R,R) tartaric acid, has been determined from X-ray data. This compound crystallizes in the triclinic system space group  $P1$ , with:  $a = 9.221(4)$ ,  $b = 10.535(4)$ ,  $c = 8.443(4)$  Å.  $\alpha = 99.21(3)$ ,  $\beta = 108.87(4)$ ,  $\gamma = 108.28(3)^\circ$ .  $V = 705.0(5)$  Å<sup>3</sup>.  $Z = 1$ ,  $dc = 1.29$ . It is a polycyclic dimer consisting of two trigonal bipyramids whose centers are occupied by phosphorus atoms, connected with tartaric acid ligands. The  $\text{P}-\text{O}^-$  exocyclic bonds are short: 1.50 and 1.48 Å. The dioxaphospholane rings are planar.

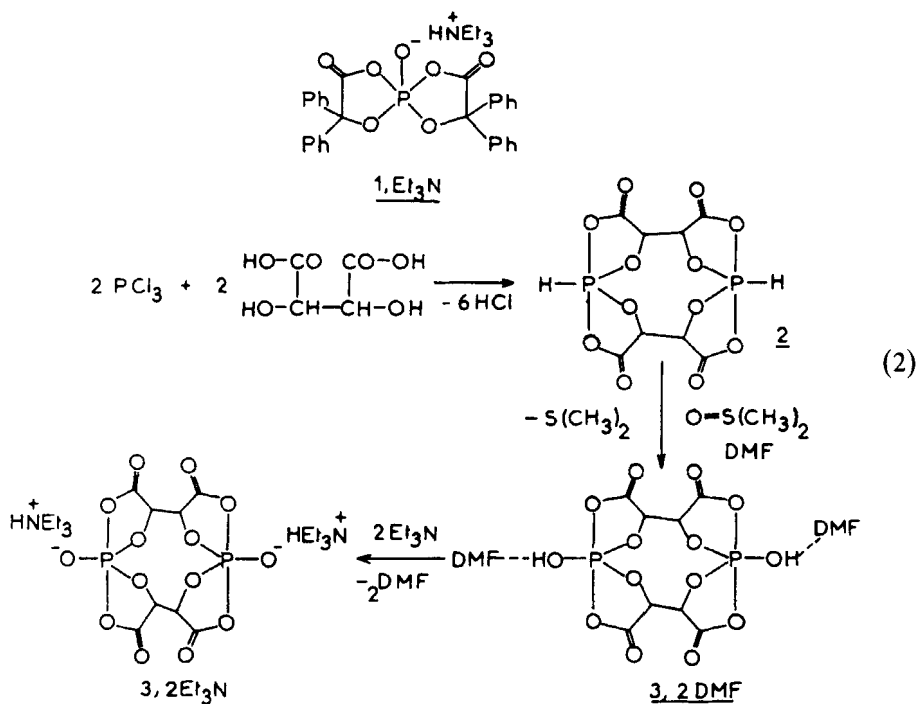
La structure cristalline du sel de triéthylammonium du bis-hydroxyphosphorane préparé à partir de l'acide tartrique (R,R), a été déterminée par diffraction des rayons X. Ce composé cristallise dans le système triclinique, groupe spatial  $P1$ , avec  $a = 9.221(4)$ ,  $b = 10.535(4)$ ,  $c = 8.443(4)$  Å.  $\alpha = 99.21(3)$ ,  $\beta = 108.87(4)$ ,  $\gamma = 108.28(3)^\circ$ .  $V = 705.0(5)$  Å<sup>3</sup>.  $Z = 1$ ,  $dc = 1.29$ . C'est un dimère polycyclique formé de deux bipyramides trigonales dans lesquelles les atomes de phosphore occupent le centre, reliées par les deux restes acide tartrique. Les liaisons  $\text{P}-\text{O}^-$  exocycliques sont courtes: 1.50 et 1.48 Å. Les cycles dioxaphospholane sont plans.

## I. INTRODUCTION

On sait que les hydroxyphosphoranes, ou leurs bases conjuguées, interviennent comme intermédiaires dans l'hydrolyse des esters phosphoriques cycliques contenant le motif dioxaphospholane.<sup>1</sup> Ces derniers sont de bons modèles pour reproduire les réactions d'hydrolyse des esters phosphoriques d'intérêt biologique (phosphates d'énols, d'acide lactique, de polyols et de sucres).<sup>2-4</sup> L'hydroxyphosphorane  $a$ , postulé lors de ces processus, est isomère de l'ester phosphorique  $\gamma$  hydroxylé  $a'$ , qui est le produit principal d'hydrolyse de l'ester cyclique de départ (Schéma 1).<sup>1</sup>



L'isolement d'hydroxyphosphoranes homologues a été le but des efforts de plusieurs groupes de recherche.<sup>5</sup> Pour notre part, nous avons préparé de tels composés stables, contenant le ligand  $\alpha$  hydroxyacide.<sup>6</sup> La structure cristalline du sel de triéthylammonium de l'un d'eux, le composé 1, a même été déterminée.<sup>7</sup> Ce dernier conserve à l'état cristallin la structure à phosphore pentacoordonné qu'il adopte en solution.<sup>7</sup> Ce résultat a confirmé, de façon définitive, la stabilité de ce type de dérivés. Le phosphorane à liaison P—H 2, provenant de la condensation du trichlorure de phosphore avec l'acide tartrique (R,R), a été oxydé par le DMSO, pour donner l'hydroxyphosphorane correspondant 3 (Schéma 2).<sup>8</sup>



Nous avons entrepris de déterminer, à partir des données de diffraction des rayons X, la structure cristalline du sel de triéthylammonium, 3,  $2 \text{Et}_3\text{N}$ , de l'hydroxyphosphorane 3. Ce travail doit permettre de progresser dans quatre domaines:

—il doit confirmer de façon définitive que dans la série des hydroxyphosphoranes contenant deux ligands  $\alpha$  hydroxyacide, l'hydroxyphosphorane est plus stable que l'ester phosphorique isomère, aussi bien en solution qu'à l'état solide;

—la connaissance de la structure cristalline d'un phosphorane préparé à partir d'un  $\alpha$  hydroxyacide chiral représente un outil stéréochimique efficace pour connaître

la configuration absolue de l'atome de phosphore, dans ce type de composés et assurer les interprétations faites en RMN;

—le composé 3,  $2Et_3N$  peut servir de modèle, dans le domaine des esters phosphoriques de polyols ou de sucres dont les transformations pourraient faire intervenir des dimères polycycliques comparables;

—enfin, les composés 2 et 3 sont les premiers exemples de combinaisons binucléaires entre le phosphore et l'acide tartrique, alors que de tels dérivés sont connus pour des hétéroéléments variés (As, Sb, Bi, Cr, V, ...).<sup>18</sup> Il est intéressant de comparer la structure de 3,  $2Et_3N$  avec celle des nombreux composés isologues connus.

## II. DESCRIPTION DE LA STRUCTURE

### *Données physiques et cristallographiques*

Le composé étudié cristallise dans le système triclinique, groupe spatial P1. Les paramètres de la maille sont les suivants:  $a = 9.221(4)$ ,  $b = 10.535(4)$ ,  $c = 8.443(4)$  Å.  $\alpha = 99.21(3)$ ,  $\beta = 108.87(4)$ ,  $\gamma = 108.28(3)^\circ$ . Son volume est de  $V = 705.0(5)$  Å<sup>3</sup> et  $Z = 1$ .

Le spectre de diffraction a été enregistré sur un diffractomètre automatique à quatre cercles SYNTEX P21, à l'aide de la radiation  $M_0$  K( $\alpha$ ) ( $\lambda = 0.71069$  Å). Pour un angle de Bragg maximum de  $42^\circ$ , 1536 réflexions ont été mesurées dont 1240 ont été considérées comme observées ( $I \geq 2.5\sigma(I)$ ).

La structure a été résolue avec le programme DIRDIF-80,<sup>9</sup> les atomes de phosphore qui ont servi de fragment de départ ayant été obtenus par interprétation de la fonction de Patterson. Les paramètres atomiques ont été affinés au moyen du programme SHELX-76.<sup>10</sup> Nous avons effectué deux affinements isotropes, puis un affinement anisotrope. Les atomes d'hydrogène portés par les atomes de carbone C(5), C(9), C(5'), C(9') et par les atomes d'azote N(13) et N(13'), ont été révélés par la dernière synthèse de Fourier des différences. Nous les avons introduits, en bloquant leurs paramètres, dans un second affinement anisotrope où nous avons également placé les autres atomes d'hydrogène en position théorique (1.08 Å de l'atome de carbone porteur). Pour tous ces atomes d'hydrogène, nous avons fixé le facteur d'agitation thermique isotrope à une valeur moyenne de  $4$  Å<sup>2</sup>. Le poids attribué à chaque réflexion était  $W = 1.888/(\sigma^2(F) + 0.0006 F^2)$ . Le facteur de reliabilité a atteint 0.051.

Les coordonnées atomiques sont rassemblées dans le Tableau I, et les angles et les distances interatomiques de liaison, dans le Tableau II.

### *Description de la structure*

La Figure 1 représente l'anion bis-spirophosphorane et les deux cations triéthylammonium. Nous avons affaire à un dimère polycyclique formé à partir de deux bipyramides trigonales (BPT) dont les centres sont occupés par les atomes de phosphore. Chaque structure spiranique est édifiée en branchant sur l'atome de phosphore, les atomes d'oxygène CO—O— et CH—O— de deux restes acide tartrique, respectivement en position axiale et équatoriale. La cinquième liaison sur

TABLEAU I

Coordonnées atomiques ( $\times 10^4$ ) des atomes lourds et facteur thermique isotrope équivalent ( $\text{\AA}^2$ ):  $\text{Beq.} = 8\Pi^2/3(2\Pi^2)^{-1}\Sigma_i\Sigma_j\beta_{ij}(a_i, a_j)$

	X/A	Y/B	Z/C	BEQ
P1				2.8(0.5)
O2	− 1511(10)	− 1290(8)	− 436(11)	3.8(1.0)
O3	1436(10)	− 767(8)	854(11)	2.9(0.9)
C4	2414(17)	− 223(12)	2508(18)	2.8(1.4)
C5	2189(14)	1123(13)	3225(13)	2.8(1.0)
O6	836(10)	1173(8)	1851(10)	2.8(0.9)
O7	− 1155(10)	1011(9)	− 776(11)	3.6(1.0)
C8	− 834(17)	1550(15)	− 1998(19)	3.9(1.5)
C9	555(16)	1222(13)	− 2290(14)	3.3(1.3)
O10	895(10)	270(8)	− 1338(10)	2.8(0.9)
O11	3388(12)	− 619(10)	3351(12)	4.8(1.3)
O12	− 1516(13)	2208(11)	− 2712(13)	5.2(1.4)
P1'	4257(4)	3652(3)	1506(5)	3.0(0.5)
O2'	5731(10)	4951(8)	1987(11)	4.1(1.0)
O3'	3473(10)	4360(8)	2933(10)	3.3(1.0)
C4'	3339(14)	3687(12)	4097(16)	3.5(1.2)
C5'	3713(13)	2407(12)	3811(13)	2.8(1.2)
O6'	4293(9)	2433(8)	2431(9)	3.3(0.9)
O7'	4760(10)	2696(8)	− 28(11)	3.3(1.0)
C8'	3608(17)	2163(14)	− 1610(20)	3.3(1.8)
C9'	2136(14)	2504(11)	− 1779(14)	3.1(1.2)
O10'	2488(9)	3342(7)	− 15(9)	3.0(0.9)
O11'	2932(10)	4065(8)	5312(11)	4.0(1.1)
O12'	3677(11)	1428(9)	− 2813(11)	4.3(1.2)
N13	5390(11)	8464(9)	− 1040(13)	3.8(1.0)
C14	5430(18)	9553(13)	360(19)	5.4(1.5)
C15	6359(19)	9624(18)	2120(20)	7.4(2.1)
C16	4631(14)	8594(12)	− 2791(18)	5.2(1.5)
C17	5007(18)	7721(16)	− 4139(17)	7.4(1.7)
C18	4592(14)	7015(12)	− 859(16)	4.3(1.5)
C19	2806(17)	6607(14)	− 1072(20)	7.1(2.0)
N13'	8726(12)	5277(11)	1868(13)	5.1(1.3)
C14'	9898(19)	6579(18)	3233(24)	11.0(2.1)
C15'	9473(19)	7605(16)	3898(22)	8.1(1.9)
C16'	9102(22)	4056(16)	1920(27)	11.1(2.9)
C17'	8785(20)	3397(17)	3194(23)	8.5(2.4)
C18'	8732(26)	5720(22)	159(29)	12.3(3.4)
C19'	7456(22)	4977(17)	− 1363(21)	8.4(2.4)

le phosphore (et la troisième dans le plan équatorial), relie cet élément à l'atome d'oxygène anionique. Les trois atomes O(6), O(2) et O(10), et l'atome de phosphore P(1) sont coplanaires, ainsi que les atomes O(6'), O(2'), O(10') et P(1'). Dans les deux BPT, les angles axiaux O(7)—P(1)—O(3) et O(7')—P(1')—O(3'), sont inférieurs à  $180^\circ$  ( $170.9^\circ$  et  $171.0^\circ$ ), et les angles équatoriaux O(6)—P(1)—O(10) et O(6')—P(1')—O(10'), inférieurs à  $120^\circ$  ( $116.4^\circ$  et  $114.8^\circ$ ) (Tableau II). Les deux motifs sont croisés, l'angle formé entre les deux plans P(1), O(2), O(7) et P(1'), O(2'), O(7') étant de  $116.9^\circ$ .

Les deux bipyramides trigonales sont équivalentes. Cependant, quelques différences dépassant l'incertitude des mesures sont à signaler:

—la liaison C(5)—C(5') ( $1.48 \text{ \AA}$ ) est plus courte que la liaison C(9)—C(9') ( $1.52 \text{ \AA}$ ).

TABLEAU II

Principales distances (Å) et angles de liaison (°)

O(2)—P(1)	1.50(1)	O(11)—C(4)—C(5)	123.8(11)
O(3)—P(1)	1.78—	O(6)—C(5)—C(4)	106.1(8)
O(6)—P(1)	1.60—	C(5')—C(5)—C(4)	113.1(12)
O(7)—P(1)	1.78—	C(5')—C(5)—O(6)	111.6(10)
O(10)—P(1)	1.61—	C(5)—O(6)—P(1)	118.8(8)
C(4)—O(3)	1.30—	C(8)—O(7)—P(1)	115.0(10)
C(5)—C(4)	1.55(2)	C(9)—C(8)—O(7)	109.2(13)
O(11)—C(4)	1.18—	O(12)—C(8)—O(7)	124.8(17)
O(6)—C(5)	1.42—	O(12)—C(8)—C(9)	126.0(16)
C(8)—O(7)	1.32—	O(10)—C(9)—C(8)	108.5(12)
C(9)—C(8)	1.51—	C(9')—C(9)—C(8)	113.8(11)
O(12)—C(8)	1.18—	C(9')—C(9)—O(10)	110.3(9)
O(10)—C(9)	1.43—	C(9)—O(10)—P(1)	116.3(9)
C(5')—C(5)	1.48(1)	O(3')—P(1')—O(2')	95.0(5)
C(9')—C(9)	1.52(1)	O(6')—P(1')—O(2')	123.0(5)
O(2')—P(1')	1.48(1)	O(6')—P(1')—O(3')	90.3(5)
O(3')—P(1')	1.77—	O(7')—P(1')—O(2')	94.1(5)
O(6')—P(1')	1.61—	O(7')—P(1')—O(3')	171.0(4)
O(7')—P(1')	1.78—	O(7')—P(1')—O(6')	85.0(5)
O(10')—P(1')	1.61—	O(10')—P(1')—O(2')	122.1(5)
C(4')—O(3')	1.32—	O(10')—P(1')—O(3')	85.0(4)
C(5')—C(4')	1.50(2)	O(10')—P(1')—O(6')	114.8(4)
O(11')—C(4')	1.25(1)	O(10')—P(1')—O(7')	89.9(4)
O(6')—C(5')	1.43(1)	C(4')—O(3')—P(1')	112.9(9)
C(8')—O(7')	1.32(1)	C(5')—C(4')—O(3')	112.9(12)
C(9')—C(8')	1.48(2)	O(11')—C(4')—O(3')	123.9(13)
O(12')—C(8')	1.21(2)	O(11')—C(4')—C(5')	123.1(13)
O(10')—C(9')	1.48(1)	C(4')—C(5')—C(5)	111.1(11)
C(14)—N(13)	1.49(1)	O(6')—C(5')—C(5)	108.4(8)
C(16)—N(13)	1.47(2)	O(6')—C(5')—C(4')	105.5(0)
C(18)—N(13)	1.53(1)	C(5')—O(6')—P(1')	117.9(8)
C(15)—C(14)	1.43(2)	C(8')—O(7')—P(1')	114.8(0)
C(17)—C(16)	1.54(2)	C(9')—C(8')—O(7')	112.6(3)
C(19)—C(18)	1.51(2)	O(12')—C(8')—O(7')	124.9(5)
C(14')—N(13')	1.46(—)	O(12')—C(8')—C(9')	122.5(1)
C(16')—N(13')	1.44(—)	C(8')—C(9')—C(9)	113.1(1)
C(18')—N(13')	1.59(—)	O(10')—C(9')—C(9)	106.5(0)
C(15')—C(14')	1.36(—)	O(10')—C(9')—C(8')	106.1(9)
C(17')—C(16')	1.43(3)	C(9')—O(10')—P(1')	116.6(8)
C(19')—C(18')	1.33(2)	C(16)—N(13)—C(14)	112.5(11)
H(13)—N(13)	1.03(1)	C(18)—N(13)—C(14)	109.9(11)
H(13')—N(13')	1.12(1)	C(18)—N(13)—C(16)	113.8(17)
O(3)—P(1)—O(2)	94.5(4)	C(15)—C(14)—N(13)	115.9(14)
O(6)—P(1)—O(2)	121.4(5)	C(17)—C(16)—N(13)	111.1(12)
O(6)—P(1)—O(3)	89.2(4)	C(19)—C(18)—N(13)	114.6(11)
O(7)—P(1)—O(2)	94.6(4)	C(16')—N(13')—C(14')	117.5(12)
O(7)—P(1)—O(3)	170.9(3)	C(18')—N(13')—C(14')	101.0(12)
O(7)—P(1)—O(6)	86.1(4)	C(18')—N(13')—C(16')	111.8(16)
O(10)—P(1)—O(2)	122.2(4)	C(15')—C(14')—N(13')	124.8(14)
O(10)—P(1)—O(3)	85.0(5)	C(17')—C(16')—N(13')	116.2(19)
O(10)—P(1)—O(6)	116.4(4)	C(19')—C(18')—N(13')	119.0(17)
O(10)—P(1)—O(7)	90.2(5)	C(14)—N(13)—H(13)	94.1(8)
C(4)—O(3)—P(1)	116.5(9)	C(16)—N(13)—H(13)	115.6(11)
C(5)—C(4)—O(3)	108.8(11)	C(18)—N(13)—H(13)	109.3(9)
O(11)—C(4)—O(3)	127.3(14)	C(14')—N(13')—H(13')	107.2(12)
		C(16')—N(13')—H(13')	112.8(11)
		C(18')—N(13')—H(13')	105.2(12)

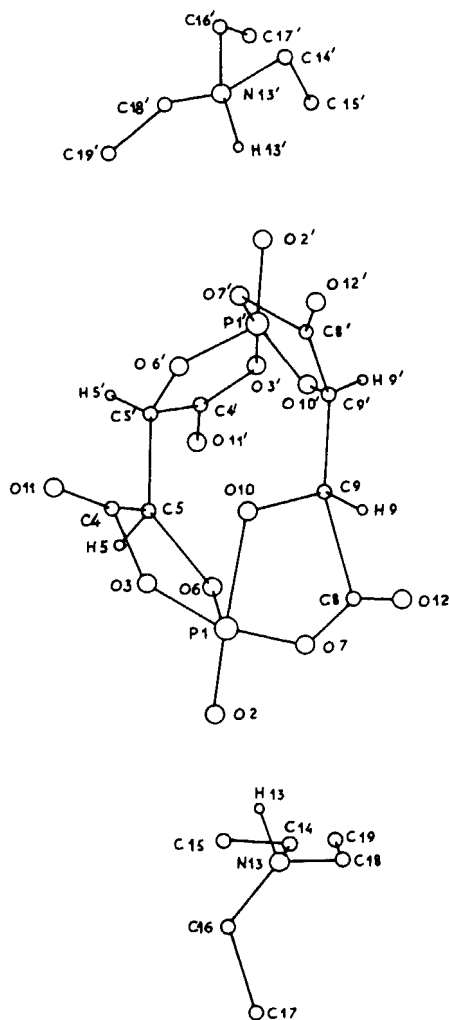


FIGURE 1 Représentation du dianion et des deux cations triéthylammonium du composé 3,  $2Et_3N$ . Seuls les atomes d'hydrogène révélés par Fourier difference ont été représentés.

—les cycles dioxaphospholane  $P(1)-O(3)-C(4)-C(5)-O(6)$  et  $P(1)-O(7)-C(8)-C(9)-O(10)$ , avec des dièdres de torsion, autour des différentes liaisons formant les cycles, pouvant atteindre  $10^\circ$ , sont plus déformés que les cycles correspondants de l'autre motif dont les dièdres de torsion sont nuls (Tableau III).

Quelques distances atomiques intramoléculaires sont remarquables car elles donnent une bonne idée de la taille des grands cycles du dianion: ainsi, les deux atomes de phosphore sont distants de  $4.19 \text{ \AA}$ , les deux atomes d'oxygène  $O(6)$  et  $O(6')$  de  $2.88 \text{ \AA}$ , et  $O(10)$  et  $O(10')$  de  $2.95 \text{ \AA}$ .

Les distances entre les atomes d'oxygène exocycliques et les atomes d'hydrogène  $H(13)$  et  $H(13')$ , directement liés aux deux atomes d'azote  $N(13)$  et  $N(13')$ , des deux

TABLEAU III

Valeurs des angles dièdres de torsion dans les cycles dioxaphospholane du composé 3, 2  $Et_3N$  ( $^\circ$ ) ( $\bar{\sigma} = 2^\circ$ ).  
Pour le signe, la convention de Klyne et Prelog<sup>11</sup> a été utilisée

	Dièdres de torsion	Angles dièdres
Cycle P(1)O(3)C(4)C(5)O(6)	P(1)O(3)C(4)C(5)	-8
	O(3)C(4)C(5)O(6)	7
	C(4)C(5)O(6)P(1)	-4
	C(5)O(6)P(1)O(3)	0
	O(6)P(1)O(3)C(4)	5
	P(1)O(7)C(8)C(9)	-4
Cycle P(1)O(7)C(8)C(9)O(10)	O(7)C(8)C(9)O(10)	8
	C(8)C(9)O(10)P(1)	-10
	C(9)O(10)P(1)O(7)	6
	O(10)P(1)O(7)C(8)	-1
	P(1')O(3')C(4')C(5')	-6
	O(3')C(4')C(5')O(6')	6
Cycle P(1')O(3')C(4')C(5')O(6')	C(4')C(5')O(6')P(1')	-5
	C(5')O(6')P(1')O(3')	1
	O(6')P(1')O(3')C(4')	3
	P(1')O(7')C(8')C(9')	1
	O(7')C(8')C(9')O(10')	-1
	C(8')C(9')O(10')P(1')	0
Cycle P(1')O(7')C(8')C(9')O(10')	C(9')O(10')O(1')O(7')	0
	O(10')P(1')O(7')C(8')	0

cations triéthylammonium, sont faibles (1.67 et 1.61 Å). Les atomes O(2), H(13) et N(13), d'une part, et O(2'), H(13') et N(13'), de l'autre, sont alignés.

Pour l'un des cations, on remarque des longueurs et des angles de liaison anormaux dûs à une localisation difficile des atomes. Ces incohérences s'expliquent par une agitation thermique importante, dans ce cation.

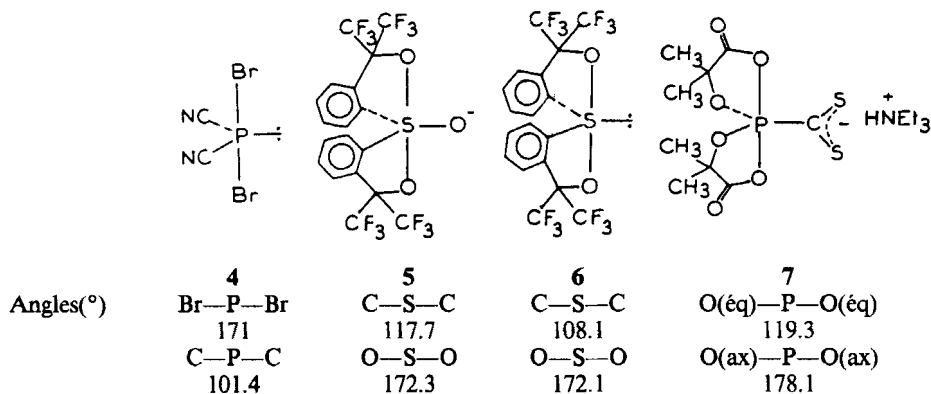
### III. DISCUSSION

#### 1. Déformations dues au caractère ionique

Dans les deux sels 1,  $Et_3N$  et 3, 2  $Et_3N$ , nous avons observé les mêmes déformations des angles axiaux O(ax)—P—O(ax) et équatoriaux O(6)—P—O(10) (1,  $Et_3N$ ), O(6)—P—O(10) et O(6')—P—O(10') (3, 2  $Et_3N$ ), par rapport à la BPT idéale. Les angles axiaux et équatoriaux, pour cette dernière, sont, respectivement de  $180^\circ$  et  $120^\circ$ , alors que dans le sel monomère ils ne sont que de  $169.9^\circ$  et  $113.4^{07}$  et dans le composé polycyclique  $170.9^\circ$ ,  $171.0^\circ$  et  $116.4^\circ$  et  $114.8^\circ$ .

Ce resserrement concomitant des angles axiaux et équatoriaux, ne peut être interprété par un début de pseudo-rotation de Berry.<sup>12,13</sup> En effet, dans ce processus, si l'angle axial se referme comme dans les composés 1,  $Et_3N$  et 3, 2  $Et_3N$ , l'angle équatorial subit, au contraire une expansion.<sup>12,13</sup> En fait, nous retrouvons un phénomène commun aux composés organominéraux où l'hétéroélément, entouré de dix électrons, est porteur d'un doublet (composés 4 et 6).<sup>14,15</sup> Cependant, dans le cas





des composés étudiés, la refermeture de l'angle axial est plus importante alors que celle de l'angle équatorial est moindre. Leur géométrie s'apparente davantage à celle du dérivé du soufre **5**.<sup>15</sup> Ces déformations sont dues à une répulsion de type Gillespie, entre la charge anionique portée par l'atome d'oxygène exocyclique et les quatre liaisons  $\sigma$  P—O. Il est intéressant de constater que cet effet ne s'exerce plus dans le phosphorane ionique **7**, dans lequel la charge négative est plus éloignée de l'édifice spiroposphoranique que dans les sels de **1** et **3**. Ce composé adopte, effectivement, une géométrie BPT parfaite.<sup>16</sup>

## 2. Particularités géométriques liées à l'acidité de Brønsted

Comme dans le sel de l'hydroxyphosphorane **1** et dans le composé **7**,<sup>16</sup> les cycles dioxaphospholane sont pratiquement plans. En effet, les dièdres de torsion autour des liaisons formant les quatre cycles atteignent, au maximum, 10° (Tableau III). Cette planéité s'explique par la conjugaison des groupements carbonyle qui entraîne un appauvrissement de la densité électronique de l'atome de phosphore, provoquant un retour, vers cet atome, de la charge négative de l'atome d'oxygène exocyclique.<sup>7</sup> Il en résulte un raccourcissement important des liaisons P—O<sup>−</sup> exocycliques, déjà constaté dans le cas du sel du phosphorane **1**,<sup>7</sup> dont la longueur est proche de celle d'une liaison phosphoryle.

La structure dimère polycyclique du composé **3** entraîne des particularités intéressantes par rapport au composé monomoléculaire **1**. Les deux cycles dioxaphospholane de l'un des motifs spiraniques sont plus déformés que dans le sel du composé **1**, avec des dièdres de torsion maxima de 10° (6° pour **1**, *Et*<sub>3</sub>N)<sup>7</sup>, alors que les cycles de l'autre motif sont rigoureusement plans. Sans doute cette dissymétrie assure-t-elle une meilleure stabilité au dianion.

En fait, la planéité des cycles et la faible longueur des liaisons P—O<sup>−</sup> exocycliques sont liées à l'acidité de Brønsted élevée des composés **1** et **3**.<sup>7</sup> Dans ces hydroxyphosphoranes, la délocalisation dans les cycles dioxaphospholane due à la conjugaison groupements carbonyle, en appauvrissant la densité électronique autour de l'atome de phosphore, provoque la dissociation de la liaison PO—H. Le degré élevé, de cette dissociation entraîne un raccourcissement sensible de la liaison P—O<sup>−</sup>, par rapport aux anions phosphate, moins acides.<sup>7</sup>

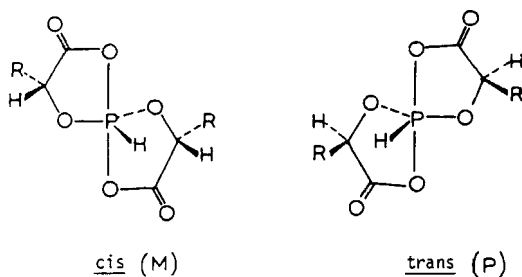


FIGURE 2

### 3. Configuration absolue des atomes de phosphore

On sait que les spirophosphoranes préparés à partir d' $\alpha$  hydroxyacides contenant un atome de carbone asymétrique, existent sous la forme de deux diastéréoisomères de configuration M et P, au niveau de l'atome de phosphore (Figure 2).<sup>17</sup>

Dans le cas où cet atome de carbone est porteur d'un atome d'hydrogène, comme dans l'acide mandélique, le proton présente en RMN de  $^1\text{H}$ , deux doublets résultant de son couplage avec l'atome de phosphore. Pour chaque isomère, la constante de couplage est nettement différente.<sup>8,17</sup>

Avec l'acide tartrique, nous avons isolé un seul des deux diastéréoisomères, le composé **2**, caractérisé par une constante de couplage  $^3J_{\text{P-O-C-H}}$  relativement élevée. Sa transformation en hydroxyphosphorane n'a pas changé la structure, le proton P—H étant simplement remplacé par un groupement hydroxyle.<sup>8</sup> Or, le sel **3**,  $2\text{Et}_3\text{N}$  a une configuration (M), caractérisée par une position cis des protons CH par rapport aux liaisons P—O<sup>-</sup> exocycliques (Figure 1).

Nous pouvons donc conclure que pour les spirophosphoranes préparés à partir d' $\alpha$  hydroxyacides de configuration (R), la plus forte constante de couplage  $^3J_{\text{P-O-C-H}}$  correspond à l'isomère (M). Avec un acide (S), la configuration du phosphorane de plus forte constante  $^3J_{\text{P-O-C-H}}$  sera (P).

### 4. Comparaison de la structure de **3**, $2\text{Et}_3\text{N}$ avec celle des composés binucléaires formés à partir des acides tartriques et d'hétéroéléments (As, Sb...)

Une dizaine, au moins, de déterminations structurales par diffraction des rayons X ont été réalisées sur des complexes binucléaires de l'acide tartrique avec des métaux de transition (chrome, vanadium) ou des métalloïdes (arsenic, antimoine, bismuth...),<sup>18-20</sup> Les composés les plus anciennement connus sont ceux obtenus avec l'antimoine:  $\text{M}_2(\text{Sb}_2(\text{tartrato})_2)$ ,  $3\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{M} = \text{K}^+, \text{NH}_4^+$ ), et sont désignés par le terme général d'émétiques. Celui-ci regroupe aussi bien des dimères optiquement actifs, contenant deux acides tartriques (R,R) ou deux acides (S,S), qu'un dimère racémique constitué par un mélange équimoléculaire des deux précédents.<sup>18</sup>

La structure cristalline des émétiques fait apparaître des analogies indiscutables entre ces composés et le sel **3**,  $2\text{Et}_3\text{N}$ . Ils sont également formés de deux bipyramides trigonales croisées dont les centres sont occupés par les deux atomes d'antimoine tétracoordonnés, mais entourés chacun de dix électrons.<sup>18,20</sup> Les déformations des angles axiaux et équatoriaux sont du même type, la refermeture étant, toutefois, plus

importante que dans le sel 3,  $2Et_3N$ . La valeur des angles axiaux est comprise entre  $144^\circ$  et  $152^\circ$ , et celle des angles équatoriaux entre  $96^\circ$  et  $111^\circ$ .<sup>18</sup> Rappelons que pour le bis-spirophosphorane, ces paramètres sont, respectivement, de  $170.9^\circ$ ,  $171.0^\circ$  et  $116.4^\circ$ ,  $114.8^\circ$ . Les distances entre les deux hétéro-atomes sont également plus grandes (entre 5.05 Å et 5.13 Å, pour 4.19 Å dans le composé 3,  $2Et_3N$ ).<sup>18</sup>

En résumé, le sel de triéthylammonium du bis-hydroxyphosphorane 3, s'apparente, par sa structure aux émétiques. Cette famille de composés comprend, en plus des dimères de l'antimoine, des dérivés homologues de l'arsenic, du vanadium et du bismuth.<sup>18</sup> Il est intéressant de remarquer que le sel 3,  $2Et_3N$  est le premier complexe binucléaire entre le phosphore et l'acide tartrique.

#### IV. CONCLUSION

La détermination de la structure cristalline du sel de triéthylammonium du bis-hydroxyphosphorane 3 confirme définitivement la structure dimère polycyclique de ce composé. La formation de ce type de dimères semblant de plus en plus générale, lors des condensations de substrats  $PX_3$  avec des molécules polyhydroxylées,<sup>21,22</sup> ces résultats confortent nos recherches dans ce domaine.

Le composé 3 est le second hydroxyphosphorane tautomère d'un ester phosphorique  $\gamma$  hydroxylé, dont la structure cristalline d'un sel soit connue. Ce travail étaye les résultats antérieurs obtenus dans le cas du sel de triéthylammonium de l'hydroxyphosphorane 1. De l'ensemble de ces recherches nous avons dégagé des caractéristiques structurales liées à l'acidité de Brønsted des hydroxyphosphoranes libres.

Nous sommes désormais capables d'attribuer les signaux de RMN de  $^1H$  aux deux diastéréoisomères existant dans le cas des spirophosphoranes préparés à partir des  $\alpha$  hydroxyacides ayant un atome de carbone C—H asymétrique.

Enfin, le composé 3,  $2Et_3N$  constitue un exemple d'émétique dans lequel l'atome de phosphore remplace celui d'antimoine. Son obtention montre que la formation de composés polycycliques dimères à partir de l'acide tartrique, est un phénomène relevant de nombreux éléments de la classification périodique.

#### PARTIE EXPERIMENTALE

La préparation du composé 3,  $2Et_3N$  a été déjà décrite.<sup>8</sup> Les monocristaux ont été obtenus en laissant évaporer, dans un dessiccateur, le DMF d'une solution concentrée du sel dans ce même solvant.

#### BIBLIOGRAPHIE

1. F. H. Westheimer, *Acc. Chem. Res.*, **1**, 70 (1968).
2. J. J. Steffens, I. J. Siewers et S. J. Benkovic, *Biochem.*, **14**, 2431 (1975).
3. K. J. Schray et S. J. Benkovic, *J. Amer. Chem. Soc.*, **93**, 2522 (1971).
4. P. A. Frey, *Tetrahedron*, **38**, 1541 (1982).
5. F. Ramirez, F. A. Sarma, B. Mc. Keever, M. Nowakowski et J. Marecek, *J. Amer. Chem. Soc.*, **100**, 5391 (1978); I. Granoth et J. C. Martin, *J. Amer. Chem. Soc.*, **101**, 4618 (1979) et références incluses; G. V. Röschenenthaler et W. Storz, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **21**, 208 (1982).
6. A. Munoz, B. Garrigues et M. Koenig, *Tetrahedron*, **36**, 2467 (1980) et références incluses.

7. A. Dubourg, R. Roques, G. Germain, J. P. Declercq, B. Garrigues, D. Boyer, A. Munoz, A. Klæbé et M. Comtat, *J. Chem. Res.*, (M) 1902 (1982), (S) 180 (1982).
8. A. Munoz, L. Lamandé, M. Koenig, R. Wolf et J. Brossas, *Phosphorus and Sulfur*, **11**, 71 (1981).
9. P. T. Beurskens, W. P. Bosman, H. M. Doesburg, R. D. Gould, T. H. E. M. Van Den Hark et P. A. Prick, DIRDIF 80: An automatic procedure for phase extension and refinement of difference structure factors. Crystallography Laboratory Toernniveld, 6525 ED. Nijmegen, Netherlands. Chemistry Department, University of Edinburgh, West Mains RD, Edinburgh EH 9 3 JJ, Scotland.
10. G. M. Sheldrick, 1976, SHELX-76. Program for crystal structure determination. University of Cambridge, England.
11. W. Klyne et V. Prelog, *Experientia*, **16**, 521 (1961).
12. E. L. Muetterties et L. J. Guggenberger, *J. Amer. Chem. Soc.*, **96**, 1748 (1974).
13. R. R. Holmes, *Acc. Chem. Res.*, **12**, 257 (1979) et références incluses.
14. W. S. Sheldrick, A. Schmidpeter, F. Zwaschka, K. B. Dillon, A. G. W. Platt et T. C. Waddington, *J. Chem. Soc. Dalton*, 413 (1981).
15. E. F. Perozzi, J. C. Martin, I. G. Paul, *J. Amer. Chem. Soc.*, **96**, 6735 (1974).
16. A. Dubourg, R. Roques, G. Germain, J. P. Declercq, A. Munoz, A. Klæbé, B. Garrigues et R. Wolf, *Phosphorus and Sulfur*, **14**, 121 (1982).
17. M. Koenig, A. Munoz, B. Garrigues et R. Wolf, *Phosphorus and Sulfur*, **6**, 435 (1979).
18. R. E. Tapscott, R. I. Belford et I. C. Paul, *Coordination Chemistry Reviews*, **4**, 323 (1969) et références incluses.
19. R. B. Ortega, R. E. Tapscott et C. F. Campana, *Inorg. Chem.*, **21**, 2517 (1982).
20. V. L. Bohaty, R. Frölich et K. F. Tebbe, *Acta Cryst.*, **C39**, 59 (1983).
21. A. Munoz, R. Wolf, B. Despax, J. Brossas et G. Clouet, *J. Europ. Polym.*, **15**, 631 (1979).
22. L. Lamandé, A. Munoz et R. Wolf, travail en cours.