

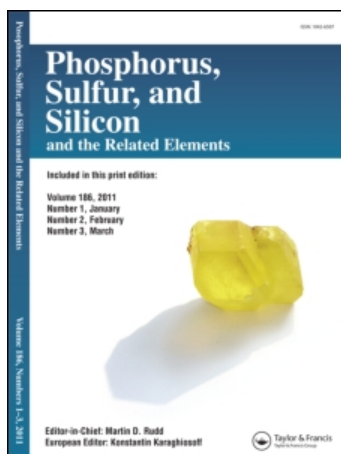
This article was downloaded by:

On: 30 January 2011

Access details: Access Details: Free Access

Publisher Taylor & Francis

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



Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

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

ETUDE EN RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE DU ^1H ET DU ^{31}P . STEREOCHIMIE DE DIASTEREOISOMERES EN SERIE R-3 THIONO-3 TRIOXA-2,4,7 PHOSPHA-3 BICYCLO (4,4,0) DECANE

D. Bouchu^a

^a Université Claude Bernard Lyon I, Laboratoire de Synthèse et de Chimie, Villeurbanne Cédex, France

To cite this Article Bouchu, D.(1983) 'ETUDE EN RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE DU ^1H ET DU ^{31}P . STEREOCHIMIE DE DIASTEREOISOMERES EN SERIE R-3 THIONO-3 TRIOXA-2,4,7 PHOSPHA-3 BICYCLO (4,4,0) DECANE', Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 15: 1, 33 — 49

To link to this Article: DOI: 10.1080/03086648308073280

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/03086648308073280>

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 EN RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE DU ^1H ET DU ^{31}P . STEREOCHIMIE DE DIASTEREOISOMERES EN SERIE R-3 THIONO-3 TRIOXA-2,4,7 PHOSPHA-3 BICYCLO (4,4,0) DECANE

D. BOUCHU

*Université Claude Bernard Lyon I, Laboratoire de Synthèse et de Chimie
Organique Appliquée, 43, Bd du 11 Novembre 1918,
69622 Villeurbanne Cédex, France*

(Received July 19, 1982; in revised form October 14, 1982)

The ^{31}P and 250 or 350 MHz ^1H NMR spectra of eleven isomeric pairs of 2,4,7-trioxa-3-phospha-3-R-3-thionobicyclo(4.4.0)decane (trans fusion) were analysed by first order or iterative computer techniques. This allowed us to carry out the configurational assignment of the phosphorus atom for each of diastereoisomeric pairs and to state the preferential conformation of the dioxaphosphorinane ring. Most of the compounds are in a chair conformation whatever the phosphorus configuration is. However, the compounds **1a**, **2a** ($\text{R} = \text{Cl}$) and **3a** ($\text{R} = \text{F}$) are predominantly in a twist-boat conformation whereas **7a** ($\text{R} = \text{O}-\text{C}_6\text{H}_5-\text{NO}_2$) probably populates the chair and twist-boat conformations. Differences in the sums of the coupling constants $\Sigma J(\text{PH}_5) + J(\text{PH}_5)$ between the stereoisomers are discussed in terms of dioxaphosphorinane ring flattening at phosphorus.

L'étude par résonance magnétique nucléaire du ^1H et du ^{31}P d'une série de R-3 thiono-3 trioxa-2,4,7 phospho-3 bicyclo(4,4,0)décanes (jonction trans) est réalisée. Elle permet de faire l'attribution de configuration au niveau de l'atome de phosphore pour chaque paire de diastéréoisomères et de préciser la conformation préférentielle du cycle dioxaphosphorinane. La plupart des composés existent dans une conformation chaise quelque soit la configuration de l'atome de phosphore. Toutefois, les composés **1a**, **2a** ($\text{R} = \text{Cl}$), **3a** ($\text{R} = \text{F}$) sont de manière prépondérante dans une conformation bateau-croisé, le composé **7a** ($\text{R} = \text{OC}_6\text{H}_5\text{NO}_2$) étant probablement en équilibre entre une conformation chaise et une conformation bateau-croisé. Cette étude permet en outre de dégager certaines relations entre la position des substituants sur l'atome de phosphore et l'ordre de déplacement chimique des protons du cycle dioxaphosphorinane. Quelques remarques sont enfin effectuées concernant les constantes de couplages $J(\text{PH}_5)$ et $J(\text{PH}_5)$ en relation avec la configuration de l'atome de phosphore.

INTRODUCTION

Nous avons précédemment décrit la synthèse d'une série de R-3 thiono-3 trioxa-2,4,7 phospho-3 bicyclo (4,4,0) décanes utilisés comme modèles pour l'étude de la substitution nucléophile sur le phosphore.¹ Nous décrivons ici l'analyse de leurs spectres de résonance magnétique nucléaire du proton et du phosphore ainsi que celle de quelques autres composés de la même série différant par l'environnement au niveau du phosphore (Figure 1)

Si les dioxo-1,3 phosphorinanes-2 ont fait l'objet de très nombreuses études en résonance magnétique nucléaire² et si l'on connaît maintenant relativement bien les relations entre la conformation de ces molécules et leurs paramètres de RMN,

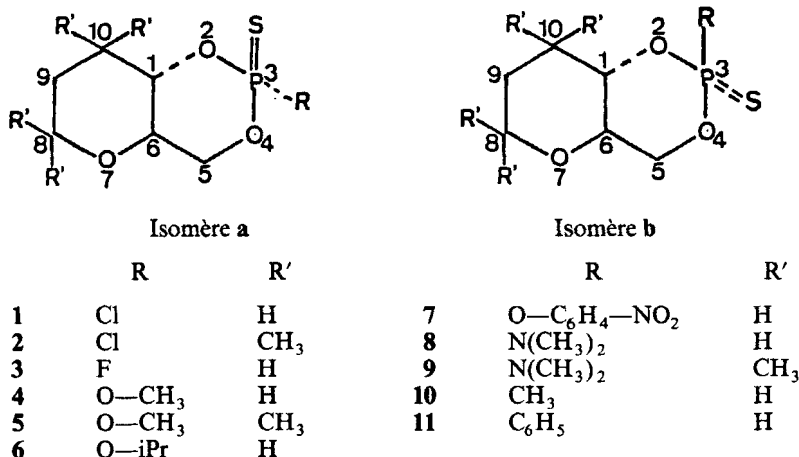


FIGURE 1

l'étude de modèles relativement rigides permet d'apporter certaines précisions difficilement accessibles par l'étude de composés conformationnellement plus mobiles. La participation de conformations bateau-croisé à l'équilibre conformationnel en série dioxaphosphorinane-2 a ainsi été clairement démontrée par l'étude de tels modèles.³ L'emploi d'un système bicyclique à jonction trans permet de limiter le nombre de conformations remarquables du cycle dioxaphosphorinane à une conformation chaise, deux conformations bateau et une conformation bateau-croisé, rendant de ce fait l'analyse conformationnelle plus aisée.

Nous avons complété cette analyse par celle de certains analogues méthylés sur les carbones 8 et 10 du cycle tétrahydropyranique. Cette substitution, bien qu'affectant certainement la conformation du cycle tétrahydropyranique, ne semble pas modifier les angles de la jonction de cycle (cf. J(H₁H₆)). Elle permet de limiter l'analyse RMN à un système à cinq spins et d'avoir accès à la constante de couplage J(PH₁) souvent non mesurable en série non substituée (voir plus loin).

RESULTATS ET DISCUSSION

Analyse générale des spectres de RMN ¹H

Les divers paramètres de RMN ¹H (Tableau I) résultent pour la plupart de l'analyse au premier ordre des spectres enregistrés à 250 et 350 MHz. Ceux des composés **2a**, **5a**, **5b**, **9a**, **9b** ont été obtenus après utilisation d'un programme de calcul avec itération.⁴ Les valeurs des paramètres ainsi obtenues ont été utilisées pour la simulation des spectres à 250 et 100 MHz et leur comparaison avec les spectres enregistrés.

Les spectres des composés, **1**, **3**, **4**, **6**, **7**, **8**, **10** et **11** se présentent sous la forme de deux massifs principaux, les protons H₉, H_{9'}, H₁₀, H_{10'} résonant à champ fort et les protons H₁, H₅, H_{5'}, H₆, H₈ et H_{8'} à champ faible (3,4 à 4,6 ppm) dans le chloroforme deutérié. Le massif à champ fort n'est pas analysable au premier ordre.

TABLEAU I
Valeur (en ppm) des paramètres de RMN du proton des composés 1 à 11

	R	R'	Solvant	H ₁	H ₅	H _{5'}	H ₆	H ₈	H _{8'}	H ₉	H _{9'}	H _{10'}	H ₁₀	Divers
1a	Cl	H	CDCl ₃	4,40	4,26	4,56	3,87	3,96	3,44	1,64-1,88	2,32			
1b			CDCl ₃	4,29	4,24	4,37	3,58	3,97	3,48	1,70-1,90	2,23			H ₉ ,H _{9'} = 1,6; CH ₃ = 1,08; 1,19; 1,2; 1,35.
2a	Cl	CH ₃	CDCl ₃	4,10	4,18	4,44	4,23							
2b			CDCl ₃	4,04	4,19	4,33	3,97							H ₉ ,H _{9'} = 1,62; CH ₃ = 1,06; 1,20; 1,21; 1,36.
3a	F	H	CDCl ₃	4,33	4,24	4,49	3,70	3,97	3,46	1,60-1,87	2,32			
3b			CDCl ₃	4,28	4,22	4,40	3,60	3,98	3,46	1,70-1,90	2,27			
4a			CDCl ₃	4,34	4,28	4,24	3,47	3,95	3,43	1,59-1,85	2,20			OCH ₃ = 3,85
			C ₆ D ₆	4,28	4,31	3,91	2,99	3,38	2,71	0,84-1,24	1,60			OCH ₃ = 3,47
4b	OCH ₃	H	CDCl ₃	4,17	4,09	4,22	3,53	3,94	3,46	1,64-1,86	2,19			OCH ₃ = 3,83
5a			CDCl ₃	4,09	4,26	4,22	3,87							H ₉ ,H _{9'} = 1,58; OCH ₃ = 3,88
														CH ₃ = 1,04; 1,16; 1,19; 1,34
5b	OCH ₃	CH ₃	CDCl ₃	3,90	4,05	4,21	3,92							H ₉ ,H _{9'} = 1,57; CH ₃ = 1,04; 1,17; 1,20; 1,35; OCH ₃ = 3,79
6a	OPr	H	CDCl ₃	4,36	4,31	4,21	3,45	3,95	3,42	1,54-1,86	2,19			CH(CH ₃) ₂ = 4,98; CH ₃ = 1,36
6b			CDCl ₃	4,19	4,12	4,23	3,53	3,94	3,45	1,60-1,90	2,19			CH(CH ₃) ₂ = 4,84; CH ₃ = 1,38
7a			CDCl ₃	4,42	4,4-4,15	3,55	3,55	3,97	3,44	1,60-1,90	2,29			H aromatiques = 7,32; 8,28
			C ₆ D ₆	4,18	4,20	3,96	3,03	3,37	2,70	0,84-1,24	1,68			
7b	O-C ₆ H ₄ -NO ₂	H	CDCl ₃	4,35	4,28	4,42	3,66	3,99	3,51	1,72-1,92	2,28			H aromatiques = 7,4; 8,2
8a			CDCl ₃	4,30	4,32	4,13	3,36	3,95	3,43	1,55-1,84	2,14			NCH ₃ = 2,8
8b	N(CH ₃) ₂	H	CDCl ₃	4,08	4,02	4,23	3,60	3,94	3,45	1,66-1,86	2,18			NCH ₃ = 2,58
9a			CDCl ₃	4,08	4,29	4,12	3,76							H ₉ ,H _{9'} = 1,56; CH ₃ = 1,02; 1,15; 1,19; 1,35; NCH ₃ = 2,36
9b	N(CH ₃) ₂	CH ₃	CDCl ₃	3,86	3,98	4,18	3,97							H ₉ ,H _{9'} = 1,55-1,59; CH ₃ = 1,05; 1,18; 1,22; 1,35; NCH ₃ = 2,57
10a	CH ₃	H	CDCl ₃	4,52	4,42	4,10	3,40	3,95	3,44	1,70-1,80	2,14			CH ₃ = 1,96
10b			CDCl ₃	3,90	3,97	4,38	3,59	3,93	3,46	1,67-1,88	2,20			CH ₃ = 1,97
			C ₆ D ₆	≈ 3,58	3,62	4,10	3,23	3,56	2,99	1,20-1,46	1,84			CH ₃ = 1,59
11a			CDCl ₃	4,67	4,58	4,25	3,56	3,98	3,48	1,62-1,90	2,20			H aromatiques = 7,48-8,08
11b	C ₆ H ₅	H	CDCl ₃	3,87	3,90	4,41	3,66	3,86	3,44	1,55-1,88	2,22			H aromatiques = 7,40-7,90

TABLEAU I (SUITE)
Valeur (en Hz) des paramètres de RMN du proton des composés 1 à 11

	$^3J(H_1H_6)$	$^3J(PH_1)$	$^2J(H_5H_5')$	$^3J(H_3H_6)$	$^3J(PH_5)$	$^3J(H_5H_6)$	$^3J(PH_5')$	Divers
1a	9,5	1,9	-10,6	9,1	21,2	6,8	10,6	
1b	9,7	— (*)	-10,7	10,7	4,6	5,0	29,0	$J(PH_6) = -0,9$
2a	9,9	2,7	-10,5	9,15	18,8	6,3	12,4	
2b	9,9	3,9	-10,5	10,5	3,7	4,9	30,7	
3a	9,75	—	-10,5	9,75	12,7	6,0	13,5	$J(PH_6) = 2,6; J(PH_5) = 2,1$
3b	9,7	—	-10,25	10,25	2,2	5,0	25,3	
4a	9,9	2,6 2,7	-10,5	10,5	4,2	5,25	25,25	$J(H_1H_{10}) = 4,6; J(POCH_3) = 14,0$ $J(H_1H_{10}) = 4,75; J(POCH_3) = 14,25$ $J(H_1H_{10}') = 10,1$ $J(POCH_3) = 13,8$
4b	9,5	—	-10,25	10,25	2,5	5,0	23,5	$J(PH_6) = -0,9; J(POCH_3) = 14,0$
5a	9,9	2,7	-10,4	10,5	4,7	5,1	25,4	$J(PH_6) = -0,7; J(POCH_3) = 13,25$
5b	9,6	2,0	-10,2	10,0	1,7	5,1	24,7	
6a	10,0	2,75	-10,5	10,5	5,25	5,25	24,3	$J(POCH) = 9,5; J(POCCH_3) = 6,25$
6b	10,0	1,8	-10,3	10,3	2,1	5,1	23,2	$J(POCH) = 9,5; J(POCCH_3) = 6$
7a	9,5	2,5	-10,5	10,5	6,5	5,4	22,75	$J(H_1H_{10}) = 4,5$
7b	9,6	—	-10,3	10,5	2,5	5,0	24,5	
8a	9,5	3,2	-10,5	10,6	3,1	4,9	26,5	$J(PNCH_3) = 12$
8b	9,5	—	-10,0	10,0	5,1	5,2	20,7	$J(PNCH_3) = 13,5$
9a	9,7	3,0	-10,3	10,2	3,1	4,9	26,9	$J(PNCH_3) = 11,5$
9b	9,5	1,7	-10,0	9,9	3,4	5,3	22,4	$J(PNCH_3) = 13,8; J(PH_6) = -0,6$
10a	9,5	4,2	-10,5	10,7	4,2	4,9	25,3	$J(PCH_3) = 15,8$
10b	9,6	—	-10,75	10,0	5,2	5,2	20,8	$J(PCH_3) = 14,5$
11a	9,5	—	-10,75	9,8	5,5	4,9	20,3	$J(PCH_3) = 14,5$
11b	10,0 9,8	3,5 2,1	-10,5 -10,25	10,6 9,9	3,8 4,2	5,2 4,9	24,6 22,0	

*Valeur non mesurable, le signal de H_1 étant masqué.

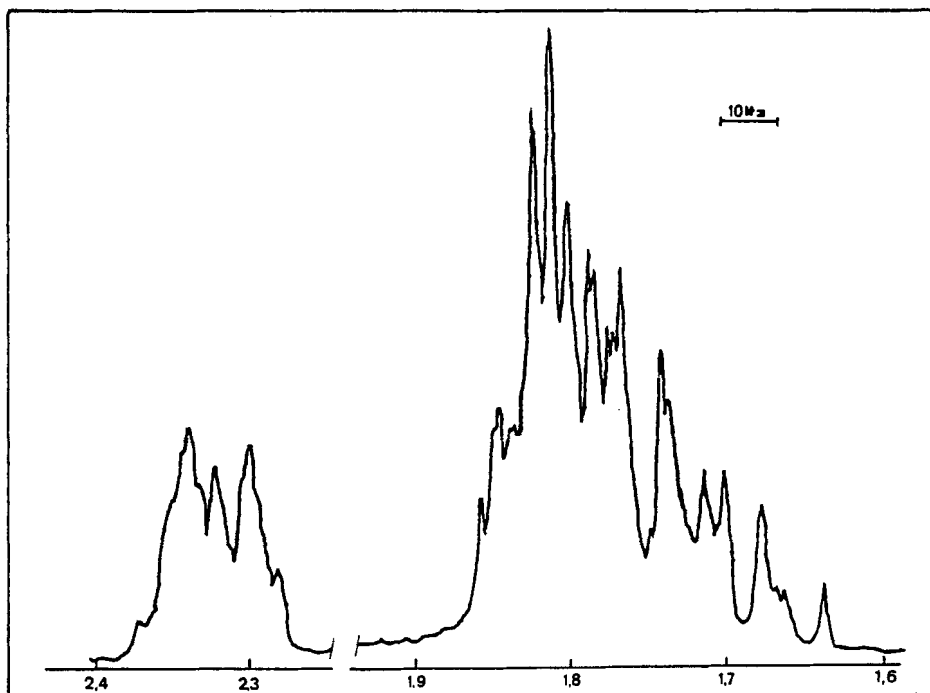


FIGURE 2 Partie à champ fort ($H_9, H_{9'}, H_{10}, H_{10'}$) du spectre à 250 MHz de **3a**.

La Figure 2 montre l'allure de ce massif pour **3a**. Il se décompose en deux parties correspondant à un proton à 2,32 ppm et trois protons entre 1,60 et 1,87 ppm. L'attribution du signal de résonance $\delta = 2,32$ ppm à H_{10} équatorial a été effectuée grâce à son irradiation qui provoque la disparition d'une constante de couplage égale à 4,5 Hz dans le massif correspondant à H_1 .

Parmi les signaux à champ faible, on peut distinguer le signal correspondant à H_8 (équatorial) qui a un déplacement chimique pratiquement constant ($\delta = 3,86$ à 3,98 ppm) quelle que soit la nature et l'orientation des substituants sur l'atome de phosphore. L'allure du massif est bien caractéristique d'une orientation équatoriale et son attribution a été confirmée par irradiation des protons voisins.

Le massif correspondant à $H_{8'}$ est trouvé à environ 0,5 ppm vers les champs forts. Cette différence de déplacement chimique est celle habituellement rencontrée pour les protons en α de l'oxygène dans les systèmes tétrahydropyranniques. On confirme l'attribution de ce massif par irradiation des massifs à champ fort.

Il est aisé de trouver le signal relatif à H_1 qui se présente le plus souvent sous forme d'un massif large mal résolu (à cause des nombreux couplages). Il est parfois masqué par les signaux correspondant à H_5 et $H_{5'}$ (**1b, 3a, 3b, 4b, 7b, 8b, 10b**). Nous pouvons noter ici que la valeur de la constante de couplage $^3J(H_1H_6) = 9,5$ à 10,0 Hz confirme la jonction trans des deux cycles.

L'attribution des signaux correspondant à H_5 et $H_{5'}$ est effectuée grâce aux valeurs des constantes de couplage $^3J(PH_5)$, $^3J(PH_{5'})$, $^3J(H_5H_6)$ et $^3J(H_{5'}H_6)$. Des valeurs de $^3J(PH)$ comprises entre 20 et 30 Hz pour un proton méthylénique et entre

1,7 et 5,5 Hz pour l'autre ne sont compatibles qu'avec les conformations chaise et b14 (Figure 3). Pour ces deux conformations, on observe des angles dièdres P—O—C—H de 180° et 60° (Figure 4). Toutefois, seule la conformation chaise explique à la fois les valeurs des constantes de couplage des protons méthyléniques $^3J(\text{PH})$ avec le phosphore et $^3J(\text{HH})$ avec l'hydrogène H_6 . Nous pouvons remarquer ici que les valeurs des constantes de couplage $^3J(\text{H}_5\text{H}_6)$ et $^3J(\text{H}_5'\text{H}_6')$ mesurées pour la plupart des composés sont égales à celles mesurées ($^3J(\text{H}_5\text{H}_6) = 10$ Hz et $^3J(\text{H}_5'\text{H}_6') = 4,5$ Hz) par Horton et coll.⁵ pour le phényl-3 trioxa-2,4,7 bicyclo (4,4,0) décane (1S, 3R, 6R). Les angles de torsion de la partie carbonée du cycle phosphoré sont donc ceux d'une conformation chaise habituelle des dérivés O-benzylidène-4,6 de glycopyrannosides. Si l'on admet que l'un au moins des isomères de chaque couple existe dans une conformation chaise stable (pour laquelle la préférence pour l'orientation des substituants sur l'atome de phosphore est satisfaite) on peut alors dire que le proton correspondant à la grande valeur de $^3J(\text{PH})$ est le proton H_5 . Les détails concernant chaque composé et confirmant cette attribution seront examinés plus loin.

Les spectres des R-3 tétraméthyl-8,8,10,10 thiono-3 trioxa-2,4,7 phospho-3 bicyclo (4,4,0) décanes **2**, **5** et **9** se présentent aussi sous forme de deux groupes de protons. A champ fort, on trouve quatre singulets correspondants aux groupes méthyles et un système AB correspondant aux protons H_9 et H_9' . A champ faible, on trouve les quatre protons du cycle phosphoré. Mais alors que les spectres des dérivés précédents étaient tous (sauf **4a** et **7a** dans CDCl_3) analysables au premier ordre, seuls les spectres de **2b** et **9a** le sont ici (à 250 MHz). En effet, le proton H_1 à champ faible en série non méthylée se trouve blindé par le groupe méthyle équatorial en 10 (environ 0,3 ppm) et le proton H_6 est débblindé (d'environ 0,4 ppm). L'aspect du massif

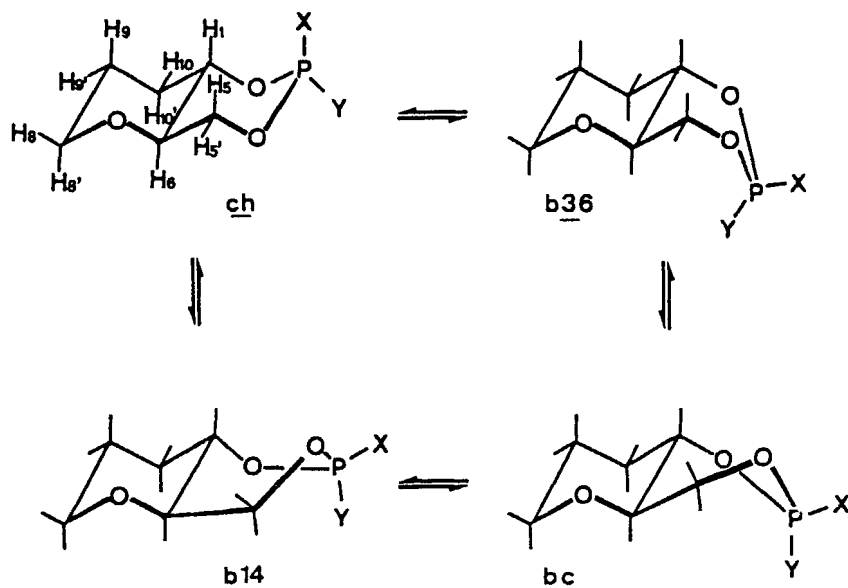


FIGURE 3 Isomère a: X = S, Y = R; Isomère b: X = R, Y = S.

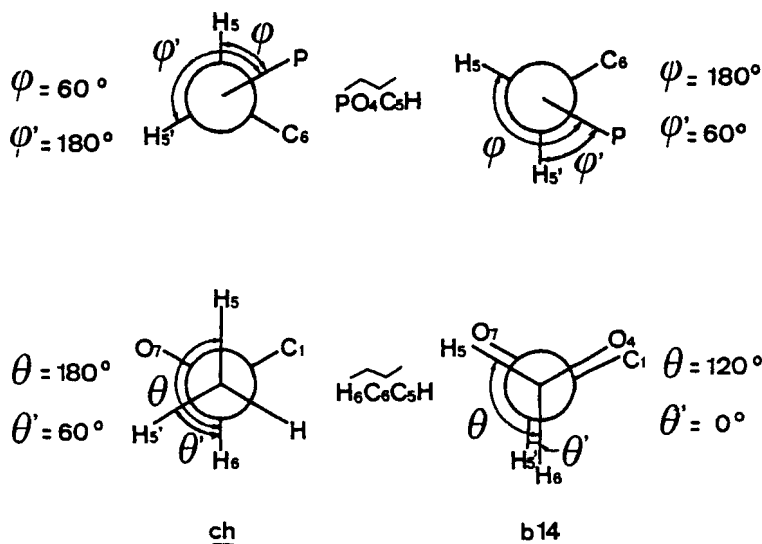


FIGURE 4 Valeurs des angles dièdres P—O₄—C₅—H et H₆—C₆—C₅—H dans les conformations ch et b14.

correspondant aux hydrogènes H₁, H₅, H_{5'} et H₆ se transforme ainsi en une figure du second ordre dont nous avons tiré les paramètres de RMN ¹H après calcul à l'aide d'un programme Fortran RMN du système à 5 spins AA'BB'X, X étant l'atome de phosphore.

Nous pouvons remarquer que si la présence des groupes méthyles sur le cycle tétrahydropyrannique provoque certainement une distorsion de ce cycle, celle-ci ne semble pas avoir d'influence sur les angles de torsion au niveau de la jonction de cycle (cf. J(H₁H₆)). On peut donc valablement comparer les paramètres de RMN des protons du cycle dioxaphosphorinane de ces composés à ceux de leurs analogues non méthylés.

Conformation et configuration des thionophosphonates 10 et 11

Les thionophosphonates 10 et 11 peuvent être pris comme composés de référence pour l'étude de la conformation du cycle dioxaphosphorinane. En effet, les valeurs des constantes de couplage ³J(HH) et ³J(PH) rendent compte de la prépondérance de la conformation chaise pour le cycle dioxaphosphorinane de ces quatre composés. Ce résultat est prévisible puisqu'il a été montré que les groupes méthyle et phényle sont ceux qui ont la préférence la moins marquée pour une orientation axiale ou équatoriale sur le phosphore vis à vis de la liaison P=O⁶ ou P=S.⁷ Le seul examen des constantes de couplage ne permet donc pas d'attribuer la configuration de l'atome de phosphore. Il est nécessaire de considérer les effets relatifs de la liaison P=S et des groupes méthyle et phényle sur le déplacement chimique des protons H₁, H₅ et H_{5'} (Tableau II).

Nous observons en effet une forte variation du déplacement chimique des protons H₁ et H₅ axiaux lorsque l'on passe d'un isomère à l'autre. La Figure 5 suivante

TABLEAU II

Variation des déplacements chimiques des atomes d'hydrogène H_1 , H_5 , H_5' et H_6 avec la configuration de l'atome de phosphore dans les composés 1 à 11

	$\Delta\delta H_1(a - b)^a$	$\Delta\delta H_5(a - b)$	$\Delta\delta H_{5'}(a - b)$	$\Delta\delta H_6(a - b)$
1	0,11	0,02	0,19	0,29
2	0,06	-0,01	0,11	0,26
3	0,05	0,02	0,09	0,1
4	0,17	0,17	0,02	-0,06
5	0,19	0,21	0,01	-0,05
6	0,17	0,19	-0,02	-0,08
7	0,07			-0,11
8	0,28	0,31	-0,1	-0,24
9	0,22	0,31	-0,06	-0,21
10	0,62	0,45	-0,28	-0,19
11	0,8	0,68	-0,16	-0,1

^a $\Delta\delta H(a - b)$ dans $CDCl_3$

montre clairement que ces protons se trouvent dans le cône de déblindage de la liaison $P=S$ pour l'isomère **a**. Pour les isomères **b** c'est au contraire le proton $H_{5'}$ qui se trouve déblindé par la liaison $P=S$ ($\Delta\delta H_{5'}(a - b) = -0,28$ ppm **10** et $-0,16$ ppm pour **11**).

Les valeurs des constantes de couplage $^3J(PH_1)$ et $^3J(PH_5)$ confirment cette attribution. Pour les isomères **a** pour lesquels la préférence conformationnelle des groupes méthyle et phényle est satisfaite on trouve des valeurs similaires ou très voisines qui indiquent une conformation chaise sans déformation alors que les valeurs différentes de ces mêmes constantes $^3J(PH_1) = 2,1$ Hz et $^3J(PH_5) = 4,2$ Hz pour **11b** peuvent traduire une certaine distorsion du cycle ou la présence d'un autre conformère très minoritaire.

Conformation et configuration des thionophosphoramides **8** et **9**

L'analyse des paramètres de RMN des dérivés **8** et **9** montre ici aussi qu'ils existent dans une conformation chaise majoritaire quelle que soit l'orientation du groupe N,N -diméthylamino sur l'atome de phosphore. Ce sont les ordres de déplacements chimiques $\delta H_6b > \delta H_6a$, $\delta H_{5'}b > \delta H_{5'}a$, $\delta H_1a > \delta H_1b$ et $\delta H_5a > \delta H_5b$ qui nous permettent d'attribuer les configurations indiquées. Bien qu'il n'y ait pas d'exemples

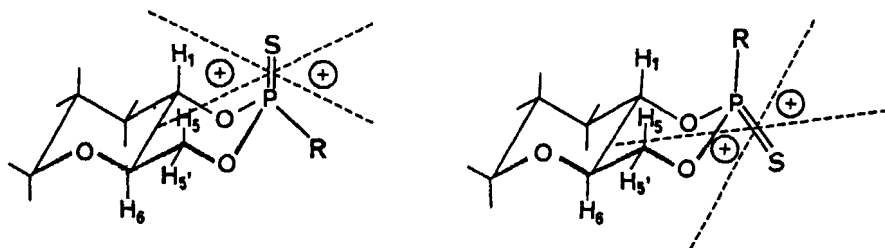


FIGURE 5 Cône de déblindage de la liaison $P=S$ dans les isomères **a** et **b** (conformation chaise).

en série thiono-2 nous pouvons raisonnablement étendre les tendances observées en série oxo-2 où l'on trouve que la liaison $P=O$ axiale déblindé les hydrogènes axiaux qui lui font vis-à-vis.⁸

On peut d'autre part confirmer cette attribution grâce à la valeur des constantes de couplage $^3J(PH_1)$ et $^3J(PH_5)$ qui sont pratiquement identiques pour les composés **8a** et **9a** alors qu'elles sont différentes (1,7 et 3,4 Hz) pour **9b** (la mesure de $^3J(PH_1)$ n'est pas possible pour **8b**). Ceci peut s'expliquer si l'on considère que la liaison $P-N(CH_3)_2$ voit son orientation préférentielle équatoriale satisfaite dans la conformation chaise pour **8a** et **9a** et que la conformation chaise est un peu distordue pour **8b** et **9b** (le groupe $N(CH_3)_2$ axial interagissant stériquement avec les hydrogènes H_1 et H_5 axiaux).

Conformation et configuration des thionophosphates 4, 5, 6 et 7

Le spectre à 250 MHz de **4a** dans $CDCl_3$ ne permet pas de connaître les constantes de couplage relatives aux protons H_5 et $H_{5'}$. Par suite de la proximité de leurs déplacements chimiques le spectre apparaît en effet sous l'aspect d'une figure du second ordre dont nous ne pouvons tirer les valeurs des constantes de couplage. Les spectres des dérivés tétraméthylés **5a** et **5b** enregistrés à 250 MHz dans $CDCl_3$, eux aussi du second ordre, ont été calculés à l'aide du programme Fortran RMN et la valeur des paramètres a été contrôlée par simulation des spectres à 100 MHz. La Figure 6 montre la partie à champ faible du spectre expérimental et du spectre simulé de **5a** et **5b** à 250 MHz. Le spectre de **4a** enregistré dans C_6D_6 devient du premier ordre par suite du blindage différent des hydrogènes H_5 et $H_{5'}$ dû à l'effet de solvant et les valeurs des constantes de couplage sont proches de celles calculées pour **5a**. Les spectres de **4b**, **6a**, **6b** et **7b** dans $CDCl_3$ sont analysables au premier ordre. De même le spectre de **7a** du second ordre dans $CDCl_3$ devient du premier ordre dans C_6D_6 par suite du blindage plus important de $H_{5'}$ par rapport à H_5 . Les constantes de couplage sont typiques de formes chaises (majoritaires) et l'attribution de configuration de l'atome de phosphore effectuée précédemment par filiation chimique¹ ne peut être confirmée que par un examen approfondi des paramètres de déplacement chimique. Si on s'attend à un effet de déblindage de la liaison $P=S$ axiale il en est de même lorsque le groupe alkoxy (aryloxy) est axial. Eliel et coll.⁹ ont ainsi observé un effet de déblindage important des protons axiaux dans les dioxanes-1,3 portant un groupe OCH_3 axial en position 2. Cependant Bodkin et Simpson¹⁰ ont trouvé que pour les éthoxy-2 méthyl-4 thio-2 dioxane-1,3 phosphorinanes-2 cis et trans (Figure 7) existant de manière prépondérante dans les conformations chaises indiquées, les déplacements chimiques des protons H_6 axial et H_6 équatorial sont respectivement: cis (δH_6 ax = 4,34 ppm, δH_6 eq = 3,82 ppm), trans (δH_6 ax = 4,10 ppm, δH_6 eq = 3,78 ppm) indiquant un effet de déblindage plus important de la liaison $P=S$ en position axiale. Ce même ordre de déplacement chimique a aussi été observé pour les méthoxy-3 thiono-3 dioxane-2,4 phosphabicyclo(4,4,0)décane isomères.¹¹ L'ordre de déplacement chimique $\delta H_{1a} > \delta H_{1b}$ et $\delta H_{5a} > \delta H_{5b}$ confirme donc l'attribution de configuration indiquée.

Comme pour les composés précédents et lorsque la mesure de $^3J(PH_1)$ est possible, on observe des constantes de couplage $^3J(PH_1)$ et $^3J(PH_5)$ très voisines pour les isomères **b**. Dans ces cas, l'orientation axiale préférentielle des groupes

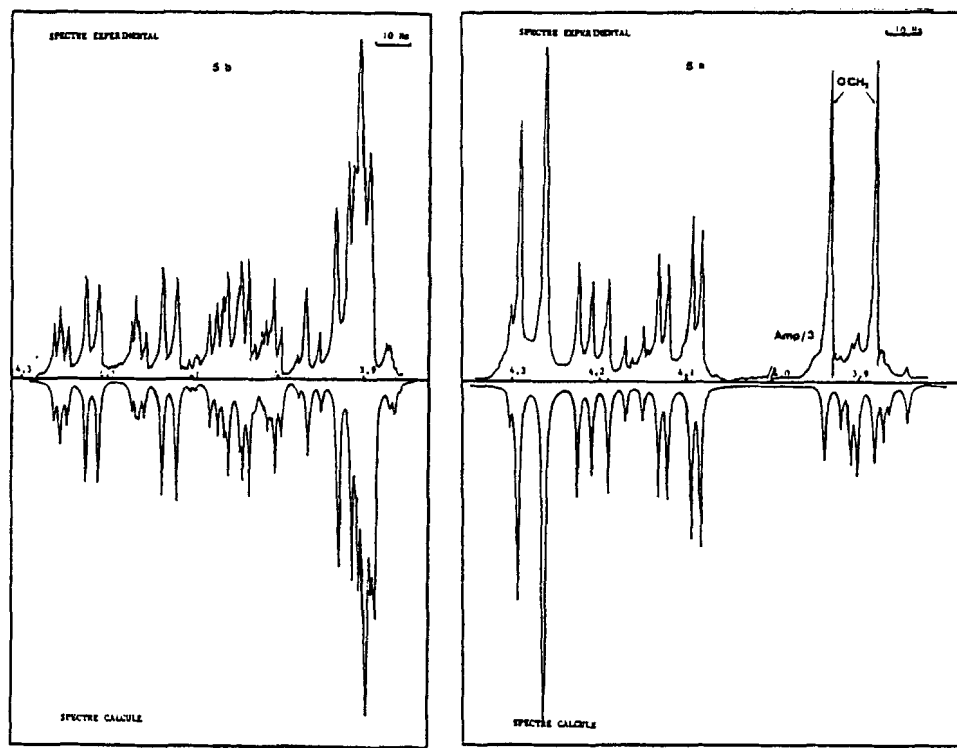


FIGURE 6 Partie à champ faible (H_1 , H_5 , H_5' , et H_6) des spectres expérimentaux et calculés des composés **5a** et **5b** (à 250 MHz dans $CDCl_3$).

alkoxy (aryloxy) est en effet satisfaite. La valeur plus forte de $^3J(PH_5) = 6,5$ Hz pour le paranitrophényloxy-3 thiono-3 trioxa-2,4,7 phospho-3 bicyclo(4,4,0) décane **7a** semble indiquer la présence de conformation(s) non-chaïse(s). Les valeurs de $^3J(H_5H_6)$ et $^6J(H_5H_6)$ et $^3J(PH_1)$ excluent les conformations b14 et b36. Il semble donc que **7a** existe en équilibre entre la conformation chaïse et une conformation bateau-croisé minoritaire. L'analyse des spectres des aryloxy-3 oxo-3 dioxo-2,4 phospho-3 bicyclo (4,4,0) décane a aussi mis en évidence la présence d'une conformation bateau pour l'isomère le moins stable.^{3a}

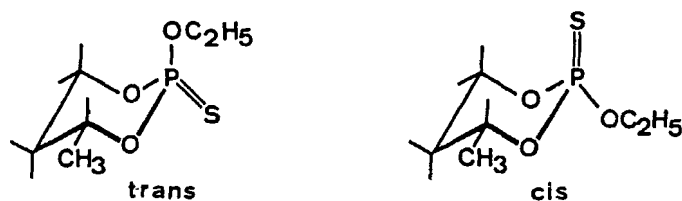


FIGURE 7 Conformation préférentielle des éthoxy-2 méthyl-4 thiono-2 dioxo-1,3 phosphorinanes-2 cis et trans.¹⁰

Conformation et configuration des dérivés halogénés 1, 2 et 3

Nous avons déjà examiné le cas des composés **1a** et **1b** pour lesquels nous avons montré que l'isomère **1b** existe dans une conformation chaise alors que le composé **1a** peuple de manière prépondérante une conformation bateau-croisé.^{3b} Ce résultat peut être étendu aux composés tétraméthylés **2a** et **2b**, les légères différences de constante de couplage pouvant être expliquées par une plus grande flexibilité de la jonction de cycle si l'on considère que le cycle tétrahydropyrannique des composés tétraméthylés est probablement distordu. L'analyse du spectre de **2b** nous permet d'autre part de confirmer l'identité des valeurs de $^3J(\text{PH}_1)$ et $^3J(\text{PH}_5)$ lorsque l'orientation préférentielle du substituant (ici l'atome de chlore) sur l'atome de phosphore est satisfaite.

L'analyse des spectres des dérivés fluorés **3a** et **3b** permet d'attribuer sans ambiguïté la configuration de l'atome de phosphore. On mesure en effet des valeurs limites de $^3J(\text{PH}_5)$ et $^3J(\text{PH}_{5'})$ pour **3b** et des valeurs intermédiaires pour ces mêmes constantes de couplage dans le cas de **3a**. Le composé **3b** doit donc exister dans une conformation chaise, l'atome de fluor occupant une orientation axiale sur l'atome de phosphore.

L'analyse conformationnelle du composé **3a** est rendue malaisée par l'impossibilité de mesurer la constante de couplage $^3J(\text{PH}_1)$ avec précision. Le massif correspondant au proton H_1 se présente en effet sous la forme d'une figure mal résolue et partiellement masquée par les signaux des protons méthyléniques aussi bien dans CDCl_3 que dans C_6D_6 . Le proton H_6 est légèrement déblindé par rapport à sa position dans le cas de l'isomère **3b** contrairement à la tendance habituellement observée lorsqu'on passe de l'isomère **b** à l'isomère **a** (cf. Tableau II). On observe de plus une constante de couplage supplémentaire $J(\text{XH}_6) = 2,6$ Hz. Le découplage partiel du phosphore n'apportant pas de modification dans le massif correspondant à H_6 permet de l'attribuer à un couplage avec le fluor.

L'assignation des protons H_5 et $\text{H}_{5'}$ est plus délicate, les constantes de couplage $^3J(\text{PH}_5)$ et $^3J(\text{PH}_{5'})$ étant voisines. Cependant, les valeurs des constantes de couplage $^3J(\text{HH})$ avec le proton H_6 de 9,75 Hz et 6,0 Hz nous permettent d'assigner les valeurs de $\delta = 4,24$ ppm, $^3J(\text{PH}) = 12,7$ Hz, $^3J(\text{HH}_6) = 9,75$ Hz et $^4J(\text{HF}) = 2,1$ Hz au proton H_5 et les valeurs de $\delta = 4,49$ ppm, $^3J(\text{PH}) = 13,5$ Hz, $^3J(\text{HH}_6) = 6$ Hz au proton $\text{H}_{5'}$. Ici encore, comme dans le cas des dérivés chlorés **1a** et **2a** c'est le proton $\text{H}_{5'}$ qui est le plus déblindé. Ce déblindage combiné à celui de H_6 peut indiquer une proximité dans l'espace de ces protons et de l'atome de fluor. Il est toutefois difficile de dire si **3a** existe dans une conformation préférentielle unique. En effet, les valeurs de $^3J(\text{PH}_5)$ et $^3J(\text{PH}_{5'})$ peuvent être des valeurs moyennes entre 3J_t (180°) et 3J_g (60°) par exemple, ou plus simplement les valeurs de $^3J(\text{PH})$ de la conformation b36 pour laquelle les angles dièdres $\text{H}_5-\text{C}_5-\text{O}_4-\text{P}$ et $\text{H}_{5'}-\text{C}_5-\text{O}_4-\text{P}$ sont égaux ($\approx 120^\circ$). Cependant, le spectre enregistré dans C_6D_6 permet d'estimer la somme des constantes de couplage $^3J(\text{PH}_1) + ^4J(\text{FH}_1) + ^3J(\text{H}_1\text{H}_6) + ^3J(\text{H}_1\text{H}_{10}) + ^3J(\text{H}_1\text{H}_{10'})$ à environ 32 Hz ce qui donne une valeur de $^3J(\text{PH}_1) + ^4J(\text{FH}_1) \approx 7,8$ Hz qui exclut la seule présence de cette conformation b36 (pour laquelle l'angle dièdre $\text{P}-\text{O}_2-\text{C}_1-\text{H}_1 \approx 120^\circ$) conduirait à une valeur de $^3J(\text{PH}_1)$ de l'ordre de 12 Hz. Les valeurs de $^3J(\text{H}_5\text{H}_6)$ et $^3J(\text{H}_{5'}\text{H}_6)$ indiquent d'autre part une certaine distorsion du cycle. Il est donc plus probable que le composé **3a** existe en équilibre entre

plusieurs conformations, la conformation bateau-croisé étant comme dans le cas des composés chlorés, majoritaire.

Remarques concernant les constantes de couplage $^3J(\text{PH}_5)$ et $^3J(\text{PH}_{5'})$

L'examen du Tableau III qui donne la somme des constantes $^3J(\text{PH}_5)$ et $^3J(\text{PH}_{5'})$ met en évidence des valeurs différentes pour cette somme lorsqu'on passe d'un isomère à l'autre. On constate ainsi que sauf pour les composés **1** à **3** la somme $\Sigma ^3J(\text{PH}_5) + ^3J(\text{PH}_{5'})$ des isomères **a** est supérieure à celle des isomères **b**. Par ailleurs cet écart n'est pas fonction de l'orientation préférentielle du substituant puisque le $\Delta\Sigma$ est le même pour **6** et **9** par exemple. Nous pouvons émettre deux hypothèses pour expliquer ces différences: une influence de l'orientation des substituants sur l'atome de phosphore ou une variation des angles dièdres POCH dans les formes chaises correspondant aux isomères **a** et **b**. Les travaux de Mosbo¹² semblent montrer que l'influence de l'orientation des substituants sur le phosphore est très faible pour les composés du phosphore tétracoordiné. Il faut donc plutôt penser à une variation de l'angle dièdre POCH. Nous ne connaissons malheureusement pas les paramètres géométriques de notre série de composés. Cependant, l'examen des angles POC pour un certain nombre de composés analogues peut nous donner quelques indications. Les études de structure au moyen des rayons X¹³ ont en effet montré que, quelle que soit la préférence du substituant R pour une orientation donnée sur l'atome de phosphore, on peut dégager une relation entre les angles POC et Φ (angle de plissement entre les plans définis par les atomes O₁—O₃—C₄—C₁ et O₁—P—O₃) et la configuration de l'atome de phosphore.

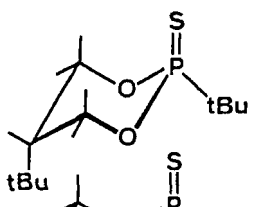
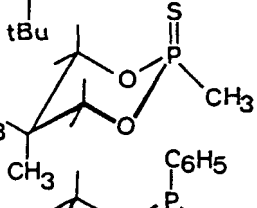
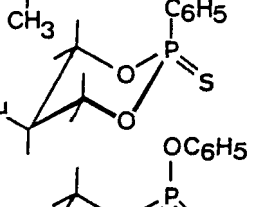
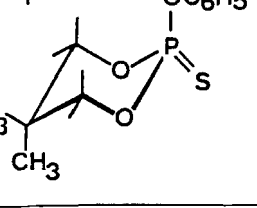
Le Tableau IV indique les valeurs des angles POC et Φ pour quatre thiono-2 dioxo-1,3 phosphorinanes-2 différant par l'orientation des substituants sur l'atome de phosphore. L'inversion de cette orientation semble donc se traduire généralement par une variation des angles Φ et POC. L'angle Φ est compris entre 31° et 38° lorsque les liaisons P=S ou P=O sont équatoriales et entre 44° et 50° lorsqu'elles sont axiales.¹³ Cette variation reflète une modification des contraintes stériques du groupement R dans **a** par rapport à **b** (Figure 8). L'aplatissement du cycle di-

TABLEAU III
Somme des constantes de couplage $^3J(\text{PH}_5) + ^3J(\text{PH}_{5'})$ des composés **1** à **11**

	$\Sigma ^3J(\text{PH}_5) + ^3J(\text{PH}_{5'})$ (Hz)		$\Delta\Sigma$ (a - b) (Hz)
	a	b	
1	31,8	33,6	-1,8
2	31,2	34,4	-3,2
3	26,2	27,5	-1,3
4	29,45	26,0	+3,45
5	30,1	26,4	+3,7
6	29,55	25,3	+4,25
7	29,25	27,0	+2,25
8	29,6	25,8	+3,8
9	30,0	25,8	+4,2
10	29,5	26,0	+3,5
11	28,4	26,2	+2,2

TABLEAU IV

Valeurs des angles Φ et $\widehat{\text{POC}}$ dans quelques R-2 thioxo-2 dioxo-1,3 phosphorinanes-2

	Φ	$\widehat{\text{POC}}$	Réf.
	50°	114°	(13)
	46°	116°	(14)
	36°	117°(120°)	(13)
	37°	119°	(15)

oxaphosphorinane du côté du phosphore lorsque le substituant R est axial s'accompagne d'un accroissement de l'angle POC et d'une variation de l'angle dièdre P—O—C—H. Ceci entraîne les relations suivantes: angle dièdre P—O₄—C₅—H₅, a < angle dièdre P—O₄—C₅—H₅, b et angle dièdre P—O₄—C₅—H₅, a > angle dièdre P—O₄—C₅—H₅, b. Si on admet une variation des constantes de couplage ³J(PH) selon une équation du type Karplus, on peut expliquer la diminution de la

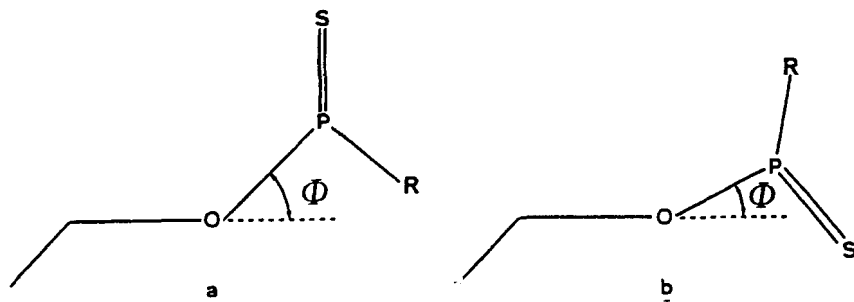


FIGURE 8 Angle de plissement Φ entre les plans définis par les atomes O₁—O₃—C₄—C₁ et O₁—P—O₃ dans les R-3 thiono-3 dioxo-1,3 phosphorinanes-2 (conformation chaise) en fonction de l'orientation de la liaison P=S.

somme $\Sigma {}^3J_g + {}^3J_t = \Sigma {}^3J(\text{PH}_5) + {}^3J(\text{PH}_5)$ lorsqu'on passe des isomères **a** aux isomères **b**. Les écarts observés doivent nous conduire à être prudent quant à l'usage d'équation du type ${}^3J(\text{obs}) = (x) {}^3J_g + (1 - x) {}^3J_t$ pour le calcul du pourcentage de deux conformations chaises en équilibre puisque les valeurs limites de 3J_g et 3J_t ne sont pas identiques pour chaque conformère. L'examen du tableau 4 montre en outre que les composés qui ne suivent pas la tendance observée sont ceux pour lesquels nous avons clairement démontré que l'isomère **a** existe de manière prépondérante dans une conformation non-chaise.

Déplacement chimique du ${}^{31}\text{P}$

Le Tableau V indique la valeur du déplacement chimique du ${}^{31}\text{P}$ pour la série de composés étudiés. Nous observons que, conformément à la tendance presque générale,² les isomères **a** des composés **4**, **5**, **6**, **7**, **10** et **11** ont leur signal de résonance du ${}^{31}\text{P}$ à champ plus faible que les isomères **b**. Toutefois, il faut noter, comme nous l'avons déjà remarqué précédemment,¹⁶ que cet ordre est inversé pour les thionophosphoramides **8** et **9** bien que chaque diastéréoisomère soit dans une conformation chaise majoritaire et donc avec une orientation des liaisons au niveau de l'atome de phosphore analogue aux composés précédemment cités. De la même manière, nous pouvons noter que bien que les isomères **a** des composés **1**, **2** et **3** existent de manière prépondérante dans une conformation bateau-croisé, donc avec une orientation des liaisons au niveau du phosphore peu différente de celle des isomères **b**, l'ordre habituel est respecté, la différence de déplacement chimique du ${}^{31}\text{P}$ étant du même ordre de grandeur que pour les composés **4**, **5** et **6** pour lesquels nous avons montré que les deux diastéréoisomères existent dans une conformation chaise. Les facteurs affectant la valeur du déplacement chimique du phosphore étant très complexes, il est difficile d'établir une corrélation entre l'écart du déplacement chimique pour deux diastéréoisomères et l'orientation des liaisons au niveau du phosphore.

TABLEAU V
Déplacements chimiques du ${}^{31}\text{P}$ dans CDCl_3

	a	b	$\Delta\delta {}^{31}\text{P}$
1	63,9	59,2	4,7
2	65,0	60,9	4,1
3*	56,5	53,1	3,4
4	67,8	63,6	4,2
5	69,1	65,2	3,9
6	65,7	60,4	5,3
7	60,0	53,7	6,3
8	74,4	75,1	-0,7
9	75,5	76,6	-1,1
10	94,6	86,5	8,1
11	88,8	79,7	9,1

* $J(\text{P}-\text{F})_a = 1121 \text{ Hz}$; $J(\text{P}-\text{F})_b = 1118,5 \text{ Hz}$.

PARTIE EXPERIMENTALE

Les analyses élémentaires ont été effectuées par le Service Central d'Analyses du C.N.R.S. Lyon. Les points de fusion ne sont pas corrigés. Les spectres IR ont été obtenus sur appareil Perkin-Elmer 257. Les spectres de masse ont été réalisés à l'aide d'un appareil Varian MAT CH₅ (les abondances relatives sont données entre parenthèses). Les spectres de RMN ³¹P ont été enregistrés sur un appareil Varian XL100. Les déplacements chimiques sont comptés positivement vers les champs faibles par rapport à H₃PO₄ à 85% (référence externe). Les spectres de RMN ¹H ont été enregistrés sur appareils Varian XL100, CAMECA 250 et CAMECA 350.

Synthèses. La préparation des composés **1**, **3**, **4**, **6**, **7**, **8** a été décrite précédemment.¹

Tétraméthyl-8,8,10,10 R-3 thiono-3 trioxa-2,4,7 phospho-3 bicyclo (4,4,0) décanes 2, 5, 9. Ces composés sont préparés de la même manière que les produits précédents. Le dihydro-3,4 2H-pyranne est remplacé par le tétraméthyl-2,2,4,4, dihydro-3,4 2H-pyranne. Celui-ci est obtenu par réduction de l'oxo-6 tétraméthyl-2,2,4,4, tétrahydropyranne¹⁷ par LiAlH₄ selon Arth.¹⁸ La déshydratation de l'hydroxy-6 tétraméthyl-2,2,4,4 tétrahydropyranne obtenu par distillation en présence de trace d'acide paratoluène sulfonique conduit au composé attendu.

Hydroxy-6 tétraméthyl-2,2,4,4 tétrahydropyranne. F 61–62°C, Anal. calc. pour C₉H₁₈O₂: C, 68.31; H, 11.16; Trouvé: C, 68.23; H, 11.51; RMN (CDCl₃) δ 5.22 (m, 1H, H₆), 4.73 (s.l., 1H, OH), 1.0–1.9 (m, 4H, H₃, H_{3'}, H₅, H_{5'}), 1.0, 1.13, 1.3, 1.33 (4s, 12H, CH₃); IR (KBr) 3400 (OH); SM (70 eV) 158 (0.6) (M⁺), 143 (15.6) (M⁺–CH₃), 140 (15.5) (M⁺–H₂O), 125 (37.7) (M–H₂O–CH₃), 112 (15), 97 (11.7), 85 (68.9), 83 (23.4), 69 (10.4), 59 (83), 57 (48), 56 (100), 55 (26.6), 44 (22.1), 43 (44.1), 41 (52), 40 (53), 39 (22).

Tétraméthyl-2,2,4,4 dihydro-3,4 2H-pyranne. Eb (760 mm) 141–142°C, Anal. Calc. pour C₉H₁₆O: C, 77.09; H, 11.5; Trouvé: C, 77.28; H, 11.59; RMN (CCl₄) δ 6.12 (d, 1H, H₆, J(H₆H₅) = 6.4 Hz), 4.48 (d, 1H, H₅), 1.62 (s, 2H, H₃, H_{3'}), 1.06 (s, 6H, 2 CH₃), 1.26 (s, 6H, 2 CH₃); IR (film) 1640 (C=C); SM (70 eV) 140 (41.5) (M⁺), 126 (10.8), 125 (100) (M–CH₃), 107 (27.7), 97 (9.1), 91 (6.2), 85 (87.2), 84 (11), 83 (54.3), 81 (7), 79 (7.6), 69 (15.2), 67 (10.6), 57 (13), 56 (46.1), 55 (33), 53 (11), 43 (49.6), 41 (53.2), 40 (12.5), 39 (26.1).

Chloro-3 tétraméthyl-8,8,10,10 thiono-3 trioxa-2,4,7 phospho-3 bicyclo (4,4,0) décanes (1RS, 3SR, 6SR) 2a et (1RS, 3SR, 6SR) 2b. 2a, liquide, IR (film) 2970 (m), 2920 (m), 1460 (m), 1385 (m), 1370 (m), 1315 (f), 1285 (f), 1240 (m), 1220 (m), 1090 (f), 1030 (f), 985 (m), 970 (m), 900 (f), 835 (m), 775 (f), 705 (f); SM (70 eV) 286/284 (12.6/31.5) (M⁺), 269 (5.2) (M–CH₃), 251 (5.2) (M–SH), 154 (12.3), 153 (100) (M–HO₂PSCI), 152 (10.5) (M–H₂PO₂SCI), 139 (32.8), 137 (21.9) (M–H₂PO₂SCI–CH₃), 127 (19.5), 121 (5.6), 111 (39.2), 110 (16), 109 (21.4), 97 (46.8), 96 (7.9), 95 (52.1), 94 (9.3), 93 (9.5), 83 (23.2), 81 (10.7), 79 (26.5), 77 (9.1), 69 (54.9), 67 (14.6), 59 (8.1), 57 (13), 56 (8.6), 55 (48.8), 53 (11.9), 44 (21.6), 43 (73.9), 41 (52.2), 40 (46), 39 (16.2).

2b, F 84–85°C; IR (KBr) 2975 (m), 2960 (f), 2920 (m), 1480 (f), 1460 (f), 1390 (f), 1370 (m), 1285 (f), 1240 (f), 1220 (m), 1090 (f), 1025 (f), 980 (f), 975 (f), 910 (m), 900 (m), 860 (f), 840 (f), 775 (f), 710 (f); SM (70 eV) 286/284 (25.6/64.9) (M⁺), 271 (14.5), 269 (35.1), 249 (8.3), 231 (9.7), 229 (23.5), 186 (7.7), 153 (16.9), 152 (11.2), 151 (6.4), 139 (15.7), 138 (10.8), 137 (100), 127 (19.8), 119 (13.2), 111 (26.4), 110 (19.8), 109 (31.8), 98 (8.9), 97 (94.2), 96 (12), 95 (54.5), 94 (9.9), 93 (11.6), 83 (51.2), 81 (13.6), 79 (27.7), 77 (11.6), 69 (55.7), 67 (21), 59 (8.3), 57 (17.2), 56 (15), 55 (57.4), 53 (16.5), 44 (34), 43 (91.7), 41 (66), 40 (76).

Méthoxy-3 tétraméthyl-8,8,10,10 thiono-3 trioxa-2,4,7 phospho-3 bicyclo (4,4,0) décanes (1RS, 3SR, 6SR) 5a et (1RS, 3SR, 6SR) 5b. 5a, F 65°C, Anal. Calc. pour C₁₁H₂₁O₄PS: C, 47.13; H, 7.55; Trouvé: C, 47.46; H, 7.72; IR (KBr) 2980 (m), 2960 (m), 2930 (m), 2900 (f), 1480 (f), 1470 (f), 1455 (f), 1385 (m), 1370 (m), 1325 (f), 1290 (f), 1245 (f), 1220 (m), 1210 (f), 1125 (f), 1090 (m), 1080 (f), 1020 (f), 975 (f), 960 (m), 905 (f), 835 (f), 790 (f), 775 (f), 660 (f), 645 (f); SM (70 eV) 280 (22.5), (M⁺), 154 (14.8), 153 (100), (M–HO₂PSOCH₃), 139 (9.4), 137 (11.9) (M–H₂PO₂SOCH₃–CH₃), 129 (9.3), 127 (6.5), 111 (10.6), 110 (5.7), 109 (14.4), 97 (25.3), 96 (4.5), 95 (18.8), 83 (12.9), 79 (5.1), 69 (18), 67 (6.7), 59 (5.7), 57 (5.6), 55 (21), 43 (32), 41 (17.3).

5b, F 75°C, Anal. Trouvé: C, 47.35; H, 7.75; IR (KBr) 2980 (m), 2940 (f), 2920 (f), 1480 (f), 1455 (f), 1385 (f), 1370 (f), 1290 (f), 1250 (f), 1220 (m), 1205 (f), 1180 (f), 1140 (f), 1090 (m), 1045 (f), 1010 (f), 985 (m), 975 (f), 910 (m), 900 (m), 860 (f), 840 (f), 825 (f), 785 (f), 775 (f), 675 (m); SM (70 eV) 280 (59.5), (M⁺), 265 (31.8), 225 (25), 186 (21.8), 153 (36), 152 (8.1), 141 (5.2), 139 (7.3), 138 (10.8), 137 (100), 129 (20), 127 (11.6), 119 (15.2), 113 (8.5), 112 (13.3), 111 (14.2), 110 (13.8), 109 (22.5), 98 (5.5), 97 (67.8), 96

(7.9), 95 (30.2), 94 (5.7), 93 (7.8), 83 (55), 81 (9.5), 79 (17.3), 77 (7.1), 69 (23.4), 67 (13.8), 59 (6.5), 57 (8.9), 56 (6.6), 55 (31.9), 53 (8), 47 (6.2), 44 (9.5), 43 (62.5), 41 (38.3), 40 (25.6), 39 (10).

N,N-diméthylamino-3 tétraméthyl-8,8,10,10 thiono-3 trioxa-2,4,7 phospho-3 bicyclo (4,4,0) décane (1RS, 3RS, 6SR) **9a** et (1RS, 3SR, 6SR) **9b**. **9a**, F 136–138°C, Anal. Calc. pour $C_{12}H_{24}NO_3PS$: C, 49.13; H, 8.24; N, 4.77; P, 10.55; Trouvé: C, 49.12; H, 8.15; N, 4.64; P, 10.13; IR (KBr) 2980 (m), 2930 (m), 2820 (f), 1480 (f), 1460 (m), 1385 (m), 1370 (m), 1310 (m), 1290 (f), 1240 (f), 1220 (m), 1205 (f), 1190 (f), 1090 (F), 1045 (F), 1000 (F), 970 (f), 885 (F), 860 (f), 820 (F), 790 (F), 760 (F), 640 (m); SM (70 eV) 293 (18) (M^{+}), 154 (14), 153 (100), 137 (5), 124 (5), 111 (7), 109 (6), 97 (11), 95 (8), 83 (8), 69 (8), 55 (11), 44 (43), 43 (24), 41 (12), 40 (72).

9b, F 89–91°C, Anal. Trouvé: C, 49.43; H, 8.24; N, 4.52; P, 10.25; IR (KBr) 2980 (m), 2960 (m), 2925 (m), 2900 (m), 2800 (f), 1480 (m), 1450 (m), 1385 (m), 1370 (m), 1320 (f), 1280 (m), 1245 (f), 1220 (m), 1170 (f), 1100 (F), 1090 (F), 1040 (m), 1020 (F), 975 (F), 960 (m), 900 (F), 860 (f), 835 (F), 790 (f), 775 (m), 760 (F), 635 (m); SM (70 eV) 293 (27) (M^{+}), 278 (7), 233 (7), 197 (29), 193 (24), 188 (6), 187 (13), 186 (100), 171 (20), 155 (6), 154 (44), 153 (16), 152 (6), 142 (13), 140 (9), 139 (17), 137 (44), 130 (12), 124 (18), 119 (31), 111 (17), 110 (11), 109 (16), 108 (10), 97 (33), 96 (7), 95 (28), 93 (8), 90 (9), 83 (40), 81 (10), 79 (11), 69 (21), 67 (12), 59 (9), 57 (8), 55 (31), 46 (71), 45 (13), 44 (45), 43 (62), 42 (14), 41 (38), 40 (43).

Méthyl-3 thiono-3 trioxa-2,4,7 phospho-3 bicyclo (4,4,0) décane (1RS, 3RS, 6SR) 10a et (1RS, 3SR, 6SR) 10b. Le mélange de 1,32 g (10 mmoles) d'hydroxy-3 hydroxyméthyl-2 tétrahydropyranne, de 1,49 g (10 mmoles) de dichlorure de l'acide méthyl thiophosphonique et de 2,02 g (20 mmoles) de triéthylamine dans 40 cm³ de benzène sec est chauffé à reflux pendant 2 h. Après refroidissement et filtration du chlorhydrate de triéthylamine, la phase organique est lavée deux fois avec 5 cm³ d'eau puis séchée sur sulfate de sodium. Après concentration du solvant, le produit brut est déposé sur une colonne de silice et élué avec un mélange hexane, acétate d'éthyle (4/6). On obtient un produit visqueux constitué du mélange de **10a** et **10b** (1,27 g; Rdt = 61%) qui cristallise lentement. Par cristallisation fractionnée dans l'éther, **10b** est obtenu pur. **10a** est séparé de **10b** à partir des eaux mères après séparation en CLHP sur Partisil 10μ (Ø int = 10,7 mm, l = 50 cm; phase mobile: hexane, acétone, 92/8). Dans l'ordre d'élution on obtient **10a** puis **10b**.

10a, F 78–79°C, Anal. Calc. pour $C_7H_{13}O_3PS$: C, 40.38; H, 6.29; Trouvé: C, 40.37; H, 6.38; IR (film) 2950 (m), 2920 (m), 2860 (m), 1470 (f), 1455 (f), 1400 (f), 1305 (m), 1275 (f), 1235 (f), 1140 (m), 1105 (f), 1095 (m), 1055 (F), 1025 (F), 960 (m), 930 (F), 910 (m), 900 (F), 860 (f), 840 (f), 810 (F), 770 (F), 625 (m).

10b, F 125°C, IR (KBr) 2950 (m), 2920 (m), 2860 (m), 1475 (f), 1310 (f), 1275 (f), 1240 (f), 1150 (f), 1100 (m), 1055 (F), 1020 (F), 990 (f), 960 (F), 930 (F), 905 (m), 860 (f), 840 (m), 790 (m), 775 (F), 640 (m).

Phényl-3 thiono-3 trioxa-2,4,7 phospho-3 bicyclo (4,4,0) décane (1RS, 3RS, 6SR) 11a et (1RS, 3SR, 6SR) 11b. Ils sont obtenus de la même manière que ci-dessus en utilisant le dichlorure de phényle thiophosphonyle; Rdt = 59%. Ils sont séparés par CLHP sur Partisil 10μ (Ø int = 10,7 mm, l = 50 cm; phase mobile: hexane, acétone, 80/20). Dans l'ordre d'élution on obtient **11a** (89%) et **11b** (11%).

11a, F 89–91°C, Anal. Calc. pour $C_{12}H_{15}O_3PS$: C, 53.32; H, 5.59; P, 11.46; Trouvé: C, 53.36; H, 5.54; P, 11.46; IR (film) 3050 (f), 2940 (m), 2890 (f), 2850 (m), 1590 (f), 1460 (f), 1440 (m), 1310 (f), 1290 (f), 1270 (f), 1230 (f), 1160 (f), 1140 (f), 1120 (m), 1100 (m), 1095 (m), 1050 (F), 1020 (F), 995 (f), 955 (m), 920 (F), 900 (f), 860 (m), 845 (F), 800 (F), 745 (F), 690 (m), 645 (F), 625 (f), 615 (f), 560 (m), 520 (f), 485 (f), 475 (m).

11b, F 107–110°C, Anal. Trouvé: C, 53.48; H, 5.49; P, 11.42; IR (KBr) 3050 (f), 2950 (m), 2900 (m), 2860 (m), 1465 (f), 1440 (m), 1380 (f), 1350 (f), 1320 (f), 1280 (f), 1240 (f), 1215 (f), 1190 (f), 1160 (f), 1150 (f), 1135 (m), 1100 (m), 1055 (F), 1020 (F), 990 (m), 960 (F), 930 (F), 905 (f), 865 (f), 850 (m), 810 (F), 760 (F), 740 (F), 695 (m), 670 (m).

REMERCIEMENTS

Nous remercions Mademoiselle NOALLY et Messieurs SIMEON, ROTENAUER et WATTON pour l'enregistrement des spectres de RMN.

REFERENCES

1. D. Bouchu et J. Dreux, *Phosphorus and Sulfur*, **13**, 25 (1982).
2. B. E. Maryanoff, R. O. Hutchins et C. A. Maryanoff, "Topics in Stereochemistry", Vol. 11, N. L. Allinger et E. L. Eliel Ed., N.Y., pp. 187–206, (1979).

3. (a) D. G. Gorenstein, R. Rowell et J. Findlay, *J. Amer. Chem. Soc.*, **102**, 5077 (1980); (b) D. Bouchu et J. Dreux, *Tetrahedron Letters*, 2513 (1980).
4. D. Graveron, U.E.R. de physique, Université Lyon I.
5. D. Horton, N. Weckerle, L. Odier et R. J. Sorensen, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I*, 1564 (1977).
6. (a) B. A. Arbuzov, R. P. Arshinova et V. A. Zoroastrova, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **199**, 62 (1971); (b) W. G. Bentrude, H. W. Tan et K. C. Yee, *J. Amer. Chem. Soc.*, **94**, 3264 (1972); (c) J. G. Verkade, *Phosphorus and Sulfur*, **2**, 251 (1976); (d) R. S. Edmundson et E. W. Mitchell, *J. Chem. Soc. C*, 752 (1970).
7. (a) A. N. Vereshchagin, R. P. Arshinova, S. G. Vulfson, R. A. Cherkasov et V. V. Ovchinnikov, *Chem. Heterocycl. Compd.*, **3**, 163 (1971); Russ. Ed. 1464 (1971); (b) J. P. Dutasta, A. Grand, J. B. Robert et M. Taieb, *Tetrahedron Letters*, 2659 (1974).
8. (a) W. G. Bentrude et H. W. Tan, *J. Amer. Chem. Soc.*, **95**, 4666 (1973); (b) W. G. Bentrude et H. W. Tan, *J. Amer. Chem. Soc.*, **94**, 8222 (1972); (c) J. A. Mosbo et J. G. Verkade, *J. Amer. Chem. Soc.*, **95**, 4659 (1973).
9. E. L. Eliel et F. N. Nader, *J. Amer. Chem. Soc.*, **92**, 584 (1970).
10. C. L. Bodkin et P. Simpson, *J. Chem. Soc. B*, 1136 (1971).
11. M. Haemers, R. Ottinger, J. Reisse et D. Zimmermann, *Tetrahedron Letters*, 461 (1971).
12. J. A. Mosbo, *Org. Magnetic Resonance*, **6**, 281 (1978).
13. R. W. Warrent, C. N. Caughlan, J. H. Hargis, K. C. Yee et W. G. Bentrude, *J. Org. Chem.*, **43**, 4266 (1978) et réf. citées.
14. J. P. Dutasta, A. Grand et J. B. Robert, *Tetrahedron Letters*, 2655 (1974).
15. A. Grand, J. Martin, J. B. Robert et I. Tordjnan, *Acta Cryst.*, **B31**, 2523 (1975).
16. D. Bouchu et J. Dreux, *Tetrahedron Letters*, 3151 (1976).
17. D. Curell, C. A. Grob et S. W. Tan, *Helv. Chim. Acta*, **41**, 349 (1967).
18. G. E. Arth, *J. Amer. Chem. Soc.*, **75**, 2413 (1953).