

This article was downloaded by:

On: 29 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 DU(N,N-DIMETHYLAMINOCARBONYL-1-METHOXYCARBONYL-2-ETHENYL(Z))-2-OXO-2-TETRAMETHYL-4,4,5,5-DIOXAPHOSPHOLANE-1,3,2. PHENOMENE DE PREFIGURATION A L'ETAT SOLIDE D'UN INTERMEDIAIRE REACTIONNEL PENTACOORDINE

Y. Leroux<sup>a</sup>; D. El Manouni<sup>a</sup>; L. Labaudiniere<sup>b</sup>; R. Burgada<sup>b</sup>; A. Safsaf<sup>a</sup>; A. Neuman<sup>a</sup>; H. Gillier<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Laboratoire de Chimie Structurale Biomoléculaire, Université Paris-Nord, Bobigny, Cedex, France <sup>b</sup>

Laboratoire de Chimie des Organoelements, UA 473 CNRS, Université Pierre et Marie Curie, Paris, Cedex 05, France

**To cite this Article** Leroux, Y. , Manouni, D. El , Labaudiniere, L. , Burgada, R. , Safsaf, A. , Neuman, A. and Gillier, H.(1990) 'ETUDE STRUCTURALE DU(N,N-DIMETHYLAMINOCARBONYL-1-METHOXYCARBONYL-2-ETHENYL(Z))-2-OXO-2-TETRAMETHYL- 4,4,5,5-DIOXAPHOSPHOLANE-1,3,2. PHENOMENE DE PREFIGURATION A L'ETAT SOLIDE D'UN INTERMEDIAIRE REACTIONNEL PENTACOORDINE', *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 47: 3, 443 — 455

**To link to this Article:** DOI: 10.1080/10426509008038000

**URL:** <http://dx.doi.org/10.1080/10426509008038000>

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 DU(N,N-DIMETHYL-AMINOCARBONYL-1-METHOXYCARBONYL-2-ETHENYL(Z))-2-OXO-2-TETRAMETHYL-4,4,5,5-DIOXAPHOSPHOLANE-1,3,2. PHENOMENE DE PREFIGURATION A L'ETAT SOLIDE D'UN INTERMEDIAIRE REACTIONNEL PENTACOORDINE

<sup>a</sup>Y. LEROUX,† <sup>a</sup>D. EL MANOUNI, <sup>b</sup>L. LABAUDINIERE,  
<sup>b</sup>R. BURGADA, <sup>a</sup>A. SAFSAF, <sup>a</sup>A. NEUMAN et <sup>a</sup>H. GILLIER

<sup>a</sup>*Laboratoire de Chimie Structurale Biomoléculaire, Université Paris-Nord, 74, rue Marcel Cachin, 93012 Bobigny Cedex France*

<sup>b</sup>*Laboratoire de Chimie des Organoéléments, UA 473 CNRS, Université Pierre et Marie Curie, 75230 Paris Cedex 05, France*

(Received March 13, 1989; in final form July 10, 1989)

Phosphonate **2** is obtained by hydrolysis of the spirophosphorane **1**. IR, <sup>1</sup>H and <sup>31</sup>P NMR spectra confirm the phosphonate structure. However, one question remains about the relative position of the amide group and ester function relative to the phosphonate group. We resolved this difficulty through X-ray crystallography of **2**.

Phosphonate **2** structure shows a slightly distorted figure of the spirophosphorane **1** of which it comes from. This observation is quite astonishing because of the many possible carbonyl positions of the new ester function. We can reasonably rationalize this phenomenon as the prefiguration of a pentacoordinated chemical intermediate which permits to explain easily the opposite reaction for the P<sub>IV</sub>→P<sub>V</sub> way. So, phosphonate **2** structure is in between two pentacoordinate structures.

## INTRODUCTION

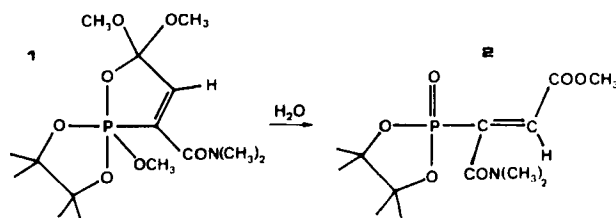
Lors de précédents travaux,<sup>1,2,3</sup> nous avons décrit la synthèse et l'utilisation d'ylures. Ces ylures sont des intermédiaires d'intérêt théorique et pratique dans des composés tétracoordinés et pentacoordinés.

Ils présentent en outre l'avantage de posséder une double liaison P=C permettant soit la greffe de différents réactifs électrophiles, soit une évolution thermique en phosphoranes. Par hydrolyse, ces phosphoranes libèrent des phosphonates.

L'objet de ce travail concerne l'attribution non ambiguë de la structure du phosphonate **2** obtenu par hydrolyse douce du phosphorane **1**.

Nous avons été amenés pour cela à associer diverses études spectroscopiques à une analyse structurale par diffraction des rayons X sur monocristaux.

† Author to whom all correspondence should be addressed.



## ETUDE SPECTROSCOPIQUE

La phosphonate **2** présente les caractéristiques spectroscopiques données par le Tableau I.

L'analyse du spectre RMN  $^{31}\text{P}$  confirme la structure du phosphonate et le spectre non découplé montre un couplage  $^3J_{\text{PCCH}}$  de 42.7 Hz qui situe de façon non ambiguë la position relative du phosphore et de l'hydrogène vinylique vis à vis de la double liaison éthylénique. Cette valeur correspond à une position relative "trans" de ces deux substituants.

On retrouve dans le spectre RMN  $^1\text{H}$ , la valeur du couplage  $^3J_{\text{PCCH}}$  et le déplacement chimique attendu pour un proton vinylique (6.51 ppm). Le cycle dioxaphospholane apparaît classiquement sous forme de deux pics avec une intégration correspondant à six protons. La non équivalence des méthyles deux à deux peut être due à l'environnement différent de chaque couple de méthyles<sup>5</sup>.

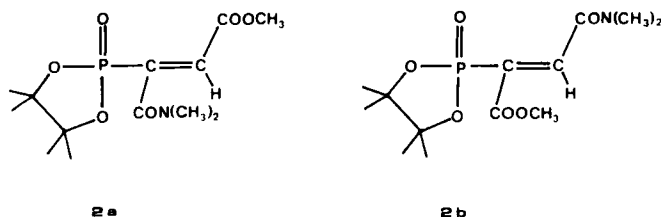
L'attribution du singulet à 3.91 ppm (3H) correspond au radical—CH<sub>3</sub> du groupe COOCH<sub>3</sub>. Les deux singulets à 3.18 ppm et 3.06 ppm (3H + 3H) correspondent aux radicaux —CH<sub>3</sub> du groupe CON(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Il est classique de constater une non équivalence des deux méthyles, celle-ci est la conséquence de la conjugaison très importante entre le doublet de l'azote et le carbonyle.

L'infrarouge confirme la présence des groupes ester et amide.

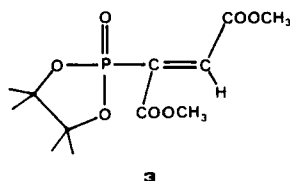
Malgré toutes ces attributions, un doute important subsiste, quant à la position relative des fonctions ester et amide vis à vis du phosphonate: les deux structures **2a** et **2b** restent en effet envisageables.

TABLEAU I  
Caractéristiques spectroscopiques du phosphonate **2**.

RMN: $^{31}\text{P}$	19.2 ppm; spectre non découplé $^3J_{\text{P-C=CH}} = 42.7 \text{ Hz (d)}$
RMN: $^1\text{H}$	6.5 ppm (d, $^3J_{\text{H-C=CH-P}} = 44.0 \text{ Hz 1H C=CH}$ ) 3.91 ppm (s, 3H, COOCH <sub>3</sub> ) 3.18 et 3.06 ppm (2s, 2x3H, CON(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ) 1.53 et 1.20 ppm (2s, 2x6H, CH <sub>3</sub> du dioxaphospholane)
IR(KBr)	1735F: COOMe 1640 f: large 1600: épaulement } CON(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> conjugué



Même si en toute logique, on peut penser que le phosphonate obtenu correspond plutôt à **2a** qu'à **2b**, force est de constater que la RMN  $^1\text{H}$  ainsi que la RMN  $^{31}\text{P}$  ne permettent pas facilement de lever cette ambiguïté. En effet, aucun des groupes  $\text{CH}_3$  provenant du groupe ester ou amide ne présente un couplage visible avec le Phosphore ou l'hydrogène vinylique. Afin de confirmer la difficulté réelle d'attribution d'une structure non équivoque du phosphonate **2**, nous avons examiné, par exemple, le phosphonate **3**<sup>3</sup> dont les caractéristiques spectroscopiques sont regroupées dans le Tableau II.



On constate pour **3** une faible différence (5/100 de ppm) entre les deux déplacements chimiques des deux groupes  $\text{COOCH}_3$ . Il est donc difficile dans ces conditions d'attribuer au groupe  $\text{COOCH}_3$  du phosphonate **2** une position certaine. A priori, le remplacement des deux fonctions  $\text{COOCH}_3$  par les fonctions  $\text{CON}(\text{CH}_3)_2$  aboutirait à un écart aussi faible des déplacements chimiques correspondants.

Nous aurions pu essayer d'utiliser diverses techniques de RMN comme celles fondées sur l'effet Overhauser mais cette étude nous paraissait d'un abord délicat. Aussi, la difficulté d'attribution de la structure par RMN et le fait que nous disposions à la fois de beaux cristaux et de la technique cristallographique justifient l'étude par diffraction des rayons X exposée ci-après.

TABLEAU II

Caractéristiques spectroscopiques du phosphonate **3**.

RMN: $^{31}\text{P}$	19.1 ppm $^3J_{\text{P}-\text{C}=\text{C}-\text{H}} = 39.7 \text{ Hz (d)}$
RMN: $^1\text{H}$	1.29 et 1.49 ppm (2s, 2x6H, $\text{CH}_3$ du dioxaphospholane)
	3.82 et 3.87 ppm (2s, 2x3H, $\text{CH}_3$ des groupes $\text{COOCH}_3$ )
	7.2 ppm (d) $^3J_{\text{H}-\text{C}=\text{C}-\text{P}} = 39.7 \text{ Hz}$

## ETUDE DE LA STRUCTURE CRISTALLINE

Le Tableau III donne les coordonnées atomiques et le facteur d'agitation thermique équivalent pour les atomes de carbone, d'azote, d'oxygène et de phosphore, isotrope pour les atomes d'hydrogène.

Les distances interatomiques et les angles de valence sont donnés par le Tableau IV.

La représentation ORTEP<sup>6</sup> de la molécule de phosphonate éthylénique (Figure 1) apporte la réponse à la question qui a justifié cette étude structurale: le groupe amide est bien relié au carbone éthylénique en  $\alpha$  du phosphore. Par ailleurs, cette structure confirme la configuration Z de la double liaison éthylénique, telle que l'a proposée l'étude RMN.

La molécule du composé **2** est globalement constituée de deux parties: le cycle dioxaphospholane et la région de la liaison éthylénique, qui s'articulent au niveau de la liaison P-C<sub>3</sub>.

*Environnement du Phosphore et Cycle Dioxaphospholane*

L'environnement du phosphore tel qu'il existe dans le composé étudié **2** est comparable à celui de quinze composés dans lesquels, suivant une orientation tétrédrique, le phosphore est lié à trois atomes d'oxygène et un atome de

TABLEAU III

Coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermique équivalents ( $\times 10^4$ ) pour les atomes de phosphore, oxygène, azote et carbone.

$$T = \exp[-2\pi^2(a^{*2}u_{11}h^2 + b^{*2}u_{22}k^2 + c^{*2}u_{33}l^2 + 2a^*b^*u_{12}hk + 2a^*c^*u_{13}hl + 2b^*c^*u_{23}kl)]$$

$$u_{eq} = [\sum_{ij} u_{ij}(a_i \cdot a_j)(a_i^* \cdot a_j^*)]^{1/3}$$

P	8046(1)	768(1)	2313(1)	40(1)
O <sub>1</sub>	8850(2)	2025(3)	3019(2)	41(2)
O <sub>2</sub>	7468(2)	2093(3)	1421(2)	44(3)
O <sub>3</sub>	8321(2)	-825(3)	1988(2)	64(3)
O <sub>4</sub>	6248(2)	-794(4)	1057(2)	64(4)
O <sub>5</sub>	9534(2)	2925(3)	8176(2)	63(3)
O <sub>6</sub>	7776(2)	2376(4)	4529(2)	83(4)
N	8667(2)	3(4)	4994(2)	49(3)
C <sub>1</sub>	8847(2)	3580(4)	2400(3)	48(4)
C <sub>2</sub>	7830(3)	3874(4)	1699(3)	46(4)
C <sub>3</sub>	7517(2)	345(4)	3181(3)	45(4)
C <sub>4</sub>	6729(2)	-480(5)	2910(3)	51(4)
C <sub>5</sub>	6139(2)	-1104(5)	1829(3)	50(4)
C <sub>6</sub>	8007(3)	988(5)	4306(3)	51(4)
C <sub>7</sub>	10171(3)	2239(6)	9191(4)	79(6)
C <sub>8</sub>	8910(3)	-1682(5)	4758(3)	66(5)
C <sub>9</sub>	9105(3)	505(7)	6097(3)	66(6)
C <sub>10</sub>	7610(3)	4819(5)	672(3)	70(5)
C <sub>11</sub>	7325(3)	4713(5)	2267(4)	79(6)
C <sub>12</sub>	9317(3)	4994(5)	3201(3)	54(5)
C <sub>13</sub>	9379(3)	3126(5)	1776(3)	76(5)

TABLEAU IV

Distances interatomiques et angles de valence.

P-O <sub>1</sub>	1.586(3) Å	O <sub>1</sub> -P-O <sub>2</sub>	98.1(1)°
P-O <sub>2</sub>	1.576(2)	O <sub>1</sub> -P-O <sub>3</sub>	115.7(2)
P-O <sub>3</sub>	1.456(3)	O <sub>1</sub> -P-C <sub>3</sub>	101.3(2)
P-C <sub>3</sub>	1.810(4)	O <sub>2</sub> -P-O <sub>3</sub>	117.4(2)
O <sub>1</sub> -C <sub>1</sub>	1.488(4)	O <sub>2</sub> -P-C <sub>3</sub>	111.2(2)
O <sub>2</sub> -C <sub>2</sub>	1.485(4)	O <sub>3</sub> -P-C <sub>3</sub>	111.4(2)
O <sub>4</sub> -C <sub>5</sub>	1.203(5)	P-O <sub>1</sub> -C <sub>1</sub>	110.0(2)
O <sub>5</sub> -C <sub>5</sub>	1.329(5)	P-O <sub>2</sub> -C <sub>2</sub>	111.5(2)
O <sub>5</sub> -C <sub>7</sub>	1.450(6)	C <sub>5</sub> -O <sub>5</sub> -C <sub>7</sub>	116.4(3)
O <sub>6</sub> -C <sub>6</sub>	1.227(5)	C <sub>6</sub> -N-C <sub>8</sub>	124.5(3)
N-C <sub>8</sub>	1.447(5)	C <sub>6</sub> -N-C <sub>9</sub>	119.3(4)
N-C <sub>9</sub>	1.450(5)	C <sub>8</sub> -N-C <sub>9</sub>	115.7(3)
C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub>	1.531(6)	O <sub>1</sub> -C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub>	102.9(3)
C <sub>1</sub> -C <sub>12</sub>	1.519(5)	O <sub>1</sub> -C <sub>1</sub> -C <sub>13</sub>	106.2(3)
C <sub>1</sub> -C <sub>13</sub>	1.525(7)	O <sub>1</sub> -C <sub>1</sub> -C <sub>13</sub>	107.2(3)
C <sub>2</sub> -C <sub>10</sub>	1.519(6)	C <sub>2</sub> -C <sub>1</sub> -C <sub>12</sub>	115.0(3)
C <sub>2</sub> -C <sub>11</sub>	1.524(7)	C <sub>2</sub> -C <sub>1</sub> -C <sub>13</sub>	113.1(3)
C <sub>3</sub> -C <sub>4</sub>	1.333(6)	C <sub>12</sub> -C <sub>1</sub> -C <sub>13</sub>	111.5(3)
C <sub>3</sub> -C <sub>6</sub>	1.514(5)	O <sub>2</sub> -C <sub>2</sub> -C <sub>1</sub>	103.0(3)
C <sub>4</sub> -C <sub>5</sub>	1.482(5)	O <sub>2</sub> -C <sub>2</sub> -C <sub>10</sub>	107.3(3)
P...O <sub>4</sub>	2.941(3)	O <sub>2</sub> -C <sub>2</sub> -C <sub>11</sub>	107.0(3)
		C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub> -C <sub>10</sub>	115.0(3)
		C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub> -C <sub>11</sub>	114.0(3)
		C <sub>10</sub> -C <sub>2</sub> -C <sub>11</sub>	109.8(4)
		P-C <sub>3</sub> -C <sub>4</sub>	125.4(3)
		P-C <sub>3</sub> -C <sub>6</sub>	117.4(3)
		C <sub>4</sub> -C <sub>3</sub> -C <sub>6</sub>	117.2(3)
		C <sub>3</sub> -C <sub>4</sub> -C <sub>5</sub>	124.1(4)
		O <sub>4</sub> -C <sub>5</sub> -O <sub>5</sub>	124.0(4)
		O <sub>4</sub> -C <sub>5</sub> -C <sub>4</sub>	125.3(4)
		O <sub>5</sub> -C <sub>5</sub> -C <sub>4</sub>	110.7(3)
		O <sub>6</sub> -C <sub>6</sub> -N	123.9(4)
		O <sub>6</sub> -C <sub>6</sub> -C <sub>3</sub>	118.5(4)
		N-C <sub>6</sub> -C <sub>3</sub>	117.5(3)

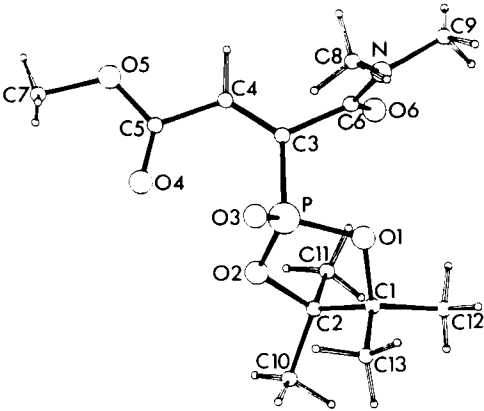


FIGURE 1 Représentation suivant le programme ORTEP<sup>8</sup> de la molécule de phosphonate éthylénique 2.

TABLEAU V  
Conformation du cycle dioxaphospholane de **2**.

Conformation enveloppe				
Plan PO <sub>1</sub> O <sub>2</sub> C <sub>2</sub>				
*0.8278 X - 0.1769 Y - 0.5323 Z = 8.0668				
Distances des atomes à ce plan (Å):				
P	O <sub>1</sub>	O <sub>2</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>1</sub>
-0.047	0.030	0.051	-0.034	0.548
Conformation twist				
Plan PO <sub>1</sub> O <sub>2</sub>				
*0.8160 X - 0.2581 Y - 0.5170 Z = 7.8793				
Distances des atomes à ce plan (Å):				
C <sub>1</sub>		C <sub>2</sub>		
0.402		0.198		

\* Les coordonnées sont exprimées en Å dans un système d'axes trirectangles X,Y,Z tels que X est parallèle à **a**, Y parallèle à **b** et Z perpendiculaire au plan (**a**, **b**).

carbone (références 7 à 20) avec la différence que pour **2**, deux des atomes d'oxygène participent à un cycle dioxaphospholane.

Les distances et angles de valence obtenus pour **2** sont tous compris entre les deux valeurs limites correspondantes déduites de cette bibliographie sauf pour l'angle O<sub>1</sub>—P—O<sub>2</sub> du cycle, la valeur de celui-ci (98.1°) étant légèrement plus basse que la limite inférieure annoncée (99.1°).

L'écart proche de 10° entre les deux angles O<sub>1</sub>—P—C<sub>3</sub> (101.3°) et O<sub>2</sub>—P—C<sub>3</sub> (111.2°) ainsi que la valeur de 85.9° de l'angle dièdre séparant les plans O<sub>1</sub>, P, O<sub>2</sub> et O<sub>3</sub>, P, C<sub>3</sub> qui devraient être orthogonaux dans une géométrie tétrédrique idéale, atteste une légère déformation attribuable à un effet stérique intramoléculaire envisagé plus loin.

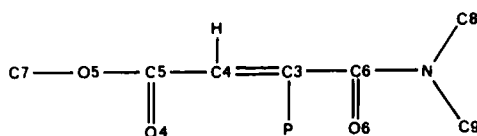
La conformation du cycle dioxaphospholane du composé **2** peut être envisagée des deux façons présentées par le Tableau V. La première envisage la conformation enveloppe dans laquelle les atomes P, O<sub>1</sub>, O<sub>2</sub> et C<sub>2</sub> définissent un plan dont l'atome C<sub>1</sub> s'écarte de 0.548 Å. La seconde façon considère le plan P, O<sub>1</sub>, O<sub>2</sub> de part et d'autre duquel se situent les atomes C<sub>1</sub> et C<sub>2</sub> à la distance respective de 0.402 et 0.198 Å: c'est une conformation twist non symétrique, apparemment moins bien définie que la conformation enveloppe précédente.

Les seuls points de comparaison dont nous disposons ici sont les deux cycles dioxaphospholanes présents dans chacune des molécules de deux spiroposphoranes:<sup>21</sup> leur conformation est annoncée comme enveloppe; un des deux atomes de carbone s'écarte respectivement de 0.574 Å et 0.557 Å du plan défini par le phosphore et les trois autres atomes. Bien que la coordination du phosphore (V) diffère de celle qui existe dans **2** (IV), l'analogie sur ce point mérite cependant d'être signalée.

### Région de la Liaison Ethylénique

A première vue, cette partie de la molécule se présente comme un système

conjugué théoriquement plan:



Divers calculs nous ont amenés à répartir ces atomes dans les plans mentionnés dans le Tableau VI.

Le plan I contient les atomes de carbone éthyléniques et leurs premiers substituants. L'atome d'hydrogène a été exclu du calcul du plan.

Les atomes C<sub>3</sub>, C<sub>6</sub>, C<sub>8</sub>, C<sub>9</sub>, N et O<sub>6</sub> du groupe amide déterminent un plan (II) du fait de la délocalisation électronique entre l'atome d'azote et le système  $\pi$  du carbonyle. Cette délocalisation se traduit également par le net raccourcissement de la liaison C<sub>6</sub>—N (1.329 Å) par rapport à la liaison C—N simple dont la valeur est indiquée par celle des deux liaisons N—C<sub>8</sub> et N—C<sub>9</sub> (respectivement 1.447 et 1.450 Å). La valeur de 1,329 Å pour la liaison C<sub>6</sub>—N est plus proche de la moyenne de 1.337 Å des liaisons peptidiques d'oligopeptides, que de celle de 1.346 Å des groupes N-acétyles (acétamides)<sup>22</sup>.

La valeur élevée de l'angle dièdre I II (84.2°), proche de l'orthogonalité, montre la déconjugaison entre la double liaison éthylénique et le système conjugué du groupe amide très visible sur la Figure 1. Cette non-conjugaison assure à la liaison C<sub>3</sub>—C<sub>6</sub> une longueur de liaison C—C simple (1.514 Å) comparable à la moyenne des liaisons C—C simples du composé étudié (1.523 Å).

La coplanéité de C<sub>4</sub>, C<sub>5</sub>, O<sub>4</sub>, et O<sub>5</sub> du groupe ester (plan III) résulte de la délocalisation électronique entre O<sub>5</sub> et le système  $\pi$  du carbonyle C<sub>5</sub>=O<sub>4</sub>.

Ceci est attesté par le raccourcissement de la liaison C<sub>5</sub>—O<sub>5</sub> (1.329 Å) par rapport à une liaison simple C—O telle que C<sub>7</sub>—O<sub>5</sub> (1.450 Å). La valeur de 1.329 Å pour C<sub>5</sub>—O<sub>5</sub> est peu inférieure à 1.348 Å, moyenne correspondante des

TABLEAU VI  
Géométrie de la région de liaison éthylénique.

I Plan C <sub>3</sub> C <sub>4</sub> C <sub>5</sub> C <sub>6</sub>					
* -0.4045 X + 0.8770 Y - 0.2594 Z = 4.9694					
Distances des atomes en Å:					
P	C <sub>3</sub>	C <sub>4</sub>	C <sub>5</sub>	C <sub>6</sub>	
-0.002	0.009	-0.028	0.022	0.017	
II Plan C <sub>3</sub> C <sub>6</sub> O <sub>6</sub> NC <sub>8</sub> C <sub>9</sub>					
* 0.8671 X + 0.4554 Y - 0.2020 Z = 8.2563					
Distances des atomes en Å:					
C <sub>3</sub>	C <sub>6</sub>	O <sub>6</sub>	N	C <sub>8</sub>	C <sub>9</sub>
-0.017	0.010	-0.004	0.005	-0.012	-0.027
III Plan C <sub>4</sub> C <sub>5</sub> O <sub>4</sub> O <sub>5</sub>					
* -0.5990 X + 0.7791 Y - 0.1852 Z = - 6.4438					
Distances des atomes en Å:					
C <sub>4</sub>	C <sub>5</sub>	O <sub>4</sub>	O <sub>5</sub>	C <sub>7</sub>	C <sub>3</sub>
-0.029	0.024	0.000	0.005	0.893	-0.264

\* Définition précisée en Tableau V.



groupes acétates.<sup>22</sup> Il est à remarquer que C<sub>7</sub> se situe à 0.893 Å du plan III, et non dans ce plan comme l'exigerait cette même délocalisation électronique.

La valeur réduite de l'angle dièdre entre les plans I et III (13.2°) atteste une conjugaison relativement bonne entre le système  $\pi$  du groupe ester et la liaison éthylénique. Cet état de conjugaison se manifeste également par le raccourcissement de la liaison C<sub>4</sub>—C<sub>5</sub> (1.482 Å) par rapport à une liaison C—C simple telle que C<sub>3</sub>—C<sub>6</sub> (1.514 Å) envisagée plus haut. De plus, il est à remarquer que C<sub>3</sub> se situe beaucoup plus près du plan III (0.264 Å) que C<sub>7</sub> (0.893 Å) qui, théoriquement devrait y être inclus.

### Disposition Relative des Deux Parties de la Molécule

Les deux parties de la molécule du composé **2** à savoir le cycle dioxaphospholane et le système conjugué liaison éthylénique—groupe ester, qui s'articulent par la liaison P—C<sub>3</sub>, adoptent une disposition relative telle que l'angle dièdre entre le plan C<sub>3</sub>PO<sub>3</sub> et le plan I est de 66.3°.

La Figure 1 met clairement en évidence la différence d'orientation du groupe amide et du groupe ester par rapport au plan de la liaison éthylénique. La rotation du groupe amide autour de la liaison C<sub>3</sub>—C<sub>6</sub> peut être attribuée, d'une part, à une minimisation des effets stériques engendrés par les deux groupes méthyles portés par l'azote, d'autre part, à l'adoption d'une orientation anti-parallèle des deux dipôles des liaisons P=O<sub>3</sub> et C<sub>6</sub>=O<sub>6</sub>.

En ce qui concerne le groupe ester, il paraît à première vue surprenant que l'atome O<sub>4</sub> du carbonyle se situe à une distance égale ou à peine supérieure à un contact de Van der Waals des atomes d'oxygène électronégatifs O<sub>2</sub> du cycle dioxaphospholane (O<sub>4</sub>...O<sub>2</sub>: 2.888 Å) et surtout O<sub>3</sub> de la liaison P=O (O<sub>4</sub>...O<sub>3</sub>: 3.046 Å) ainsi que de l'atome de carbone éthylénique C<sub>3</sub> (O<sub>4</sub>...C<sub>3</sub>: 2.932 Å).

La Figure 2 isole sur une représentation ORTEP les atomes P, C<sub>3</sub>, C<sub>4</sub>, C<sub>5</sub>, O<sub>3</sub> et O<sub>4</sub> ainsi que ceux du cycle dioxaphospholane. La valeur de l'angle O<sub>1</sub>—P...O<sub>4</sub>

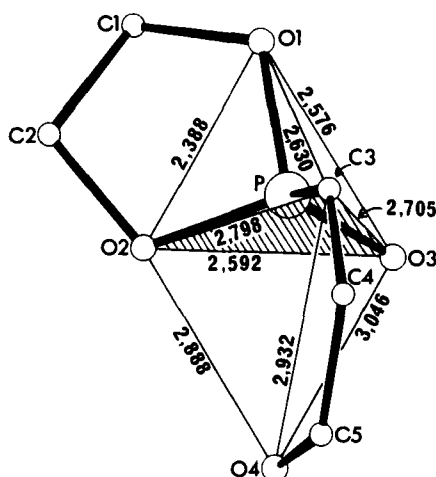


FIGURE 2 Représentation de la molécule de **2**, fortement élaguée, suivant une pseudo-bipyramide trigonale.

( $164.3^\circ$ ) ainsi que celles des angles dièdres entre les trois plans  $\text{PO}_1\text{O}_2$ ,  $\text{PO}_1\text{C}_3$ ,  $\text{PO}_1\text{O}_3$ , et entre les trois autres  $\text{PO}_2\text{O}_4$ ,  $\text{PC}_3\text{O}_4$ ,  $\text{PO}_3\text{O}_4$  (moyenne  $60^\circ$ ) suggèrent l'amorce d'une bipyramide trigonale, déformée dans l'état présent, centrée sur le phosphore et admettant pour base triangulaire les atomes  $\text{O}_2$ ,  $\text{O}_3$  et  $\text{C}_3$ , les atomes  $\text{O}_1$  et  $\text{O}_4$  se situant en position apicale. Pour une géométrie idéale, les angles ci-dessus adopteraient les valeurs respectives de  $180^\circ$  pour le premier et  $60^\circ$  pour les autres. L'atome de phosphore serait contenu dans le plan de base avec une bonne approximation alors qu'il s'en écarte de  $0.419 \text{ \AA}$ . La symétrie par rapport au plan de base impliquerait que soient égales les distances des atomes  $\text{O}_1$  et  $\text{O}_4$  à ce plan, alors qu'elles sont respectivement de  $1.985$  et  $2.500 \text{ \AA}$ . Il en est de même des distances séparant  $\text{O}_1$  et  $\text{O}_4$  des atomes  $\text{O}_2$ ,  $\text{O}_3$  et  $\text{C}_3$  définissant le plan de base et qui diffèrent de  $0.3$  à  $0.5 \text{ \AA}$ .

## DISCUSSION ET CONCLUSION

La Figure 3 compare la géométrie de **2** à celle d'une bipyramide trigonale centrée sur le phosphore pentacoordiné d'un spiroposphorane<sup>21</sup> et mentionne l'équation chimique correspondant à l'hydrolyse du spiroposphorane **1** qui conduit au phosphonate étudié **2**. Bien que n'étant pas en possession de la structure cristalline de **1**, on peut imaginer, sans risque d'erreur, que **1** possède la structure représentée sur la Figure 3.

Dans ces conditions, on peut à partir de ces données, formuler deux remarques:

- 1) La structure de **2** est telle que l'on retrouve pour cette molécule la structure

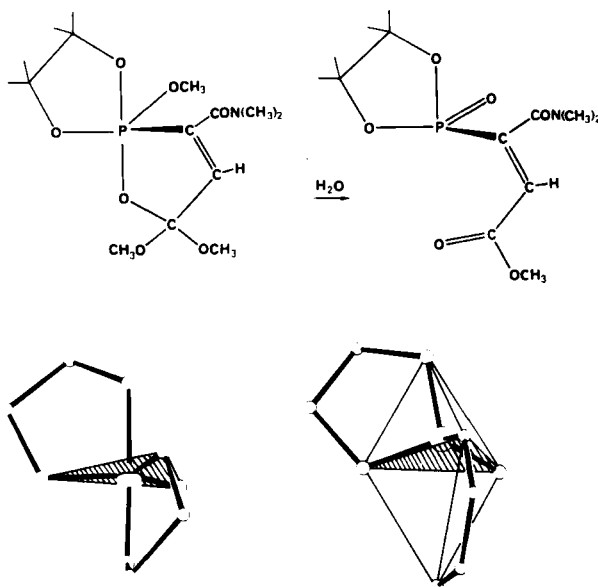
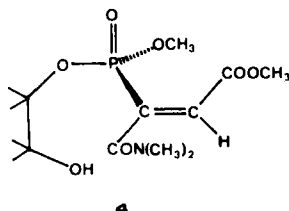


FIGURE 3 Géométries moléculaires et réaction d'hydrolyse.

légèrement déformée du spiroposphorane dont il est issu. Cette observation est surprenante car on aurait pu imaginer une multitude d'autres positions du groupe carbonyle de la fonction ester nouvellement formée. On peut interpréter ce phénomène comme correspondant à la préfiguration même dans l'état solide d'un intermédiaire réactionnel pentacoordiné.

Cette observation amène une seconde remarque.

2) Il est difficile d'imaginer un effet mémoire du spiroposphorane **1** car comme l'a montré l'un de nous,<sup>4</sup> la RMN <sup>31</sup>P permet de mettre en évidence la présence au cours de l'hydrolyse à température ambiante du phosphonate "ouvert" **4**.



On peut raisonnablement proposer deux mécanismes d'hydrolyse relativement voisins.

Le premier (Schéma 1) ferait intervenir une coupure apicale d'une liaison P—O libérant ainsi le pinacol. Il se formerait alors le phosphonate **4** par suite de l'ouverture de la forme "orthoester" sous l'action de l'eau. Ensuite, le phosphonate **4** donnerait tout à fait normalement le phosphonate **2** par refermeture du cycle dioxaphospholane avec expulsion de méthanol.

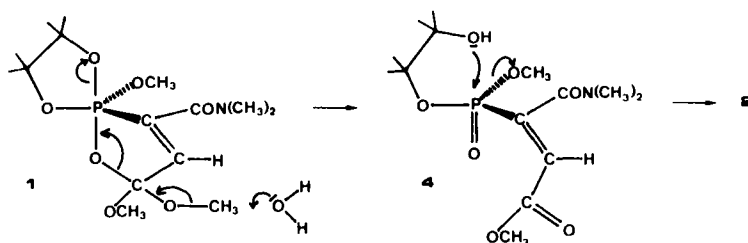


SCHÉMA 1

Le second, plus classique (Schéma 2), ferait intervenir une attaque de l'eau sur l'atome de phosphore formant alors un intermédiaire P VI qui par une ouverture apicale amènerait la forme "orthoester" à se stabiliser sous forme "ester". Ensuite, une nouvelle ouverture apicale libérant le pinacol permettrait d'accéder au phosphonate **4**. Enfin le phosphonate **4** donnerait accès au phosphonate **2** par le même processus que celui décrit dans le Schéma 1.

En conclusion, l'étude de cette structure apporte une contribution expérimentale importante aux travaux de H. B. Bürgi<sup>23</sup> dont l'essentiel porte sur la relation structure-énergie avec comme application expérimentale l'étude de trajets réactionnels déterminés à partir de données cristallographiques. On peut donc dans notre cas rationaliser cette structure de la manière suivante:

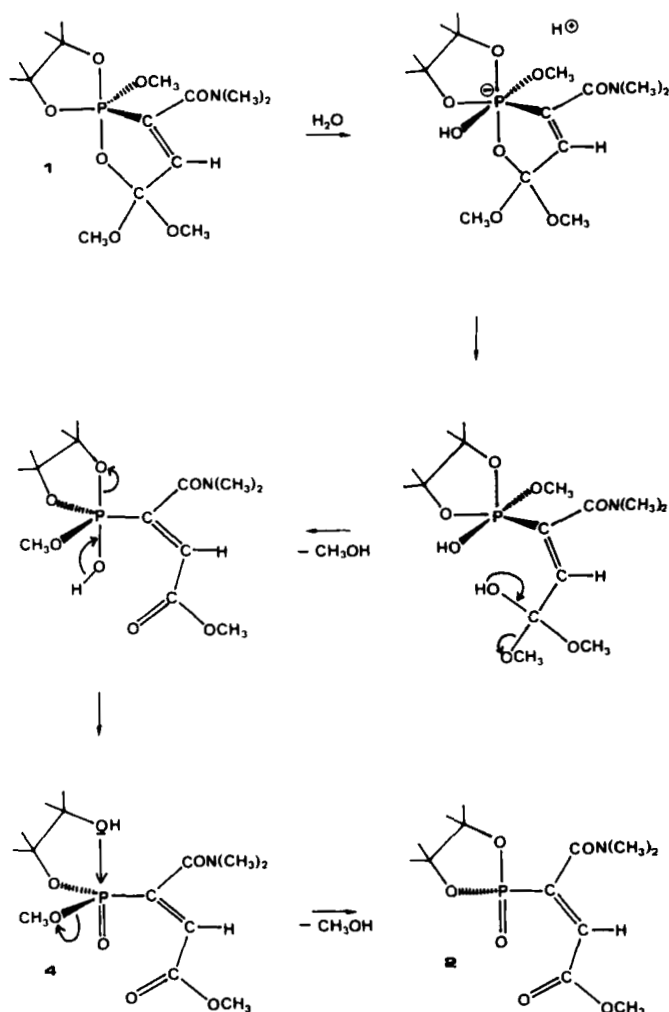
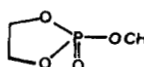


SCHÉMA 2

L'oxygène céto du groupe ester, par l'une de ses paires électroniques, joue le rôle de nucléophile envers le phosphore électrophile. Il est à la fois cohérent et captivant de constater que le cycle dioxaphospholane se trouve exactement dans la situation représentée par F. H. Westheimer<sup>24</sup> il y a trente ans lorsqu'il étudiait

l'hydrolyse de 

Enfin, cela prouve une fois de plus que toute interaction intramoléculaire est favorisée par rapport aux interactions intermoléculaires. L'importance des structures pentacoordinées comme intermédiaires réactionnels n'est plus à faire. Or, l'examen global de l'hydrolyse met en relief que la structure du phosphonate 2 prend place entre deux structures pentacoordinées, une réelle et une à venir.

TABLEAU VII

Paramètres de la maille et conditions d'enregistrement des intensités des faisceaux diffractés.

Formule brute	PO <sub>6</sub> NC <sub>13</sub> H <sub>22</sub>
Masse Molaira	319.11
Paramètres de la maille: $a = 16.325(4)$ $b = 7.754(2)$ $c = 14.106(3)$ Å	
$\beta = 116.06(2)^\circ$	
Groupe spatial:	P2 <sub>1</sub> /a
$V(\text{\AA})^3$	1604.07
$d_x$	$1.32 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$
Rayonnement	$\lambda \text{ CuK}\alpha = 1.5418 \text{ \AA}$
Domaine angulaire	$3.00 \leq \theta \leq 69.00^\circ$
Mode de balayage	$\Theta/2\Theta$
Nombre de réflexions mesurées $I \geq 2\sigma(I)$	5729
Nombre de réflexions indépendantes	2874
Facteur d'accord entre réflexions symétriques	0.06

## PARTIE EXPERIMENTALE

### Etude Spectroscopique

La structure des différents composés a été confirmée par:

- leurs spectres RMN du phosphore enregistrés sur appareil Jeol FX90Q. Les déplacements chimiques sont comptés positivement vers les champs faibles par rapport à H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (85%) pris comme référence externe;
- leurs spectres RMN du proton effectués sur un appareil Jeol MH100 (100 MHz) avec l'échantillon solubilisé dans CCl<sub>4</sub>, CDCl<sub>3</sub> ou C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, le TMS servant de référence interne;
- leurs spectres RMN de carbone 13 réalisés sur appareil Jeol FX90Q. Le produit est solubilisé dans CDCl<sub>3</sub> et les déplacements chimiques sont mesurés par rapport au TMS pris comme référence interne;
- leurs points de fusion, pris par projection sur un banc Kofler ou leurs points d'ébullition et leurs indices de réfraction.

**Hydrolyse du Spirophosphorane 1: Obtention du Phosphonate 2.** Le spirophosphorane **1** fraîchement obtenu à partir de 3.00 m moles d'ylures est agité pendant 2 heures à 40°C en présence de 3 ml de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> et 1 ml d'eau. Le mélange refroidi à 20°C est extrait par le dichlorométhane puis séché sur Mg SO<sub>4</sub>. L'huile obtenue cristallise à température ambiante. Les cristaux sont filtrés sous vide et rincés à l'éther. On obtient en deux fois 0.67 g (2.10 m moles) de phosphonates **2** (point de fusion 163–164°C) avec un rendement de 70% par rapport à l'ylure.

Le phosphonate **2** est obtenu sous forme de beaux cristaux par évaporation simple d'une solution dans l'éther.

**Etude par Diffraction des Rayons X.** L'enregistrement des données de diffraction a été réalisé sur diffractomètre automatique Philips PW 1100. Les paramètres de la maille affinés à partir de 25 réflexions indépendantes et les caractéristiques de l'enregistrement sont regroupés dans le Tableau VII.

La structure a été déterminée par méthodes directes (MULTAN<sup>25</sup>). L'affinement a été réalisé à l'aide de la chaîne de programmes SHELX.<sup>26</sup> Tous les atomes d'hydrogène ont pu être localisés sur des séries de Fourier "différence". Après affinement de tous les atomes, l'agitation thermique des atomes d'hydrogène étant considérée comme isotrope, les facteurs R et Rw finals sont respectivement de 6.1% et 7.3%. Le premier pic non interprété sur la série différence a une densité inférieure à  $0.03 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$ .

## REFERENCES

1. D. El Manouni, Y. Leroux et R. Burgada, *Tetrahedron* **42**, 2435 (1986).
2. Y. Leroux, D. El Manouni et R. Burgada, *Tetrahedron Letters* **22**, 3393 (1981).

3. R. Burgada, Y. O. El-Koshniah et Y. Leroux, *Tetrahedron* **41**, 1207 (1985).
4. L. Labaudiniere et R. Burgada, *Phosphorus and Sulfur* **24**, 235 (1985).
5. D. Bernard, Thèse de Doctorat d'Etat, Paris (1974).
6. C. K. Johnson, ORTEP, Report ORNL-3794, Oak Ridge National Laboratory Tennessee (1965).
7. G. Samuel et R. Weiss, *Tetrahedron* **26**, 2995 (1970).
8. G. Samuel et R. Weiss, *Tetrahedron* **26**, 3005 (1970).
9. G. Samuel et R. Weiss, *Tetrahedron* **28**, 3951 (1970).
10. V. A. Uchtman et R. A. Gloss, *J. Phys. Chem.* **76**, 1298 (1972).
11. J. Iball, P. Kaye et J. A. Miller, *J. C. S. Perkin II*, 650 (1974).
12. G. Maas, K. Fischer et M. Regitz, *Acta Cryst* **B30**, 1140 (1974).
13. T. J. R. Weakley, *Acta Cryst.* **B32**, 2889 (1976).
14. R. Hoge et G. Maas, *Acta Cryst.* **B32**, 3339 (1976).
15. S. W. Peterson, E. Gebert, A. H. Reis Jr., M. E. Druyan, G. W. Mason et D. F. Peppard, *J. Phys. Chem.* **81**, 466 (1977).
16. E. Gebert, A. H. Reis Jr., M. E. Druyan, S. W. Peterson, G. W. Mason et D. F. Peppard, *J. Phys. Chem.* **81**, 471 (1977).
17. G. I. Birnbaum, G. W. Buchanan et F. G. Morin, *J.A.C.S.* **99**, 6652 (1977).
18. Z. Ruzic-Toros, B. Kojic-Prodic et M. Sljukic, *Acta Cryst.* **B34**, 3110 (1978).
19. M. D. Crenshaw, S. J. Schmolka, H. Zimmer, R. Whittle et R. C. Elder, *J. Org. Chem.* **47**, 101 (1982).
20. W. E. Krueger et E. J. Miller, *Phosphorus and Sulfur* **24**, 251 (1985).
21. M. Willson, F. Mathis, R. Burgada, R. Enjalbert, J. J. Bonnet et J. Galy, *Acta Cryst.* **B34**, 629 (1978).
22. J. Ohanessian, Thèse de Doctorat d'Etat, Université Paris-Nord (1986).
23. H. B. Bürgi, *Angew. Chem. Internat. Edit.* **14**, 460 (1975).
24. F. H. Westheimer, *Acc. Chem. Research.* **1**, 70 (1968).
25. P. Main, L. Lessinger, M. M. Woolfson, G. Germain et J. P. Declercq "MULTAN", A system of computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures for X-Ray Diffraction Data. Universities of York, Louvain (1977).
26. G. Sheldrick, "SHELX", Program for Crystal Structure Determination. Univ. of Cambridge, England (1976).