

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>

SYNTHESE, STRUCTURE ET REACTIVITE D'ORGANYLOXY BICYCLOPHOSPHORANES A LIAISON P-H

Zouhair Bounja^a; Douraid Houalla^a; Monique Revel^a; Maarouf Taieb^a

^a Unité de Recherche Associée au Centre National de la Recherche Scientifique n° 454, Université Paul Sabatier, Toulouse, Cedex, France

To cite this Article Bounja, Zouhair , Houalla, Douraid , Revel, Monique and Taieb, Maarouf(1992) 'SYNTHESE, STRUCTURE ET REACTIVITE D'ORGANYLOXY BICYCLOPHOSPHORANES A LIAISON P-H', *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 69: 1, 43 — 61

To link to this Article: DOI: 10.1080/10426509208036853

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/10426509208036853>

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.

SYNTHESE, STRUCTURE ET REACTIVITE D'ORGANYLOXY BICYCLOPHOSPHORANES A LIAISON P—H

ZOUHAIR BOUNJA, DOURAID HOUALLA,* MONIQUE REVEL et
 MAAROUF TAIEB

*Unité de Recherche Associée au Centre National de la Recherche Scientifique
 n° 454. Université Paul Sabatier, 118 route de Narbonne 31062
 Toulouse, Cedex, France*

(Received December 6, 1991; in final form January 21, 1992)

The study of the stereochemistry and the reactivity of ten organyloxy bicyclic phosphoranes bearing P—H bond of type (IV) reveals a close similarity with those of the previously investigated organyl bicyclic phosphoranes (II). The facile addition of compounds 1 and 2 to several multiple bonds allows the preparation of new bicyclic phosphoranic species.

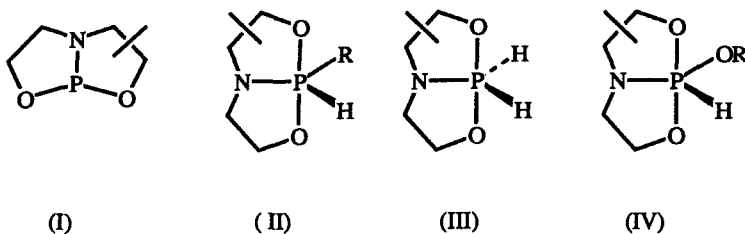
Key words: Bicyclic phosphoranes; P—H bond; stereochemistry; addition reactions.

L'étude de la stéréochimie et de la réactivité de 10 organyloxy bicyclic phosphoranes à liaison P—H du type (IV) met en évidence une grande analogie avec les organyl bicyclic phosphoranes (II) précédemment étudiés au laboratoire. Les dérivés 1 et 2 s'additionnent facilement sur diverses liaisons multiples ce qui ouvre la voie à l'obtention de nouvelles espèces bicyclic phosphoraniques.

Key words: Bicyclic phosphoranes; liaison P—H; stéréochimie; réactions d'addition.

INTRODUCTION

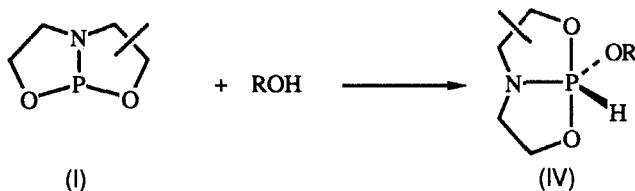
Nous poursuivons depuis quelques années l'étude de composés bicycliques du phosphore tri et pentacoordonné des types (I) (II) (III) et (IV).



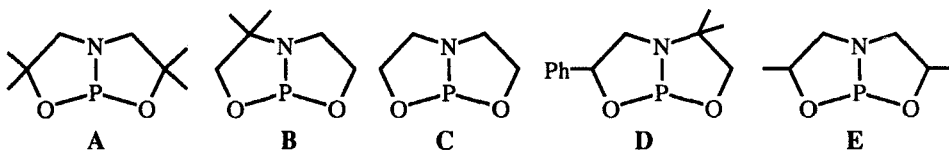
Concernant les composés du phosphore pentacoordonné, les organyl bicyclic phosphoranes à liaison P—H (II) ont été obtenus les premiers.¹ Leur stéréochimie et leur réactivité ont fait l'objet de nombreuses études.^{2–5} Ils ont également servi comme ligands en chimie de coordination où ils ont donné lieu à un développement extrêmement important.⁶ Vinrent ensuite les dihydridobicyclic phosphoranes⁷ (III) dont la stéréochimie présente une légère différence avec celle des bicyclic phosphoranes précédents.⁸

Les organyloxybicyclic phosphoranes⁷ à liaison P—H (IV) sont donc les plus ré-

cents. Nous les avons facilement préparés par addition oxydante des alcools sur les bicyclopophosphanes⁹ (I).



Nous avons, à plusieurs reprises, utilisé cette réaction pour phosphoranyler divers alcools et polyols dont certains ont un intérêt biologique.¹⁰⁻¹³ Toutefois à l'exception de la sulfuration de quelques bicyclopophosphoranes du type (IV)¹⁴ aucune étude systématique de la stéréochimie et de la réactivité de ces composés n'a été effectuée. Il nous a donc paru utile de compléter notre connaissance de ces structures bicyclicques en comblant cette lacune. Dans ce but nous avons fait appel aux 10 organoxyloxy bicyclopophosphoranes **1-10** rassemblés dans le Tableau I. Ils résultent de l'action du méthanol, de l'isopropanol et du phénol sur l'un ou l'autre des bicyclopophosphanes A-E précédemment obtenus au laboratoire.^{9,15} Ce Tableau comporte également 5 bicyclopophosphoranes du type (II) **11-15** qui nous serviront à établir des comparaisons entre les 2 types de composés.



RESULTATS ET DISCUSSION

I. Synthèse des Organyloxy Bicyclopophosphoranes à Liaison P—H

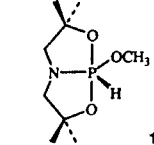
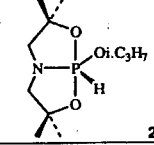
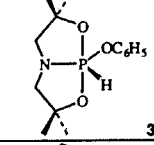
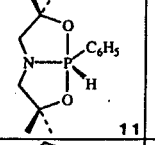
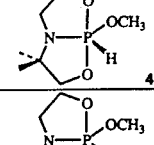
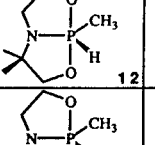
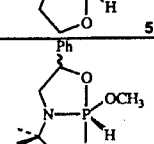
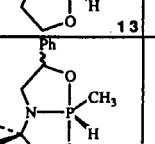
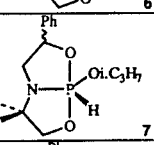
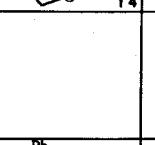
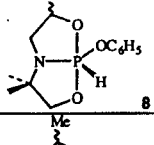
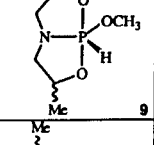
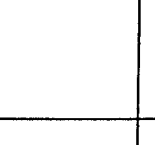
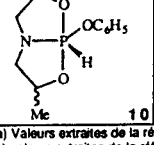
Les bicyclopophosphoranes **3-10** ont été obtenus par addition oxydante de l'alcool choisi sur le bicyclopophosphorane correspondant.^{9,11,12} Le composé **5** n'a pu être obtenu parfaitement pur en raison de l'oligomérisation inévitable du bicyclopophosphane de départ C.⁹

II. Géométrie Moléculaire

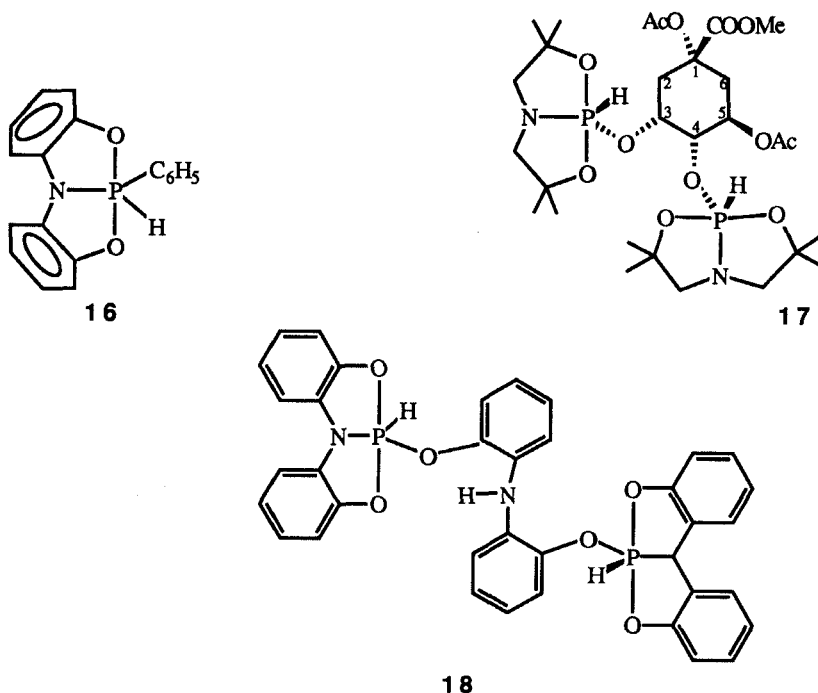
Les récentes déterminations structurales par diffraction des rayons X des dérivés **16**,¹⁶ **17**¹⁷ et **18**¹⁸ montrent que la géométrie de ces composés est celle d'une bi-pyramide trigonale plus ou moins déformée, avec une anélation axiale-équatoriale-axiale. Nous admettrons qu'il en sera de même pour tous les composés présentés dans ce travail.

Cette conclusion permet de présenter une explication cohérente de l'augmentation de la constante de couplage $^1J_{P-H}$ en passant des organyl bicyclopophosphoranes **11**, **12**, **13**, **14** et **15** aux organoxyloxy bicyclopophosphoranes homologues **3**, **4**, **5**,

TABLEAU I
Tableau récapitulatif des bicyclopophosphoranes (I) et (II)

	$\delta^{31}\text{P}$ ppm	$^1J_{\text{P-H}}$ Hz	$^1J_{\text{HP}}$ Hz		$^1J_{\text{P-H}}$ Hz
 1	-33,9 ^a	795 ^a	791,5 ^a		
 2	-36,9 ^a	792 ^a	798 ^a		
 3	-34,2	818	818	 11	694 ^b
 4	-39,3	806	803	 12	670 ^b
 5	-37,4	812		 13	680 ^b
 6	-39 (80%) -42 (20%)	804 807	810,3 812	 14	650 ^c 680 ^c
 7	-42,5 (80%) -47,3 (20%)	801 795			
 8	-40,3 (80%) -44,9 (20%)	810 802		 15	691 ^b 703 ^b
 9	-36,9 -38,7	813 810	810,4 (70%) 801 (25%) 787 (5%)		
 10	-38,1	822	827 (80%) 815 (15%) 817 (5%)		

(a) Valeurs extraites de la référence (15). (b) valeurs extraites de la référence (5).
(c) valeurs extraites de la référence (4)



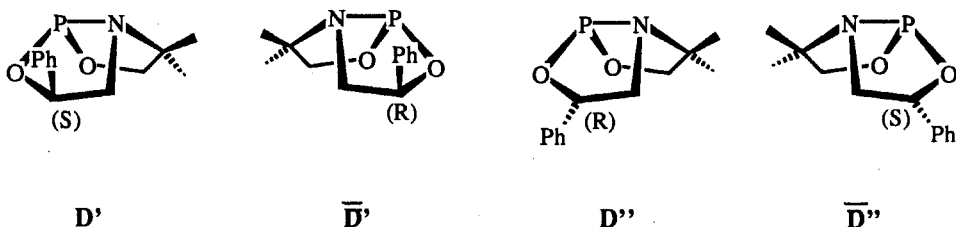
6 et 8 (ΔJ est de l'ordre de 130 Hz). Cette observation s'interprète en termes de concept de Bent¹⁹, qui stipule que lorsque l'électronégativité de l'environnement du phosphore augmente, celui-ci se réhybride de façon à augmenter le taux de caractère s des liaisons qui le lient aux substituants les plus électropositifs. En effet, dans le cadre de l'hybridation sp^3d de l'atome de phosphore pentacoordonné, on peut considérer que dans le plan équatorial de la bipyramide trigonale, l'hybridation locale est du type sp^2 .

En d'autres termes, la majorité, sinon la totalité du caractère s des liaisons formées par le phosphore est concentrée dans les liaisons équatoriales. Le passage des bicyclopophosphoranes (II) aux bicyclopophosphoranes (IV) revient à remplacer un atome de carbone par un atome d'oxygène. Compte tenu de la différence entre l'électronégativité de l'azote et celle de l'hydrogène, il est raisonnable d'admettre que c'est la liaison P—H qui va récolter la plus grande part de l'augmentation du caractère s résultant de la réhybridation du phosphore suite à l'augmentation de l'électronégativité de son environnement. Signalons, à ce propos, que la diminution de $^1J_{P-H}$ en passant des bicyclopophosphoranes (II) aux dihydrido bicyclopophosphoranes (III) (ΔJ varie de 15 à 30 Hz selon R) a été interprétée en faisant appel au même concept⁸. Dans cet ordre d'idée, nous pensons que le même concept peut expliquer l'augmentation de $^1J_{P-H}$ (ΔJ est de l'ordre de 20 Hz) quand, pour un "aminodiol" donné, le reste méthoxy lié à P est remplacé par le reste phenoxy: 1 $\rightarrow$ 3, 6 $\rightarrow$ 8, 9 $\rightarrow$ 10. Ces observations soulignent la grande sensibilité de la constante de couplage $^1J_{P-H}$ aux moindres modifications structurales intervenant dans ces molécules.

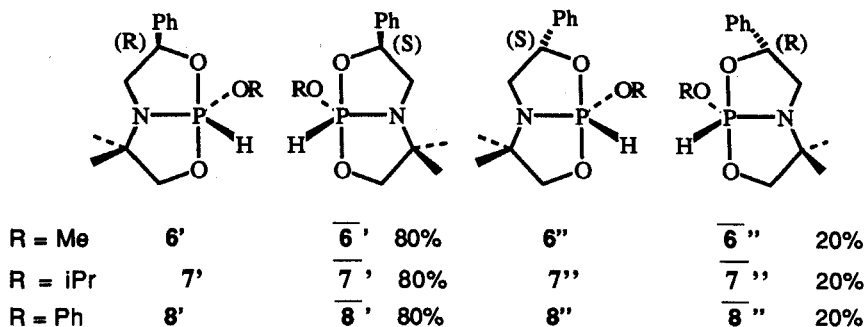
III. Chiralité et Diastéréoisomérisation

La présence dans le bicyclic d'un ou de deux atomes de carbone chiraux induit une multiplicité de diastéréoisomères dont l'étude nous paraît riche en informations stéréochimiques.

Considérons, pour commencer, les bicyclopophosphoranes **6**, **7** et **8**. Ils dérivent du bicyclopophosphane **D** qui est constitué, en fait, de 2 mélanges racémiques diastéréoisomères $\mathbf{D}' + \overline{\mathbf{D}}'$ (90%); $\mathbf{D}'' + \overline{\mathbf{D}}''$ (10%).¹⁵



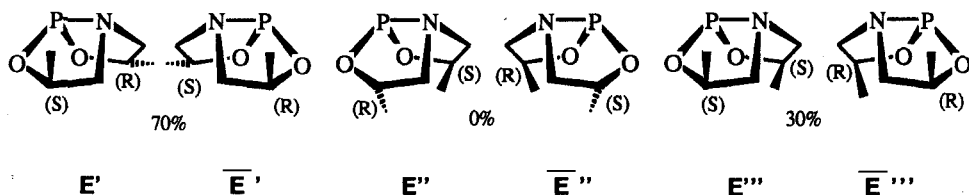
Les bicyclopophosphoranes **6–8** sont, eux aussi, constitués de 2 mélanges racémiques diastéréoisomères (voir Tableau I) représentés ci-dessous:



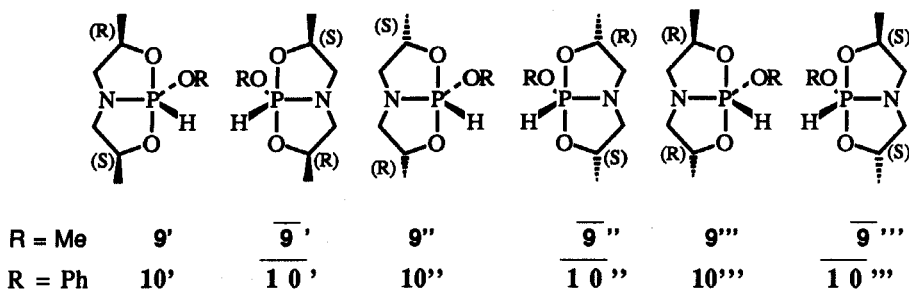
Pour des raisons d'interaction entre substituants du cycle pentagonal, nous pensons que les diastéréoisomères majoritaires sont ceux dans lesquels le substituant phényle et le reste RO sont de part et d'autre du plan moyen du bicyclic (nous dirons, pour simplifier, que Ph et RO sont en position trans).

Compte tenu de la précision des mesures d'intégration dans les spectres de RMN, les pourcentages relatifs des différents diastéréoisomères ainsi obtenus montrent que l'addition des alcools s'est faite équitablement sur les 2 mélanges racémiques diastéréoisomères que recouvre la formule **D**.

Le bicyclopophosphane **E** qui a servi à la préparation de **9** et **10** est constitué, en fait, des 2 mélanges racémiques diastéréoisomères $\mathbf{E}' + \overline{\mathbf{E}}'$ (70%)^{9,20} et $\mathbf{E}'' + \overline{\mathbf{E}}''$ (30%).⁹

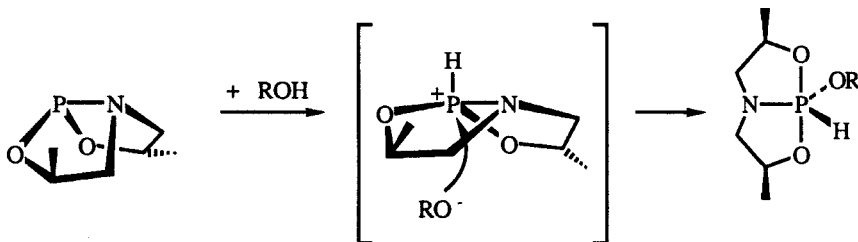


Ceux-ci ont été effectivement obtenus. Leurs abondances relatives sont comme 70, 25 et 5 pour **9**, 80, 15 et 5 pour **10**. Là, également, les diastéréoisomères majoritaires sont ceux dans lesquels les 2 substituants CH_3 sont en trans par rapport



à OR: $\mathbf{9'}$ + $\overline{\mathbf{9'}}$, $\mathbf{10'}$ + $\overline{\mathbf{10'}}$. L'analyse des spectres de RMN ^1H et ^{13}C montre que le plus abondant des 2 autres est le diastéréoisomère dans lequel les 2 substituants CH_3 sont en position alternée: $\mathbf{9'''}$ + $\mathbf{9''}$, d'une part, $\mathbf{10'''}$ + $\mathbf{10''}$ d'autre part.

Ces résultats nous permettent de proposer, pour l'addition des alcools sur les bicyclopophosphanes, le chemin réactionnel suivant.



La réaction commencerait par une protonation du phosphore suivie par une attaque de RO^- , côté endo, du phosphonium bicyclique ainsi formé. Dans ces conditions, les 2 atomes d'oxygène du bicyclic sont en bonne place pour occuper les 2 positions apicales de la bipyramide trigonale qui va se former. L'examen d'un modèle moléculaire du bicyclopophosphane montre que la présence en exo des substituants (CH_3 , C_6H_5) et des doublets libres du phosphore et de l'azote crée un encombrement tel que l'attaque de RO^- en endo devient nettement plus facile qu'une attaque en exo. A notre sens, un tel chemin réactionnel rend bien compte des abondances relatives des différents diastéréoisomères obtenus.

IV. Conformation et Mobilité des Cycles Pentagonaux

L'étude, par RMN, des bicyclopophosphoranes (**II**) et (**III**) nous avait permis de proposer pour les cycles pentagonaux une forme enveloppe, l'atome de carbone en α de l'oxygène étant à la pointe du rabat.^{3,4,8} Ces cycles sont bloqués dans tous les dérivés (**II**)⁴ alors que dans les bicyclopophosphoranes (**III**) ce blocage n'existe que dans les composés ayant au moins un atome de carbone chiral dans le cycle.⁸

La forme enveloppe a été confirmée par la structure moléculaire de **17**, déterminée par diffraction des rayons X.¹⁷ Nous en concluons que c'est la forme adoptée par ces cycles quel que soit le reste R (R, H ou OR) directement lié à P.

L'examen du Tableau II montre que du point de vue de la mobilité des cycles, les bicyclopophosphoranes (IV) se comportent comme les bicyclopophosphoranes (III). En effet, dans les composés **1**, **2** et **3** qui ne possèdent aucune chiralité, les constantes de couplage $^3J_{\text{HCNP}}$ sont très voisines traduisant ainsi une certaine mobilité des cycles pentagonaux, alors que dans le composé **10'**, qui comporte un carbone chiral par cycle, elles sont très différentes : 22.1 et 3.8 Hz ce qui, à notre sens, traduit un blocage des cycles pentagonaux.

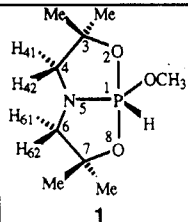
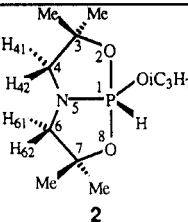
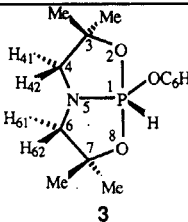
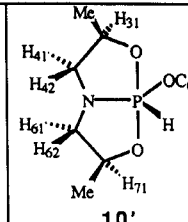
L'examen du Tableau II permet, en outre, d'extraire deux informations stéréochimiques intéressantes relatives au bicyclopophosphorane **10'**.

La première concerne les orientations relatives des protons $\text{H}_{31}(\text{H}_{71})$, $\text{H}_{41}(\text{H}_{61})$, $\text{H}_{42}(\text{H}_{62})$ et du reste phénoxy lié à P. En effet, comme nous venons de le voir, les 2 substituants CH_3 des cycles pentagonaux sont en trans par rapport à $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}$. Il en résulte que les protons H_{41} et H_{61} qui sont en cis par rapport à H_{31} et H_{71} ($^3J_{\text{H}_{41}\text{H}_{31}} = 6 \text{ Hz}$) seront en cis, et les protons H_{42} et H_{62} en trans, par rapport au reste phénoxy lié à P.

La deuxième résulte du fait que la constante de couplage $^3J_{\text{H}_{31}\text{P}} = ^3J_{\text{H}_{71}\text{P}}$ est nulle. Cette observation permet de parachever l'analyse conformationnelle de **10'** à l'image de ce que nous avons réalisé pour les bicyclopophosphoranes (II), où la

TABLEAU II

Déplacements chimiques (en ppm) et constantes de couplage (en Hz) des protons cycliques des composés **1**, **2**, **3** et **10'**

				
$\delta\text{H}_{31}(\text{H}_{71})$	-	-	-	3.78
$\delta\text{H}_{41}(\text{H}_{61})$	2.48 ^a	2.50 ^a	2.46	2.53
$\delta\text{H}_{42}(\text{H}_{62})$	2.52 ^a	2.57 ^a	2.56	2.18
$^3J_{\text{H}_{31}\text{P}}$	-	-	-	0
$^3J_{\text{H}_{41}\text{P}}$	16.2 ^a	15 ^a	16.2	22.1
$^3J_{\text{H}_{42}\text{P}}$	11.2 ^a	12.8 ^a	11	3.8
$^3J_{\text{H}_{31}\text{H}_{41}}$	-	-	-	6
$^3J_{\text{H}_{31}\text{H}_{42}}$	-	-	-	9.8

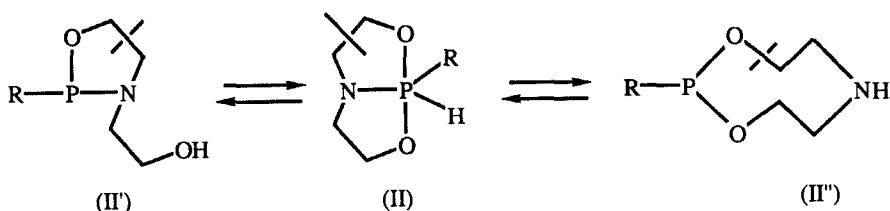
a) Valeurs extraites de la référence (15).

même constante de couplage est également nulle ou très petite.^{4,5} En effet, comme il est admis que les constantes de couplage $^3J_{\text{H-C-O-P}}$ et $^3J_{\text{H-C-N-P}}$ suivent une loi de Karplus,²¹ il en résulte que les angles dièdres $\text{P}_1\text{—O}_2\text{—C}_3\text{—H}_{31}$ et $\text{P}_1\text{—O}_8\text{—C}_7\text{—H}_{71}$ doivent avoir une valeur voisine de 90° . L'examen d'un modèle moléculaire où l'on impose cette valeur à ces angles dièdres montre que le rabat, qui est bien sur l'atome de carbone $\text{C}_3(\text{C}_7)$, est orienté de telle manière que la liaison $\text{C}_3\text{—CH}_3$ ($\text{C}_7\text{—CH}_3$) est quasiment parallèle à la liaison apicale $\text{P}_1\text{—O}_1$ ($\text{P}_1\text{—O}_8$).

Dans ces conditions, les angles dièdres $\text{P}_1\text{—N}_5\text{—C}_4\text{—H}_{41}$ et $\text{P}_1\text{—N}_5\text{—C}_4\text{—H}_{42}$ ont des valeurs respectivement voisines de 160° et 100° , ce qui est parfaitement compatible avec les valeurs des constantes de couplage $^3J_{\text{H}_{41}\text{P}} = 22.1 \text{ Hz}$ et $^3J_{\text{H}_{42}\text{P}} = 3.8 \text{ Hz}$.

V. Réactivité

Cet aspect de notre travail est guidé par une volonté de comparaison entre les bicyclopophosphoranes (IV) et (II). La réactivité de ces derniers aussi bien en chimie de coordination⁶ qu'en chimie organique^{22–24} a été interprétée par l'intervention de l'une ou de l'autre des formes tautomères (II') et (II''), bien que cet équilibre n'ait jamais été détecté dans les produits seuls.

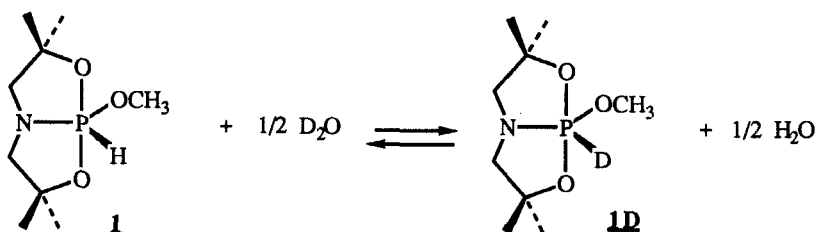


En outre, l'hydrogène lié à P a une mobilité particulière qui conduit à un échange facile $\text{P—H} \rightleftharpoons \text{P—D}$ par simple contact avec D_2O , tout en conservant la structure bicyclopophosphoranique.^{3,23}

Nous nous sommes donc attachés à répéter, avec les bicyclopophosphoranes (IV), la plupart des réactions précédemment décrites avec les bicyclopophosphoranes (II).^{22,23} La quasi-totalité des expériences ont été conduites avec le "méthoxy bicyclopophosphorane" **1**.

V.1. Action de D_2O .

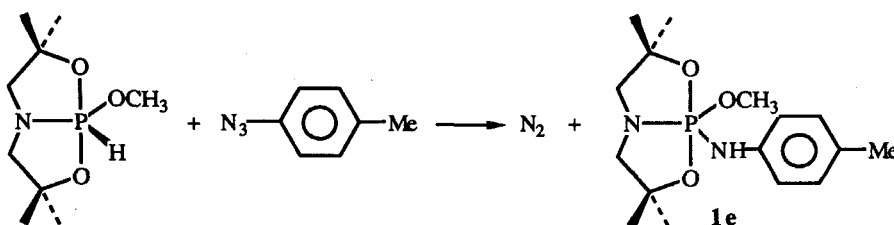
La réaction entre le bicyclopophosphorane **1** et D_2O a été effectuée dans le tétrahydrofurane.



L'analyse du spectre de RMN³¹P du mélange réactionnel confirme le caractère équilibré de l'échange $P-H \rightleftharpoons P-D$. Dans les limites de la précision des mesures, le rapport, à l'équilibre, des abondances relatives de **1** et **1D**, peut être estimé à 40/60. Les paramètres de l'espèce deutériée **1D** sont : $\delta^{31}P = -34.7$ ppm $^1J_{P-D} = 121.6$ Hz. Cette dernière valeur est bien celle attendue pour la constante de couplage $^1J_{P-D}$ qui obéit à l'équation $^1J_{P-H}/^1J_{P-D} = 6.5$.²⁵ Un léger effet isotopique est également observé : $\delta^{31}P$ de **1** dans le T.H.F. = -34.4 ppm. Ce résultat est tout à fait comparable à ceux précédemment obtenus lors de la même réaction d'échange entre D₂O et différents bicyclopophosphoranes du type (II).^{3,23}

V.2. Action du 4-Méthyl Phényl Azoture.

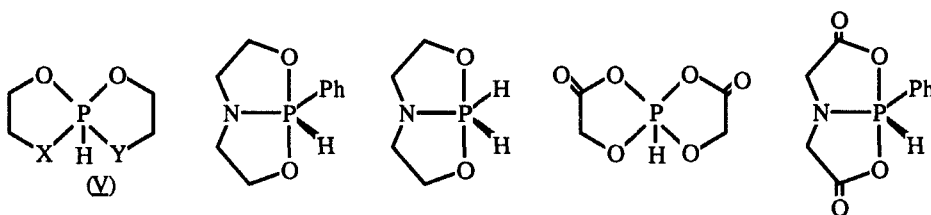
L'action du bicyclopophosphorane **1** sur le 4-méthyl phényl azoture au reflux du benzène a conduit, au bout de 14h, à 95% du volume d'azote attendu.



Le spectre de RMN³¹P du mélange réactionnel brut montre la disparition du signal à $\delta^{31}P = -33.9$, dû au bicyclopophosphorane **1** et son remplacement par un singulet à $\delta^{31}P = -48.3$ ppm attribuable, d'après les données de la littérature,²² au produit d'addition **1e** dont la formation est confirmée par les spectres de RMN ¹H et ¹³C. En RMN ¹H, nous constatons la disparition du doublet H—P et la présence de plusieurs signaux entre 6.7 et 7.16 ppm correspondant aux protons aromatiques, ainsi que d'un singulet à 2.14 ppm caractéristique du groupement CH₃ lié au cycle benzénique. En RMN ¹³C, nous trouvons plusieurs pics entre 115 et 128 ppm attribuables aux carbones benzéniques, ainsi qu'un singulet à 20.6 ppm lui aussi caractéristique du groupe CH₃ lié au cycle aromatique. **1e** s'est révélé instable puisqu'il s'est décomposé au moment de la distillation.

V.3. Réactions d'Addition sur des Liaisons Multiples

La réactivité de la liaison P—H vis-à-vis des liaisons multiples C=O, C=N—, —N=N—, C=C —C≡C— est un thème de recherche extrêmement développé, surtout avec les composés du phosphore tri et tétracoordonné.²⁶ Les travaux de cette nature réalisés avec des phosphoranes à liaison P—H sont plus récents et moins nombreux. Citons les travaux de Burgada et coll. qui ont étudié la réactivité des spiroposphoranes à liaison P—H (V) vis-à-vis des aldéhydes,^{27–30} des cétones activées,^{28–31} des imines et isocyanates,³¹ des éthers vinyliques,³² des diazines activées,³³ des éthyléniques³⁴ et acétyléniques activés.³⁵ Rappelons également l'action des bicyclopophosphoranes **19**²³ et **20**⁸ sur l'acétylène dicarboxylate de méthyle ainsi que les travaux de Munoz et Lamandé sur la réaction entre le spiroposphorane **21**, d'une part, le bicyclopophosphorane **22**, d'autre part, et des céto-acides.³⁶



19

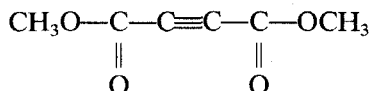
20

21

22

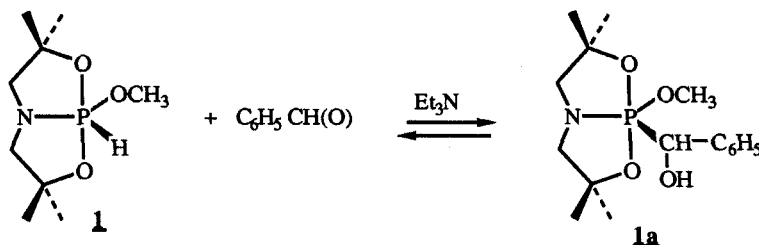


Nous avons, au cours de ce travail, expérimenté la réactivité du bicyclopophosphorane **1** vis-à-vis du benzaldéhyde **a**, du N-benzylidène aniline $C_6H_5CH=N-C_6H_5$ **b**, du fumarate de méthyle **c** et l'acétylène dicarboxylate de méthyle



d ainsi que celle du bicyclopophosphorane **2** vis-à-vis du N-benzylidène aniline **b**. Toutes les réactions ont été effectuées dans les conditions stoechiométriques, y compris pour la triéthylamine quand il a été nécessaire de s'en servir.

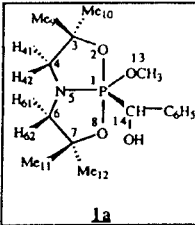
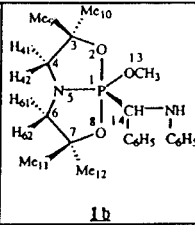
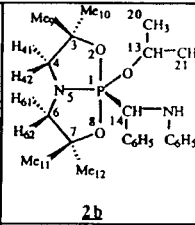
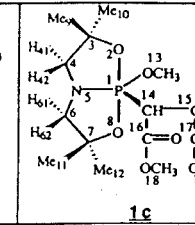
La réaction avec le benzaldéhyde a lieu à la température ambiante, en présence de triéthylamine.



L'équilibre est atteint au bout de 25 h : 85% du bicyclopophosphorane **1** sont alors consommés. Le chauffage se traduit par une régression vers ce dernier, comme cela a été observé dans les réactions entre les spiroposphoranes à liaison P—H (**V**) et le même réactif.²⁸ La formation du produit **1a**, $\delta^{31}P = -35.3$ ppm, prévisible d'après les données de la littérature,²⁷⁻³⁰ est confirmée par l'analyse des spectres de RMN 1H et ^{13}C (Tableaux III et IV).

L'action des bicyclopophosphoranes **1** et **2** sur le N-benzylidène aniline **b**, ainsi que celle de **1** sur le fumarate de méthyle **c**, nécessitent la présence de triéthylamine. Mais contrairement à la précédente, elles sont favorisées par le chauffage. A 75°C, l'équilibre est atteint au bout de 23 h pour **1b** et de 96 h pour **2b** et **1c**. Les pourcentages du bicyclopophosphorane de départ consommés sont respectivement égaux à 80%, 87% et 77%. La formation des dérivés **1b**, $\delta^{31}P = -35.0$ ppm, et **2b**, $\delta^{31}P = -39.7$ ppm, également prévisible d'après les données de la Littérature³¹ est, là aussi, confirmée par l'analyse des spectres de RMN 1H et ^{13}C (Tableaux III et IV).

TABLEAU III
Paramètres de RMN ^1H des composés **1a**, **1b**, **2b** et **1c**

								
	δ ppm	J Hz	δ ppm	J Hz	δ ppm	J Hz	δ ppm	J Hz
CH ₃	1,12		1,27		1,27		1,22	
CH ₃	1,23		1,27		1,27		1,25	
CH ₃	1,25		1,33		1,34		1,26	
CH ₃	1,29		1,37		1,39		1,28	
CH ₃ (20)					1,21 $^3J_{\text{HH}} = 6$			
CH ₃ (21)					1,22 $^3J_{\text{HH}} = 6$			
H ₄₁ *	2,44 $^3J_{\text{H}_{41}\text{H}_{42}} = 8$ $^3J_{\text{H}_{41}\text{P}} = 22,4$		2,41 $^3J_{\text{HH}} = -8$ $^3J_{\text{HP}} = 22,6$		2,39 $^3J_{\text{HH}} = -8$ $^3J_{\text{HP}} = 21,8$		massif non résolu	
H ₄₂ *	1,88 $^3J_{\text{H}_{42}\text{P}} = 2,4$		1,93 $^3J_{\text{HP}} = 1,7$		1,85 $^3J_{\text{HP}} = 1,5$		entre 2,7 et 2,8 ppm	
H ₆₁ *	2,62 $^3J_{\text{H}_{61}\text{H}_{62}} = 8,2$ $^3J_{\text{H}_{61}\text{P}} = 20,8$		2,52 $^3J_{\text{HH}} = 8$ $^3J_{\text{HP}} = 21,7$		2,51 $^2J_{\text{HH}} = -8$ $^3J_{\text{HP}} = 21,6$			
H ₆₂ *	2,36 $^3J_{\text{H}_{62}\text{P}} = 2,8$		2,19 $^3J_{\text{HP}} = 2,3$		2,20 $^3J_{\text{HP}} = 2,5$			
H ₁₃					4,91 $^3J_{\text{HP}} = 9,8$			
H ₁₄	5,26 $^2J_{\text{HP}} = 20,1$		4,9 $^2J_{\text{HP}} = 25,4$		4,78 $^2J_{\text{HP}} = 20,5$		3,48 $^2J_{\text{HP}} = 20,6$	
H ₁₅₁ **							2,96 $^3J_{\text{HP}} = 11,5$ $^3J_{\text{HP}} = 7,7$	
H ₁₅₂ **							2,66 $^2J_{\text{HH}} = -17$ $^3J_{\text{HH}} = 3,4$ $^3J_{\text{HP}} = 10,6$	
OCH ₃ (13)	3,74 $^3J_{\text{HP}} = 12,5$		3,69 $^3J_{\text{HP}} = 13,1$				3,64 $^3J_{\text{HP}} = 13,5$	
OCH ₃ (18)							3,66	
OCH ₃ (19)							3,65	

* Les protons H₄₁, H₄₂, d'une part, et H₆₁ H₆₂, d'autre part forment avec le phosphore 2 systèmes du type AMX.

** Les protons H₁₅₁ et H₁₅₂ constituent la partie AM d'un système AMXY X = H₁₄ Y = P.

Quant à la réaction avec l'acétylène dicarboxylate de méthyle, elle s'est déroulée à la température ambiante et n'a pas nécessité la présence de triéthylamine.

Le produit ainsi obtenu est un mélange 90/10 de 2 isomères. L'analyse des spectres de RMN ^1H montre que l'isomère majoritaire est le dérivé **cis 1d** : le couplage $^3J_{\text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{P}}$ du proton éthylénique avec le phosphore y est égal à 23 Hz, caractéristique d'un couplage *cis*, alors que dans le dérivé minoritaire le même couplage y est égal à 45 Hz caractéristique, lui, d'un couplage *trans*.^{35,37}

Signalons, à ce propos, que l'action des tétraoxyspirophosphoranes à liaison P—H (V, X=Y=O) sur le même réactif, a lieu également à la température ambiante mais conduit à un mélange sensiblement équilibré des isomères *cis* et *trans*.³⁵ En revanche la condensation des bicyclopophosphoranes **19** et **20** exige un chauffage au reflux du toluène et conduit, dans le cas de **19**, au seul isomère *cis*.²³

Ces observations mettent en évidence, sinon la parfaite identité, du moins la très grande analogie entre les réactivités des 2 types de bicyclopophosphoranes (**II**) et

TABLEAU IV
Paramètres de RMN ^{13}C des composés **1a**, **1b**, **2b** et **1c**

	δ ppm J Hz	δ ppm J Hz	δ ppm J Hz	δ ppm J Hz
C ₉	27,9 $^3J_{\text{C-P}} = 6,3$	28 $^3J_{\text{C-P}} = 6,7$	27,4 $^3J_{\text{C-P}} = 6,9$	28,5 $^3J_{\text{C-P}} = 6,9$
C ₁₀	28,4	28,2	28,2	28,5
C ₁₁	28,5 $^3J_{\text{C-P}} = 6,3$	28,3 $^3J_{\text{C-P}} = 6,7$	28,3 $^3J_{\text{C-P}} = 4,4$	28,8 $^3J_{\text{C-P}} = 6,4$
C ₁₂	28,6	28,6	28,5	28,9
C ₂₀ ou C ₂₁			24,1	
C ₂₁ ou C ₂₀			24,1 $^3J_{\text{C-P}} = 3,1$	
C ₄ ou C ₆	55,3 $J_{\text{C-P}} = 15,7^*$	55,1 $J_{\text{C-P}} = 5,5^*$	55,2 $J_{\text{C-P}} = 8,8^*$	55,4 $J_{\text{C-P}} = 12,2^*$
C ₆ ou C ₄	55,4 $J_{\text{C-P}} = 14,5^*$	55,4 $J_{\text{C-P}} = 6^*$	55,4 $J_{\text{C-P}} = 8,2^*$	55,5 $J_{\text{C-P}} = 14,1^*$
C ₃ ou C ₇	69,6 $J_{\text{C-P}} = 3,1^{**}$	69,6 $J_{\text{C-P}} = 3,9^*$	69,8 $J_{\text{C-P}} = 5^{**}$	69,9 $J_{\text{C-P}} = 4^{**}$
C ₇ ou C ₃	70,2 $J_{\text{C-P}} = 4,4^{**}$	69,9 $J_{\text{C-P}} = 5^{**}$	70 $J_{\text{C-P}} = 5^{**}$	70,1 $J_{\text{C-P}} = 4,1^{**}$
C ₁₃	55,1 $^2J_{\text{C-P}} = 8,2$	55,2 $^1J_{\text{C-P}} = 8,7$	70,1 $^3J_{\text{C-P}} = 9,4$	55,3 $^2J_{\text{C-P}} = 9$
C ₁₄	75,3 $^1J_{\text{C-P}} = 181,8$	61,2 $^1J_{\text{C-P}} = 184,6$	61,8 $^1J_{\text{C-P}} = 186,2$	47,9 $^1J_{\text{C-P}} = 170,7$
C ₁₅				31,9 $^2J_{\text{C-P}} = 2,9$
C ₁₆				172,9 $^2J_{\text{C-P}} = 23$
C ₁₇ ou C ₁₉				171,8 $^3J_{\text{C-P}} = 5$
C ₁₉ ou C ₁₈				51,6
				51,7
C aroma.	entre 126 et 128	entre 113 et 117 et entre 126 et 129	entre 112 et 116 et entre 125 et 128	

* Ces valeurs sont, en fait, les moyennes de $^2J_{\text{C-N-P}}$ et de $^3J_{\text{C-C-O-P}}$.

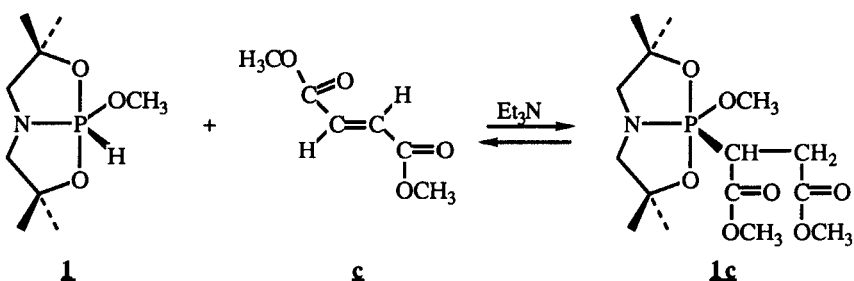
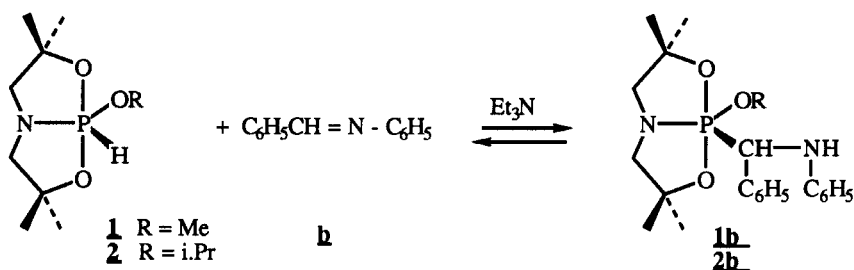
** De même ces valeurs sont les moyennes de $^2J_{\text{C-O-P}}$ et de $^3J_{\text{C-C-N-P}}$.

(IV). Nous pourrions en déduire que la réactivité de ces derniers peut très bien s'interpréter, comme cela a été fait pour (II), par l'intervention dans le milieu réactionnel, de l'une ou l'autre des formes tautomères (IV') et (IV'').

Cette proposition nous paraît d'autant plus plausible que la sulfuration de ces composés est très facile et conduit aux 2 formes soufrées thiooxazaphospholidines (IV'-S) et thiophosphates (IV''-S).¹⁴

Nous terminerons cette étude par quelques commentaires des paramètres de RMN ^1H et ^{13}C . Ceux des composés **1a**, **1b**, **2b** et **1c**, qui possèdent tous un atome de carbone chiral lié à P sont rassemblés dans les Tableaux III et IV, alors que ceux des dérivés **1d** (cis) et **1'd** (trans) se trouvent dans les Tableaux V et VI.

La présence dans le premier groupe d'un centre chiral en α du phosphore a pour effet de discriminer tous les sites magnétiques de la molécule. C'est ainsi que les



substituants CH_3 et les protons NCH_2 qui étaient équivalents 2 à 2 dans les bicyclopophosphoranes de départ **1** et **2**, deviennent tous différents. Les groupements CH_3 donnent naissance à 4 signaux et les protons NCH_2 à 2 systèmes du type AMX (X = P). On remarquera également que l'écart entre les déplacements chimiques de ces protons augmente en passant des bicyclopophosphoranes **1** et **2** à leurs produits d'addition (passage d'un système ABX à un système AMX).

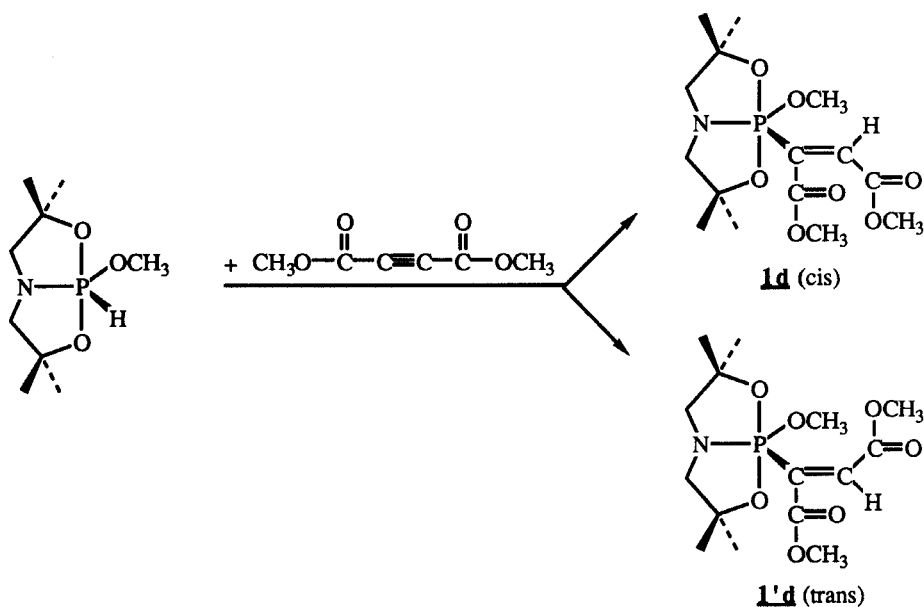
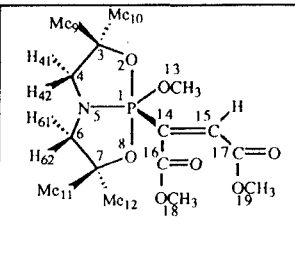
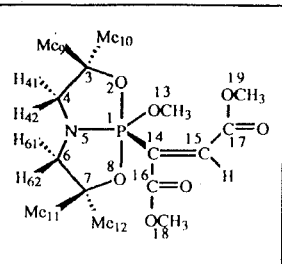


TABLEAU V
Paramètres de RMN ^1H des composés **1d** et **1'd**

				
	δ ppm	J Hz	δ ppm	J Hz
CH ₃ (9 ou 10)	1,18		1,20	
CH ₃ (10 ou 9)	1,19		1,24	
CH ₃ (11 ou 12)	1,18		1,20	
CH ₃ (12 ou 11)	1,19		1,24	
H ₄₁ * (H ₆₁)	2,44	$^2J_{\text{HH}} = -8$ $^3J_{\text{HP}} = 18,3$	..	
H ₄₂ * (H ₆₂)	2,59	$^3J_{\text{HP}} = 7,7$	..	
H ₁₅	6,65	$^3J_{\text{HP}} = 23$	6,5	$^3J_{\text{HP}} = 45$
OCH ₃ (13)	3,51	$^3J_{\text{HP}} = 13,7$	3,36	$^3J_{\text{HP}} = 9,5$
OCH ₃ (18)	3,62		3,57	
OCH ₃ (19)	3,27		3,26	

* H₄₁ (H₆₁) et H₄₂ (H₆₂) constituent la partie AB d'un système ABX (X = P)

** Le même système ABX, dans le dérivé trans, n'a pu être résolu, en raison de sa faible intensité et du recouvrement avec le système ABX du dérivé cis.

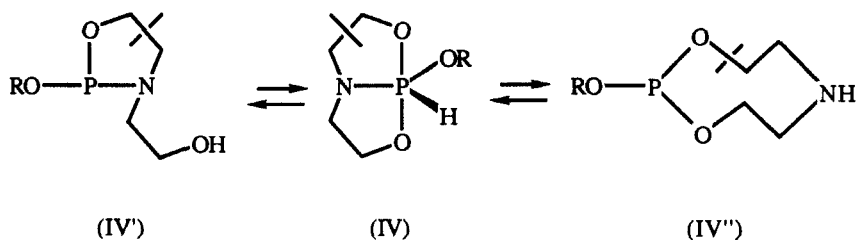
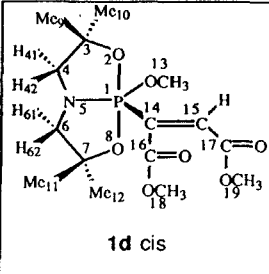
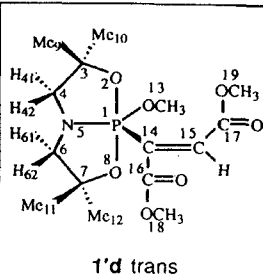
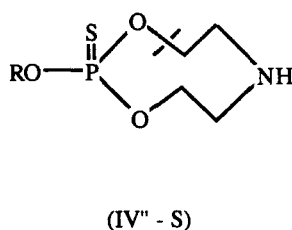
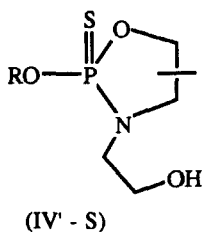


TABLEAU VI
Paramètres de RMN ^{13}C des composés **1d** et **1'd**

	 1d cis		 1'd trans	
	δ ppm	J Hz	δ ppm	J Hz
C ₉ C ₁₁ ou C ₁₀ C ₁₂	28,5	$^3J_{\text{C-P}} = 2,5$	29,0	
C ₁₀ C ₁₂ ou C ₉ C ₁₁	28,6		29,1	$^3J_{\text{C-P}} = 8$
C ₁₃	51,4	$^2J_{\text{C-P}} = 15,7$	51,7	$^2J_{\text{C-P}} = 11,3$
C ₁₉	52,8		52,8	
C ₁₈	54,9	$^3J_{\text{C-P}} = 8,2$	54,3	$^3J_{\text{C-P}} = 8$
C ₄ C ₆	55,1	$J_{\text{C-P}} = 11^*$	55,7	$J_{\text{C-P}} = 18,2^*$
C ₃ C ₇	70,6	$J_{\text{C-P}} = 3,1^{**}$	75,0	
C ₁₅	127	$^2J_{\text{C-P}} = 4,4$	125,9	$^2J_{\text{C-P}} = 18,2$
C ₁₄	151,8	$^1J_{\text{C-P}} = 216$	non détecté	
C ₁₆	165,4	$^2J_{\text{C-P}} = 27,7$	non détecté	
C ₁₇	167,9	$^2J_{\text{C-P}} = 13,2$	non détecté	

* $J_{\text{CP}} = 1/2 (^2J_{\text{C-N-P}} + ^3J_{\text{C-C-O-P}})$

** $J_{\text{CP}} = 1/2 (^2J_{\text{C-O-P}} + ^3J_{\text{C-C-N-P}})$



La mobilité des cycles pentagonaux est sensiblement ralentie dans les produits d'addition : **1a**, **1b**, **2b**, **1c** : les constantes de couplage $^3J_{\text{H-C-N-P}}$ y sont très différentes (21–22 Hz, 1,5–2,4 Hz) alors que dans les bicyclophosphoranes de départ elles sont plutôt rapprochées (15–16 Hz, 11–12 Hz) (voir Tableau II).

VI. Conclusion

L'étude de quelques organyloxy bicyclophosphoranes à liaison P—H (IV) met en évidence la grande analogie entre ces composés et les organyl bicyclophosphoranes à liaison P—H homologues (II), tant du point de vue de la stéréochimie que de celui de la réactivité.

Les possibilités d'addition des bicyclophosphoranes (IV) sur diverses liaisons multiples ouvrent la voie à l'obtention de nouvelles structures bicycliques.

PARTIE EXPERIMENTALE

I.1. Appareillages

Les spectres de RMN ^{31}P , ^1H et ^{13}C ont été enregistrés avec différents spectromètres Bruker : AC80, AC200, AC250 et WM 250. Les déplacements chimiques, exprimés en parties par million du champ inducteur, ppm, sont mesurés avec une précision de ± 0.005 ppm pour ^1H et ± 0.03 ppm pour ^{31}P et ^{13}C (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 ± 0.2 Hz pour ^1H et ± 0.5 Hz pour ^{13}C et ^{31}P . La résolution complète des spectres a été parachevée par des expériences de découplage hétéronucléaire proton phosphore et carbone-phosphore. Les paramètres figurant dans les Tableaux I à 6 ne seront pas repris dans ce qui suit.

Les points de fusion ont été déterminés sur un appareil Buchi.

I.2 Partie Préparative

I.2.1 Les organyloxy bicyclophosphoranes à liaison P—H (IV).

La synthèse des bicyclophosphoranes **3**, **4**, **6**, **7**, **8**, **9** et **10** a lieu dans le toluène à la température ambiante. Elle est exothermique. Après enlèvement du solvant, les composés recherchés ont été purifiés par distillation sous pression réduite. Ils ont été caractérisés par RMN ^{31}P , ^1H et ^{13}C et pour certains d'entre eux par analyse élémentaire.

Le 3,3,7,7-tétraméthyl 1-phénoxy 2,8-diox 5-aza 1-phospha^V bicyclo(3,3,0) octane **3**. Quantités de réactifs utilisés : bicyclophosphane **A** 1.51 g ($7.98 \cdot 10^{-3}$ moles), phénol 0.75 g ($7.98 \cdot 10^{-3}$ moles), toluène 3 ml. $\text{Eb}_{0.01} = 55^\circ\text{C}$. Produit obtenu 1.96 g Rdt 87%. Analyse élémentaire $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{NO}_3\text{P}$ Calc. % C 59.35 H 7.82 N 4.94 Tr % C 58.4 H 7.9 N 5.0.

RMN ^1H (250 MHz CDCl_3) : 1.17 ppm (s, 6H, $\text{Me}_9 + \text{Me}_{11}$ ou $\text{Me}_{10} + \text{Me}_{12}$), 1.22 ppm (s, 6H, $\text{Me}_{10} + \text{Me}_{12}$ ou $\text{Me}_9 + \text{Me}_{11}$), 2.46 et 2.55 ppm (2 quadruplets ABX, 4H, $\text{H}_{42} + \text{H}_{62}$, $\text{H}_{41} + \text{H}_{61}$, $^1J_{\text{H}_{41}\text{H}_{42}} = ^2J_{\text{H}_{61}\text{H}_{62}} = -8$ Hz $^1J_{\text{H}_{41}\text{P}} = ^3J_{\text{H}_{61}\text{P}} = 16.2$ Hz, $^3J_{\text{H}_{42}\text{P}} = ^3J_{\text{H}_{62}\text{P}} = 11$ Hz), 7.41 ppm (d, 1H, $\text{H}-\text{P}$, $^1J_{\text{HP}} = 818$ Hz), 6.82–7.17 ppm (m, 5H, protons aromatiques). RMN ^{13}C (62.89 MHz, CDCl_3) : 28.9 ppm (s, $\text{C}_9 + \text{C}_{11}$ ou $\text{C}_{10} + \text{C}_{12}$), 29.8 ppm (d, $\text{C}_{10} + \text{C}_{12}$ ou $\text{C}_9 + \text{C}_{11}$, $^3J_{\text{C}-\text{P}} = 5.7$ Hz) 55.1 ppm (d, $\text{C}_4 + \text{C}_6$, $1/2 (^2J_{\text{C}-\text{N}-\text{P}} + ^3J_{\text{C}-\text{C}-\text{O}-\text{P}}) = 19.5$ Hz) 70.7 ppm (d, $\text{C}_3 + \text{C}_7$, $1/2 (^2J_{\text{C}-\text{O}-\text{P}} + ^3J_{\text{C}-\text{C}-\text{N}-\text{P}}) = 6.3$ Hz) 121–129 ppm (m, C aromatiques).

Le 6,6-diméthyl 1-méthoxy 2,8-dioxa 5-aza 1-phospha^V bicyclo (3,3,0) octane **4**. Quantités de réactifs utilisées : bicyclophosphane **B**, 4.35 g ($2.2 \cdot 10^{-2}$ moles), méthanol 0.704 g ($2.2 \cdot 10^{-2}$ moles) toluène 3 ml. $\text{Eb}_{0.05} = 50^\circ\text{C}$. Produit obtenu 4.54 g Rdt 90%.

RMN ^1H (250 MHz, C_6D_6) : 0.83 ppm (s, 3H, Me_9 ou Me_{10}), 0.87 ppm (s, 3H, Me_{10} ou Me_9), 2.36–2.57 ppm (m, 2H, $\text{H}_{41} + \text{H}_{42}$), 3.28–3.72 ppm (m, 4H, $\text{H}_{31} + \text{H}_{32} + \text{H}_{71} + \text{H}_{72}$), 3.4 ppm (d, 3H, CH_3OP , $^3J_{\text{H}-\text{P}} = 12.5$ Hz), 7.1 ppm (d, 1H, $\text{H}-\text{P}$, $^1J_{\text{H}-\text{P}} = 803$ Hz). RMN ^{13}C (62.89 MHz, C_6D_6) : 23.5 ppm (s, C_9 ou C_{10}), 25.6 ppm (d, C_{10} ou C_9 , $^3J_{\text{C}-\text{P}} = 6.6$ Hz), 37.7 ppm (d, C_4 , $1/2 (^2J_{\text{C}-\text{N}-\text{P}} + ^3J_{\text{C}-\text{C}-\text{O}-\text{P}}) = 19.2$ Hz), 51.6 ppm (d, C_6 , $1/2 (^2J_{\text{C}-\text{N}-\text{P}} + ^3J_{\text{C}-\text{C}-\text{O}-\text{P}}) = 16.4$ Hz), 52.2 ppm (d, C_{11} , $^2J_{\text{C}-\text{P}} = 7.5$ Hz), 57.7 ppm (d, C_3 ou C_7 , $1/2 (^2J_{\text{C}-\text{O}-\text{P}} + ^3J_{\text{C}-\text{C}-\text{N}-\text{P}}) = 5.0$ Hz), 71.0 ppm (d, C_7 ou C_3 , $1/2 (^2J_{\text{C}-\text{O}-\text{P}} + ^3J_{\text{C}-\text{C}-\text{N}-\text{P}}) = 5.0$ Hz).

Le 6,6-diméthyl 3-phényl 1-méthoxy 2,8-dioxa 5-aza 1-phospha^V bicyclo (3,3,0) octane **6**. Quantités de réactifs utilisées : bicyclophosphane **D** 1.19 g ($4.98 \cdot 10^{-3}$ moles), méthanol 0.160 g ($4.98 \cdot 10^{-3}$ moles), toluène 2 ml. $\text{Eb}_{0.05} = 65^\circ\text{C}$ Produit obtenu 0.54 g Rdt 40%. Ce composé est constitué de 2 mélanges racémiques diastéréoisomères **6'** + **6''** (majoritaire), **6''** + **6'** (minoritaire). Nous décrivons dans ce qui suit le spectre de RMN ^1H du produit majoritaire.

RMN ^1H (250 MHz, CDCl_3) : 1.18 ppm (s, 3H, Me_9 ou Me_{10}), 1.23 ppm (s, 3H, Me_{10} ou Me_9), 2.79 ppm (ddd, 1H, H_{42} , $^1J_{\text{H}_{42}\text{H}_{41}} = -8$ Hz, $^3J_{\text{H}_{42}\text{H}_{31}} = 9.9$ Hz, $^3J_{\text{H}_{42}\text{P}} = 3.4$ Hz), 3.24 ppm (ddd, 1H, H_{41} , $^3J_{\text{H}_{41}\text{H}_{31}} = 6.4$ Hz, $^3J_{\text{H}_{41}\text{P}} = 21.6$ Hz), 3.62 ppm (d, 3H, $\text{CH}_3\text{O}-\text{P}$, $^3J_{\text{H}-\text{P}} = 13.8$ Hz), 3.49 ppm (dd, 1H, H_{71} ou H_{72} , $^2J_{\text{H}_{71}\text{H}_{72}} = -8.4$ Hz, $^3J_{\text{HP}} = 2.9$ Hz), 3.72 ppm (dd, 1H, H_{72} ou H_{71} , $^3J_{\text{HP}} = 1.4$

H_z), 4.91 ppm (dd, 1H, H₃₁, $^3J_{\text{H}_{31}\text{P}} = 0$), 6.93 ppm (d, 1H, H—P, $^1J_{\text{HP}} = 810.3$ Hz) 7.25–7.42 ppm (m, 5H, protons aromatiques). Les signaux des protons H₄₁ et H₄₂ s'analysent comme la partie AM d'un système AMXY (X = H₃₁, Y = P). Cette différence par rapport aux signaux des mêmes protons dans les composés 1–3 où ils se présentent comme la partie AB d'un système ABX (X = P) est due à l'effet d'anisotropie du groupe phényle porté par l'atome de carbone C₃.

Le 6,6-diméthyl 3-phényl 1-isopropoxy 2,8-dioxa 5-aza 1-phospha^v bicyclo (3,3,0) octane 7. La préparation de ce composé a été effectuée à partir de 0.880 g ($3.7 \cdot 10^{-3}$ moles) de bicyclopophosphane **D** et de 0.222 g ($3.7 \cdot 10^{-3}$ moles) d'isopropanol dans 2 ml de toluène. L'identification des 2 mélanges racémiques diastéréoisomères a été réalisée à partir du spectre de RMN ^{31}P du mélange réactionnel brut : 7' + 7" (majoritaire) $\delta^{31}\text{P} = -42.5$ ppm $^1J_{\text{PH}} = 801$ Hz; 7" + 7" (minoritaire) $\delta^{31}\text{P} = -47.3$ ppm $^1J_{\text{PH}} = 795$ Hz. Au cours de la distillation sous pression réduite le dérivé s'est décomposé, ce qui nous a empêché d'effectuer l'analyse RMN ^1H et ^{13}C .

Le 6,6-diméthyl 3-phényl 1-phénoxy 2,8-dioxa 5-aza 1-phospha^v bicyclo (3,3,0) octane 8. Les mêmes observations ont été effectuées lors de la synthèse de ce produit à partir de 2.014 g ($8.5 \cdot 10^{-3}$ moles) de bicyclopophosphane **D** et de 0.8 g ($0.5 \cdot 10^{-3}$ moles) de phénol dans 3 ml de toluène : 8' + 8" (majoritaire) $\delta^{31}\text{P} = -40.3$ ppm $^1J_{\text{P-H}} = 825$ Hz, 8" + 8" (minoritaire) $\delta^{31}\text{P} = -44.9$ ppm $^1J_{\text{P-H}} = 830$ Hz.

Le 3,7-diméthyl 1-méthoxy 2,8-dioxa 5-aza 2-phospha^v bicyclo (3,3,0) octane 9. Quantités de réactifs utilisées : bicyclopophosphane **E** 2.14 g ($1.3 \cdot 10^{-2}$ moles), méthanol 0.416 g ($1.3 \cdot 10^{-2}$ moles), toluène 4 ml. Réaction fortement exothermique $E_{0.05} = 35^\circ\text{C}$. Produit obtenu 1.56 g Rdt = 61%.

RMN ^1H (250 MHz, CDCl_3) : 1.16 ppm (d, 6H, Me₉ + Me₁₁ du diastéréoisomère majoritaire 9', $^3J_{\text{H-C-C-H}} = 6$ Hz), 2.47–2.55 ppm (multiplet non résolu, 2H, H₄₂ + H₆₂ de 9'), 2.94 ppm (ddd, 2H, H₄₁ + H₆₁ de 9', $^2J_{\text{H}_{41}\text{H}_{42}} = -8$ Hz, $^2J_{\text{H}_{41}\text{H}_{31}} = 6$ Hz, $^3J_{\text{H}_{41}\text{P}} = 22.5$ Hz), 3.45 ppm (d, 3H, CH₃OP de 9', $^3J_{\text{H-P}} = 12.5$ Hz), 3.92 ppm (ddq, 2H, H₃₁ + H₇₁ de 9', $^3J_{\text{H}_{31}\text{H}_{42}} = 9.7$ Hz, $^3J_{\text{H-P}} = 0$ Hz), 6.57 (d, 1H, H—P de 9', $^1J_{\text{H-P}} = 810.4$ Hz), 6.68 ppm (d, 1H, H—P du diastéréoisomère alterné 9", $^1J_{\text{HP}} = 801$ Hz), 6.79 ppm (d, 1H, H—P du diastéréoisomère minoritaire 9", $^1J_{\text{HP}} = 787$ Hz). RMN ^{13}C (62.89 MHz, CDCl_3) = 20.6 ppm (d, C₉ + C₁₁ de 9', $^3J_{\text{CP}} = 6.9$ Hz), 20.8 ppm (d, C₉ ou C₁₁ de 9", $^3J_{\text{CP}} = 6.9$ Hz), 21.6 ppm (d, C₁₁ ou C₉ de 9", $^3J_{\text{CP}} = 3.1$ Hz) 21.2 ppm (d, C₉ + C₁₁ de 9", $^3J_{\text{CP}} = 4.2$ Hz), 49.4 ppm (d, C₄ ou C₆ de 9", $1/2 (^2J_{\text{C-N-P}} + ^3J_{\text{C-C-O-P}}) = 20$ Hz), 49.8 ppm (C₆ ou C₄ de 9", $1/2 (^2J_{\text{C-N-P}} + ^3J_{\text{C-C-O-P}}) = 17$ Hz), 49.7 ppm (C₄ ou C₆ de 9", $1/2 (^2J_{\text{C-N-P}} + ^3J_{\text{C-C-O-P}}) = 19.5$ Hz), 50.3 ppm (d, C₄ ou C₆ de 9', $1/2 (^2J_{\text{C-N-P}} + ^3J_{\text{C-C-O-P}}) = 16.3$ Hz), 52.5 ppm (d, C₁₂ de 9', $^2J_{\text{CP}} = 6.9$ Hz), 53.3 ppm (d, C₁₂ de 9", $^2J_{\text{CP}} = 6.9$ Hz), 54.4 ppm (d, C₁₂ de 9", $^2J_{\text{CP}} = 6.9$ Hz), 64.8 ppm (d, C₃ + C₇ de 9', $1/2 (^2J_{\text{C-O-P}} + ^3J_{\text{C-C-N-P}}) = 5$ Hz), 64.9 ppm (s, C₃ ou C₇ de 9"), 65.0 ppm (d, C₃ ou C₃ de 9", $1/2 (^2J_{\text{C-O-P}} + ^3J_{\text{C-C-N-P}}) = 1.9$ Hz), 65.7 ppm (d, C₃ + C₇ de 9", $1/2 (^2J_{\text{C-O-P}} + ^3J_{\text{C-C-N-P}}) = 1$ Hz).

Le 3,7 diméthyl 1-phénoxy 2,8-dioxa 5-aza 1-phospha^v bicyclo (3,3,0) octane 10. Quantités de réactifs utilisées : bicyclopophosphane **E** 2.0 g ($1.24 \cdot 10^{-2}$ moles), phénol 1.16 g ($1.24 \cdot 10^{-2}$ moles) dans 3 ml de toluène. $E_{0.05} = 45^\circ\text{C}$. Produit obtenu 1.9 g Rdt 60%. Analyse élémentaire : C₁₂H₁₈NO₃P Calc. % C 56.46 H 7.1 N 5.48. Tr % C 56.6 H 7.1 N 5.7.

Pour l'analyse RMN nous avons identifié avec certitude les signaux correspondant au seul diastéréoisomère majoritaire 10' + 10". RMN ^1H (250 MHz, C_6D_6) : 1.02 ppm (d, 6H, Me₉ + Me₁₁, $^3J_{\text{H-C-C-H}} = 6$ Hz), 2.18 ppm (ddd, 2H, H₄₂ + H₆₂, $^2J_{\text{H}_{42}\text{H}_{41}} = -8$ Hz, $^3J_{\text{H}_{42}\text{H}_{31}} = 9.8$ Hz, $^3J_{\text{H}_{42}\text{P}} = 3.8$ Hz), 2.53 ppm (ddd, 2H, H₄₁ + H₆₁, $^3J_{\text{H}_{41}\text{H}_{31}} = 6$ Hz, $^3J_{\text{H}_{41}\text{P}} = 22.1$ Hz), 3.78 ppm (ddq, 2H, H₃₁ + H₇₁, $^3J_{\text{H}_{31}\text{P}} = 0$ Hz), 7.02–7.16 ppm (m, 5H, protons aromatiques). RMN ^{13}C (62.89 MHz, C_6D_6) : 20.7 ppm (d, C₉ + C₁₁, $^3J_{\text{CP}} = 7.5$ Hz), 50.2 ppm (d, C₄ + C₆, $1/2 (^3J_{\text{C-N-P}} + ^3J_{\text{C-C-O-P}}) = 17.6$ Hz), 64.9 ppm (d, C₃ + C₇, $1/2 (^2J_{\text{C-O-P}} + ^3J_{\text{C-C-N-P}}) = 6.3$ Hz) 116–128 ppm (m, C aromatiques).

1.2.2 Produits d'addition sur les liaisons multiples.

Le 3,3,7,7-tétraméthyl 1-méthoxy 1-hydroxybenzyl 2,8-dioxa 5-aza 1-phospha^v bicyclo (3,3,0) octane 1a. Quantités de réactifs utilisées : bicyclopophosphorane **1** 0.293 g ($1.3 \cdot 10^{-3}$ moles), benzaldéhyde 0.14 g ($1.32 \cdot 10^{-3}$ moles). Solvant : benzène 2 ml. L'évolution de la réaction a été suivie par RMN ^{31}P . Au bout de 25 h d'agitation à la température ambiante, la composition du mélange réactionnel n'évolue plus. Le chauffage se traduit par une régression vers le bicyclopophosphorane **1**. La concentration de la solution conduit, au bout de quelques heures, à un solide blanc qui a été recristallisé dans l'hexane. Produit obtenu, 0.345 g Rdt 79%. **1a** a été caractérisé par RMN ^{31}P ($\delta^{31}\text{P} = -35.4$ ppm) ^1H , ^{13}C (voir les Tableaux III et IV) et analyse élémentaire : C₁₆H₂₆NO₄P Calc. % C 58.7 H 7.9 N 4.2 Tr. % C 58.6 H 8.1 N 4.2.

Le 3,3,7,7-tétraméthyl 1-méthoxy 1-anilino benzyl 2,8-dioxa 5-aza 1-phospha^v bicyclo (3,3,0) octane 1b. Cette réaction a été effectuée en présence de triéthylamine. Quantités de réactifs utilisées : bicyclopophosphorane **1** 0.306 g ($1.38 \cdot 10^{-3}$ moles), N-benzylidène aniline C₆H₅—CH=N—C₆H₅

0.25 g ($1.38 \cdot 10^{-3}$ moles), triéthylamine ($C_2H_5)_3N$ 0.14 g ($1.38 \cdot 10^{-3}$ moles). Solvant : toluène 3 ml. La réaction ne démarre qu'à chaud. Après 23 h de chauffage à 75°C, 80% du bicyclopophosphorane de départ ont été consommés. Ce taux atteint 95% au bout de 48 h et ne bouge plus. L'enlèvement du solvant laisse une huile visqueuse qui conduit à un solide blanc par addition d'hexane chaud. Le solide est ensuite lavé à l'hexane froid et séché sous vide. F = 103–104°C. Produit obtenu : 0.396 g Rdt 75%. **1b** a été caractérisé par RMN ^{31}P ($\delta^{31}P = -35.0$ ppm) 1H , ^{13}C (voir Tableaux III et IV) et analyse élémentaire : $C_{22}H_{31}N_2O_3P$ Calc. % C 65.65 H 7.76 N 6.96 O 11.93. Tr. % C 65.7 H 7.8 N 6.9 O 11.8.

Le 3,3,7,7-tétraméthyl 1-isopropoxy 1-N benzylidène anilino 2,8-dioxa 5-aza 1-phospha^V bicyclo (3,3,0) octane **2b**. Quantités de réactifs utilisées : bicyclopophosphorane **2** 0.15 g ($0.6 \cdot 10^{-3}$ moles), N-benzylidène aniline 0.108 g ($0.6 \cdot 10^{-3}$ moles), triéthylamine 0.06 g ($0.6 \cdot 10^{-3}$ moles). Solvant toluène : 2 ml. Après 4 jours de chauffage à 70°C, le taux de bicyclopophosphorane de départ consommé atteint 87%. L'enlèvement du solvant laisse déposer un solide jaunâtre que a été lavé 3 fois à l'hexane et recristallisé dans le toluène, pour conduire à un solide blanc. **2b** a été caractérisé par RMN ^{31}P ($\delta^{31}P = 39.7$ ppm) 1H et ^{13}C (voir Tableaux III et IV).

Le 3,3,7,7-tétraméthyl 1-méthoxy 1-[1,2 dicarboxyméthyléthyl] 2,8-dioxa 5-aza 1-phospha^V bicyclo (3,3,0) octane **1c**. Quantités de réactifs utilisées : bicyclopophosphorane **1** 0.257 g ($1.16 \cdot 10^{-3}$ moles), fumarate diméthylque **c** 0.167 g ($1.16 \cdot 10^{-3}$ moles), triéthylamine 0.017 ($1.16 \cdot 10^{-3}$ moles) solvant : toluène 2 ml.

Le fumarate diméthylque, insoluble dans le toluène s'est solubilisé au contact du bicyclopophosphorane. Néanmoins aucun avancement de la réaction n'a été détecté en l'absence de triéthylamine. L'addition de celle-ci provoque un rechauffement de la solution mais la réaction n'en avance pas pour autant. Finalement le mélange réactionnel a été porté à 75°C et il a fallu 96 h de chauffage pour consommer 77% du bicyclopophosphorane de départ. La concentration de la solution laisse déposer des cristaux qu'on a lavés à l'hexane. F 49–50°C. Le dérivé **1c** a été caractérisé par RMN ^{31}P ($\delta^{31}P = -34.2$) 1H ^{13}C (voir Tableaux III et IV) et analyse élémentaire : $C_{16}H_{28}NO_7P$. Calc % C 49.3 H 7.72 N 3.83 O 30.65. Tr. % C 49.4 H 7.9 N 3.7 O 30.5.

Le 3,3,7,7-tétraméthyl 1-méthoxy 1-[1,2 dicarboxyméthyl éthylenyl] 2,8-dioxa 5-aza 1-phosphate^V bicyclo (3,3,0) octane **1d**. Quantités de réactifs utilisées : bicyclopophosphorane **1** 0.196 g ($0.88 \cdot 10^{-3}$ moles), acétylène dicarboxylate de méthyle **d** 0.126 g ($0.88 \cdot 10^{-3}$ moles). Solvant toluène 6 ml.

La réaction démarre à la température ambiante; le bicyclopophosphorane **1** est totalement consommé en 24 h. L'évaporation du toluène laisse déposer une huile que nous avons lavée 2 fois à l'hexane, une fois au pentane et mise à sécher, sur P_2O_5 , dans un dessiccateur, sans obtenir un précipité solide.

Le dérivé **1d** a été caractérisé par RMN ^{31}P [2 isomères : cis $\delta^{31}P = -43.5$ ppm (90%), trans $\delta^{31}P = -35.6$ ppm (10%)], 1H , ^{13}C (voir Tableaux V et VI) et analyse élémentaire : $C_{15}H_{26}NO_7P$. Calc. % C 48.9 H 7.33 N 3.8. Tr % C 48.7 H 7.8 N 3.7.

REMERCIEMENTS

Les auteurs tiennent à remercier les responsables et le personnel technique des services de RMN du Groupe Régional de Mesures Physiques de Toulouse, MM. Commenges, Dall'Ava, Pelletier et T. L. Trang pour l'enregistrement des spectres de RMN utilisés dans ce travail ainsi que Melle N. Rousseau pour la mise en forme du manuscrit.

REFERENCES

1. D. Houalla, J. F. Brazier, M. Sanchez et R. Wolf, *Tetrahedron Lett.*, **29**, 2969 (1972).
2. D. Houalla, T. Mouheich, M. Sanchez et R. Wolf, *Phosphorus*, **5**, 229 (1975).
3. J. Devillers, D. Houalla, J. Roussel et R. Wolf, *Org. Magn. Resonance*, **8**, 500 (1976).
4. J. Devillers, D. Houalla, T. Mouheich et R. Wolf, *Org. Magn. Resonance*, **8**, 556 (1976).
5. C. Bonningue, J. F. Brazier, D. Houalla et F. H. Osman, *Phosphorus and Sulfur*, **5**, 291 (1979).
6. (a) D. Bondoux, I. Tkatchenko, D. Houalla, R. Wolf, Ch. Pradat, J. Riess et B. Mentzen, *J. C. S. Chem. Comm.*, 1022 (1978); (b) Ch. Pradat, J. G. Riess, D. Bondoux, B. F. Mentzen, I. Tkatchenko et D. Houalla, *J. Amer. Chem. Soc.*, **101**, 2234 (1979). Ces 2 articles sont les premiers d'une longue série de publications sur ce thème; (c) S. Agbossou, M. C. Bonnet, F. Dahan et I. Tkatchenko, *Acta Cryst.*, **C45**, 1145 (1989). Cette publication est une des dernières parues dans ce domaine.
7. Nomenclature correcte (I) 2,8-dioxa 5-aza 1-phospha^{III} bicyclo (3,3,0) octane; (II) 1-organyl 2,8-dioxa 5-aza 1-phospha^V bicyclo (3,3,0) octane; (III) 1-hydrido 2,8-dioxa 5-aza 1-phospha^V bicyclo (3,3,0) octane; (IV) 1-organyloxy 2,8-dioxa 5-aza 1-phospha^V bicyclo (3,3,0) octane. Pour simplifier nous utilisons le terme organyl pour désigner tout reste R aliphatique ou aromatique.

8. D. Houalla, H. Ramdane et R. Wolf, *Nouv. J. Chimie*, **9**(3), 189–197 (1985).
9. D. Houalla, F. H. Osman, M. Sanchez et R. Wolf, *Tetrahedron Lett.*, **35**, 3041 (1977).
10. D. Houalla, A. Munoz, H. Ramdane et R. Wolf, *Tetrahedron Lett.*, **26**(16), 2003 (1985).
11. D. Duthu, D. Houalla, M. C. Duriez et R. Wolf, *Phosphorus and Sulfur*, **30**, 319 (1987).
12. B. Duthu, D. Houalla et R. Wolf, *Canad. J. Chem.*, **66**, 2965 (1988).
13. B. Duthu, D. Houalla et R. Wolf, *Phosphorus, Sulfur and Silicon*, **51/52**, 81 (1990).
14. Z. Bounja, D. Houalla, M. Revel et R. Wolf, *Canad. J. Chem.*, à paraître en Mars 1992.
15. C. Bonningue, D. Houalla, M. Sanchez et R. Wolf, *J. C. S. Perkin II*, **1**, 19 (1981).
16. R. Contreras, A. Murillo et P. Joseph-Nathan, *Phosphorus, Sulfur and Silicon*, **47**, 215–224 (1990).
17. M. Baltas, L. Chahoua, L. Gorrichon, P. Tisnes, D. Houalla, R. Wolf et J. Jaud, *Canad. J. Chem.*, **69**(2), 300 (1991).
18. A. Murillo, L. M. Chiquete, P. Joseph-Nathan et R. Contreras, *Phosphorus, Sulfur and Silicon*, **53**, 87–101 (1990).
19. (a) H. A. Bent, *J. Chem. Educ.*, **37**, 616 (1960); (b) H. A. Bent, *Chem. Rev.*, **61**, 27 (1961); (c) H. A. Bent, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **19**, 43 (1961).
20. Cette conclusion est basée sur le fait que le squelette de ces molécules se présente comme un toit à 2 pentes.¹⁵ Pour des raisons d'encombrement stérique, le diastéréoisomère dans lequel les 2 substituants CH₃ sont en position exo (sur le toit), est bien plus favorisé que l'autre. Les mêmes considérations expliquent le rapport 90/10 trouvé entre les diastéréoisomères de **D**.
21. D. Gorenstein, "Phosphorus 31 NMR. Principles and applications." Academic Press, New-York, NY, 1984, pp. 43–51.
22. M. Sanchez, J. F. Brazier, D. Houalla et R. Wolf, *Nouv. J. Chimie*, **3**(12), 775 (1979).
23. C. Bonningue, Thèse de Docteur-Ingénieur, Université Paul Sabatier—Toulouse III n° 689 (1980).
24. R. Contreras, D. Houalla, A. Klæbe et R. Wolf, *Tetrahedron Lett.*, **22**(40), 3953 (1981).
25. E. D. Becker, "High Resolution NMR-Theory and Applications." Academic Press, New-York, 1969, p. 95. 26—Concernant PH₃ et les phosphines primaires et secondaires, près de 600 références ont été identifiées par Wolfsberger: a. W. Wolfsberger, *Chem. Zeitung*, **109**(10), 317 (1985); b. W. Wolfsberger, *Chem. Zeitung*, **112**(2), 53 (1988); c. W. Wolfsberger, *Chem. Zeitung*, **112**(7/8), 215 (1988).
27. R. Burgada et H. Germa, *C. R. Acad. Sci.*, Série C, **267**, 270 (1968).
28. H. Germa et R. Burgada, *Bull. Soc. Chim.*, France, 2607 (1975).
29. Ph. Savignac, B. Richard, Y. Leroux et R. Burgada, *J. Organometal. Chem.*, **93**, 331 (1975).
30. C. Laurencio et R. Burgada, *Tetrahedron*, **32**, 2089 (1976).
31. D. Bernard et R. Burgada, *C. R. Acad. Sci.*, Série C, **277**, 433 (1973).
32. C. Laurencio et R. Burgada, *Tetrahedron*, **32**, 2253 (1976).
33. H. Fauduet et R. Burgada, *C. R. Acad. Sci.*, Série C, **291**, 81 (1980).
34. M. Willson et R. Burgada, *Phosphorus and Sulfur*, **7**, 115 (1979).
35. (a) R. Burgada, *C. R. Acad. Sci.*, Série C, **282**, 849 (1976); (b) R. Burgada et A. Mohri, *Phosphorus and Sulfur*, **9**, 285 (1981).
36. A. Munoz et L. Lamande, *Phosphorus, Sulfur and Silicon*, **49/50**, 373 (1990).
37. C. Benezra et G. Ourisson, *Bull. Soc. Chim.*, France, 1825 (1966).
38. B. Duthu, D. Houalla et R. Wolf, *Phosphorus, Sulfur and Silicon*, **51/52**, 61 (1990).