

This article was downloaded by:
On: 29 January 2011
Access details: Access Details: Free Access
Publisher Taylor & Francis
Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements

Publication details, including instructions for authors and subscription information:
<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713618290>

SYNTÈSE DE DIOXAZAPHOSPHOCINES À LIAISON PH. STRUCTURE CRISTALLINE ET MOLÉCULAIRE DU 4,4,8,8-TÉTRAMÉTHYL 6-TRIFLUOROACÉTYL 2-OXO PERHYDRO-1,3,6,2 $\sigma^4\lambda^5$ DIOXAZAPHOSPHOCINE

Douraid Houalla^a; Karim El Abed^a; Zouhair Bounja^a; Robert Wolf^a; Joël Jaud^b

^a Unité de Recherche Associée au Centre National de la Recherche Scientifique n° 454, Université Paul Sabatier, Toulouse, Cedex, France ^b Centre d'élaboration des matériaux et d'études structurales du Centre National de la Recherche Scientifique, Toulouse, France

To cite this Article Houalla, Douraid , Abed, Karim El , Bounja, Zouhair , Wolf, Robert and Jaud, Joël(1992) 'SYNTÈSE DE DIOXAZAPHOSPHOCINES À LIAISON PH. STRUCTURE CRISTALLINE ET MOLÉCULAIRE DU 4,4,8,8-TÉTRAMÉTHYL 6-TRIFLUOROACÉTYL 2-OXO PERHYDRO-1,3,6,2 $\sigma^4\lambda^5$ DIOXAZAPHOSPHOCINE', Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 69: 1, 13 – 29

To link to this Article: DOI: 10.1080/10426509208036851

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/10426509208036851>

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.

SYNTHÈSE DE DIOXAZAPHOSPHOCINES À LIAISON PH. STRUCTURE CRISTALLINE ET MOLÉCULAIRE DU 4,4,8,8-TÉTRAMÉTHYL 6-TRIFLUOROACÉTYL 2-OXO PERHYDRO-1,3,6,2 $\sigma^4\lambda^5$ DIOXAZAPHOSPHOCINE

DOURAID HOUALLA,* KARIM EL ABED, ZOUHAIR BOUNJA et ROBERT WOLF

*Unité de Recherche Associée au Centre National de la Recherche Scientifique
n° 454. Université Paul Sabatier 31062 Toulouse, Cedex, France*

et

JOËL JAUD

Centre d'élaboration des matériaux et d'études structurales du Centre National de la Recherche Scientifique, 29 rue Jeanne Marvig 31400 Toulouse, France

(Received January 21, 1992; in final form January 31, 1992)

L'action de l'acide benzoïque et de l'acide trifluoroacétique sur le bicyclophosphane **1**, conduit aux 2-oxo perhydro-1,3,6,2 $\sigma^4\lambda^5$ dioxazaphosphocines **4a** et **4b**. L'échange entre les différents conformères de ces 2 cycles à 8 chaînons est étudié par RMN à température variable. La structure moléculaire de **4b**, déterminée par diffraction des rayons-X montre une conformation bateau-chaise compatible avec celle déduite de l'analyse RMN.

Mots-clés: Dioxazaphosphocines RMN rayons-X.

The reactions of benzoic and trifluoroacetic acids with the bicyclophosphane **1** lead to the 2-oxo perhydro-1,3,6,2 $\sigma^4\lambda^5$ dioxazaphosphorines **4a** and **4b**. A variable temperature NMR study of the exchange between the conformers of these two eight membered rings is presented. The X-ray molecular structure of **4b** shows a boat-chair conformation coherent with that deduced from NMR investigations.

Key words: Dioxazaphosphocine NMR X-ray.

INTRODUCTION

La contrainte moléculaire introduite par la structure bicyclique confère au bicyclophosphane¹ **1**, ainsi qu'à tous les composés de ce type, une très grande réactivité: hydrolyse,² addition oxydante des amines,³ des alcools,⁴⁻⁹ des thiols,¹⁰ des peroxydes et disulfures,¹¹ des dicétones,^{4,12} ont lieu généralement à la température ambiante avec des rendements quantitatifs. Notons également que l'oligomérisation de **1** est spontanée à cette température¹³ et peut être accélérée par le chauffage.

Poursuivant l'exploration de la réactivité du bicyclophosphane **1**, nous nous sommes intéressés à l'action des acides carboxyliques.

Conceptuellement, l'action d'un acide carboxylique sur le bicyclophosphane **1** pourrait suivre 3 directions différentes (Schéma I):

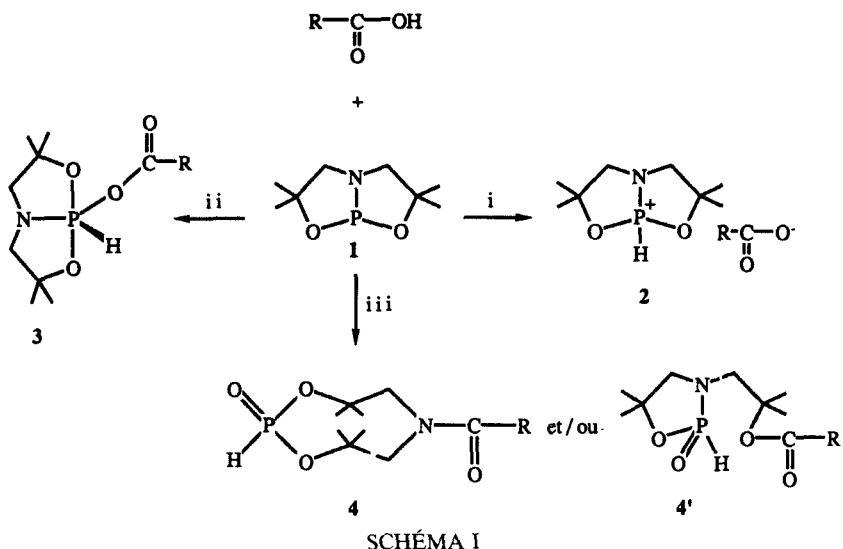
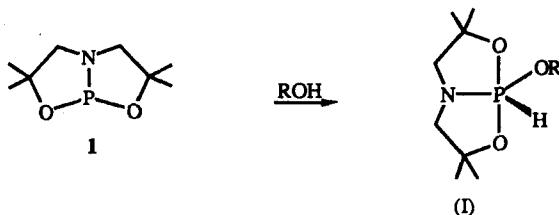


SCHÉMA I

(i) protonation du phosphore accompagnée ou non de celle de l'azote. Une telle réaction a été souvent effectuée avec des composés du phosphore tricoordonné réagissant sur des acides forts. Elle conduit à des sels de phosphoniiums à liaison PH, dans lesquels la valeur de la constante de couplage $^1\text{J}_{\text{PH}}$ traduit assez fidèlement l'électronégativité de l'environnement du phosphore.¹⁴

(ii) addition oxydante de l'acide conduisant à un bicyclophosphorane à liaison PH **3**, comparable à ceux qui sont couramment obtenus avec les alcools.



(iii) rupture de la liaison P—N et/ou P—O avec ouverture du bicycle et formation d'un hydrogénophosphonate **4** et/ou **4'**.

C'est dans le but de préciser les conditions qui privilégient l'une ou l'autre de ces voies que nous avons étudié la réaction du bicyclophosphane **1**, considéré comme un représentant typique de cette famille de composés, avec 2 acides carboxyliques différents: l'acide benzoïque $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ et l'acide trifluoroacétique CF_3COOH .

Nous nous proposons, dans cet article, de rendre compte des résultats que nous avons obtenus dans ce domaine.

I. RESULTATS ET DISCUSSION

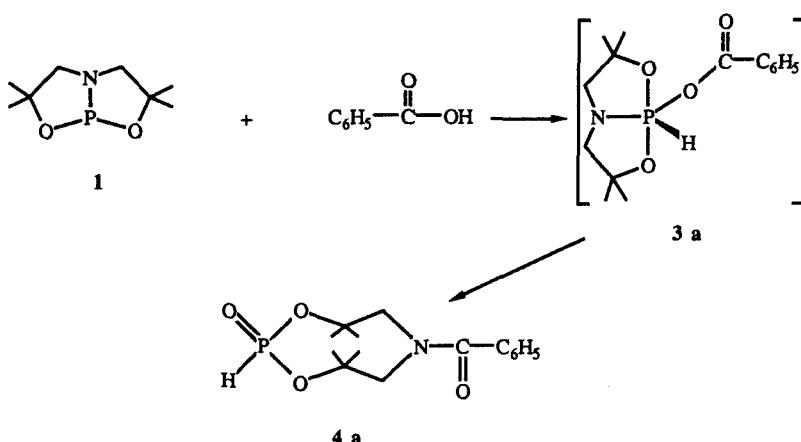
I.1 Synthèse

A la température ambiante, l'acide benzoïque réagit lentement avec le bicyclophosphane **1** en solution dans le toluène. La disparition, dans le spectre du mélange réactionnel, du signal à $\delta = 163$ ppm dû à **1**, donne lieu à la formation d'un doublet centré sur $\delta^{31}\text{P} = -6,4$ ppm avec un couplage $^1\text{J}_{\text{PH}} = 702$ Hz. Ces paramètres, ainsi que l'absence de structure fine supplémentaire dans les branches du doublet, montrent incontestablement que le produit de la réaction est bien l'hydrogénophosphonate **4a** ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$). Après enlèvement du solvant, **4a** se présente comme un solide blanc qui a été caractérisé par RMN ^1H , ^{13}C , analyse élémentaire et spectrométrie de masse.

Dans les mêmes conditions, l'acide trifluoroacétique réagit instantanément sur le bicyclophosphane **1**. Il conduit à la formation de l'hydrogénophosphonate **4b** ($\text{R} = \text{CF}_3$) qui se présente sous la forme d'un solide blanc cristallisé qui a été caractérisé par RMN ^{31}P ($\delta^{31}\text{P} = -7,1$ ppm $^1\text{J}_{\text{PH}} = 702$ Hz), ^1H et ^{13}C , analyse élémentaire et spectrométrie de masse.

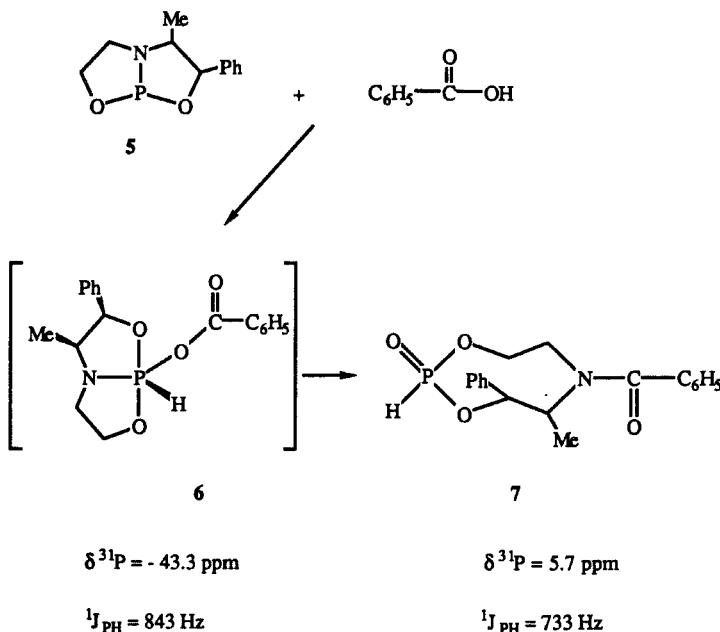
Les mêmes réactions ont été effectuées à -80°C et l'évolution du mélange réactionnel a été suivie par RMN ^{31}P .

L'action de l'acide trifluoroacétique ne diffère de celle réalisée à la température ambiante que par la formation de 2 doublets d'inégales intensités à $\delta^{31}\text{P} = \approx -5$ ppm et $\delta^{31}\text{P} = \approx -7$ ppm, $^1\text{J}_{\text{PH}}$ étant de l'ordre de 700 Hz. Ces 2 doublets sont attribuables à 2 formes différentes de **4b** dont l'existence sera discutée plus loin.

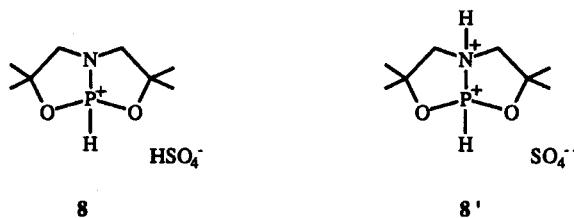


Il n'en est pas de même pour l'acide benzoïque. Dans ce cas, la consommation du bicyclophosphane **1** donne lieu, quasi-instantanément, à la formation d'un doublet à $\delta^{31}\text{P} = -39,3$ ppm $^1\text{J}_{\text{PH}} = 843$ Hz attribuable au bicyclophosphorane à liaison PH **3a** ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$). Le réchauffement de la solution se traduit par la diminution de l'intensité de ce doublet au profit de la formation d'un autre doublet dont les paramètres légèrement variables avec la température, se situent dans le même domaine que ceux de **4a**. A 20°C seul ce dernier signal est présent dans le spectre: $\delta^{31}\text{P} = -6,4$ ppm $^1\text{J}_{\text{PH}} = 700$ Hz. Cette évolution est irréversible: le retour à

–80°C ne modifie plus la composition du mélange réactionnel dont le spectre ne comporte que le signal de **4a**. Ainsi il est clair que l'intermédiaire réactionnel de l'action de l'acide benzoïque sur **1** est le bicyclophosphorane **3a**. Cette observation rejoint celle que nous avons précédemment notée lors de la réaction de l'acide benzoïque avec le bicyclophosphane **5** dans laquelle l'intermédiaire **6** était visible à la température ambiante.¹⁵



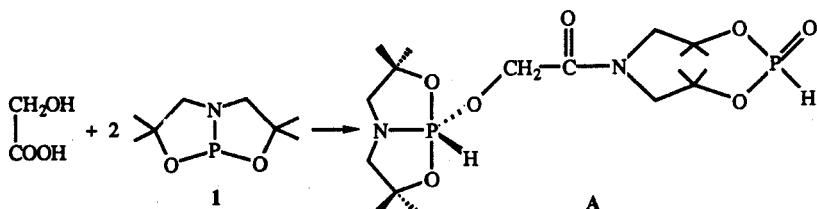
Ces réactions ont été complétées par l'action de l'acide sulfurique sur le bicyclophosphane **1**. Celui-ci est consommé instantanément et le signal de RMN ^{31}P du produit obtenu est un doublet centré sur $\delta^{31}\text{P} = 12 \text{ ppm}$ avec une constante de couplage $^1\text{J}_{\text{PH}} = 798 \text{ Hz}$. De tels paramètres sont raisonnablement attribuables au sulfate de phosphonium **8** ou **8'**.¹⁴



Ces résultats s'ajoutent à un ensemble de données concernant la réactivité des bicyclophosphanes du même type que **1** vis-à-vis de réactifs hydroxylés R—OH ($\text{R} = \text{CH}_3$ i.e. C_3H_7 , t.e. C_4H_9 ,⁸ C_6H_5 ,⁹ H^2) considérés comme des acides. L'examen de ces données montre que le résultat dépend en premier lieu de la force de l'acide utilisé. Pour un acide fort, comme l'acide sulfurique, la fonction hydroxyle n'intervient pas. C'est l'hydrogène acide qui réagit en protonant l'atome de phosphore.

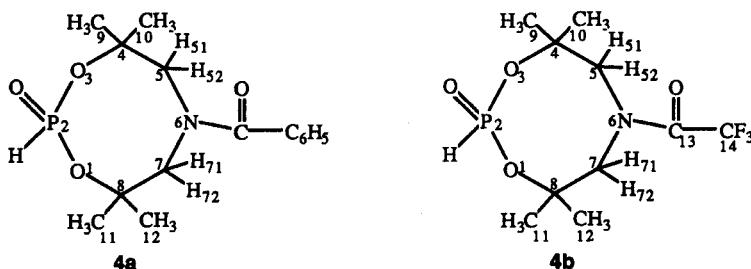
A l'opposé, pour les acides faibles (cas des alcools), la réaction conduit à des organyloxybicyclophosphoranes à liaison PH stables. Les acides moyens conduisent toujours à une rupture de la liaison P—N. C'est le cas de H_2O et des acides benzoïque ($\text{pK}_a = 4,19$) et trifluoroacétique ($\text{pK}_a = 0,23$) que nous venons de voir. Toutefois les observations que nous avons faites tant avec l'acide benzoïque qu'avec l'eau² nous permettent de dire que l'intermédiaire de cette rupture est le bicyclophosphorane à liaison PH résultant de l'addition oxydante de l'acide sur le bicyclophosphane (Schéma I). La stabilité de cet intermédiaire dépend à la fois de la force de l'acide et de la nature du bicyclophosphane. Il est d'autant plus stable que l'acide est faible ($\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$, H_2O). Quant à l'influence du bicyclophosphane, elle est clairement illustrée par les réactions conduites avec l'acide benzoïque: **3a** n'est visible qu'à basse température (entre -80° et -40°C) alors que **6** est visible à la température ambiante.

Pour terminer cette partie consacrée à la synthèse, on peut remarquer qu'en réunissant dans le réactif de départ une fonction alcool et une fonction acide, on peut s'attendre à ce que la réaction avec le bicyclophosphane **1** conduise à un dérivé comportant à la fois un reste bicyclophosphorane à liaison PH et un reste hydrogénophosphonate. C'est ce que nous avons vérifié avec l'acide glycolique $\text{HOCH}_2\text{—COOH}$ qui a fourni le dérivé **A** sans aucune réaction secondaire:



II. ETUDE STEREOCHIMIQUE

La stéréochimie des composés **4a** et **4b** a été étudiée par RMN (^1H et ^{13}C) complétée, dans le cas de **4b**, par la diffraction des rayons-X.



II.1 RMN

L'analyse des spectres de RMN révèle des différences significatives entre ces 2 composés.

A 24°C (température de la sonde), les substituants CH_3 ainsi que les protons NCH_2 de **4a** donnent naissance à des massifs larges non résolus situés respective-

ment entre 1 et 1,3 ppm et entre 3 et 4 ppm. Seul le proton lié à P est parfaitement caractérisé par le doublet attendu: $\delta = 6.6 \text{ ppm}$ ${}^1\text{J}_{\text{PH}} = 698,1 \text{ Hz}$ (Tableau I). Le chauffage conduit à un affinement progressif des massifs qui se résolvent en 2 singulets à $\delta_1 = 1,06 \text{ ppm}$ et $\delta_2 = 1,24 \text{ ppm}$ pour le premier et en un système AB pour le second ($\delta_{\text{A}} = 3,70 \text{ ppm}$, $\delta_{\text{B}} = 3,64 \text{ ppm}$, $J_{\text{AB}} = 12 \text{ Hz}$).

Il n'en est pas de même pour **4b** où nous trouvons, à la même température, 4 singulets pour les substituants CH_3 et 2 systèmes AB pour les protons NCH_2 alors que le proton HP donne naissance à un seul doublet: $\delta = 6,6 \text{ ppm}$ ${}^1\text{J}_{\text{PH}} = 698,4 \text{ Hz}$ (Tableau I).

La même différence se trouve dans les spectres de RMN ^{13}C enregistrés à 34°C (température de la sonde). En effet, comme on peut le voir à l'examen du Tableau II, les noyaux de carbone cycliques, ainsi que ceux des substituants CH_3 sont équivalents 2 à 2 dans **4a** et tous différents dans **4b**. Notons, en passant, que les noyaux de carbone $\text{N}-\text{CH}_2$ (C_5 et C_7) de **4b** sont différemment couplés, à travers 4 liaisons, avec les atomes de fluor du groupe CF_3 .

Ces données s'interprètent en termes d'échange conformationnel. A la température ambiante, la vitesse d'échange entre les conformères de **4a** est du même

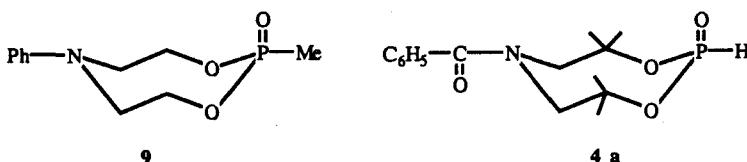
TABLEAU I
Paramètres de RMN ^1H des composés **4a** et **4b**. Température ambiante

 4 a		 4 b	
δ ppm	J Hz	δ ppm	J Hz
CH_3 (9)		0,92	
CH_3 (10)	massif non résolu	0,94	
CH_3 (11)	entre 1 et 1,3 ppm	1,03	
CH_3 (12)		1,29	
H (51)		3,15	
H (52)	massif non résolu	3,28	${}^2\text{J}_{\text{HH}} = -15,7$
H (71)	entre 3 et 4 ppm	3,50	
H (72)		3,74	${}^2\text{J}_{\text{HH}} = -15,1$
HP	$6,6 \quad {}^1\text{J}_{\text{HP}} = 698,4$	6,51	${}^1\text{J}_{\text{HP}} = 707$
H aro.	6,87-7,14		

TABLEAU II
Paramètres de RMN¹³C des composés **4a** et **4b**. Température ambiante

	4 a		4 b	
	δ ppm	J Hz	δ ppm	J Hz
C (9)	26,4	$^3J_{CP} = 6,4$	24,9	$^3J_{CP} = 6,3$
C(10)	28,0	$^3J_{CP} = 4,2$	28,1	$^3J_{CP} = 5,4$
C(11)	24,4	$^3J_{CP} = 6,4$	27,3	$^3J_{CP} = 6,5$
C (12)	28,0	$^3J_{CP} = 4,2$	27,7	$^3J_{CP} = 2,8$
C (5)	56,3		55,0	$^4J_{CF} = \approx 0,2$
C (7)	56,3		56,8	$^4J_{CF} = 3$
C (4)	83,5	$^2J_{CP} = 9,3$	82,8	$^2J_{CP} = 9,4$
C (8)	83,5	$^2J_{C-P} = 9,3$	84,1	$^2J_{CP} = 9,5$
C (14)	-		117	$^1J_{CF} = 288,4$
C (13)	173,3		158,7	$^2J_{CF} = 35,1$

ordre de grandeur que celle de l'observation en RMN. La conformation moyenne vue à plus haute température (60°C en RMN ¹H, 34°C en RMN ¹³C) admet, comme plan de symétrie, le plan perpendiculaire au plan moyen du cycle et passant par P(2) et N(6). Par comparaison avec le composé **9** qui existe sous la forme couronne aussi bien à l'état solide¹⁶ qu'en solution¹⁷ nous pensons que la conformation moyenne de **4a** est également une conformation couronne.



Dans le composé **4b** l'échange est rapide à la température ambiante. La conformation moyenne n'admet plus le plan précédent comme plan de symétrie. Par référence aux énergies relatives des 10 conformations les plus probables du cyclooctane¹⁸ auquel nous assimilerons, en première approximation, le cycle dioxazaphosphocine de **4b**, il nous paraît raisonnable de penser que cette conformation est du type bateau-chaise. Afin de parfaire notre connaissance de cette molécule, nous avons déterminé sa structure, à l'état solide, par diffraction des rayons-X.

II.2 Structure Cristalline et Moléculaire de 4b

L'étude, par diffraction des rayons X, d'un cristal de **4b** obtenu après 2 recristallisations dans l'hexane a été effectuée à 20°C. Les données cristallographiques et conditions de mesure sont rassemblées dans le Tableau III. Les coordonnées atomiques, longueurs des liaisons, angles entre liaisons et angles de torsion figurent dans les Tableaux IV, V, VI et VII. La Figure 1 reproduit une représentation ORTEP de la molécule, qui précise en même temps la numérotation des atomes.

L'examen de cette figure montre que le cycle à 8 chaînons adopte une forme bateau-chaise BC-2.¹⁹ Les 4 atomes O(3), C(4), N(6) et C(7) (voir Tableau VIII) se trouvent dans un plan et les distances des autres atomes à ce plan sont: C(5) - 0,72 Å, P(2), 1,13 Å, C(8) 1,32 Å et O(1) 1,83 Å.

TABLEAU III
Données cristallographiques et conditions de mesure

I. Données cristallographiques :

Formule brute : C ₁₀ H ₁₇ F ₃ NO ₄ P	Massé molaire : 303,2
Système cristallin : Monoclinique	Groupe d'espace : P2 ₁ /n
a = 16,587(9) Å	V = 1370 Å ³
b = 7,434(1) Å	Z = 4
c = 11,884(5) Å	F(000) = 560
ρ _m = 1,48 g cm ⁻³	μ(MoKα) = 2,37 cm ⁻¹

II. Enregistrement des données :

Température : 20°C

Radiation : Mo K α $\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$; monochromateur : graphite

Distance cristal-détecteur : 173 mm

Fenêtre détecteur : hauteur : 4 mm, largeur : 4 mm

Annie de "take-off" · 32°

Mode de balayage : 0/0

Angle de Bragg maximum

Largeur de balayage : (0.8 ± 0.347) en ormeau

Paramètres pour la détermination de la vitesse de balayage*

SIGBRE = 0.80 ; SIGMA = 0.015 ; VBBE = 10 min⁻¹ ; TMAX = 80 s

Centrals:

Intensité :

Orientation:

Béridicité : toutes les 2000e

Effluents + 100

$$(10\bar{6}) \langle \bar{1}23 \rangle \langle \bar{3}23 \rangle \quad (81\bar{4}) \langle 234 \rangle \langle \bar{2}33 \rangle$$

III. Affinement:

Nombre de réflexions pour affinement des paramètres cristallins : 25

Nombre de réflexions pour amélioration des pa

Nombre de réflexions indépendantes : 3

Nombre de réflexions observées : 2

Facteurs de corrélation finaux : $R_x = 0.72$; $R_y = -0.62$

R : ~~515~~ 1115 1115 1115

$$R = \sum |F_0| - k |F_c| / \sum |F_0|$$

TABLEAU IV
Coordonnées atomiques et agitations thermiques
isotropes équivalentes

Atom	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	<i>U(iso)</i>
P(2)	0.49733(4)	0.1971(1)	0.61089(6)	0.0387
O(1)	0.4673(1)	0.2661(2)	0.7138(1)	0.0376
O(3)	0.4232(1)	0.2305(3)	0.4869(1)	0.0403
O(15)	0.5788(1)	0.2643(3)	0.6061(2)	0.0520
O(16)	0.2559(1)	0.6208(3)	0.7064(2)	0.0600
N(6)	0.3077(1)	0.4700(3)	0.5798(2)	0.0352
C(4)	0.3291(2)	0.2074(4)	0.4541(2)	0.0374
C(5)	0.2919(2)	0.3940(4)	0.4594(2)	0.0381
C(7)	0.3931(2)	0.5529(4)	0.6400(2)	0.0383
C(8)	0.4545(2)	0.4509(4)	0.7480(2)	0.0366
C(9)	0.2983(2)	0.1504(5)	0.3224(3)	0.0512
C(10)	0.3074(2)	0.0641(4)	0.5300(3)	0.0461
C(11)	0.4199(2)	0.4233(4)	0.8489(2)	0.0476
C(12)	0.5404(2)	0.5494(5)	0.7911(3)	0.0531
C(13)	0.2452(2)	0.5232(4)	0.6207(3)	0.0441
C(14)	0.1517(2)	0.4590(5)	0.5531(3)	0.0544
F(141)	0.1444(1)	0.2872(3)	0.5191(2)	0.0623
F(142)	0.1152(1)	0.5570(3)	0.4550(2)	0.0738
F(143)	0.1054(1)	0.4775(3)	0.6233(2)	0.0780

TABLEAU V
Distances interatomiques en angstroms

P(2)-O(1)	1.561(2)
P(2)-O(3)	1.569(2)
P(2)-O(15)	1.460(2)
O(1)-C(8)	1.469(3)
O(3)-C(4)	1.479(3)
O(16)-C(13)	1.211(3)
N(6)-C(5)	1.473(3)
N(6)-C(7)	1.476(3)
N(6)-C(13)	1.352(3)
C(4)-C(5)	1.528(4)
C(4)-C(9)	1.525(3)
C(4)-C(10)	1.518(4)
C(7)-C(8)	1.527(3)
C(8)-C(11)	1.515(4)
C(8)-C(12)	1.521(4)
C(13)-C(14)	1.548(4)
C(14)-F(141)	1.332(4)
C(14)-F(142)	1.326(4)
C(14)-F(143)	1.326(3)

Cette conformation est asymétrique. Bien entendu le plan passant par P(2) et N(6) mentionné ci-dessus n'est pas un plan de symétrie de la molécule. En d'autres termes, la conformation moyenne vue en solution est compatible avec celle déterminée à l'état solide.

Cette structure nous paraît originale. En effet si on examine les 1,3,2,6 dioxa-zaphosphocines (à l'exclusion de ceux qui sont engagés dans un complexe métallique) dont la structure a été déterminée par diffraction des rayons-X, on ne rencontre qu'un seul composé où le cycle à 8 chaînons adopte une conformation bateau-

TABLEAU VI
Angles de liaisons en degrés

O(3)-P(2)-O(1)	108.8(1)
O(15)-P(2)-O(1)	118.3(1)
O(15)-P(2)-O(3)	109.7(1)
C(8)-O(1)-P(2)	129.9(2)
C(4)-O(3)-P(2)	129.2(2)
C(7)-N(6)-C(5)	116.2(2)
C(13)-N(6)-C(5)	124.5(2)
C(13)-N(6)-C(7)	115.5(2)
C(5)-C(4)-O(3)	106.7(2)
C(9)-C(4)-C(3)	103.9(2)
C(9)-C(4)-O(5)	107.5(2)
C(10)-C(4)-O(3)	112.0(2)
C(10)-C(4)-C(5)	115.4(2)
C(10)-C(4)-C(9)	110.6(2)
C(4)-C(5)-N(6)	116.9(2)
C(8)-C(7)-N(6)	116.1(2)
C(7)-C(8)-O(1)	110.5(2)
C(11)-C(8)-O(1)	103.0(2)
C(11)-C(8)-C(7)	113.9(2)
C(12)-C(8)-O(1)	109.5(2)
C(12)-C(8)-C(7)	108.1(2)
C(12)-C(8)-C(11)	111.7(2)
N(6)-C(13)-O(16)	125.1(3)
C(14)-C(13)-O(16)	116.3(3)
C(14)-C(13)-N(6)	118.6(2)
F(141)-C(14)-C(13)	114.8(2)
F(142)-C(14)-C(13)	110.4(3)
F(142)-C(14)-F(141)	107.2(3)
F(143)-C(14)-C(13)	109.8(3)
F(143)-C(14)-F(141)	106.2(3)
F(143)-C(14)-F(142)	108.1(3)

TABLEAU VII
Angles de torsion en degrés

P(2)-O(1)-C(8)-C(7)	54.50
P(2)-O(1)-C(8)-C(11)	176.57
P(2)-O(1)-C(8)-C(12)	-64.43
O(1)-C(8)-C(7)-N(6)	55.98
C(8)-C(7)-N(6)-C(5)	-109.38
C(8)-C(7)-N(6)-C(13)	91.53
C(7)-N(6)-C(5)-C(4)	80.45
C(7)-N(6)-C(13)-O(16)	-5.49
C(7)-N(6)-C(13)-C(14)	173.29
N(6)-C(13)-C(14)-F(141)	42.09
N(6)-C(13)-C(14)-F(142)	-79.23
N(6)-C(13)-C(14)-F(143)	161.66
N(6)-C(5)-C(4)-C(9)	175.23
N(6)-C(5)-C(4)-C(10)	51.34
N(6)-C(5)-C(4)-O(3)	-73.81
C(5)-C(4)-O(3)-P(2)	99.06
C(4)-O(3)-P(2)-O(1)	-40.34
C(4)-O(3)-P(2)-O(15)	-171.22
O(3)-P(2)-O(1)-C(8)	-70.93
O(15)-P(2)-O(1)-C(8)	55.11

TABLEAU VIII

- #### - Equation du plan O(3) C(4) N(6) C(7) :

$$-2,06853x - 4,56107y + 9,19649z = 2,547$$

Distance des atomes au plan :

C(5) - 0,726 Å P(2) 1,139 Å C(8) 1,330 Å O(1) 1,832 Å

- Equation du plan C(5) N(6) C(13) C(14)

$$0,13328x + 6,62932y - 5,0618z = 0,292$$

Distance des atomes au plan

C(5) 0,033 Å N(6) - 0,07 Å C(13) 0,066 Å C(14) - 0,029 Å
 F(141) -0,997 Å F(142) 1,112 Å F(143) - 0,268 Å

- Equation du plan C(7) N(6) C(13) C(14)

$$-0.31770x - 5.76178y + 7.09967z = 1.273$$

Distance des atomes au plan

C(7) - 0,04 Å N(6) 0,037 Å C(13) 0,042 Å C(14) - 0,039 Å
 F(141) 0,712 Å F(142) - 1,289 Å F(143) 0,368 Å

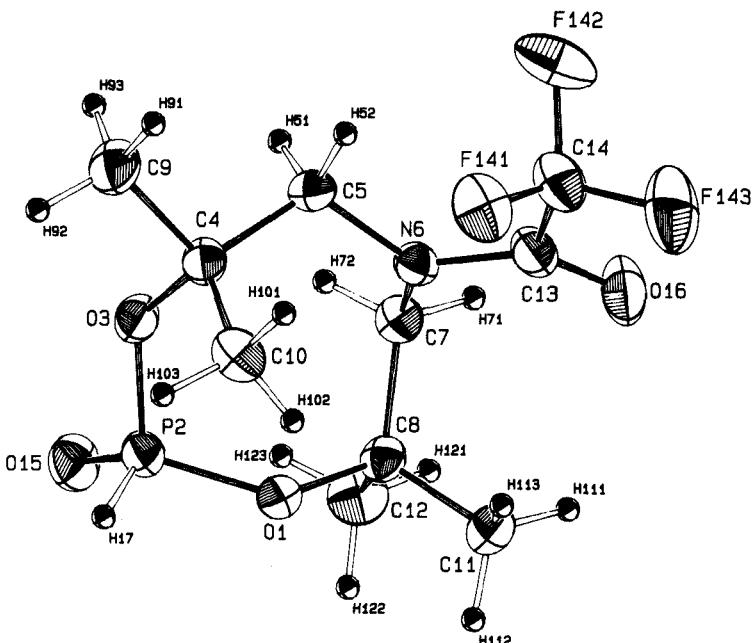
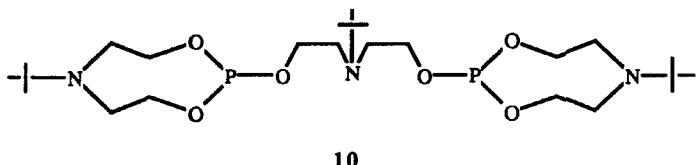
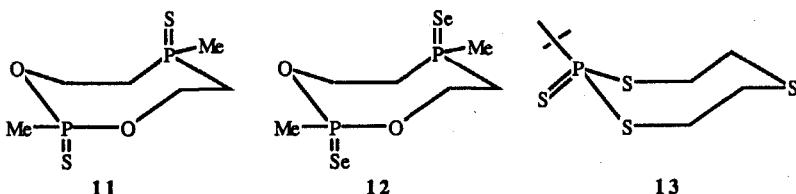


FIGURE 1 Représentation ORTEP et numérotation des atomes de **4b**.

chaise. Il s'agit du bis (phosphite) **10**²¹ dans lequel l'atome de phosphore est tricoordonné. Toutefois, cette conformation est rencontrée dans d'autres composés



du phosphore tétracoordonné, comme **11**²², **12**²³ et **13**²⁴ ainsi que dans des dérivés de l'étain^{25,26} et du plomb.^{27,28}



L'analyse des autres données structurales fournies par la diffraction des rayons X, complète notre connaissance de cette molécule.

La distance P(2) N(6) égale à 3,65 Å exclut toute possibilité d'interaction transannulaire entre le phosphore et l'azote, interaction qui a souvent été évoquée dans les composés cycliques à 8 chaînons contenant un phosphore tri^{21,29} et tétracoordonné.³⁰

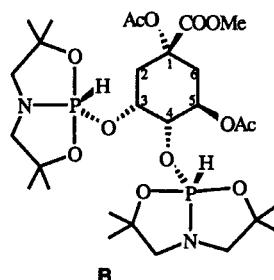
L'atome d'azote est presque parfaitement plan (la somme des angles autour de N(6) est égale à 356,2°). L'angle entre les plans C(5) N(6) C(7) et N(6) C(13) O(16) qui définit la position de la fonction amide est égale à 20°.

Le Tableau VIII montre qu'il existe un plan moyen qui contient les atomes C(5) N(6) C(13) C(14) et un autre plan moyen qui contient les atomes C(7) N(6) C(13) C(14). Toutefois les atomes du 1er groupe sont globalement plus éloignés du plan moyen que les atomes du second groupe. En d'autres termes la "planéité" est mieux réalisée dans le deuxième groupe que dans le premier. Dans les deux cas, l'atome de fluor F(143) peut être considéré comme appartenant aux 2 plans³¹ (F(143) se trouve à -0,268 Å du 1er et à +0,368 Å du second). Il en résulte que les conditions spatiales nécessaires à l'existence d'un couplage à travers 4 liaisons (planéité, règle du M) sont mieux réalisées entre C(7) et le groupe CF₃ qu'entre C(5) et le même groupe. Ceci explique la différence entre le couplage ⁴J_{C(7)F} = 3 Hz et ⁴J_{C(5)F} ≈ 0,2 Hz (voir Tableau II).

Enfin, la connaissance des valeurs des angles dièdres P(2) O(1) C(8) C(11) = -176,6°, P(2) O(3) C(4) C(9) = -147,5°, P(2) O(1) C(8) C(12) = -64,4° et P(2) O(3) C(4) C(10) = -28,1° nous a permis de bien identifier les 4 substituants CH₃ en nous basant sur l'existence d'une relation de type Karplus³² pour la constante de couplage ³J_{P—O—C—C}.

Concernant les distances inter moléculaires, nous relevons quelques valeurs significativement courtes. Il s'agit de O(15) . . . C(9) = 3,63 Å, de O(15) . . . H(92) C(9) = 2,69 Å avec un angle C(15) . . . H(92) C(9) = 156°, de O(15) . . . C(7)

= 3,40 Å et de O(15) . . . H(72) C(7) = 2,54 Å (C(7) et H(72) proviennent d'une troisième molécule de la maille) avec un angle O(15) . . . H(72) C(7) = 144° . . . Nous voyons là, l'illustration d'un concept qui tend à s'imposer: celui de la liaison hydrogène faisant intervenir des atomes d'hydrogène lié à un carbone.³³ De ce point de vue on peut remarquer que l'oxygène phosphoryle se comporte comme un site doublement basique conservant deux paires libres. Une telle situation a été rencontrée avec l'oxygène carbonyle du groupement acétyle en C(1) du composé B.³⁴ Notons enfin que les distances entre F(141), F(142) et H(111), H(112), H(121) et H(122) sont toutes comprises entre 2,5 et 2,7 Å.

**B**

III. ECHANGE CONFORMATIONNEL

Comme attendu, ces composés cycliques à 8 chaînons sont le siège d'un échange conformationnel que nous avons étudié par RMN ³¹P et ¹H.

III.1 Composé 4a

Les modifications, en fonction de la température, des spectres de RMN ³¹P d'une solution toluénique de **4a** se présentent comme suit:

Partant d'un doublet à branches fines à la température ambiante, nous assistons à un élargissement progressif de ces signaux quand la température diminue. À -60°C il y a dédoublement et formation de 2 autres doublets à $\delta_1 = -5,2$ ppm ${}^1J_{PH} = 709$ Hz (55%) et $\delta_2 = -6,4$ ppm ${}^1J_{PH} = 698$ Hz (45%). À -80°C ces 2 doublets coalescent en un doublet à branches très larges ($\Delta v_{1/2} = 5,8$ ppm) à $\delta = -7,5$ ppm ${}^1J_{PH} = 705$ Hz. Ces modifications sont, bien entendu, réversibles.

L'analyse des modifications du spectre de RMN ¹H fournit quelques informations complémentaires.

Comme nous l'avons signalé au début, cet échange conformationnel se traduit, dès la température ambiante, par un élargissement des signaux des substituants CH₃ et des protons NCH₂. À -60°C ces massifs se dédoublent et s'affinent quand la température continue à diminuer. À -80°C le spectre comporte: 2 doublets à champ faible: $\delta = 6,55$ ppm ${}^1J_{HP} = 702,4$ Hz (55%); $\delta = 6,57$ ppm ${}^1J_{HP} = 692,5$ Hz (45%) correspondant au proton HP; un ensemble de 12 pics entre 2,5 et 4,6 ppm attribuables aux protons NCH₂³⁵; 7 singulets répartis entre 0,63 et 1,63 ppm dus aux substituants CH₃.

Ces 2 dernières observations impliquent que les 2 conformères moyens, vus à cette température, n'admettent pas le plan passant par P(2) et N(6) comme plan de symétrie, contrairement au conformère moyen vu à 60°C. L'absence de con-

stantes de couplage vicinal $^3J_{H-C-C-H}$ et de constantes de couplage $^3J_{H-C-O-P}$, en raison de la double substitution sur chacun des carbones C(4) et C(8) nous empêche de préciser la conformation de ces entités. Il est vraisemblable que c'est une conformation bateau-chaise comparable à celle de **4b** que nous venons de décrire.

III.2 Composé 4b

Les modifications du spectre de RMN ^{31}P d'une solution toluénique de **4b**, sont de même nature que celles observées avec celui de **4a**. A $-60^\circ C$, nous assistons au dédoublement du signal de départ mais les intensités des 2 doublets obtenus sont significativement différentes: $\delta = -5,9$ ppm $^1J_{PH} = 709$ Hz (80%), $\delta = -7,4$ ppm $^1J_{PH} = 697$ Hz (20%). L'abaissement de la température conduit à un affinement des signaux sans modification des intensités relatives mais aucune coalescence nouvelle n'est observée.

Bien entendu le spectre enregistré après retour à la température de départ est strictement identique à celui du début de l'expérience.

A $-80^\circ C$ le spectre de RMN 1H montre bien la présence de 2 entités: le signal du proton HP se compose de 2 doublets à $\delta = 6,64$ ppm $^1J_{HP} = 713,8$ Hz (80%) et $\delta = 6,77$ ppm $^1J_{HP} = 700,7$ Hz (20%). Les substituants CH_3 donnent naissance à 6 pics entre 0,52 et 1,46 ppm dont les intensités sont telles qu'on peut les répartir en 2 groupes de 4 signaux qui seraient dans le rapport 80/20. Les signaux dus aux protons NCH_2 ne sont pas suffisamment fins pour être analysables. En d'autres termes les 2 conformations observées à cette température sont toutes les 2 asymétriques vraisemblablement bateau-chaise.

IV. CONCLUSION

La rupture de la liaison PN du bicyclophosphane **1** par les acides benzoïque et trifluoroacétique conduit à la formation d'hydrogénophosphonates cycliques à 8 chainons. La structure moléculaire, déterminée par diffraction des rayons-X, du dérivé issu de l'acide trifluoroacétique, est une conformation bateau-chaise asymétrique rarement rencontrée dans ce type de composés.

V. PARTIE EXPERIMENTALE

V.1. Appareillages. Les spectres de RMN ^{31}P 1H et ^{13}C ont été enregistrés avec différents spectro-mètres Bruker: AC 80, AC 200, AC 250 et WM 250. Les déplacements chimiques, exprimés en parties par million du champ inducteur, ppm, sont mesurés avec une précision de $\pm 0,03$ ppm pour ^{31}P et ^{13}C et de $\pm 0,005$ ppm 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 et ^{31}P . La résolution complète des spectres a été parachevée par des expériences de découplage hétéronucléaire carbone-phosphore.

Les spectres de masse ont été obtenus avec un spectromètre Nermag R10 utilisant l'ionisation chimique par NH_3 .

V.2. Données cristallographiques. Le cristal choisi pour la mesure se présente sous la forme d'un petit bloc de forme mal définie dont la plus grande dimension n'excède pas 0,2 mm. L'étude cristallographique complète a été effectuée sur un diffractomètre automatique à quatre cercles ENRAF NONIUS du type CAD4.

La maille a été déterminée par affinement de 25 réflexions comprises entre 6 et 150° en angle de Bragg. La mesure de l'intensité des réflexions $h \ k \ l$ a été réalisée à la température ambiante; elle a été corrigée du facteur de Lorentz et de la polarisation.

L'examen des taches prises comme étalon pour la décroissance éventuelle des intensités ne montre pas de variation. Une correction expérimentale d'absorption a été effectuée plus pour corriger les variations dues à la forme du cristal qu'à la valeur élevée du coefficient d'absorption ($2\text{--}37 \text{ cm}^{-1}$).

L'ensemble des calculs a été effectué sur ordinateur ALLIANT VFX80, en utilisant la bibliothèque cristallographique CRYSTALS.³⁶ L'utilisation des méthodes directes (programme SHELX86³⁷) nous a conduits à repérer l'ensemble des atomes sauf ceux du fluor. A ce stade, un affinement avec contribution isotrope du facteur d'agitation des atomes trouvés nous conduit à un facteur de réléabilité $R = 0,123$. Une série de Fourier a permis de localiser les atomes de fluor manquants. Un affinement isotrope conduit à un facteur $R = 0,101$. L'introduction d'agituation thermique anisotrope nous conduit à $R = 0,085$; une série de Fourier différence nous permet alors de localiser les atomes d'hydrogène. Ces derniers sont ensuite fixés à une distance de 0,97 Å avec des agitations thermiques isotropes proportionnelles aux atomes auxquels ils sont liés puis introduits dans le calcul mais non affinés.[†]

Le facteur de réléabilité final est de 0,037 après introduction de la diffusion anomale.^{38,39} La représentation de la molécule (Figure 1) est effectuée par utilisation du programme ORTEP.⁴⁰

V.3 Synthèse.

Le 4,4,8,8-tétraméthyl 6-benzyl 2-oxo perhydro-1,3,6,2, $\sigma^4\lambda^5$ dioxazaphosphocine 4a. Une solution de 179,3 mg (1,47.10⁻³ mole) d'acide benzoïque C₆H₅COOH dans 1,5 ml de toluène est versée en une fois dans une solution de 278,7 mg (1,47.10⁻³ mole) du bicyclophosphane 1 dans 1 ml du même solvant. La réaction, contrôlée par RMN ³¹P, est instantanée. L'enlèvement du solvant sous pression réduite laisse déposer un solide blanc qui a été recristallisé dans le benzène. Quantité de produit obtenu: 329,6 mg. Rdt 72%. 4a a été caractérisée par RMN (voir Tableaux I et II), spectrométrie de masse (ionisation chimique par NH₃): m/z⁺ 312 (M + H)⁺, 311 (M⁺) et analyse élémentaire. C₁₅H₂₂NO₄P. Calc. % C 57,86 H 7,12 N 4,49 Trouvé C 57,8 H 7,1 H 4,4.

Le 4,4,8,8-tétraméthyl 6-trifluoroacétyl 2-oxo perhydro-1,3,6,2, $\sigma^4\lambda^5$ dioxazaphosphocine 4b. Dans les mêmes conditions, nous avons fait agir une solution de 116 mg (1,12.10⁻³ mole) d'acide trifluoroacétique CF₃COOH dans 1 ml de toluène sur une solution de 226,8 mg (1,2.10⁻³ mole) du bicyclophosphane 1 dans 1,5 ml du même solvant. Après évaporation du toluène et recristallisation dans le benzène nous avons recueilli 345,2 mg (Rdt 80%) de 4b qui a été caractérisé par RMN (voir Tableaux I et II), spectrométrie de masse (ionisation chimique par NH₃): m/z⁺ 304 (M + H)⁺ et analyse élémentaire C₁₀H₁₇F₃NO₄P. Calc. % C 39,6 H 5,65 N 4,61 Trouvé C 39,0 H 5,63 N 4,6.

Le 3,3,7,7-tétraméthyl 1-(4,4,8,8-tétraméthyl 6-acetyl 2-oxo perhydro-1,3,6,2, $\sigma^4\lambda^5$ dioxazaphosphocine) 2,8-dioxa 5-aza 1-phosphoracyclo(3,3,0) octane A. 98,4 mg (1,295.10⁻³ moles) d'acide glycolique, recristallisé dans CCl₄ et séché sous vide, sont ajoutés, en une fois à une solution de 489,6 mg (2,59.10⁻³ moles) du bicyclophosphane 1 dans 3 ml de benzène sec. L'acide glycolique se dissout très rapidement. Le spectre de RMN³¹P montre que la réaction est achevée en 20 minutes à la température ambiante. Le composé mixte A a été caractérisé par RMN ³¹P. Il a été utilisé *in situ* pour d'autres synthèses qui seront décrites ultérieurement.

REMERCIEMENTS

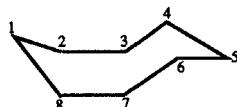
Les différentes analyses spectroscopiques ainsi que l'analyse élémentaire ont été effectuées dans les services spécialisés du Groupe Régional de Mesures Physiques de Toulouse. Les responsables et le personnel de ces services: MM. Commenges, Dall'Ava, Pelletier et Tran Le Trang (RMN), Mme Richelme (SM), M. Mila et Mme Bourdil (analyses élémentaires) sont chaleureusement remerciés ainsi que Melle Rousseau pour la mise en page du manuscrit.

Les auteurs tiennent spécialement à remercier M. J. P. Dutasta pour l'aide qu'il leur a apportée et les discussions intéressantes qu'ils ont eues avec lui.

[†]Les agitations thermiques anisotropes des atomes non hydrogène, les facteurs de structure observés et calculés ainsi que les positions des atomes d'hydrogène ont été déposés auprès du Cambridge Crystallographie Data Centre.

RÉFÉRENCES

- Nomenclature correcte: 2,8-dioxa 5-aza 1-phospha^{III} bicyclo(3,3,0) octane.
- D. Houalla, M. Sanchez, R. Wolf et F. H. Osman, *Tetrahedron Lett.*, **47**, 4675 (1978).
- A. Murillo, L. M. Chiquete, P. J. Nathan et R. Contreras, *Phosphorus, Sulfur and Silicon*, **53**, 87 (1990).
- D. Houalla, F. H. Osman, M. Sanchez et R. Wolf, *Tetrahedron Lett.*, **35**, 3041 (1977).
- D. Houalla, A. Munoz, H. Ramdane et R. Wolf, *Tetrahedron Lett.*, **26**(16), 2003 (1985).
- B. Duthu, D. Houalla, M. C. Duriez et R. Wolf, *Phosphorus and Sulfur*, **30**, 319 (1987).
- B. Duthu, D. Houalla et R. Wolf, *Canad. J. Chem.*, **66**, 2965 (1988).
- B. Duthu, D. Houalla et R. Wolf, *Phosphorus, Sulfur and Silicon*, **51/52**, 81 (1990).
- Z. Bounja, D. Houalla, M. Revel et M. Taieb, *Phosphorus, Sulfur Silicon and the Related Elements*, in print.
- M. A. Pudovik, C. A. Terent'eva, A. V. Iliasov, A. N. Tchenov, A. A. Nafikova et A. N. Pudovik, *Zh. Obshch. Khim.*, **54**, 2448 (1984).
- D. B. Denney, D. Z. Denney, P. J. Hammond, C. Huang, L.-T. Liu et K.-S. Tseng, *Phosphorus and Sulfur*, **15**, 281 (1983).
- D. B. Denney, D. Z. Denney, P. J. Hammond, C. Huang et K.-C. Tseng, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 5073 (1980).
- C. Bonningue, D. Houalla, R. Wolf et J. Jaud, *J.C.S. Perkin Trans. II*, 773 (1983).
- L. J. Vande Griend, J. G. Verkade, J. F. M. Pennings et H. M. Buck, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 2459 (1977).
- C. Bonningue, O. Diallo, D. Houalla, A. Klaebe et R. Wolfe, "Phosphorus Chemistry" Proceeding of the 1981 International Conference ACS Symposium Series n° 171 p. 275 (1981).
- A. E. Kalinin, V. G. Andrianov et Y. T. Struchkov, *Zh. Strukt. Khim.*, **16**(6), 1041 (1975).
- I. I. Patsanovskii, E. A. Ishmaeva, V. M. D'Yakov, A. B. Remizov, G. A. Kurnetsova, I. M. Lazarev, M. G. Voronkov et A. N. Pudovik, *Zh. Obshch. Khim.*, **51**(5), 980 (1981).
- F. A. L. Anet et J. Krane, *Tetrahedron Lett.*, 5029 (1973).
- Suivant Dutasta²⁰ dans la forme bateau-chaise-2, l'atome de phosphore occupe la position 2 du cycle à 8 chainon numéroté comme suit



- J. P. Dutasta, Thèse de l'Université Scientifique et Médicale de Grenoble, Mai 1980, p. 100.
- J. Devillers, D. Houalla, J. J. Bonnet et R. Wolf, *Nouv. J. Chim.*, **4**, 479 (1980).
- C. Piccinni-Leopardi, G. Germain, J. P. Declercq, M. Van Meerssche, J. B. Robert et K. Jurkschat, *Acta Crystallogr., sect. B*, **B38**(8), 2197 (1982).
- C. Piccinni-Leopardi, J. Reisse, G. Germain, J. P. Declercq, M. Van Meerssche, K. Jurkschat, C. Muegge, A. Zschunke, J. P. Dutasta et J. B. Robert, *J. C. S. Perkin Trans. II*, **1**, 85 (1986).
- J. Martin et J. B. Robert, *Acta Cryst.*, **B35**, 1623 (1979).
- M. Drager et H. J. Gutmann, *J. Organometal. Chem.*, **212**, 171 (1981).
- M. Drager, *Chem. Ber.*, **114**, 2051 (1981).
- M. Drager et N. Kleiner, *Angew. Chem. In. Ed. English*, **19**(11), 923 (1980).
- M. Drager et N. Kleiner, *Z. anorg. allg. Chem.*, **522**, 48 (1985).
- J. P. Dutasta, J. Martin et J. B. Robert, *Heterocycles*, **14**(10), 1631 (1981).
- K. R. Sharma, K. Sampath et R. Vaidyanathaswamy, *J. Chem. Res., Synop.*, **1**, 12 (1980).
- La rotation du groupe CF₃ amène successivement les 3 atomes de fluor à occuper cette position.
- D. Gorenstein, "Phosphorus 31NMR. Principles and applications." Academic Press, New York, N.Y., 1984, pp. 43-51.
- G. R. Desiraju, *Acc. Chem. Res.*, **24**(10), 290 (1991).
- M. Baltas, L. Chahoua, L. Gorichon, P. Tisnes, D. Houalla, R. Wolf et J. Jaud, *Canad. J. Chem.*, **69**(2), 300 (1991).
- Ces 12 signaux ont été analysés comme constituant 4 systèmes AB: $(\delta A)_1 = 3,16 \text{ ppm}$ $(\delta B)_1 = 2,61 \text{ ppm}$ $J_{AB} = -14,7 \text{ Hz}$; $(\delta A)_2 = 4,6 \text{ ppm}$ $(\delta B)_2 = 3,0 \text{ ppm}$ $J_{AB} = -15,1 \text{ Hz}$; $(\delta A)_3 = 3,92 \text{ ppm}$ $(\delta B)_3 = 3,33 \text{ ppm}$ $J_{AB} = -14,9 \text{ Hz}$; $(\delta A)_4 = 4,61 \text{ ppm}$ $(\delta B)_4 = 3,33 \text{ ppm}$ $J_{AB} = -15,1 \text{ Hz}$.
- D. J. Watkin, J. R. Caruthers et P. W. Betteridge, *Crystal Users Guide* (1985) Chemical Crystallography Laboratory, Univ. of Oxford, England.

37. G. M. Sheldrick, in "Crystallographic Computing 3" G. M. Sheldrick, C. Kruger et R. Goddard Eds. Oxford University Press, Oxford, England, 1985, p. 175-179.
38. D. T. Cromer et J. T. Waber, International Tables for X-Ray Crystallography, Vol. IV, Kynoch Press, Birmingham, 1974, Table 2.2A.
39. D. T. Cromer et D. Liberman, International Tables for X-Ray Crystallography, Vol. IV, Kynoch Press, Birmingham, 1974, Table 2.3.1.
40. C. K. Johnson, ORTEP II Rep. ORNL-5138. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, 1976.