

This article was downloaded by:

On: 28 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>

BICYCLOPHOSPHANES ET DIOXAZAPHOSPHOCANES : RÉACTIVITÉ ET DIFFÉRENCES CONFORMATIONNELLES

Douraid Houalla^a; Jacques Bell An^a; Jean-Michel Grevy^a; Lydia Lamandé^b; Joel Jaud^b

^a Laboratoire de Synthèse et de Physicochimie de Molécules d'Interêt Biologique Associé au CNRS, Université Paul Sabatier Toulouse III, Toulouse Cedex 4, France ^b Centre d'Elaboration des Matériaux et d'Études Structurales du CNRS, 29, Toulouse, France

To cite this Article Houalla, Douraid , An, Jacques Bell , Grevy, Jean-Michel , Lamandé, Lydia and Jaud, Joel(2000) 'BICYCLOPHOSPHANES ET DIOXAZAPHOSPHOCANES : RÉACTIVITÉ ET DIFFÉRENCES CONFORMATIONNELLES', *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 159: 1, 1 – 22

To link to this Article: DOI: 10.1080/10426500008043646

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/10426500008043646>

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.

BICYCLOPHOSPHANES ET DIOXAZAPHOSPHOCANES : RÉACTIVITÉ ET DIFFÉRENCES CONFORMATIONNELLES

DOURAID HOUALLA^{a*}, JACQUES BELLAN^a,
JEAN-MICHEL GREVY^a, LYDIA LAMANDÉ^a et JOEL JAUD^b

^aLaboratoire de Synthèse et de Physicochimie de Molécules d'Interêt Biologique
Associé au CNRS, Université Paul Sabatier Toulouse III. 31062 Toulouse Cedex 4
France et ^bCentre d'Elaboration des Matériaux et d'Études Structurales du CNRS,
29 rue Jeanne Marvig, 31400 Toulouse, France

(soumis le 8 mai 1999 ; révisé le 13 juillet 1999)

The stereochemistry as well as the molecular modelling of the dioxazaphosphocanes 3a - 3c, 4a - 4c, 9, 11, 12, 13 and 14 underline the direct connexion between the conformation of the dioxazaphosphocane eight membered ring and the substitution on the carbon atoms of this ring.

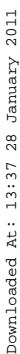
Mots-clés: *Bicyclophosphanes, Dioxazaphosphocanes, Stereochemistry, Molecular Modelling.*

INTRODUCTION

Les "bicyclophosphanes"¹ du type **I** présentent une très grande réactivité : hydrolyse², acidolyse^{3,4}, addition oxydante des amines⁵, des alcools⁶⁻¹¹, des thiols¹², des peroxydes et disulfures¹³, des dicétones^{6,14} ont lieu généralement à la température ambiante avec des rendements quantitatifs. Il en est de même de l'oligomérisation qui est spontanée à cette température¹⁵. Cette très grande réactivité est très vraisemblablement due à la contrainte stérique introduite par la structure bicyclique.

En fait les résultats que nous avons rapportés jusqu'à présent ont été majoritairement obtenus avec le bicyclophosphane tétraméthylé **1**. Au

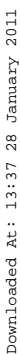
* Correspondant.



Downloaded At: 13:37 28 January 2011

Downloaded At: 13:37 28 January 2011

Downloaded At: 13:37 28 January 2011



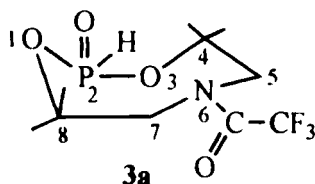
Downloaded At: 13:37 28 January 2011

Downloaded At: 13:37 28 January 2011

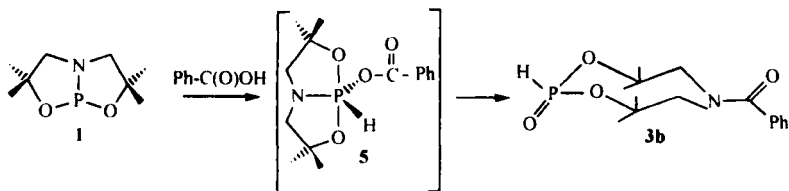
- Downloaded At: 13:37 28 January 2011

phosphonate **3a** ainsi obtenu montre, qu'à la température ambiante, le conformère observé est **asymétrique** : les quatre substituants CH_3 ainsi que les quatre protons N-CH_2 sont tous distincts. A -80°C on détecte deux autres conformères, dans le rapport 80/20, tous deux également **asymétriques**³.

L'étude, par diffraction des rayons X à 20°C , de la structure moléculaire de **3a**³, montre que le cycle à huit chaînons de ce composé adopte une conformation bateau-chaise BC-2¹⁷ dans laquelle l'atome de phosphore occupe la position 2 et l'atome d'azote la position 6, la double liaison P=O ayant une orientation axiale. Cette structure est **asymétrique**. Elle rend parfaitement compte des observations faites en solution.



- ii. L'acide benzoïque réagit plus lentement. A -80°C la formation du bicyclic phosphorane **5** comme intermédiaire de la réaction d'acidolyse a clairement été mise en évidence³.



A la température ambiante, le phosphonate **3b** est le siège d'un équilibre entre plusieurs conformères. A 34°C le conformère détecté par RMN est **symétrique** : les quatre substituants CH_3 sont équivalents deux à deux ainsi que les deux groupes de protons N-CH_2 . Il en résulte que le plan passant par les atomes de phosphore et d'azote est un plan de symétrie de la molécule. En revanche, à -80°C , deux conformères **asymétriques**, (proportions 55/45), sont observés³.

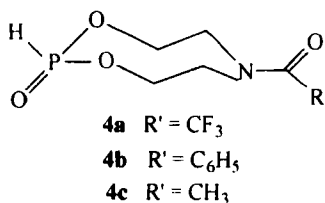
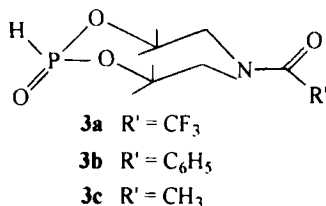
Dans le cadre de ce travail, nous avons complété ces réactions par l'action de l'acide acétique. Celui-ci se comporte comme l'acide

trifluoroacétique : réaction rapide à la température ambiante et pas de mise en évidence d'un intermédiaire réactionnel. L'hydrogénophosphonate **3c** ($R' = \text{CH}_3$) est une molécule **asymétrique**. En effet, le spectre de RMN ^1H (24°C) comporte quatre singulets correspondant aux substituants CH_3 , deux systèmes AB représentatifs des deux groupes de protons N-CH_2 alors que le proton lié au phosphore donne naissance à un seul doublet ($\delta = 5,6$, $^1J_{\text{HP}} = 708 \text{ Hz}$). Cette multiplicité se retrouve en RMN ^{13}C (34°C) : quatre doublets (couplage avec ^{31}P) pour les substituants CH_3 , deux singulets pour les noyaux de carbone N-CH_2 et deux doublets (couplage avec ^{31}P) pour les noyaux de carbone $\text{O-C}(\text{CH}_3)_2$.

II – Acidolyse du bicyclicophosphane 2

A la température ambiante, les trois acides utilisés réagissent instantanément sur le bicyclicophosphane **2**. Les phosphonates **4a**, **4b** et **4c** sont des solides blancs qui ont été caractérisés par analyse élémentaire, spectroscopie infra-rouge (**4b**) et RMN (^{31}P , ^1H , ^{13}C).

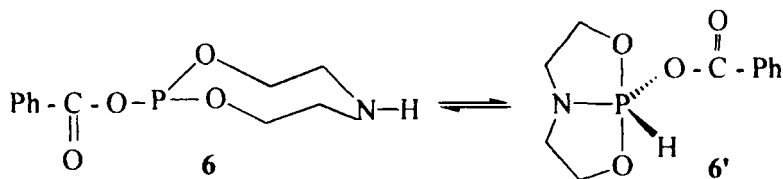
L'étude stéréochimique des hydrogénophosphonates **4a-c** conduit aux observations suivantes :



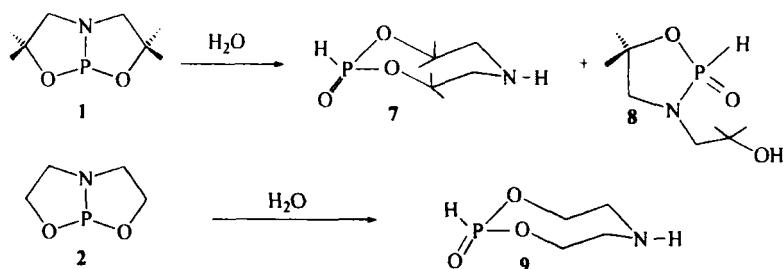
♦ A la température ambiante les phosphonates **4a** et **4c** existent sous une seule conformation moyenne **asymétrique**. En effet dans les spectres de RMN ^1H , enregistrés à 24°C , on note la présence de deux systèmes du type ABKLX ($X = \text{P}$) pour les protons $\text{O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}$ et d'un seul doublet pour le proton H-P alors que le groupement CH_3 de **4c** ne donne naissance qu'à un seul singulet. Dans les spectres de RMN ^{13}C on détecte deux singulets pour les noyaux de carbone N-CH_2 , deux doublets ($^2J_{\text{C-O-P}}$) pour les noyaux de carbone O-CH_2 , un quadruplet ($^1J_{\text{C-F}}$) pour le groupement CF_3 et un quadruplet ($^2J_{\text{C-C-F}}$) pour le noyau de carbone $\text{C}(\text{O})$ de **4a** ainsi qu'un singulet pour le groupement CH_3 de **4c**.

♦ Le phosphonate **4b** a un comportement comparable à celui de **3b**. A la température ambiante son spectre de RMN ^1H montre qu'il y a un échange entre plusieurs conformères dont la vitesse est du même ordre de grandeur que celle de l'observation en RMN : les protons $\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}$ donnent naissance, entre $\delta = 3,2$ et $\delta = 5$, à un ensemble de massifs ayant des signaux larges non résolus. A 34°C , température d'enregistrement du spectre de RMN ^{13}C , l'échange est devenu rapide par rapport à l'échelle de temps de la RMN puisque les signaux sont fins et parfaitement analysables. Toutefois, contrairement à ce qui a été observé avec **3b** où la conformation moyenne résultant de cet échange est **symétrique**, celle de **4b** est **asymétrique** : les noyaux de carbone $\text{N}-\text{CH}_2$ donnent naissance à deux singulets et les noyaux de carbone OCH_2 à deux doublets. Ce résultat représente une première différence entre les comportements des bicyclopophosphanes **1** et **2**.

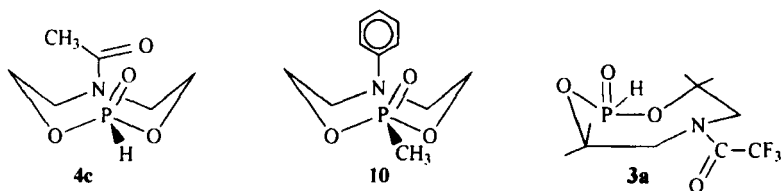
♦ Une deuxième différence se trouve dans la nature de l'intermédiaire de cette réaction. Alors que dans le cas de **3b**, le phosphorane **5** a été parfaitement identifié comme intermédiaire, aucun composé comparable n'a été détecté dans les mêmes conditions avec **4b** : le spectre de RMN ^{31}P , enregistré à partir de -90°C avec une augmentation progressive de la température, ne présente aucun signal dans le domaine de résonance des phosphoranes. Il comporte, en revanche, un signal de faible intensité à $\delta = 128$ qui disparaît à -70°C . Le déplacement chimique de ce signal serait compatible avec la présence du phosphite **6**, tautomère du phosphorane **6'**, qui serait l'intermédiaire de cette réaction. La raison de cette différence sera explicitée dans la conclusion générale de ce travail.



♦ Une troisième différence se trouve dans le résultat de l'hydrolyse, considérée comme un cas particulier de l'acidolyse, de ces deux bicyclopophosphanes. Alors que cette réaction conduit dans le cas de **1** aux deux hydrogénophosphonates concevables **7**¹⁸ ($\delta^{31}\text{P} = -7$, $^1\text{J}_{\text{PH}} = 701,3$) et **8**¹⁸ ($\delta^{31}\text{P} = 18,5$, $^1\text{J}_{\text{PH}} = 654,3$), seul le dérivé **9** est obtenu dans l'hydrolyse de **2**.



♦ Une quatrième différence apparaît lors de l'étude de la structure moléculaire, déterminée par diffraction des rayons X^* , du phosphonate **4c** (Figure 1) considéré comme représentatif des phosphonates issus du bicyclophosphane **2**. En effet, comme on peut le voir sur la figure 1, le cycle à huit chaînons adopte une conformation de type couronne avec une orientation axiale de la liaison phosphoryle $\text{P}=\text{O}$ qui éclipse pratiquement la liaison azote-carbone $\text{N}-\text{C}$ extracyclique alors que dans le phosphonate **3a** que l'on peut, de la même manière, considérer comme représentatif des phosphonates issus du bicyclophosphane **1**, le même cycle adopte une forme bateau-chaise. A titre de comparaison, rappelons que le phosphonate **10** se présente sous une forme couronne aussi bien à l'état solide¹⁹ qu'en solution²⁰.



♦ Une autre différence apparaît quand on examine les constantes de couplage $^1\text{J}_{\text{H-P}}$: celles des phosphonates **4**, 737 Hz (**4a**), 730 Hz (**4b**) et 733 Hz (**4c**), sont sensiblement plus grandes que celles des phosphonates **3**, 707 Hz (**3a**), 698 Hz (**3b**) et 708 Hz (**3c**). Dans la mesure où la longueur de la liaison $\text{P}-\text{H}$ constitue un des paramètres qui influent sur la valeur de la constante $^1\text{J}_{\text{H-P}}$ les longueurs des deux liaisons $\text{P}-\text{H}$ mesurées par diffraction des rayons X, 1,09 Å dans **4c** et 1,2 Å dans **3a** représentent une

* Les données de diffraction des rayons X ont été déposées auprès du Cambridge Crystallographic Data Center U.K.

confirmation de cette observation puisque, toutes choses égales par ailleurs, la valeur de $^1J_{\text{H-P}}$ est d'autant plus grande que la liaison P-H est petite.

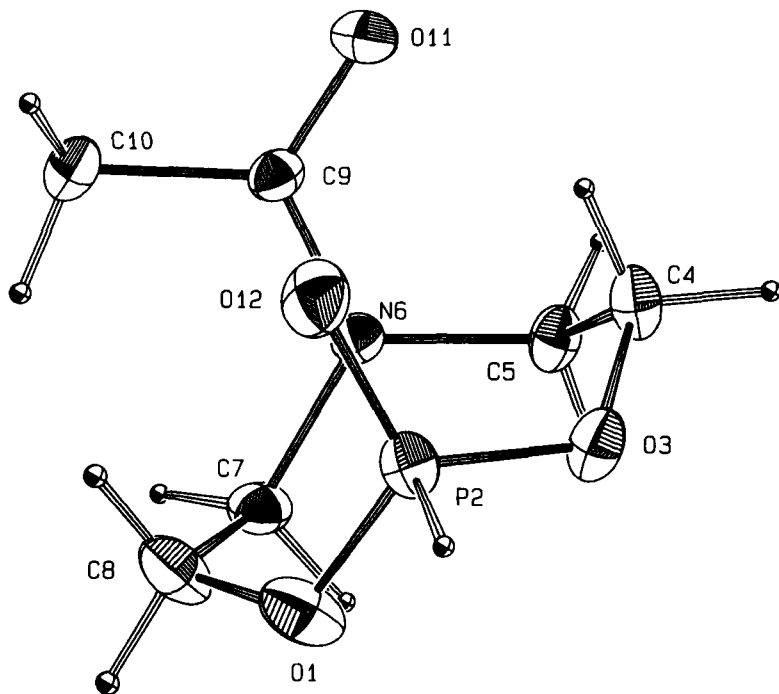


FIGURE 1 Représentation ORTEP de la structure moléculaire de l'hydrogénophosphonate **4c**

III - Modélisation

Les résultats exposés ci-dessus montrent indéniablement que les hydrogénophosphonates issus des bicyclopophosphanes **1** et **2** présentent des différences structurales non négligeables, la plus spectaculaire étant la conformation adoptée, à l'état solide, par le cycle à huit chaînons dans **3a** et **4c**. Il était donc intéressant de rechercher si une telle différence a un caractère général et si possible lui trouver une justification quantitative. Les progrès accomplis ces derniers temps dans le domaine de la modélisation nous ont incités à faire appel à cette technique.

Les calculs de modélisation ont été effectués avec le programme Insight II Version V 97²¹ basé sur le champ de forces ESFF avec les trois modules

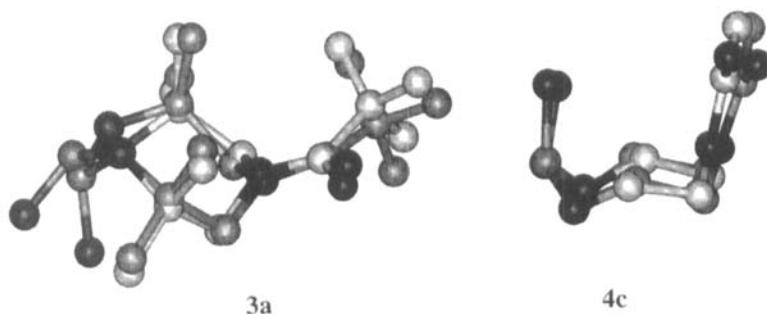


FIGURE 2 Superposition des structures expérimentales (atomes de carbone en blanc) et calculées des hydrogénophosphonates **3a** et **4c**. Rose = P, Rouge = O, Bleu = N, Vert = C. Pour des raisons de clarté les atomes d'hydrogène ont été omis (Voir Photo Couleur 1 à la fin du document)

Builder, Discover 3 et Analysis. La procédure utilisée est la suivante : construction de la molécule de départ puis minimisation de l'énergie suivie d'une ou de plusieurs dynamiques, à 1000°K, de 10000 femtosecondes chacune avec minimisation des structures les plus stables jusqu'à l'obtention de la plus petite valeur de l'énergie calculée.

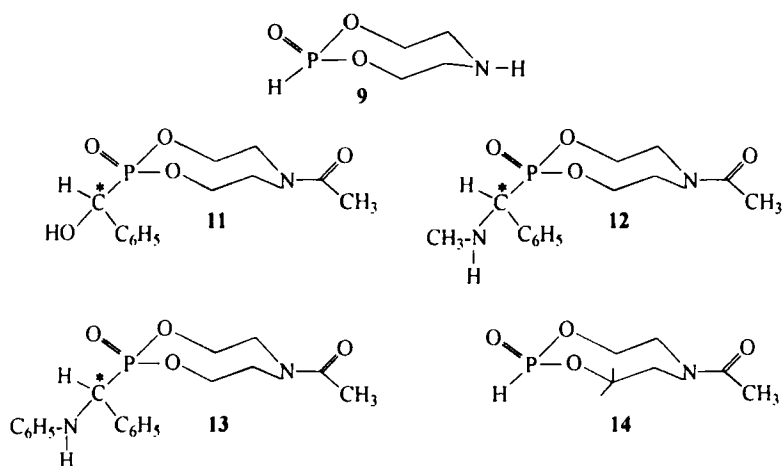
Dans un premier temps nous avons contrôlé la fiabilité des calculs mis en oeuvre en comparant, pour **3a** et **4c**, les structures calculées et expérimentales.

Pour **3a**, le cycle à huit chaînons de l'entité de plus basse énergie obtenue par cette procédure ($E = -8,05$ Kcal/mol) a une conformation **asymétrique** bateau-chaise BC-2 tout à fait comparable à celle observée dans la structure expérimentale³. La superposition de cette dernière à la structure calculée (Figure 2) se traduit par un RMS de 0,02 par atome ce qui est tout à fait satisfaisant compte tenu du fait que la modélisation décrit la structure moléculaire au zéro absolu et que la diffraction des rayons X a été réalisée à 20°C. En outre, nous trouvons parmi les structures de basse énergie, une autre entité très proche de la précédente ($E = -7,56$ Kcal/mol) dont le cycle à huit chaînons présente, lui aussi, une conformation **asymétrique** bateau-chaise BC-2. La mise en évidence de deux structures **asymétriques** très voisines rejoint les résultats de l'étude de ce composé par RMN qui, rappelons-le, a montré la présence, à -80°C^* , de deux conformères **asymétriques**³.

* Compte tenu des conditions expérimentales que nous pouvons mettre en œuvre, nous assimilons -80°C de la RMN au zéro absolu du calcul sans, pour autant, oublier le grand écart qui sépare ces deux températures.

Pour **4c** la structure de plus basse énergie ($E = 4,05$ Kcal/mol) est, là aussi, tout à fait comparable à la structure expérimentale : le cycle à huit chaînons adopte une conformation couronne **symétrique**, dans laquelle la liaison phosphoryle $P=O$ est en position axiale et éclipse la liaison C-N amide. La superposition des deux conduit (Figure 2) à un RMS de 0,01 par atome, ce qui est remarquable.

La concordance entre les structures expérimentales et calculées de **3a** et **4c** confère au calcul de modélisation mis en oeuvre une très grande fiabilité : les structures moléculaires ainsi calculées fournissent une image parfaitement crédible des molécules étudiées. Nous avons ainsi utilisé ces calculs pour avoir un aperçu des structures moléculaires des hydrogéno-phosphonates **3b**, **3c**, **4a**, **4b** qui ont servi à la comparaison de la réactivité des bicyclopophosphanes **1** et **2** ainsi que des dérivés **9**, **11**, **12**, **13** et **14** qui ont fait l'objet d'autres études au laboratoire¹⁶. Les résultats de ces calculs se présentent comme suit :



♦ Comme attendu, les phosphonates **3b** et **3c** ont une structure moléculaire tout à fait comparable à celle du dérivé **3a** : le cycle à huit chaînons y adopte une conformation **asymétrique** bateau-chaise BC-2 avec une orientation axiale de la double liaison $P=O$ (Figure 3). La même similitude se retrouve entre les structures moléculaires du dérivé **4c** et celle des phosphonates **4a** et **4b** où le même cycle adopte une conformation **symétrique** couronne dans laquelle la liaison phosphoryle $P=O$ a également une orientation axiale et éclipse la liaison C-N amide (Figure 4).

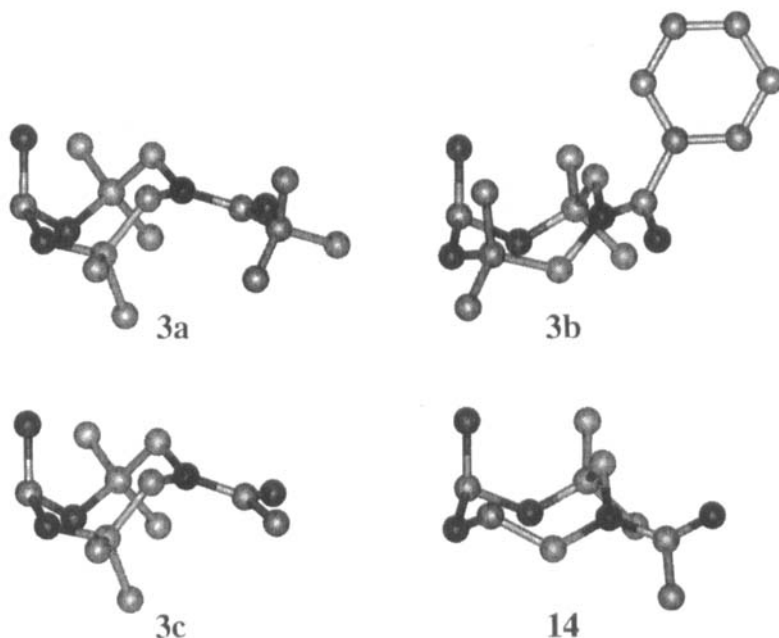


FIGURE 3 Représentation sous la forme de “ball and stick” des structures moléculaires calculées des hydrogénophosphonates **3a**, **3b**, **3c** et **14**. La forme bateau-chaise adoptée par le cycle dioxazaphosphocane est bien mise en évidence. Rose = P, Rouge = O, Bleu = N, Vert = C, Jaune = F. Pour des raisons de clarté les atomes d'hydrogène ont été omis (Voir Photo Couleur II à la fin du document)

♦ La substitution dans le phosphonate **4c**, soit du reste amide par un atome d'hydrogène (passage à l'hydrogénophosphonate **9**) soit de l'hydrogène lié à P par des groupes beaucoup plus lourds (passage aux dérivés **11**, **12** et **13**) n'a aucune influence sur la conformation du cycle dioxazaphosphocane : dans tous ces dérivés le cycle en question continue d'avoir une conformation **symétrique** couronne (Figure 4). En revanche la substitution de deux atomes d'hydrogène du cycle à huit chaînons par deux groupements méthyle, (passage au dérivé **14**), induit le passage à la conformation **asymétrique** bateau-chaise BC-2 observée dans le composé tétrasubstitué (Figure 3). Ces observations illustrent la grande sensibilité du cycle dioxazaphosphocane à la présence de substituants et surtout à la position de ces derniers.

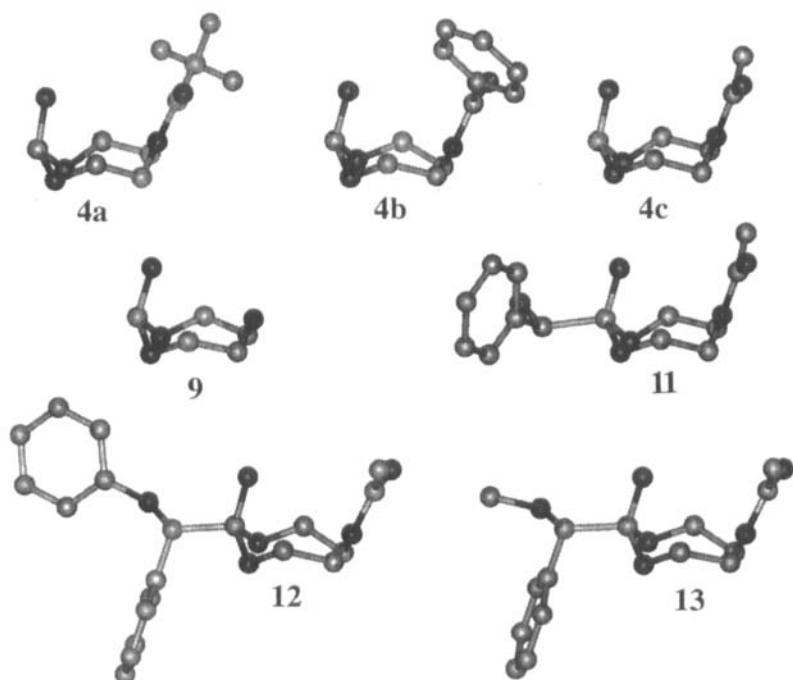


FIGURE 4 Les structures calculées des phosphonates **4a**, **4b**, **4c**, **9**, **11**, **12** et **13** mettent en évidence la forme couronne adoptée par le cycle dioxazaphosphocane. Rose = P, Rouge = O, Bleu = N, Vert = C, Jaune = F. Pour des raisons de clarté les atomes d'hydrogène ont été omis (Voir Photo Couleur III à la fin du document)

♦ Si l'on examine les valeurs des énergies potentielles E fournies par ces calculs on constate que celles des phosphonates tétrasubstitués **3a** (-8,05) **3b** (4,98) et **3c** (-27,17 Kcal/mol)), sont toujours plus basses que celles des dérivés non substitués homologues **4a**, (26,48), **4b** (37,86) et **4c** (4,05 Kcal/mol). Cette observation ne fait que traduire la stabilisation due à la substitution, bien connue en chimie.

IV - Asymétrie et Fonction Amide

L'examen des structures moléculaires des phosphonates **3** et **4** montre clairement que l'**asymétrie** observée en RMN n'a pas strictement la même origine dans les deux séries de composés. Dans les dérivés **4** où le cycle à

huit chaînons adopte une forme couronne dans laquelle le plan passant par les atomes de phosphore et d'azote est un plan de symétrie du cycle, cette **asymétrie** est uniquement due à l'empêchement à la libre rotation autour de la liaison C-N de la fonction amide, phénomène bien connu en chimie. La levée de l'**asymétrie** résulte de la libération de la rotation autour de la fonction amide. L'énergie de ce processus a été calculée à maintes reprises dans la littérature. Dans les dérivés **3**, la forme bateau-chaise BC-2 adoptée par le même cycle à huit chaînons est intrinsèquement **asymétrique**. Si cette conformation était conservée en solution ces composés resteraient **asymétriques** même si la rotation autour de la liaison C-N amide était libre. Il en résulte que, dans ce cas, la levée de l'**asymétrie** comporte deux termes énergétiques différents. Le premier représente la barrière de l'échange conformationnel du cycle à huit chaînons qui doit passer de la conformation bateau-chaise BC-2 à la conformation symétrique la plus proche qui dans le cas du cyclooctane auquel on peut, en première approximation, assimiler le cycle dioxazaphosphocane, est une forme couronne²². Le deuxième est la "barrière" amide proprement dite qui se trouve dans un domaine de 15 à 22 Kcal/mole²³. Nous avons donc entrepris l'étude, par RMN, de la "**symétrisation**" de ces deux types de phosphonates sous l'effet de la température afin de vérifier si les données quantitatives ainsi obtenues permettent de retrouver celles de la littérature.

L'étude de la **symétrisation** de **3a**, a été effectuée par RMN ¹H. Rappelons que les groupements CH₃ de ce composé donnent naissance à quatre singulets, deux ayant le même déplacement chimique soit $\delta = 0,99$ et deux autres à $\delta = 1,03$ et $1,32$. La coalescence de ces derniers, révélatrice de la levée de l'**asymétrie**, est intervenue à 62°C, sans aucune dégradation du composé. L'énergie d'activation, ΔG^\ddagger , calculée²⁴ à partir de ces données, est égale à 16,5 Kcal/mole.

Appliquée au dérivé non substitué homologue **4a**, cette technique s'est révélée inopérante. Malgré un chauffage, jusqu'à près de 130 °C, d'une solution toluénique du composé, la transformation attendue des signaux des protons OCH₂-NCH₂ (passage de deux systèmes du type AKLMX (X = P) à un seul système du type A₂L₂X) n'a pas été obtenue, très vraisemblablement en raison des couplages qui existent entre ces protons. En outre une dégradation partielle du soluté a été observée. Dans ces conditions nous avons contourné cette difficulté en étudiant, par RMN ³¹P, la levée de l'**asymétrie** dans les phosphonates **11 - 14**. En effet, l'introduction d'un centre chiral carboné, dans les trois premiers et d'un atome de phos-

phore chiral dans le dernier en même temps que le blocage de la fonction amide se traduit par le fait que ces composés existent sous la forme de deux mélanges racémiques diastéréoisomères. La libération de la rotation autour de la liaison C-N de la fonction amide supprime un des deux centres chiraux et de ce fait le nombre d'entités présentes en solution et détectées en RMN passe de 2 à 1. Effectivement le chauffage de la solution provoque un phénomène d'échange classique : les deux signaux dus aux deux diastéréoisomères (voir la partie expérimentale) s'élargissent, coalescent à des températures différentes (22 °C pour **11**, 82 °C pour **12**, 70 °C pour **13** et 67 °C pour **14**) et finissent par donner un signal unique fin. Les énergies d'activation calculées à partir de ces données sont respectivement égales à 16,2 Kcal/mole pour **11**, 18,9 Kcal/mole pour **12** et **13** et 17,4 Kcal/mole pour **14**. Ces valeurs sont cohérentes avec les données de la littérature. Toutefois on peut remarquer que l'énergie, 17,4 Kcal/mole, calculée pour le composé **14** dont le cycle à huit chaînons adopte la forme BC-2 pourrait comporter, comme dans le cas de **3a**, les deux barrières nécessaires à la symétrisation totale : passage à la forme couronne et déblocage de la fonction amide. Dans les conditions de cette expérience il ne nous est pas possible de savoir si le passage à la forme couronne a bien eu lieu, car la RMN ^{31}P à la différence de la RMN ^1H , ne peut pas le montrer. Quoiqu'il en soit il apparaît que la barrière amide dans **3a** est inférieure, d'au moins 1 Kcal/mole, à celle de **14**. Ceci pourrait être dû à l'effet du groupe trifluorométhyle dont l'électronégativité supérieure à celle du groupe méthyle pourrait contribuer à diminuer le caractère double de la liaison C-N conduisant ainsi à une diminution de la barrière.

V - CONCLUSION

L'analyse stéréochimique (RMN et détermination des structures moléculaires par diffraction des rayons X) ainsi que la modélisation des dioxazaphosphocanes issus des bicyclopophosphanes **1** et **2** mettent en évidence l'effet capital de la substitution sur les atomes de carbone. Cette substitution qui favorise la cyclisation est responsable de la différence entre les intermédiaires de la réaction d'acidolyse des bicyclopophosphanes **1** et **2**. Dans le cas du dérivé non substitué cet intermédiaire est le phosphite à huit chaînons **6** alors que dans le cas du dérivé tétrasubstitué **1** l'intermédiaire est le bicyclopophosphorane **5** dont la formation est favorisée par la

présence des quatre substituants méthyle. Par ailleurs le passage de l'hydrogénophosphonate **9** aux dioxazaphosphocanes du type **4** qui résultent de la substitution de l'hydrogène amine par un reste amide, ne modifie pas la conformation couronne du cycle à huit chaînons de ces composés. Il en est de même pour les dérivés **11,12** et **13** issus de la substitution de l'atome d'hydrogène lié au phosphore de l'hydrogénophosphonate **4c**, par des substituants lourds. En revanche la présence de deux substituants méthyle sur un atome de carbone (dérivé **14**) suffit pour faire passer la conformation du cycle à huit chaînons de la forme couronne à la forme bateau-chaise-2 forme qu'on trouve tout naturellement dans les hydrogénophosphonates du type **3** qui présentent quatre substituants méthyles sur les atomes de carbone.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Appareillage

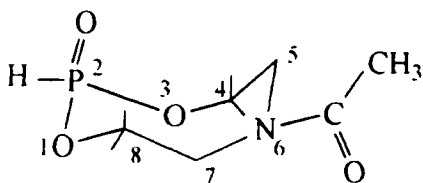
Les spectres de RMN ^1H , ^{13}C et ^{31}P ont été enregistrés avec des spectrographes Bruker AC 80, AC 200, AC 250, WM 250 et AC 400. Les déplacements chimiques, exprimés en parties par million du champ inducteur, sont mesurés avec une précision de $\pm 0,1$ pour ^{31}P et ^{13}C et de $\pm 0,05$ pour ^1H (références : tétraméthylsilane, TMS, pour ^1H et ^{13}C , H_3PO_4 à 85% pour ^{31}P). Les constantes de couplage, exprimées en Hz, sont mesurées avec une précision de $\pm 0,2$ Hz pour ^1H et de $\pm 0,5$ Hz pour ^{13}C . La résolution complète des spectres a été parachevée par des expériences de découplage homonucléaire proton-proton et hétéronucléaire proton-phosphore. Dans le cas de **4c**, un spectre cosy $^1\text{H}/^1\text{H}$ a été nécessaire pour l'identification des signaux des différents protons.

Les spectres Infra-Rouge ont été enregistrés avec un spectrographe Perkin-Elmer 1600

Synthèse

Les deux bicyclophosphanes de départ **1**⁹ et **2**^{13,14} sont connus depuis quelque temps. Il en est de même des hydrogénophosphonates **3a**³ et **3b**³ alors que le dérivé **3c** est original. En revanche tous les phosphonates issus du bicyclophosphane non substitué **2** sont originaux.

L*-hydrogénophosphonate **3c. A une solution de 1 g du bicyclicphosphane **1** (5,29 mmole) dans 20 mL de toluène, on ajoute lentement 0,30 mL (5,29 mmole) d'acide acétique. La réaction, suivie par RMN ^{31}P , est instantanée et exothermique. L'évaporation du toluène laisse une huile transparente qu'on place dans le congélateur à $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ après addition de pentane. Une centrifugation pendant 5 minutes à 9000 tours/minute fournit une poudre blanche que l'on sèche sous vide. Quantité obtenue : 1,13 g (Rdt. 86%) RMN ^{31}P (C_7D_8 , 32,4 MHz, δ , J en Hz) : $-5,3$ (d, $^1J_{\text{P-H}} = 705$). RMN ^1H (CDCl_3 400,13 MHz, δ , J en Hz) : 0,93 (s, 3H, CH_3 (4 ou 8)); 1,14 (s, 3H, CH_3 (4 ou 8)); 1,16 (s, 3H, CH_3 (8 ou 4)); 1,42 (s, 3H, CH_3 (8 ou 4)); 1,64 (s, 3H, CH_3 amide); 2,87 (d, 1H, $^2J_{\text{H-H}} = -15$, CH_2 (5 ou 7)); 3,11 (d, 1H, $^2J_{\text{H-H}} = -15$, CH_2 (5 ou 7)); 3,55 (d, 1H, $^2J_{\text{H-H}} = -15,6$, CH_2 (7 ou 5)); 3,97 (d, 1H, $^2J_{\text{H-H}} = -15,6$, CH_2 (7 ou 5)); 5,6 (d, 1H, $^1J_{\text{H-P}} = 708$, H-P). RMN ^{13}C (CDCl_3 , 100,62 MHz, δ , J en Hz) : 22,1 (s, CH_3 amide); 25,2 (d, $^3J_{\text{CP}} = 6,4$, CH_3 (4 ou 8)); 27,3 (d, $^3J_{\text{CP}} = 6,5$, CH_3 (4 ou 8)); 27,8 d $^3J_{\text{CP}} = 4,5$, CH_3 (8 ou 4)); 28,2 (d, $^3J_{\text{CP}} = 3$, CH_3 (8 ou 4)); 56 (s, C(5 ou 7)); 59,8 (s, C(7 ou 5)); 82,3 (d, $^2J_{\text{CP}} = 2,8$ C(4 ou 8)); 84,6 (d, $^2J_{\text{CP}} = 9,6$ C(8 ou 4)); 174 (s, C(O)). Spectroscopie de masse (DCI/NH_3) m/z : 250 ($\text{M} + 1$) $^{+}$ 100%, 267 ($\text{M} + 18$) $^{+}$ 41%.



L*-hydrogénophosphonate **4a. A une solution de 1,5 g (11,3 mmole) du bicyclicphosphane **2** dans 10 mL de toluène on ajoute, goutte à goutte et sous agitation, 1,3 g (11,4 mmole) d'acide trifluoroacétique. Le précipité blanc qui se forme est séparé par filtration sous argon et séché sous vide. Le dioxazaphosphocane **4a** est recristallisé dans le toluène. Quantité de produit obtenue : 1,8 g. Rdt. = 64%. RMN ^{31}P (C_7D_8 , 32,4 MHz, δ , J en Hz) : 5,4 (d, $^1J_{\text{P-H}} = 726$) RMN ^1H (CDCl_3 , 250,13 MHz, δ , J en Hz) : 3–4,8 (m, 8H, 2 systèmes AKMXY (Y = P) non résolus, O- CH_2 + N- CH_2); 6,79 (d, 1H, $^1J_{\text{H-P}} = 736,9^*$, H-P). RMN ^{13}C (C_7D_8 , 62,89 MHz, δ , J en Hz) :

* Les constantes de couplage $1J_{\text{PH}}$ dépendent du solvant. En outre les valeurs obtenues en RMN ^1H sont systématiquement différentes de celles obtenues en RMN ^{31}P .

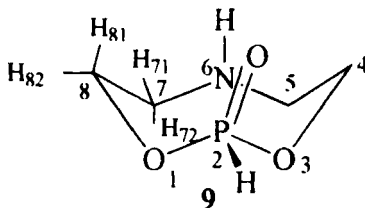
50,2 (q, $^4J_{C-F} = 2,9$, C(5 ou 7)); 51,9 (s, C(7 ou 5)); 62,2 (d, $^2J_{C-P} = 7,8$, C(4 ou 8)); 64,3 (d, $^2J_{C-P} = 7,4$, C(8 ou 4)); 116,7 (q, $^1J_{C-F} = 289,3$, CF₃); 157,4 (q, $^2J_{C-F} = 36,2$, C(O)). Analyse élémentaire C₆H₉F₃NO₄P. Calc. % : C 29,16 H 3,67 N 5,67. Trouvé % : C 29,1 H 3,6 N 5,6

***L'hydrogénophosphonate 4b.** A une solution de 2,72 g (20,5 mmole) du bicyclophosphane **2** dans 50 mL d'acétonitrile sec on ajoute, à la température ambiante, 2,5 g (20,5 mmole) d'acide benzoïque. La réaction est instantanée. Au cours de la concentration de la solution le dioxazaphosphocane **4b** précipite quand le volume de la solution est ramené à 20 mL. **4b** est séparé par décantation et recristallisé dans le toluène. Quantité obtenue : 1,93 g. Rdt : 37%. PF. = 99–101 °C. RMN ³¹P (CD₃CN, 32,4 MHz, δ, J en Hz) : 5,5 (d, $^1J_{P-H} = 725$). RMN ¹H (CDCl₃, 250,13 MHz, δ, J en Hz) : 3,2–5 (multiplets, 8H, N-CH₂ et P-O-CH₂); 6,78 (d, 1H, $^1J_{H-P} = 730,1$, H-P); 7,26–7,47 (m, 5H, C₆H₅). RMN ¹³C (CDCl₃, 62,89 MHz, δ, J en Hz) : 49,7(s, C(5 ou 7)); 51,7 (s, C(7 ou 5)); 64,3 (d, $^2J_{CP} = 8,2$, C(4 ou 8)); 64,7 (d, $^2J_{CP} = 7,1$, C(8 ou 4)); 126,4–129,5 (m, C aromatiques); 136,1 (s, C ipso); 172,7 (s, C(O)). I.R. (KBr) cm⁻¹ : 2438 (ν_{PH}), 1633 (ν_{C=O}), 1241 (ν_{P=O}). Analyse élémentaire C₁₁H₁₄NO₄P. Calc. % : C 51,77 H 5,53 N 5,49. Trouvé % : C 51,2 H 5,5 N 5,4.

***L'hydrogénophosphonate 4c.** A une solution de 4,43 g (33,3 mmole) du bicyclophosphane **2** dans 20 mL de toluène, on ajoute, à la température ambiante sous agitation, 2 g (33,3 mmole) d'acide acétique glacial. On observe très rapidement la formation d'un précipité blanc qu'on sépare par filtration. L'évaporation à sec du filtrat laisse déposer une poudre blanche. Les deux fractions sont rassemblées et le dioxazaphosphocane recherché est recristallisé dans le toluène. On obtient 2,39 g de cristaux blancs. Rdt. 52%. PF. = 137 °C. RMN ³¹P (C₇D₈, 32,4 MHz, δ, J en Hz) : 5,7 (d, $^1J_{P-H} = 733$). RMN ¹H{³¹P} (CDCl₃, 400,13 MHz, δ, J en Hz) : 2,03 (s, 3H, CH₃); 3,08 (octuplet, 1H, $^2J_{H-H} = -14,6$, $^3J_{H-H} = 9,1$, $^3J_{H-H} = 2,3$, H(71 ou 72)); 3,31 (octuplet, 1H, $^2J_{H-H} = -15,8$, $^3J_{H-H} = 8,2$, $^3J_{H-H} = 2,9$, H(51 ou 52)); 3,72 (octuplet, 1H, $^2J_{H-H} = -15,8$, $^3J_{H-H} = 5,3$, $^3J_{H-H} = 2,7$, H(52 ou 51)); 3,88 (octuplet, 1H, $^2J_{H-H} = -12$, $^3J_{H-H} = 4,3$, $^3J_{H-H} = 2,1$, H(81 ou 82)); 3,92–3,98 (m non résolu, 2H, H(42 ou 41) + H(72 ou 71)); 4,39 (octuplet, 1H, $^2J_{H-H} = -12,2$, $^3J_{H-H} = 8,2$, $^3J_{H-H} = 2,7$, H(41 ou 42)); 4,57 (octuplet, 1H, $^2J_{H-H} = -12,1$, $^3J_{H-H} = 9$, $^3J_{H-H} = 1,5$, H(82 ou 81)); 6,64 (s, 1H, H-P). RMN ¹³C (CDCl₃, 100,62 MHz, δ, J en Hz) : 22 (s, CH₃ amide); 25,2 (d, $^3J_{CP} = 6,4$, CH₃(4 ou 8)); 27,3 (d, $^3J_{CP} = 6,4$, CH₃(4 ou

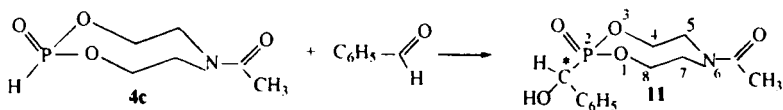
8)); 27,8 (d, $^3J_{CP} = 4,5$, $CH_3(8 \text{ ou } 4)$); 28,2 (d, $^3J_{CP} = 3$, $CH_3(8 \text{ ou } 4)$); 56 (s, C(5 ou 7)); 59,8 (s, C(7 ou 5)); 82,3 (d, $^2J_{CP} = 10,6$, C(4 ou 8)); 84,6 (d, $^2J_{CP} = 9,2$, C(8 ou 4)); 174 (s, C(O)).

L'hydrogénophosphonate 9.* 7,5 mL d'une solution 1M de H_2O dans l'acétonitrile (7,5 mmole) sont ajoutés, sous agitation, à une solution de 10 mL du même solvant contenant 0,1g (7,5 mmole) du bicyclopophosphane **2. La réaction est instantanée : l'hydrogénophosphonate **9** cristallise sous la forme de lamelles blanches lors de la concentration du milieu. Après filtration et séchage on obtient 1g du produit recherché. Rdt. = 90%. RMN ^{31}P ($CDCl_3$, 32,4 MHz, δ , J en Hz) : 6,1 (d, $^1J_{P-H} = 723$, H-P). RMN 1H ($CDCl_3$ 400,13 MHz, δ , J en Hz) :



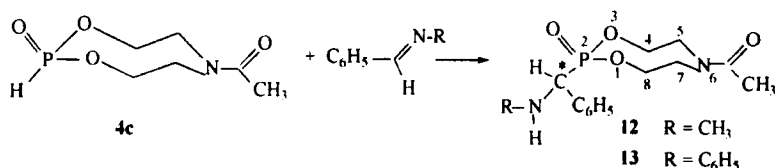
1,8 (s large, 1H, H-N); 2,64 (octuplet. 2H, $^2J_{H-H} = -14,8$, $^3J_{H-H} = 8$, $^3J_{H-H} = 3$, H(71 + 51) ou H(72 + 52)); 2,98 (octuplet. 2H, $^2J_{H-H} = -14,8$, $^3J_{H-H} = 5,2$, $^3J_{H-H} = 3$, H(72 + 52) ou H(71 + 51)); 3,8 (octuplet. 2H, $^2J_{H-H} = -11,5$, $^3J_{H-H} = 3$, $^3J_{H-H} = 5,2$, $^3J_{H-P} = 19,8$, H(81 + 41) ou H(82 + 42)); 4,1 (octuplet. 2H, $^2J_{H-H} = -11,5$, $^3J_{H-H} = 3$, $^3J_{H-H} = 8$, $^3J_{H-P} = 11,6$, H(82 + 42) ou H(81 + 41)); 6,7 (d, 1H, $^1J_{H-P} = 720$, H-P). RMN ^{13}C ($CDCl_3$, 100,62 MHz, δ , J en Hz) : 49,1 (s, C(5 + 7)); 67,6 (d, $^2J_{C-P} = 8,6$, C(4 + 8))

* *Le dioxazaphosphocane 11.* Pour synthétiser ce composé nous avons mis à profit la capacité du groupement P-H des hydrogénophosphonates à s'additionner sur une double liaison activée, en l'occurrence la double liaison $C=O$ du benzaldéhyde.



Parmi les différentes voies de synthèse décrites dans la littérature²⁵⁻³¹, nous avons vérifié que celle qui se déroule en l'absence de solvant et sur support solide³¹ est la plus appropriée en raison de l'absence de produits secondaires qui accompagnent les autres voies de synthèse réalisées en solution avec ou sans présence de base. Dans un ballon de 50 mL, nous mélangeons 472 mg (3,11 mmole) de CsF commercial finement pulvérisé à 165 mg (1,56 mmole) de benzaldéhyde et 300 mg (1,56 mmole) de **4c**. Le mélange est homogénéisé par addition de 0,5 mL de CH₂Cl₂. Après agitation d'une heure à la température ambiante, le dérivé **11** est extrait au CH₂Cl₂ et purifié par chromatographie sur silice (Rf = 0,05, éluant CH₂Cl₂/C₂H₅OH : 95/5). Nous obtenons 210 mg de cristaux blancs. Rdt = 45%. PF. = 157 °C. RMN ³¹P{¹H} (CDCl₃, 32,4 MHz, δ) : 20,89 (s), 20,98 (s) (2 diastéréoisomères). RMN ¹H (CDCl₃, 250,13 MHz, δ, J en Hz) : 2,07 (s, 3H, CH₃ amide); 3,09–4,02 (m, 4H, N-CH₂); 3,9–4,59 (m, 4H, O-CH₂); 5,06 (d, 2H, ²J_{H-C-P} = 11, H aldéhyde + OH); 7,29–7,48 (m, 5H, H aromatiques). RMN ¹³C (CDCl₃, 62,89 MHz, δ, J en Hz) : 21,8 (s, CH₃ amide); 50,1 (s, C(5 ou 7)); 51,8 (s, C(7 ou 5)); 65,5 (s, C(4 ou 8)); 65,6 (d, ²J_{C-O-P} = 8,6, C(8 ou 4)); 70,4 (d, ¹J_{C-P} = 164, C-P); 70,5 (d, ¹J_{C-P} = 164,1, C-P); 127,1 (d, ³J_{C-P} 5,2, 2 C *ortho* aromatiques); 127,2 (s, C *para* aromatique); 128,3 (s, 2 C *mé*ta aromatiques); 136,1 (s, C *ip*so); 171,4 (s, C=O). IR (KBr): ν_{C=O} = 1636 cm⁻¹; ν_{O-H} = 3357 cm⁻¹; ν_{P=O} = 1261 cm⁻¹. Analyse élémentaire C₁₃H₁₈NO₅P Calc.% : C 52,17 H 6,06 N 4,68 Trouvé % : C 52,2 H 6,2 N 4,6.

*Les dioxazaphosphocanes **12** et **13**. L'addition du groupement P-H des hydrogénophosphonates sur la double liaison imine est l'une des voies de synthèse les plus répandues pour accéder aux α-aminoalcanephosphonates³¹⁻³³.



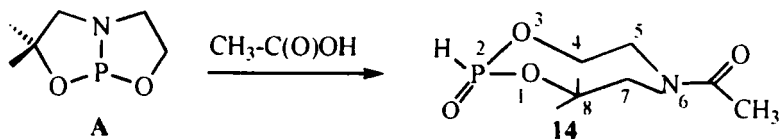
A l'inverse de ce que nous avons observé avec le benzaldéhyde, les meilleures conditions expérimentales sont celles où la réaction se déroule dans un solvant et non en milieu sec.

Pour le composé **12** nous avons dissous 1 g (5,2 mmole) de **4c** dans 10 mL de diméthylformamide (DMF) auxquels nous avons ajouté 0,8 g

(6,7 mmole) de N-benzylidène méthylamine $C_6H_5-CH=N-CH_3$. Le mélange est chauffé à 70 °C pendant 12 heures, puis le solvant est éliminé et le dérivé **12** est purifié par chromatographie sur silice (Rf 0,1, éluant : CH_2Cl_2/C_2H_5OH 50/50). Nous avons obtenu 1,3 g d'une huile visqueuse. Rdt. = 80%. RMN $^{31}P\{^1H\}$ (CD_3CN , 32,4 MHz, δ): 21,9 (s); 22,15 (s) (2 diastéréoisomères). RMN 1H (CD_2Cl_2 , 250,13 MHz, δ , J en Hz) : 1,85 (s, 3H, CH_3-N); 2,09 (s, 3H, $CH_3-C(O)$); 2,8–4,07 (m, 8H, 2 systèmes ABKLX (X=P) non résolus, CH_2-N et CH_2-O-P); 3,7 (d, 2H, $^2J_{HCP} = 19,8$, H-C-P); 7,07 (m, 5H, H aromatiques). RMN ^{13}C (CD_2Cl_2 , 62,89 MHz, δ , J en Hz) : 21,6 (s, CH_3 amide); 34,7 (d, $^3J_{C-P} = 2,8$, CH_3-N); 35,7 (d, $^3J_{C-P} = 2,5$, CH_3-N); 50 (d, $^3J_{C-P} = 3,8$, C(5 + 7)); 51,6 (s, C(5 + 7)); 62,2 (d, $^1J_{C-P} = 158,6$, C-P); 62,4 (d, $^1J_{C-P} = 158,6$, C-P); 65,1 (d, $^2J_{C-P} = 8,5$, C(4 + 8)); 65,7 (d, $^2J_{C-P} = 8,5$, C(4 + 8)); 127,9 – 128,4 (m, C aromatiques); 134,9 (δ , $^2J_{C-P} = 4,6$, C *ipso*); 135 (d, $^2J_{C-P} = 3,9$, C *ipso*); 171,2 (s, C(O)). Analyse élémentaire $C_{14}H_{21}N_2O_4P$ Calc.% : C 53,84 H 6,78 N 8,97. Trouvé.% : C 53,6 H 6,8 N 8,9.

Le même mode opératoire est utilisé pour la synthèse de **13** en partant des mêmes quantités de réactifs et en remplaçant le diméthylformamide par le toluène. Le dioxazaphosphocane **13** précipite quand le mélange réactionnel est ramené à la température ambiante. La poudre ainsi obtenue est filtrée et lavée au toluène. Rdt. = 85%. PF = 135 °C. RMN $^{31}P\{^1H\}$ (CD_2Cl_2 , 32,4 MHz, δ): 21,6 (s), 21,8 (s) (2 diastéréoisomères). RMN 1H (CD_2Cl_2 , 250,13 MHz, δ , J en Hz) : 2,08 (s, 3H, $CH_3-C(O)$); 3–4,75 (m, 8H, 2 systèmes ABKLX (X = P) non résolus, CH_2-N et CH_2-O-P); 7,2–7,8 (m, 10 H, H aromatiques). RMN ^{13}C (CD_2Cl_2 , 62,89 MHz, δ , J en Hz) : 23,8 (s, CH_3 amide); 52,1, 52,2, 53,6 et 53,8 (4s, C (5 + 7) des deux diastéréoisomères); 57,7 (d, $^1J_{C-P} = 156$, C-P); 67,7 (d, $^2J_{C-P} = 8,2$, C(4 ou 8)); 67,8 (d, $^2J_{C-P} = 8,4$, C(8 ou 4)); 68,1 (d, $^2J_{C-P} = 7,3$, C(4 ou 8)); 68,2 (d, $^2J_{C-P} = 6,8$, C(8 ou 4)); 115,9 – 131,2 (m, C aromatiques); 138,2 (s, C(N) *ipso*); 148,5 (d, $^2J_{C-P} = 15$, C(C) *ipso*); 173,3 (s, C(O))

* L'hydrogénophosphonate **14**. Ce composé est obtenu par action de l'acide acétique sur le bicyclopophane disubstitué **A**³⁵.



A une solution de 1,89 g (11,7 mmole) de **A** dans 10 mL d'acétonitrile sec, on ajoute 0,703g (11,7 mmole) d'acide acétique. Le mélange réactionnel est agité 2 heures à la température ambiante. En fin de réaction, le solvant est éliminé et le résidu huileux repris dans l'éther. Maintenu à 4 °C pendant plusieurs jours, le résidu huileux finit par cristalliser sous la forme d'aiguilles blanches. Quantité obtenue : 1,9 g. Rdt. = 76%. PF = 95 °C. PMN ^{31}P (CD_3CN , 32,4 MHz, δ , J en Hz): 0,9(d, $^1\text{J}_{\text{P-H}} = 717$); 0,3 (d, $^1\text{J}_{\text{P-H}} = 717$) (2 diastéréoisomères). RMN ^1H (CDCl_3 , 250,13 MHz, δ , J en Hz) : 1,3 (s, 3H, CH_3); 1,45 (s, 6H, 2 CH_3); 1,48 (s, 3H, CH_3); 2,03 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{-C(O)}$); 2,08 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{-C(O)}$); 3,3 – 4,4 (m, 12H, 8 $\text{CH}_2\text{-N}$ + 4 $\text{CH}_2\text{-O}$); 6,68 (d, 1H, $^1\text{J}_{\text{H-P}} = 723$, H-P); 6,72 (d, 1H, $^1\text{J}_{\text{H-P}} = 713$, H-P). RMN ^{13}C (CDCl_3 , 62,89 MHz, δ , J en Hz) : 21,9 (s, CH_3 amide); 24,7 (d, $^3\text{J}_{\text{C-P}} = 6,3$, CH_3); 26,9 (d, $^3\text{J}_{\text{C-P}} = 8,5$, CH_3); 27,8 (d, $^3\text{J}_{\text{C-P}} = 3,8$, CH_3); 50,6, 52,3, 57,2, 60,5 (4 s, C(5) + C(7)); 62,9 (d, $^2\text{J}_{\text{C-P}} = 7,7$, C(4 ou 8)); 63,7 (d, $^2\text{J}_{\text{C-P}} = 7,3$, C(8 ou 4)). Analyse élémentaire $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{NO}_4\text{P}$ Calc.% : C 43,44 H 7,29 N 6,33. Trouvé% : C 43,3, H 7,4 N 6,3.

Analyse structurale de **4c** par diffraction des rayons X

La détermination, par diffraction des rayons X, de la structure moléculaire de **4c** a été réalisée avec un diffractomètre CAD 4 ENRAF NONIUS, utilisant une informatique ALLIANT VFX 80. Les données cristallographiques sont les suivantes. Formule brute $\text{P}_1\text{O}_4\text{N}_1\text{C}_6\text{H}_{12}$. Masse molaire 193,14. Groupe spatial : P 21/n. Paramètres : $a = 7,085$ (4), $b = 9,794$ (5), $\beta = 98,2$ (1), $c = 12,512$ (6), $v = 859$, $z = 4$, $F(000) = 408$. Densité calculée = 1,493. Coefficient d'absorption = 2,87 (pour le molybdène)

L'enregistrement des données a eu lieu dans les conditions suivantes. Température : 20 °C, Radiation : Molybdène $\lambda = 0,71069$ monochromateur graphite. Distance cristal – détecteur : 173 mm. Fenêtre détecteur : hauteur 4 mm, largeur 4 mm. Angle de take-off : 4,1°. Mode de balayage : $\theta/2\theta$. Angle de Bragg maximum : 29 °. Indices : h de 0 à +9, k de 0 à +13, l de –17 à +17. Largeur de balayage : (0,88 + 0,35 $\text{tg}\theta$) degrés en oméga.

L'affinement de la structure a été réalisé dans les conditions suivantes. Détermination de la structure : méthodes directes (Shelxs). Affinement de la structure : Crystals. Exploitation des résultats : dessin (Ortep), analyse (Platon). Nombre de réflexions indépendantes : 2607. Nombre de

réflexions observées ($1 > 2 \sigma(I)$): 1993. Nombre de paramètres affinés : 110. Facteurs de convergence finaux : $R = 0,0512$, $R_w = 0,0543$.

Remerciements

Les différentes analyses spectroscopiques, les analyses élémentaires ainsi que les calculs de modélisation ont été effectués dans les services spécialisés du Groupe Régional des Mesures Physiques Midi-Pyrénées. Les responsables de ces services : Mme Ch. Vidal (Modélisation) MM. Tran Le Trang, Dall'ava et Vedrenne (RMN), Mlle M.Th.Boisdon (I.R), M.Queau et Mme Bourdil (analyses élémentaires) sont chaleureusement remerciés.

Références

- 1 Nomenclature correcte : 2,8-dioxa 5-aza 1- $\sigma^3\lambda^3$ phosphabicyclo (3,3,0) octane.
- 2 D. Houalla, M. Sanchez, R. Wolf, F.H. Osman, *Tetrahedron Lett.*, **47**, 4675 (1978).
- 3 D. Houalla, K. El Abed, Z. Bounja, R. Wolf, J. Jaud, *Phosphorus, Sulfur and Silicon*, **69**, 13 (1992).
- 4 L. Lamandé, J.M. Grévy, D. Houalla, L. Cazaux, J. Bellan, *Tetrahedron Lett.*, **36** (45), 8201 (1995).
- 5 A. Murillo, L.M. Chiquete, P.J. Nathan, R. Contreras, *Phosphorus, Sulfur and Silicon*, **53**, 87 (1990).
- 6 D. Houalla, F.H. Osman, M. Sanchez, R. Wolf, *Tetrahedron Lett.*, **35**, 3041 (1977).
- 7 D. Houalla, A. Munoz, H. Ramdane, R. Wolf, *Tetrahedron Lett.*, **26** (16), 2003 (1985).
- 8 B. Duthu, D. Houalla, M.C. Duriez, R. Wolf, *Phosphorus and Sulfur*, **30**, 319 (1987).
- 9 B. Duthu, D. Houalla, R. Wolf, *Canad. J. Chem.*, **66**, 2965 (1988).
- 10 B. Duthu, D. Houalla, R. Wolf, *Phosphorus, Sulfur and Silicon*, **51/52**, 81 (1990).
- 11 Z. Bounja, D. Houalla, M. Revel, M. Taieb, *Phosphorus, Sulfur and Silicon*, **69**, 43 (1992).
- 12 M.A. Pudovik, C.A. Terent'eva, A.V. Iliasov, A.N. Tchenov, A.A. Nafikova, A.N. Pudovik, *Zh. Obshch. Khim.*, **54**, 2448 (1984).
- 13 D.B. Denney, D.Z. Denney, P.J. Hammond, C. Huang, L.T. Liu, K.S. Tseng, *Phosphorus and Sulfur*, **15**, 281 (1983).
- 14 D.B. Denney, D.Z. Denney, P.J. Hammond, C. Huang, K.C. Tseng, *J. Amer. Chem. Soc.*, **102**, 5073 (1980).
- 15 C. Bonningue, D. Houalla, R. Wolf, J. Jaud, *J.C.S. Perkin Trans. II*, **773** (1983).
- 16 J.M. Grévy, Thèse de l'Université Paul Sabatier Toulouse III. Janvier 1997.
- 17 J.P. Dutasta, Thèse de l'Université Scientifique et Médicale de Grenoble, Mai 1980; p.100.
- 18 D. Houalla, B. Duthu, résultats non publiés.
- 19 A.E. Kalinin, V.G. Andrianov, Y.T. Strutchkov, *Zh. Strukt. Khim.*, **16** (6), 1041 (1975).
- 20 I.I. Patsanovskii, A.E. Ishmaeva, V.M. D'Yakov, A.B. Remizov, G.A. Kurnetsova, I.M. Lazarev, M.G. Voronkov, A. N. Pudovik, *Zh. Obshch. Khim.*, **51** (5), 980 (1981).
- 21 Biosym/MSI 9685 Scranton Road, San Diego, CA 92121-3752 U.S.A. Les données des calculs de modélisation des composés présentés dans ce travail sont disponibles, sous la forme de fichiers pdb, au Service Informatique Chimie du Groupe régional des Mesures Physiques Midi-Pyrénées – Université Paul Sabatier 31062 Toulouse Cedex 4 FRANCE.
- 22 F.A.L. Anet, J. Krane, *Tetrahedron Lett.*, 5029 (1973).
- 23 W.E. Stewart, T.D. Sidal III, *Chem. Rev.*, **70** (5), 517 (1970).
- 24 A.A. Watson, A.C. Willis, B. Wild, *J. of Organomet. Chem.*, **445**, 71 (1993).

- 25 V.S. Abramov, A.S. Kapoustina, *Zh. Obshch. Khim.*, **27**, 1012 (1957) relevé dans *C.A.* **52**, 3667 (1958).
- 26 V.S. Abramov, A.L. Shalman, A. Bulgakova, *Khim. Org. Soedin. Fosfora, Akad. Nauk SSSR Otd. Obshch. Tekh. Khim.* 132 (1967) relevé dans *C.A.* **67**, 67466 (1968).
- 27 M.S. Kharash, R.A. Mosher, I.S. Beugelsdorf, *J. Org. Chem.*, **25**, 1000 (1960).
- 28 A.F. Janzen, R. Pollitt, *Canad. J. Chem.*, **48**, 1987 (1970).
- 29 A.M. Pudovik, A.N. Pudovik, *Zh. Obshch. Khim.*, **46**, 21 (1976).
- 30 A.N. Pudovik, I.V. Konovalova, M.G. Zimin, A.A. Sobanov, *Zh. Obshch. Khim.*, **47**, 2156 (1977) relevé dans *C.A.* **88**, 6989 (1978).
- 31 (a) F. Texier-Boulet, A. Foucaud, *Synthesis*, 165 (1982)
 (b) F. Texier-Boulet, A. Foucaud, *Synthesis*, 916 (1982)
 (c) F. Texier-Boulet, M. Lequite, *Tetrahedron Lett.*, **27** (30) 3515 (1986).
- 32 E.F. Fields, *J. Amer. Chem. Soc.*, **74**, 1528 (1952).
- 33 A.N. Pudovik, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **92**, 773 (1953).
- 34 R. Tyka, *Tetrahedron Lett.*, 677 (1970).
- 35 Ce produit ($\delta^{31}\text{P} = 148$) a été synthétisé, selon la procédure mise au point au laboratoire^{2,5,9}, par action du tris(diméthylamino)phosphane $\{(\text{CH}_3)_2\text{N}\}_3\text{P}$ sur le 1,1-diméthyl-3-aza-1,5-pentanediol $\text{HO}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OH}$. Cet aminodiol, déjà décrit dans la littérature³⁶ a été préparé, avec un rendement de 96% par une voie différente, à savoir action de l'éthanolamine $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$ sur le 2,2-diméthyloxirane en solution dans l'éthanol. La réaction se déroule à 100 °C dans une ampoule scellée. Le produit est purifié par distillation ($\text{Eb}_{760} = 79$ °C). C'est une huile visqueuse qui cristallise à la température ambiante après plusieurs jours de conservation dans un desiccateur sous vide. $\text{PF} = 43$ °C. RMN ^1H (CDCl_3 , 250,13 MHz, δ , J en Hz): 1,05 (s, 6H, CH_3); 2,41 (s, 2H, $\text{CH}_2(2)$); 2,63 (t, 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 6,9$, $\text{CH}_2(4)$); 3,25 (m, 3H, 2 OH + NH); 3,51 (t, 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 6,9$, $\text{CH}_2(5)$). RMN ^{13}C (CDCl_3 , 62,89 MHz, δ , J en Hz): 27,4 (s, CH_3); 52,0 (s, C(2)); 60,1 (s, C(4)); 60,5 (s, C(5)); 69,7 (s, C(1)).
- 36 M.G. Avetyan, O.S. Tsatinyan, S.G. Matsoyan, *Arm. Khim. Zh.*, **27**(1), 31 (1974).