

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>

NOUVEAUX MACROCYCLES BICYCLOPHOSPHORANIQUES II MACROCYCLES MIXTES DÉRIVANT DE 3-OXO, 3-AMINO ET 3-THIO-1,5-PENTANEDIOLS

Douraid Houalla^a; Loetitia Moureau^a; Saïd Skouta^a; Robert Wolf^a

^a Laboratoire de Synthèse, Structure et Réactivité de Molécules Phosphorées, E. R. 76, Université Paul Sabatier, Toulouse Cedex, France

To cite this Article Houalla, Douraid , Moureau, Loeticia , Skouta, Saïd and Wolf, Robert(1994) 'NOUVEAUX MACROCYCLES BICYCLOPHOSPHORANIQUES II MACROCYCLES MIXTES DÉRIVANT DE 3-OXO, 3-AMINO ET 3-THIO- 1,5-PENTANEDIOLS', Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 88: 1, 83 — 97

To link to this Article: DOI: 10.1080/10426509408036909

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/10426509408036909>

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.

NOUVEAUX MACROCYCLES BICYCLOPHOSPHORANIQUES II¹ MACROCYCLES MIXTES DÉRIVANT DE 3-OXO, 3-AMINO ET 3-THIO- 1,5-PENTANEDIOLS

DOURAID HOUALLA,* LOETICIA MOUREAU, SAÏD SKOUTA et
ROBERT WOLF

*Laboratoire de Synthèse, Structure et Réactivité de Molécules Phosphorées,
E.R.76, Université Paul Sabatier, 31062 Toulouse Cedex, France*

(Received January 18, 1994; in final form February 22, 1994)

De nouveaux macrocycles du phosphore pentacovalent comportant deux (**1-5**), trois (**6,7**) et quatre groupements bicyclophosphoraniques (**8-10**) ont été obtenus par une réaction de Todd entre des bis(hydridobicyclophosphoranes) et quatre 1,5-pentanediols HO—(CH₂)₂—Y—(CH₂)₂—OH (Y = O, S, N-t.Bu, N-Ph).

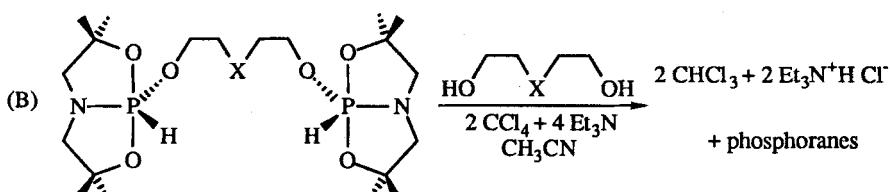
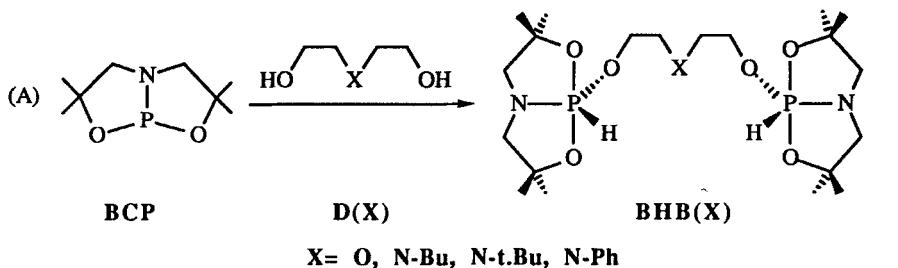
Mot-clés: Hydridobicyclophosphoranes; macrocycles du phosphore pentacovalent; réaction de Todd.

New bis (**1-5**), tris (**6,7**) and tetrakis (bicyclophosphoranes) containing macrocycles (**8-10**) have been obtained by a Todd reaction between bis(hydridobicyclophosphoranes) and four 1,5-pentanediols HO—(CH₂)₂—Y—(CH₂)₂—OH (Y = O, S, N-t.Bu, N-Ph).

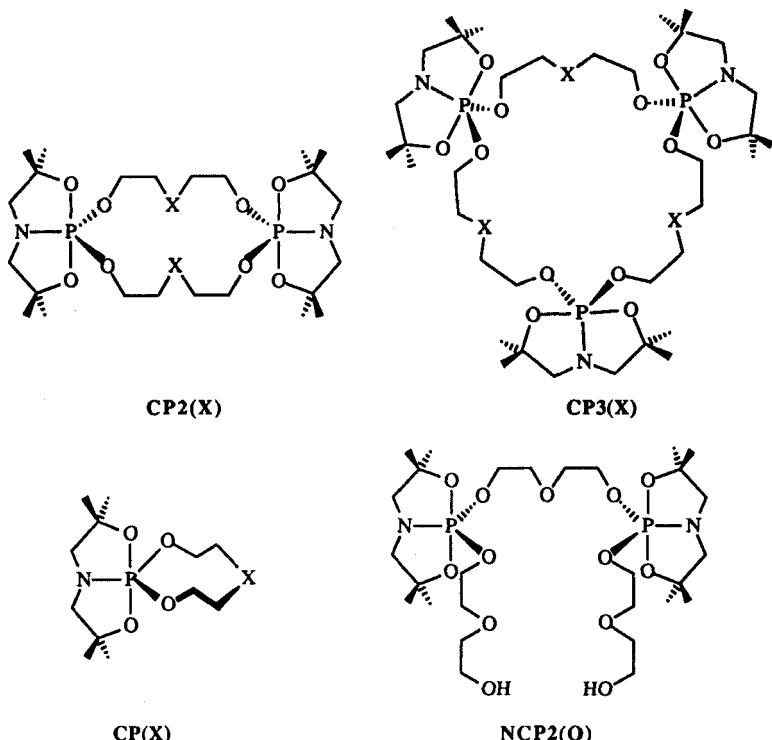
Key words: Hydridobicyclophosphoranes; pentacovalent phosphorus macrocycles; Todd reaction.

INTRODUCTION

Nous avons, récemment, préparé les macrocycles bis(bicyclophosphoraniques)^{2,3} **CP2(X)** (X = O, N-Bu, N-t.Bu, N-Ph), par une réaction de Todd⁴ (B) entre les précurseurs bis(hydridobicyclophosphoranes) **BHB(X)** et les diols **D(X)** qui ont servi à leur préparation par addition oxydante⁵ sur le “bicyclophosphane”⁶ **BCP** (réaction A)



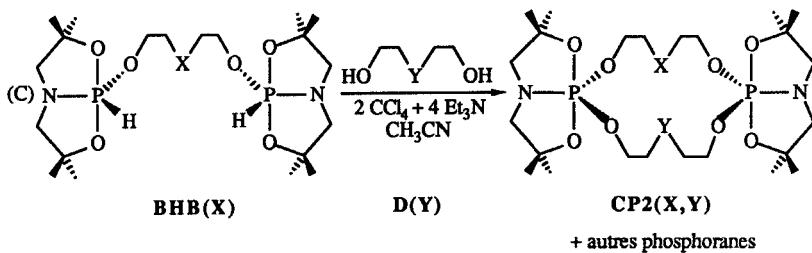
Dans ces réactions, nous avons également séparé et parfaitement caractérisé les macrocycles tris(bicyclophosphoraniques) **CP3(X)** ($X = O, N-t.Bu$), les monophosphoranes tricycliques **CP(X)** ($X = O, N-Bu, N-t.Bu, N-Ph$) et le composé non-cyclique **NCP2(O)**. Un chemin réactionnel rendant compte de la formation de tous ces composés a été proposé.



Outre leur originalité structurale, les macrocycles bicyclophosphoraniques obtenus présentent un intérêt particulier lié à l'électrophilie de l'atome de phosphore pentacovalent.⁷ En cas de capture d'un cation métallique par l'enchaînement macrocyclique, l'atome de phosphore pourrait subir une attaque nucléophile de la part de l'anion ainsi libéré. La réalisation simultanée de ces deux interactions dépend et de la nature du macrocycle et du sel mis en jeu, ce qui conférerait à ces composés des propriétés spécifiques en matière de reconnaissance moléculaire. A notre connaissance une approche similaire a été décrite à 2 reprises dans la littérature.^{8,9}

Les macrocycles obtenus dans ce premier travail sont symétriques: l'enchaînement macrocyclique est constitué d'un seul motif qui se répète 2 ou 3 fois. Une suite logique est la préparation de macrocycles comportant 2 motifs différents du type **CP2(X,Y)** que nous appellerons macrocycles mixtes.

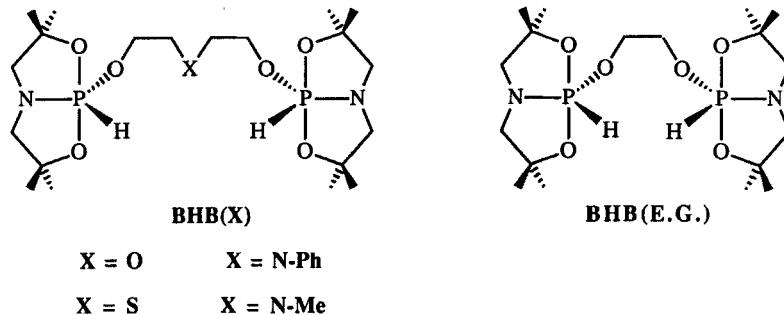
Une des voies pour réaliser un tel objectif est la condensation des précurseurs bis(hydridobicyclophosphoranes) **BHB(X)** avec un autre diol que celui ayant servi à leur préparation (réaction C).



L'identification des produits obtenus nous renseignerait sur la validité du chemin réactionnel précédemment proposé. L'objet de cet article est de rendre compte des résultats obtenus dans cette voie.

RÉSULTATS ET DISCUSSION

Au cours de ce travail nous avons utilisé, comme précurseurs, 4 bis(hydridobicyclophosphoranes) issus de 1,5-pentanediols, **BHB(X)** ($X = O, N\text{-Ph}, S, N\text{-Me}$) et un cinquième issu de l'éthylèneglycol, **BHB(E.G.)**.

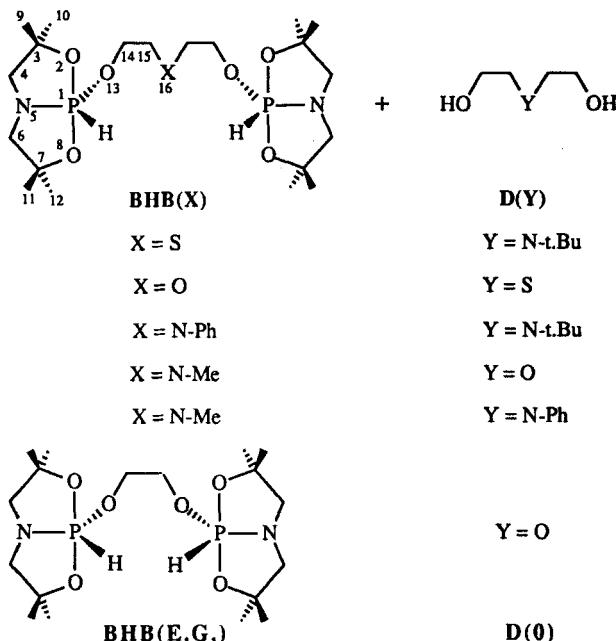


Les deux premiers,³ ainsi que le dernier,¹⁰ ont déjà été préparés au laboratoire. Les deux autres ont été respectivement obtenus par addition oxydante du 3-thio-1,5-pentanediol $S(CH_2\text{---}CH_2OH)_2$ et de la N-méthyl diéthanolamine $CH_3\text{---}N(CH_2\text{---}CH_2OH)_2$ sur le bicyclopophosphane **BCP**. Ils ont été parfaitement caractérisés par RMN (^{31}P , 1H et ^{13}C).

Avec ces précurseurs nous avons effectué les 6 condensations suivantes: **BHB(S) + D(N-t.Bu)**, **BHB(O) + D(S)**, **BHB(N-Ph) + D(N-t.Bu)**, **BHB(N-Me) + D(O)**, **BHB(N-Me) + D(N-Ph)** et **BHB(E.G.) + D(O)**.

Les réactions suivies par RMN ^{31}P , durent de 48 à 120 h à la température ambiante. Le spectre de RMN ^{31}P du mélange réactionnel final comporte 4 à 7 signaux situés entre -42 et -47 ppm, accompagnés de pics mineurs vers -10 et 20 ppm. La séparation des différents composants a été effectuée par chromatographie liquide sur silice avec comme éluant un mélange, en proportions variables, d'acétate d'éthyle et de cyclohexane.

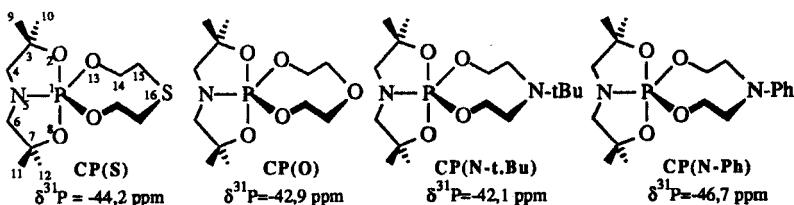
Afin d'illustrer les résultats obtenus, nous exposerons en détail le déroulement



de la première condensation en soulignant les différences et les points communs avec les autres réactions.

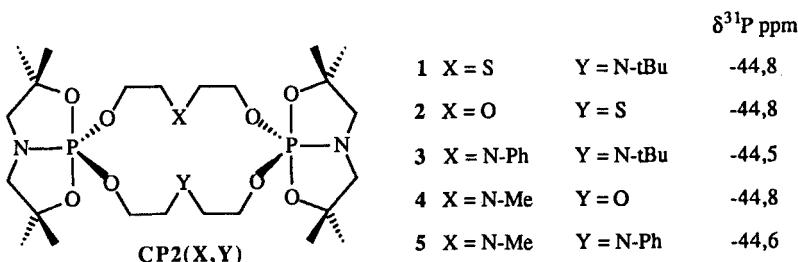
Le spectre de RMN ^{31}P du mélange réactionnel final de **BHB(S) + D(N-t.Bu)** comporte 6 pics à $-42,3$ ppm (2%) $-44,5$ ppm (3%) $-45,1$ ppm (34%) $-45,8$ (11%) $-46,0$ ppm (43%) et $-46,2$ ppm (7%). La chromatographie permet de séparer dans l'ordre:

—Le monophosphorane tricyclique **CP(S)**



—Un mélange des monophosphoranes **CP(S)** et **CP(N-t.Bu)**, ce dernier n'ayant pu être isolé à l'état pur dans les conditions expérimentales utilisées. En d'autres termes, 2 monophosphoranes tricycliques se sont formés dans cette réaction: le premier, **CP(S)**, comporte le squelette du diol de départ ayant servi à préparer le précurseur **BHB(S)**; le second, **CP(N-t.Bu)**, comporte celui du diol utilisé dans la réaction de Todd et que nous appellerons “binucléophile entrant.” Ce dernier se retrouve dans toutes les réactions effectuées, soit seul, soit accompagné du précédent. Les monophosphoranes tricycliques **CP(N-t.Bu)**, **CP(O)**, et **CP(N-Ph)**, obtenus dans ces réactions, ont été parfaitement identifiés par l'intermédiaire de leurs paramètres de RMN qui nous sont déjà connus.³

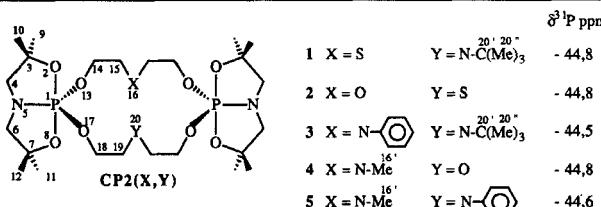
—Le macrocycle bis(bicyclophosphoraniq) **CP2(S,N-t.Bu)** **1** correspondant à la condensation 1 + 1 projetée. Ce type de composé se retrouve dans toutes les autres réactions effectuées à l'exception de la condensation de **BHB(E.G.)** avec le diéthylèneglycol **D(O)**. Les macrocycles mixtes à 16 chainons **1–5** ont tous été isolés et parfaitement caractérisés par spectrométrie de masse et RMN (Tableaux I et II). Ils constituent l'objectif principal de ce travail.



—Le macrocycle tris(bicyclophosphoraniq) à 24 chaînons **CP3(2X,Y) 6** comportant 2 branches issues du diol de départ et 1 branche issue du binucléophile entrant. Outre cette réaction, un tel macrocycle à 3 atomes de phosphore n'a été isolé que dans la condensation **BHB(O) + D(S) 6** et **7** ont été parfaitement caractérisés par spectrométrie de masse et RMN (voir partie expérimentale).

TABLEAU I

Paramètres de RMN ¹H (250.13 MHz, C₆D₆) des macrocycles 1-5



	1		2		3		4		5	
	δ ppm	J Hz	δ ppm	J Hz	δ ppm	J Hz	δ ppm	J Hz	δ ppm	J Hz
CH ₃ (9,11) ou (10,12)	s 1,28 s 1,30		s 1,22 ^a		s 1,25 s 1,28		s 1,24 s 1,26		s 1,25 ^a	
CH ₂ (4) CH ₂ (6)	2,49 ^b ² J _{HH} -9,7 3 ¹ J _{HP} 16,9 2,51 ^b ³ J _{HP} 9,9		2,45 ^b ² J _{HH} -8 3 ¹ J _{HP} 14,8 2,48 ^b ³ J _{HP} 11,2		2,48 ^b ² J _{HH} -8,4 3 ¹ J _{HP} 13,4 2,51 ^b ³ J _{HP} 11,7		d ^a 2,47 ³ J _{HH} 13		d ^a 2,48 ³ J _{HP} 12,8	
CH ₂ (15)	t 2,87 ³ J _{HH} 6,8	m 3,41 - 3,46		t 3,71 ³ J _{HH} 6,4	t 2,77 ³ J _{HH} 6,4	t 2,68 ³ J _{HH} 4,9				
CH ₂ (19)	t 2,91 ³ J _{HH} 7,6	t 2,89 ³ J _{HH} 8		t 2,85 ³ J _{HH} 7,8	m 3,45 - 3,50	t 3,70 ³ J _{HH} 7				
CH ₂ (14)	td 4,26 ³ J _{HH} 6,9 3 ¹ J _{HP} 7	m 4,07 - 4,13		td 4,22 ³ J _{HH} 6,2 3 ¹ J _{HP} 8,9	td 4,26 ³ J _{HH} 6,7 3 ¹ J _{HP} 7,1	td 4,13 ³ J _{HH} 6,1 3 ¹ J _{HP} 6,6				
CH ₂ (18)	td 4,20 ³ J _{HH} 8,0 3 ¹ J _{HP} 8,0	td 4,26 ³ J _{HH} 8,3 3 ¹ J _{HP} 7,2		td 4,16 ³ J _{HH} 7,9 3 ¹ J _{HP} 8,3	m 4,11 - 4,17	td 4,24 ³ J _{HH} 7,2 3 ¹ J _{HP} 8,6				
CH ₃ (16')					s 2,29	s 2,34				
CH ₃ (20')	s 0,93		s 0,91							
N-C ₆ H ₅				m 6,6 - 7,17		m 6,68 - 7,20				

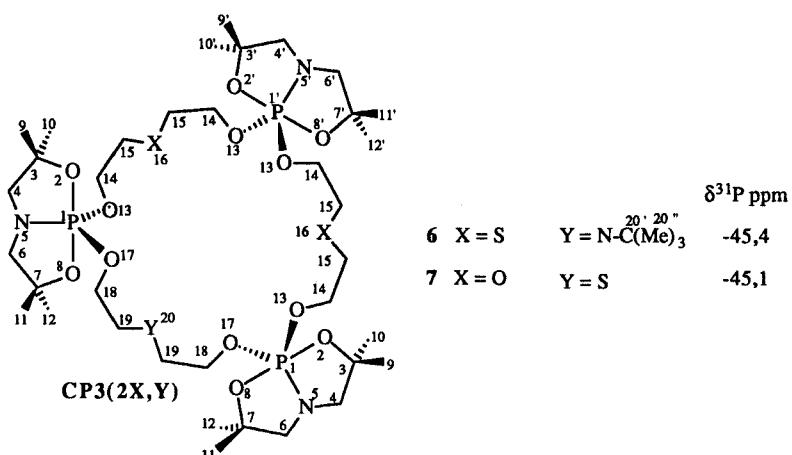
(a) Équivalence accidentelle

(b) Les protons N-CH₂(4) et N-CH₂(6) constituent la partie AB d'un système ABX (X=P)

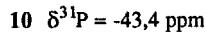
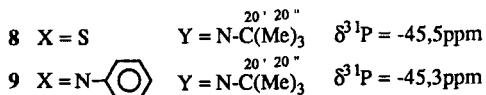
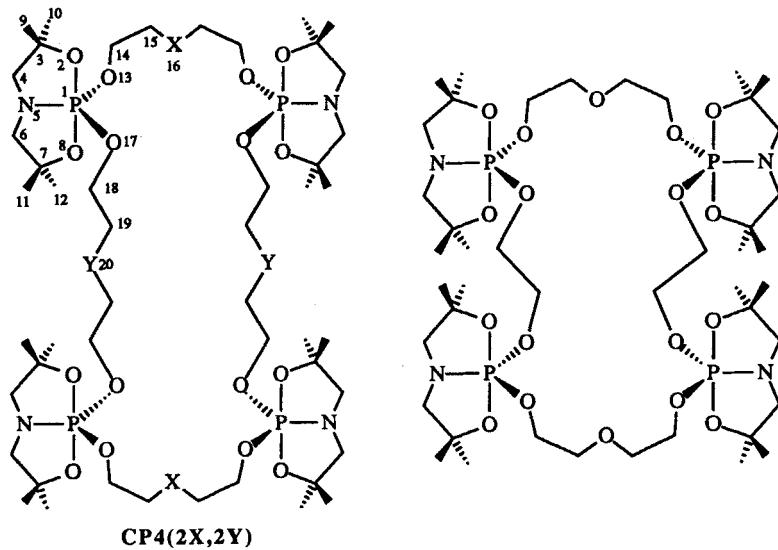
TABLEAU II
Paramètres de RMN ^{13}C (62,89 MHz, C_6D_6) des macrocycles **1–5**

						$\delta^{31}\text{P}$ ppm	
		CP2(X,Y)		1 X = S	Y = N-C(Me) ₃ ^{20°, 20"}	- 44,8	
				2 X = O	Y = S	- 44,8	
				3 X = N-	Y = N-C(Me) ₃ ^{20°, 20"}	- 44,5	
				4 X = N-Me ^{16°}	Y = O	- 44,8	
				5 X = N-Me ^{16°}	Y = N-	- 44,6	
1		2		3		4	
δ ppm	J Hz	δ ppm	J Hz	δ ppm	J Hz	δ ppm	J Hz
C(9,11) ou (10,12)	d 28,9 $^3J_{\text{CP}}$ 3,7	d 28,8 $^3J_{\text{CP}}$ 3,5	d 28,9 $^3J_{\text{CP}}$ 3,7	d 28,8 $^3J_{\text{CP}}$ 3,8	d 28,9 $^3J_{\text{CP}}$ 3,8	d 28,9 $^3J_{\text{CP}}$ 3,8	
C(10,12) ou (9,11)	d 29,0 $^3J_{\text{CP}}$ 4,3	d 28,9 $^3J_{\text{CP}}$ 4,6	d 29,0 $^3J_{\text{CP}}$ 4,3	d 28,9 $^3J_{\text{CP}}$ 4,3	d 29,0 $^3J_{\text{CP}}$ 4,3	d 29,0 $^3J_{\text{CP}}$ 4,3	
C(4,6)	d 55,3 $^3J_{\text{CP}}$ 4,3	d 55,2 $^3J_{\text{CP}}$ 20,6	d 55,2 $^3J_{\text{CP}}$ 20,6	d 55,2 $^3J_{\text{CP}}$ 20,5	d 55,2 $^3J_{\text{CP}}$ 20,5	d 55,2 $^3J_{\text{CP}}$ 20,63	
C(3,7)	s 69,5	s 69,5	s 69,5	s 69,6		s 69,5	
C(14)	d 68,2 $^3J_{\text{CP}}$ 8,6	d 67,4 $^3J_{\text{CP}}$ 9,3	d 64,5 $^3J_{\text{CP}}$ 10,1	d 65,4 $^2J_{\text{CP}}$ 9,5	d 66,4 $^2J_{\text{CP}}$ 9,9		
C(15)	d 32,7 $^3J_{\text{CP}}$ 10,4	d 71,3 $^3J_{\text{CP}}$ 10,3	d 51,6 $^3J_{\text{CP}}$ 8,9	d 57,9 $^3J_{\text{CP}}$ 10,0	d 58,6 $^3J_{\text{CP}}$ 9,8		
C(18)	d 68,3 $^2J_{\text{CP}}$ 9,5	d 66,7 $^2J_{\text{CP}}$ 9,6	d 68,2 $^2J_{\text{CP}}$ 10,2	d 67,4 $^2J_{\text{CP}}$ 9,2	d 64,2 $^2J_{\text{CP}}$ 10,1		
C(19)	d 52,3 $^3J_{\text{CP}}$ 10,2	d 31,8 $^3J_{\text{CP}}$ 9,2	d 52,2 $^3J_{\text{CP}}$ 11,3	d 71,2 $^3J_{\text{CP}}$ 10,4	d 51,3 $^3J_{\text{CP}}$ 9,1		
C(16')				s 44,3		s 44,3	
C(20')	s 54,6		s 54,5				
C(20'')	s 27,2		s 27,3				
C ipso			s 148,8			s 149,1	
C aromatique			s 111,9 s 116,0 s 129,6			s 112,3 s 116,1 s 129,5	

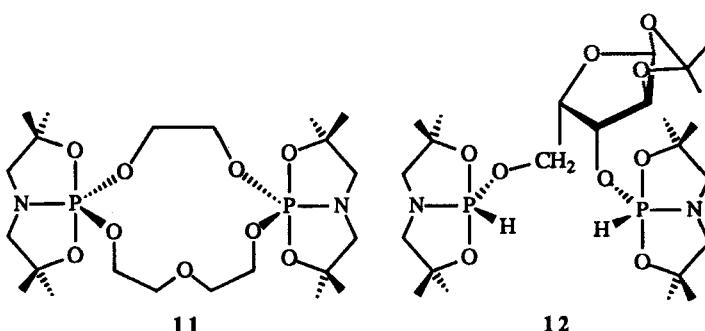
(a) $J_{\text{CP}} = 1/2 (J_{\text{C-N-P}} + J_{\text{C-C-O-P}})$



— Le macrocycle à 4 atomes de phosphore et 32 chaînons, **8**, caractérisé par une alternance des branches issues du diol de départ et du binucléophile entrant. **8** résulte d'une condensation 2 + 2 qui a été également mise en évidence dans les réactions **BHB(N-Ph) + D(N-t.Bu)** et **BHB(E.G.) + D(O)** qui ont conduit respectivement aux macrocycles **9** et **10**. Toutefois, il faut souligner une différence importante entre les deux premières réactions, d'une part, et la dernière réaction,



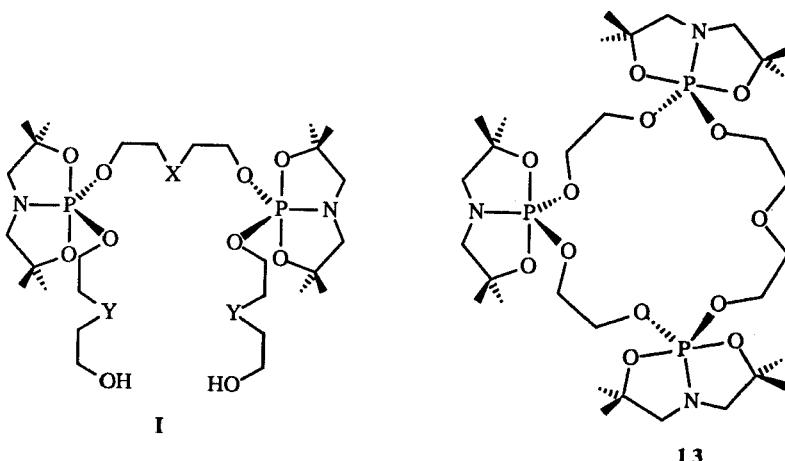
d'autre part. Dans les deux premières, les deux types de condensation, 1 + 1 et 2 + 2 ont eu lieu. Dans la troisième, seule la condensation 2 + 2 s'est effectuée. En effet, l'analyse chromatographique du mélange réactionnel final de **BHB(E.G.) + D(O)**, dont le spectre de RMN ${}^{31}\text{P}$ comporte 4 signaux à $\delta = -42,5$ ppm (15%), $\delta = -43,8$ ppm (29%), $\delta = -44,5$ ppm (8%) et $\delta = -45,3$ ppm (48%), n'a fourni que deux fractions. La première, de loin la plus abondante, est constituée exclusivement du macrocycle à 4 atomes de phosphore et 26 chaînons **10**. La seconde est un mélange 60/40 du monophosphorane tricyclique **CP(O)** et du macrocycle **10**. On peut raisonnablement penser que si le macrocycle bis(bicyclophosphoranique) à 13 chaînons **11**, qui résulterait d'une condensation 1 + 1, était présent dans le milieu, il aurait été élué avant **10**, comme cela vient d'être observé dans la condensation **BHB(S) + D(N-t.Bu)**. Un tel comportement, à savoir condensation exclusive 2 + 2 a déjà été observé dans la réaction entre **12** et **D(O)**³. On ne peut s'empêcher de noter que la seule différence entre **BHB(E.G.) + D(O)** et **12 + D(O)** d'une part, et les autres condensations symétriques³ et mixtes effectuées jusqu'à présent, d'autre part, réside dans la différence entre le nombre d'atomes du diol de départ et celui du binucléophile entrant. Il semblerait que lorsque ces deux réactifs ont la même taille, la condensation 1 + 1 soit favorisée. En fait, d'autres expériences sont nécessaires afin de déterminer l'influence du facteur "tailles respectives des 2 réactifs" sur l'évolution de ces réactions. Signalons pour terminer que la fragmentation de **10** en spectrométrie de masse (ionisation chimique par NH_3) conduit majoritairement au monophosphorane tricyclique **CP(O)** ($m/z = 249 (\text{M} + 1)^+ 100\%$), accompagné du macrocycle bis(bicyclophosphoranique)



11 ($m/z = 543$ ($M_{11} + 1$) $^{+}$ 14,3%) et du macrocycle à 3 atomes de phosphore **13** ($m/z = 792$ ($M_{13} + 1$) $^{+}$ 0,1%).

En définitive, la séparation chromatographique du mélange réactionnel **BHB(S) + D(N-t.Bu)** a permis d'identifier 5 composés, **CP(N-t.Bu)**, **CP(O)**, **1**, **6** et **8**, alors que le spectre de RMN ^{31}P indique la présence d'au moins 7 entités différentes.[†]

Cette observation, commune à toutes les réactions effectuées, confirme celle notée dans les condensations précédentes³ à savoir que certaines entités produites dans ces réactions restent retenues sur la colonne. Comme dans les condensations symétriques,³ nous avons montré la présence parmi ces dernières de composés ouverts du type **I** comparables à **NCP2(O)**. En effet l'addition, au mélange réac-



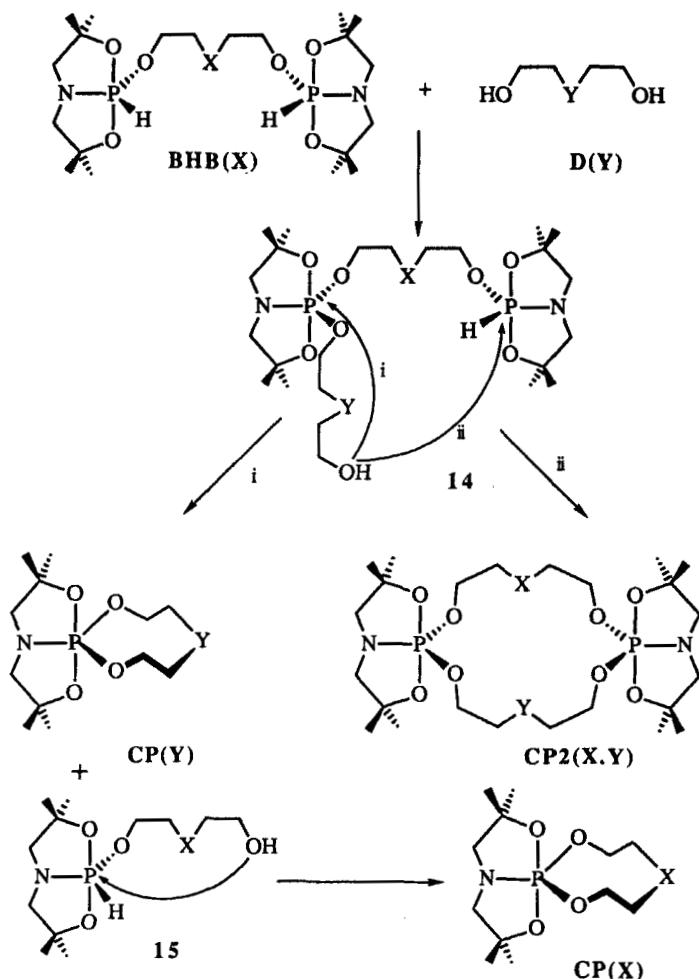
tionnel, de "bicyclophosphane" **BCP** se traduit par l'apparition, dans le spectre de RMN ^{31}P , de nouveaux signaux sous forme de doublets centrés sur $\delta = -37$ ppm avec un écart de l'ordre de 800 Hz attribuables aux produits d'addition des fonctions OH sur **BCP**. Les liaisons hydrogènes entre ces fonctions et la silice seraient responsables de l'impossibilité d'éluer ces composés. On peut penser que les autres entités non élues peuvent être des macrocycles de plus grandes tailles comportant plusieurs atomes de phosphore. Une telle hypothèse trouve un certain appui dans

[†]En fait, le signal à $\delta = -45,8$ ppm présent dans le spectre est suffisamment large pour recouvrir les deux signaux à $-45,4$ et $-45,5$ ppm correspondant respectivement aux macrocycles **6** et **8**.

un travail récent où il a été montré que la réaction entre des pyrroles-2,5-dicarboxylates et des phosphodihydrazides conduit, à des condensations 1 + 1, 2 + 2, 3 + 3 et 4 + 4.¹¹

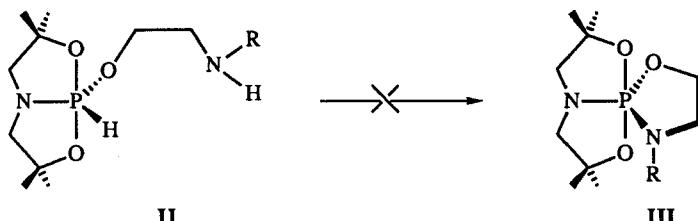
L'ensemble de ces résultats ressemble fortement à ceux obtenus dans les condensations symétriques.³ Il en résulte que le chemin réactionnel qui a été proposé dans ce dernier cas peut fort bien s'appliquer à ce travail. Il se présente comme suit:

La première étape serait la formation de l'intermédiaire **14** par une réaction de Todd entre une fonction OH du bincléophile et un seul groupement P—H du précurseur.

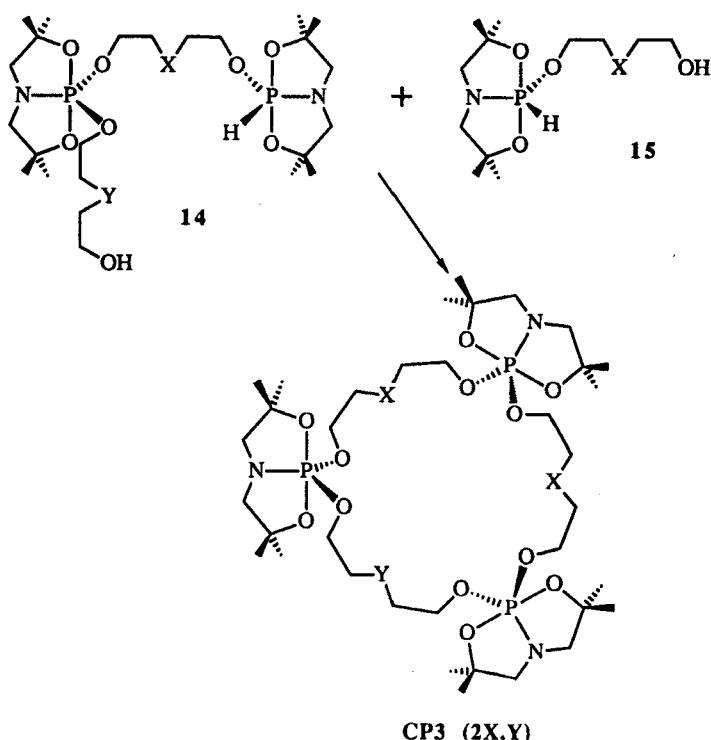


(i) Une transestérification intra-moléculaire du phosphore par la fonction OH encore disponible conduirait au monophosphorane tricyclique issu du binucléophile entrant **CP(Y)** et au second intermédiaire **15**. Une réaction de Todd intra-moléculaire entre la fonction OH et le groupement P—H de ce dernier conduirait

au monophosphorane tricyclique issu du binucléophile de départ **CP(X)**. On peut rappeler, à ce propos, que les tentatives pour réaliser une telle réaction avec des hydridobicyclicophosphoranes¹² du type **II** avaient échoué.¹³ Ce que nous proposons n'est pas en contradiction avec ce résultat. En effet, il est connu que les phosphoranes ayant un cycle à 5 chaînons branché sur deux liaisons équatoriales (les seules disponibles dans **III**) de la bipyramide trigonale sont très défavorisées^{14–16} alors que ceux qui ont des cycles à 6^{16,17} et a fortiori à 8 chaînons¹⁶ dans la même position sont stables.

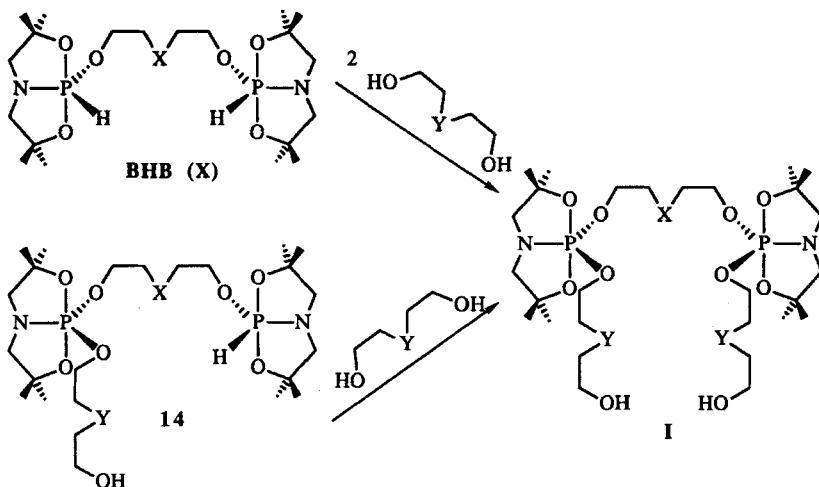


(ii) La poursuite de la réaction de Todd entre la fonction OH encore disponible et le groupement P—H de l'intermédiaire **14** conduit aux macrocycles bis (bicyclicophosphoraniques) **CP2(X,Y)**. Le fait que, dans ces réactions, nous n'ayions jamais obtenu des macrocycles bis(bicyclicophosphoraniques) symétriques exclut la possibilité, envisagée dans le cas des condensations symétriques,³ d'une réaction entre deux molécules de l'intermédiaire **15**.

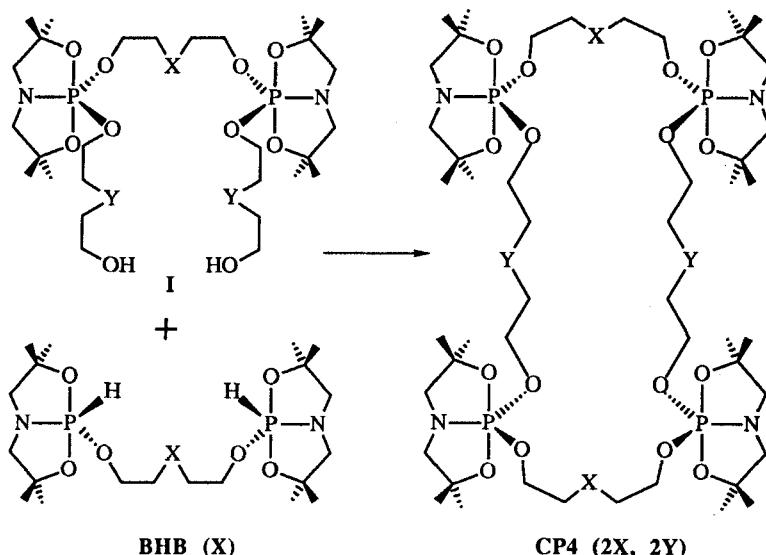


(iii) Les macrocycles tris(bicyclophosphoraniques) comportant deux branches du binucléophile de départ et une branche du binucléophile entrant seraient issus d'une condensation entre les deux intermédiaires **14** et **15**.

(iv) Les composés ouverts **I** pourraient résulter soit d'une double réaction de Todd entre deux molécules du binucléophile **D(Y)** et une molécule du précurseur **BHB(X)** soit d'une condensation entre une molécule du binucléophile et une molécule de l'intermédiaire **14**.



Quant aux macrocycles alternés à quatre atomes de phosphore que nous avons isolés, ils peuvent résulter soit de la condensation des composés ouverts **I** avec le précurseur **BHB(X)**, soit de la condensation de l'intermédiaire **14** avec lui-même.



CONCLUSION

Les travaux que nous venons de décrire confirment les résultats précédemment obtenus^{2,3} à savoir qu'il est possible d'accéder à des macrocycles bicycloposphoraniques par condensation, dans les conditions de la réaction de Todd, des bis(hydridobicycloposphoranes) avec des diols. L'identification des composés obtenus aussi bien dans le condensations symétriques³ que dans les condensations mixtes présentées dans ce travail, permet de préciser le chemin réactionnel suivi par ces réactions.

PARTIE EXPERIMENTALE

I. Appareillages

Les spectres de RMN ³¹P, ¹H, et ¹³C ont été enregistrés avec différents spectromètres Bruker: AC 80, AC 250, AC 300 et WH 250. Les déplacements chimiques, δ , exprimés en partie par million du champ inducteur, ppm, sont mesurés avec une précision de $\pm 0,005$ ppm pour ¹H et $\pm 0,03$ ppm pour ³¹P et ¹³C (références: tétraméthylsilane, TMS, pour ¹H et ¹³C, H₃PO₄ à 85% pour ³¹P). Les constantes de couplage, J , exprimées en Hz, sont mesurées avec une précision de $\pm 0,2$ Hz pour ¹H et $\pm 0,5$ Hz pour ³¹P et ¹³C. La résolution complète des spectres a été parachevée par des expériences de découplage hétéronucléaire proton-phosphore et carbone-phosphore. Les paramètres figurant dans le texte ou les tableaux ne seront pas repris dans ce qui suit.

Les spectres de masse ont été obtenus avec un spectromètre Nermag R.10-10 utilisant soit l'ionisation chimique par NH₃, soit le bombardement atomique rapide (FAB).

II. Partie Préparative

II.1. Synthèse des bis(hydridobicycloposphoranes) BHB(X). L'addition oxydante du diol de départ HO—(CH₂)₂—X—(CH₂)₂—OH sur le bicycloposphane BCP en solution dans l'acetonitrile a été effectuée à la température ambiante. La réaction suivie, par RMN ³¹P, est instantanée et quantitative. Après évaporation du solvant, les produits recherchés se présentent sous la forme d'huiles non distillables qui ont été utilisées telles quelles après vérification de leur pureté par RMN ¹H et ¹³C. Nous décrirons uniquement les composés nouveaux BHB(S) et BHB(N-Me) préparés au cours de ce travail. Pour la numérotation des différents atomes, se reporter aux dessins du texte.

Composé BHB(S): Quantités de réactifs utilisées: Bicycloposphane BCP: 1,130 g (5,99 mmole); 3-thio-1,5-pentanediol HO—(CH₂)₂—S—(CH₂)₂—OH: 0,366 g (3 mmole); acetonitrile: 5 ml. RMN ³¹P (32,44 MHz, C₆D₆, δ , J): -37,4 (d, $^1J_{PH} = 798,6$). RMN ¹H (250,13 MHz, C₆D₆, δ , J): 1,18 (s, 12H, Me₍₉₎ + Me₍₁₁₎ ou Me₍₁₀₎ + Me₍₁₂₎); 1,27 (s, 12H, Me₍₁₀₎ + Me₍₁₂₎ ou Me₍₉₎ + Me₍₁₁₎); 2,46 et 2,52 (2 quadruplets ABX, 8H, H₍₄₁₎ + H₍₆₁₎, H₍₄₂₎ + H₍₆₂₎, $^2J_{HH} = -8,0$, $^3J_{H(41)P} = ^3J_{H(61)P} = 12,6$, $^3J_{H(42)P} = ^3J_{H(62)P} = 14,7$); 2,66 (t, 4H, CH₂₍₁₅₎, $^3J_{HH} = 7,1$); 4,03 (td, 4H, CH₂₍₁₄₎, $^3J_{HH} = 7,1$, $^3J_{HP} = 10,0$); 7,09 (d, 2H, H—P, $^1J_{HP} = 797,5$). RMN ¹³C (62,89 MHz, C₆D₆, δ , J): 29,2 (s, C₍₉₎ + C₍₁₁₎ ou C₍₁₀₎ + C₍₁₂₎); 29,6 (d, C₍₁₀₎ + C₍₁₂₎ ou C₍₉₎ + C₍₁₁₎, $^3J_{CP} = 5,0$); 33,3 (d, C₍₁₅₎, $^3J_{CP} = 8,9$); 55,3 (d, C₍₄₎ + C₍₆₎, $1/2(^2J_{C-N-P} + ^3J_{C-C-O-P}) = 18,8$); 66,3 (d, C₍₁₄₎, $^2J_{CP} = 6,9$); 70,3 (d, C₍₃₎ + C₍₇₎, $1/2(^2J_{C-O-P} + ^3J_{C-C-N-P}) = 5,4$).

Composé BHB(N-Me): Quantités de réactifs utilisées: Bicycloposphane BCP: 1,304 g (6,9 mmole); N-méthyldiéthanolamine: 0,411 g (3,45 mmole); acetonitrile: 5 ml. RMN ³¹P (32,44 MHz, C₆D₆, δ , J): -38,6 (d, $^1J_{PH} = 793,7$). RMN ¹H (250,13 MHz, C₆D₆, δ , J): 1,12 (s, 12H, Me₍₉₎ + Me₍₁₁₎ ou Me₍₁₀₎ + Me₍₁₂₎); 1,19 (s, 12H, Me₍₁₀₎ + Me₍₁₂₎ ou Me₍₉₎ + Me₍₁₁₎); 2,16 (s, 3H, Me₍₁₆₎); 2,51 (t, 4H, CH₂₍₁₅₎, $^3J_{HH} = 6,5$); 2,50 et 2,55 (2 quadruplets ABX, 8H, H₍₄₁₎ + H₍₆₁₎, H₍₄₂₎ + H₍₆₂₎, $^2J_{HH} = -8,0$, $^3J_{H(41)P} = ^3J_{H(61)P} = 13,1$, $^3J_{H(42)P} = ^3J_{H(62)P} = 15,5$); 3,85 (td, 4H, CH₂₍₁₄₎, $^3J_{HH} = 6,4$, $^3J_{HP} = 9,9$); 6,81 (d, 2H, H—P, $^1J_{HP} = 796$). RMN ¹³C (62,89 MHz, C₆D₆, δ , J): 29,2 (s, C₍₉₎ + C₍₁₁₎ ou C₍₁₀₎ + C₍₁₂₎); 29,7 (d, C₍₁₀₎ + C₍₁₂₎ ou C₍₉₎ + C₍₁₁₎, $^3J_{CP} = 5,2$); 43,7 (s, C₍₁₆₎); 55,4 (d, C₍₄₎ + C₍₆₎, $1/2(^2J_{C-N-P} + ^3J_{C-C-O-P}) = 18,9$); 58,6 (d, C₍₁₅₎, $^3J_{CP} = 9,2$); 64,7 (d, C₍₁₄₎, $^2J_{CP} = 7,1$); 70,1 (d, C₍₃₎ + C₍₇₎, $1/2(^2J_{C-O-P} + ^3J_{C-C-N-P}) = 5,5$).

II.2. Macrocyclisation. Protocole général. Une solution d'un équivalent de binucléophile, d'un équivalent de bis(hydridobicycloposphorane), de deux équivalents de tétrachlorure de carbone sec et de quatre équivalents de triéthylamine dans l'acetonitrile est agitée à la température ambiante. La réaction, suivie par RMN ³¹P, dure de 3 à 5 jours. Après évaporation des produits volatils, le chlorhydrate de

triéthylammonium est précipité par addition d'éther sec. La concentration du filtrat fournit le mélange réactionnel qui est repris par l'acétonitrile. Le spectre de RMN ^{31}P de cette solution détermine le nombre et les proportions relatives des entités phosphorées présentes dans le milieu. Cette solution est incorporée à 1 g de silice (60 Acc, 70-230 Mesh) puis concentrée et le substrat ainsi obtenu est déposé sur une colonne de $1,5 \times 15$ cm de silice. L'élution est effectuée avec un mélange de cyclohexane et d'acétate d'éthyle en proportions variables.

H.2.1. Condensation BHB(S) + D(N-t.Bu). Quantités de réactifs utilisées: N-tertiobutyldiéthanolamine: 0,483 g (3 mmole); bis(hydridobicycloposphorane) **BHB(S)**: 1,5 g (3 mmole); CCl_4 : 0,936 g (6 mmole); Et_3N : 1,212 g (12 mmole); CH_3CN : 15 ml. Spectre de RMN ^{31}P du mélange réactionnel: $\delta = -42,1$ ppm (2%), $\delta = -44,2$ ppm (2%), $\delta = -44,8$ ppm (35%), $\delta = -45,5$ ppm (11%), $\delta = -45,8$ ppm (42%), $\delta = -45,9$ ppm (8%).

Fraction 1 (éluant cyclohexane 9—acétate d'éthyle 1): 20 mg. $\delta^{31}\text{P} = -44,2$ ppm. Monophosphorane tricyclique **CP(S)** Rdt 50%. Pour chaque fraction, le rendement de la séparation est calculé par rapport à la quantité attendue tel qu'elle est estimée à partir du spectre RMN ^{31}P du mélange réactionnel.

Fraction 2 (éluant cyclohexane 4—acétate d'éthyle 1): 200 mg. $\delta^{31}\text{P} = -44,8$ ppm. Macrocycle bis-(bicycloposphoranique) **1** Rdt 29%. Spectrométrie de masse (ionisation chimique par NH_3): m^+/z : 658 ($(\text{M}_1 + 1)^+$ 71,58%). RMN ^1H et ^{13}C (voir Tableaux 1 et 2). Analyse élémentaire pour $\text{C}_{28}\text{H}_{57}\text{N}_3\text{O}_8\text{P}_2\text{S}_1$; calc. % C 51,13, H 8,73, N 6,39. trouvé % C 51,15, H 8,71, N 6,42.

Fraction 3 (éluant cyclohexane 4—acétate d'éthyle 1): traces. $\delta^{31}\text{P} = -45,4$ ppm. Macrocycle tris(bicycloposphoranique) **6**. Spectrométrie de masse (FAB/THIO): m^+/z : 967 ($(\text{M}_6 + 1)^+$ 59,5%). RMN ^1H (250,13 MHz, C_6D_6 , δ , J): 1,08 (s, 9H, $\text{Me}_{(20^*)}$); 1,26–1,32 (3s, 36H, 12 groupements Me); 2,51 (d, 4H, $\text{CH}_{2(4^*)} + \text{CH}_{2(6^*)}$, $^3J_{\text{HP}} = 12,9$); 2,45–2,57 (partie AB d'un système ABX ($X = \text{P}$) non résolu car confondu avec le doublet précédent, 8H, $\text{CH}_{2(4)} + \text{CH}_{2(6)}$); 2,96 (t, 8H, $\text{CH}_{2(15)}$, $^3J_{\text{HH}} = 6,7$); 3,01 (t, 4H, $\text{CH}_{2(19)}$, $^3J_{\text{HH}} = 6,3$); 4,19 (td, 4H, $\text{CH}_{2(18)}$, $^3J_{\text{HH}} = 6,4$, $^3J_{\text{HP}} = 7,6$); 4,31 (td, 8H, $\text{CH}_{2(14)}$, $^3J_{\text{HH}} = 7,0$, $^3J_{\text{HP}} = 6,9$). RMN ^{13}C (62,89 MHz, C_6D_6 , δ , J): 27,5 (s, $\text{C}_{(20^*)}$); 29,0 (d, $\text{C}_{(9)} + \text{C}_{(10)} + \text{C}_{(11)} + \text{C}_{(12)}$ ou $\text{C}_{(9^*)} + \text{C}_{(10^*)} + \text{C}_{(11^*)} + \text{C}_{(12^*)}$, $^3J_{\text{CP}} = 3,7$); 29,1 (d, $\text{C}_{(9^*)} + \text{C}_{(10^*)} + \text{C}_{(11^*)} + \text{C}_{(12^*)}$ ou $\text{C}_{(9)} + \text{C}_{(10)} + \text{C}_{(11)} + \text{C}_{(12)}$, $^3J_{\text{CP}} = 4,3$); 33,3 (d, $\text{C}_{(15)}$, $^3J_{\text{CP}} = 9,2$); 52,5 (d, $\text{C}_{(19)}$, $^3J_{\text{CP}} = 9,8$); 54,8 (s, $\text{C}_{(20^*)}$); 55,3 (d, $\text{C}_{(4)} + \text{C}_{(6)} + \text{C}_{(4^*)}$, $1/2(2^3J_{\text{C}-\text{N}-\text{P}} + ^3J_{\text{C}-\text{C}-\text{O}-\text{P}}) = 20,5$); 67,8 (d, $\text{C}_{(14)}$ ou $\text{C}_{(18)}$, $^2J_{\text{CP}} = 9,9$); 68,5 (d, $\text{C}_{(18)}$ ou $\text{C}_{(14)}$, $^2J_{\text{CP}} = 12,0$); 69,5 (s, $\text{C}_{(3)} + \text{C}_{(7)}$).

Fraction 4 (éluant cyclohexane 2—acétate d'éthyle 1): traces. $\delta^{31}\text{P} = -45,5$ ppm. Macrocycle tétrakis(bicycloposphoranique) **8**. Spectrométrie de masse (FAB/THIO): m^+/z : 1315 ($(\text{M}_8 + 1)^+$ 9,1%). RMN ^1H (250,13 MHz, C_6D_6 , δ , J): 1,08 (s, 18H, $\text{Me}_{(20^*)}$); 1,32 (s, 24H, $\text{Me}_{(9)} + \text{Me}_{(11)}$ ou $\text{Me}_{(10)} + \text{Me}_{(12)}$); 1,33 (s, 24H, $\text{Me}_{(10)} + \text{Me}_{(12)}$ ou $\text{Me}_{(9)} + \text{Me}_{(11)}$); 2,53 (d, 16H, $\text{CH}_{2(4)} + \text{CH}_{2(6)}$, $^3J_{\text{HP}} = 12,8$); 2,94 (d, 8H, $\text{CH}_{2(15)}$, $^3J_{\text{HH}} = 7,5$); 3,03 (d, 8H, $\text{CH}_{2(19)}$, $^3J_{\text{HH}} = 7,2$); 4,18 (td, 8H, $\text{CH}_{2(18)}$, $^3J_{\text{HP}} = 7,3$, $^3J_{\text{HH}} = 7,7$); 4,33 (td, 8H, $\text{CH}_{2(14)}$, $^3J_{\text{HH}} = 7,7$, $^3J_{\text{HP}} = 8,4$). RMN ^{13}C (62,89 MHz, C_6D_6 , δ , J): 27,5 (s, $\text{C}_{(20^*)}$); 29,1 (s, $\text{C}_{(9)} + \text{C}_{(10)} + \text{C}_{(11)} + \text{C}_{(12)}$); 33,5 (d, $\text{C}_{(15)}$, $^3J_{\text{CP}} = 8,4$); 52,5 (d, $\text{C}_{(19)}$, $^3J_{\text{CP}} = 9,0$); 54,8 (s, $\text{C}_{(20^*)}$); 55,3 (d, $\text{C}_{(4)} + \text{C}_{(6)}$, $1/2(2^3J_{\text{C}-\text{N}-\text{P}} + ^3J_{\text{C}-\text{C}-\text{O}-\text{P}}) = 20,5$); 67,8 (d, $\text{C}_{(14)}$, $^2J_{\text{CP}} = 10,1$); 68,5 (d, $\text{C}_{(18)}$, $^2J_{\text{CP}} = 10,3$); 69,5 (s, $\text{C}_{(3)} + \text{C}_{(7)}$).

H.2.2. Condensation BHB(O) + D(S). Quantités de réactifs utilisées: 3-thio-1,5-pentanediol: 0,246 g (2,02 mmole); bis(hydridobicycloposphorane) **BHB(O)**: 0,978 g (2,02 mmole); CCl_4 : 0,630 g (4,04 mmole); Et_3N : 0,816 g (8,08 mmole); CH_3CN : 15 ml. Spectre de RMN ^{31}P du mélange réactionnel: $\delta = -44,2$ ppm (1%), $\delta = -44,8$ ppm (18%), $\delta = -45,3$ ppm (6%), $\delta = -45,5$ ppm (14%), $\delta = -45,7$ ppm (41%) et $\delta = -45,9$ ppm (20%).

Fraction 1 (éluant cyclohexane 9—acétate d'éthyle 1): 10 mg. $\delta^{31}\text{P} = -44,2$ ppm. Monophosphorane tricyclique **CP(S)** Rdt 82%. Spectrométrie de masse (ionisation chimique par MH_3): m^+/z : 310 ($(\text{M}_{\text{CP}(S)} + 1)^+$ 100%). RMN ^1H (250,13 MHz, C_6D_6 , δ , J): 1,20 (s, 12H, $\text{Me}_{(9)} + \text{Me}_{(11)} + \text{Me}_{(10)}$); 2,46 (d, 4H, $\text{CH}_{2(4)} + \text{CH}_{2(6)}$, $^3J_{\text{HP}} = 13,3$); 2,43–2,87 (m, partie AA' d'un système AA'BB'X ($X = \text{P}$), 4H, $\text{CH}_{2(15)}$); 4,13–4,24 (m, partie BB' du système précédent, 4H, $\text{CH}_{2(14)}$). RMN ^{13}C (62,89 MHz, C_6D_6 , δ , J): 28,8 (d, $\text{C}_{(9)} + \text{C}_{(11)} + \text{C}_{(10)} + \text{C}_{(12)}$, $^3J_{\text{CP}} = 4,0$); 34,7 (s, $\text{C}_{(15)}$); 55,0 (d, $\text{C}_{(4)} + \text{C}_{(6)}$, $1/2(2^3J_{\text{C}-\text{N}-\text{P}} + ^3J_{\text{C}-\text{C}-\text{O}-\text{P}}) = 20,8$); 69,4 (s, $\text{C}_{(3)} + \text{C}_{(7)}$); 69,8 (d, $\text{C}_{(14)}$, $^2J_{\text{CP}} = 9,5$).

Fraction 2 (éluant cyclohexane 1—acétate d'éthyle 1): 100 mg. $\delta^{31}\text{P} = -44,8$ ppm. Macrocycle bis-(bicycloposphoranique) **2** Rdt 45%. Spectrométrie de masse (ionisation chimique par NH_3): m^+/z : 603 ($(\text{M}_2 + 1)^+$ 100%), 620 ($(\text{M}_2 + 18)^+$ 30,8%), 398 (28,8%), 333 (9,3%), 310 (5%). RMN ^1H et ^{13}C (voir Tableaux 1 et 2). Analyse élémentaire pour $\text{C}_{24}\text{H}_{48}\text{N}_2\text{O}_9\text{P}_2\text{S}_1$; calc. % C 47,83, H 8,03, N 4,64. trouvé % C 47,4, H 8,1, N 4,3.

Fraction 3 (éluant cyclohexane 1—acétate d'éthyle 2): traces. $\delta^{31}\text{P} = -45,4$ ppm. Macrocycle tris(bicycloposphoranique) **7**. Spectrométrie de masse (ionisation chimique par NH_3): m^+/z : 896 ($(\text{M}_7 + 1)^+$ 6,7%). RMN ^1H (250,13 MHz, C_6D_6 , δ , J): 1,23–1,27 (m, 36H, 12 groupements Me); 2,47 (d, 8H, $\text{CH}_{2(4)} + \text{CH}_{2(6)}$, $^3J_{\text{HP}} = 13,8$); 2,50 (d, 4H, $\text{CH}_{2(4)} + \text{CH}_{2(6)}$, $^3J_{\text{HP}} = 12,8$); 2,94 (t, 4H, $\text{CH}_{2(19)}$, $^3J_{\text{HH}} = 6,6$); 3,71–3,75 (m, 8H, partie AA' d'un système AA'BB'X ($X = \text{P}$), $\text{CH}_{2(15)}$); 4,20–4,33 (m, 12H, partie BB' du système précédent, $\text{CH}_{2(14)}$ + le td de $\text{CH}_{2(18)}$). RMN ^{13}C (75,47 MHz, C_6D_6 , δ , J): 29,0 (s, $\text{C}_{(9)} + \text{C}_{(10)} + \text{C}_{(11)} + \text{C}_{(12)} + \text{C}_{(9^*)} + \text{C}_{(10^*)} + \text{C}_{(11^*)} + \text{C}_{(12^*)}$); 33,3 (s, $\text{C}_{(19)}$); 55,1 (d, $\text{C}_{(4)}$

+ C₍₆₎ ou C_(4') + C_(6'), 1/2(²J_{C-N-P} + ³J_{C-C-O-P}) = 19,7); 55,2 (d, C_(4') + C_(6') ou C₍₄₎ + C₍₆₎, 1/2(²J_{C-N-P} + ³J_{C-C-O-P}) = 19,7); 67,3 (d, C₍₁₄₎ ou C₍₁₈₎, ²J_{CP} = 8,8); 67,8 (d, C₍₁₈₎ ou C₍₁₄₎, ²J_{CP} = 8,0); 69,6 (s, C₍₃₎ + C₍₇₎ + C_(3') + C_(7')); 71,6 (d, C₍₁₅₎, ³J_{CP} = 5,0).

Fraction 4 (éluant acétate d'éthyle) traces. $\delta^{31}\text{P} = -45,7$ ppm. RMN ¹H (250,13 MHz, C₆D₆, δ , J): 1,28 (s, 24H, Me₍₉₎ + Me₍₁₀₎ + Me₍₁₁₎ + Me₍₁₂₎); 2,53 (d, 8H, CH₂₍₄₎ + CH₂₍₆₎, ³J_{HP} = 12,4); 2,84 (t, 4H, CH₂₍₁₉₎, ³J_{HP} = 6,9); 3,6–3,64 (m, partie AA' d'un système AA'BB'X(X = P), 4H, CH₂₍₁₅₎); 4,16–4,24 (m, partie BB' du système précédent, 4H, CH₂₍₁₄₎); 4,21 (td, 4H, CH₂₍₁₈₎, ³J_{HH} = 7, ³J_{HP} = 9,1). RMN ¹³C (62,89 MHz, C₆D₆, δ , J): 29,0 (s, C₍₉₎ + C₍₁₀₎ + C₍₁₁₎ + C₍₁₂₎); 33,4 (d, C₍₁₉₎, ³J_{CP} = 8,6); 55,2 (d, C₍₄₎ + C₍₆₎, 1/2(²J_{C-N-P} + ³J_{C-C-O-P}) = 20,5); 67,1 (d, C₍₁₈₎, ²J_{CP} = 9,1); 67,7 (d, C₍₁₄₎, ²J_{CP} = 9,8); 69,6 (s, C₍₃₎ + C₍₇₎); 71,6 (d, C₍₁₅₎, ³J_{CP} = 9,8). Ces spectres comportent les mêmes signaux que ceux du macrocycle bis(bicycloposphorane) **2**, mais avec des δ différents. Ceci veut dire que cette fraction représente un macrocycle ayant un nombre pair d'atomes de phosphore. Toutefois le spectre de masse réalisé dans les mêmes conditions que celui de **2** ne comporte pas un pic de masse correspondant à un tetrakis ou un hexakis(bicycloposphorane). Il comporte en revanche le pic de masse 603 correspondant à (M₂ + 1)⁺, mais avec une intensité de 5% ainsi que de nombreux fragments notamment à m^{+/z}: 649 qui ne se trouvent pas dans le spectre de **2**. Nous serions tentés de considérer cette fraction comme un macrocycle ayant un nombre pair d'atomes de phosphore (au minimum quatre) qui s'est totalement décomposé lors de l'enregistrement de son spectre de masse.

II.2.3. Condensation BHB(N-Ph) + D(N-t.Bu). Quantités de réactifs utilisées: N-tertiobutyldiéthanolamine: 0,417 g (2,59 mmole); bis(hydridobicycloposphorane) **BHB(N-Ph)**: 1,448 g (2,59 mmole); CCl₄: 0,808 g (5,18 mmole); Et₃N: 1,046 g (10,36 mmole); CH₃CN: 15 ml. Spectre de RMN ³¹P du mélange réactionnel: $\delta = -42,1$ ppm (2%), $\delta = -44,5$ ppm (21%), $\delta = -44,9$ ppm (11%), $\delta = -45,3$ ppm (56%), $\delta = -45,5$ ppm (10%).

Fraction 1 (éluant cyclohexane 10—acétate d'éthyle 1) 15 mg. $\delta^{31}\text{P} = -42,1$ ppm. Monophosphorane tricyclique **CP(N-t.Bu)** Rdt 40%. Les paramètres de RMN et de spectrométrie de masse sont identiques à ceux précédemment obtenus.³

Fraction 2 (éluant cyclohexane 1—acétate d'éthyle 1) 150 mg. $\delta^{31}\text{P} = -44,5$ ppm. Macrocycle bis(bicycloposphorane) **3** Rdt 48%. Spectrométrie de masse (ionisation chimique par NH₃): m^{+/z}: 717 ((M₃ + 1)⁺ 100%). RMN ¹H et ¹³C (voir Tableaux I et II).

Fraction 3 (éluant acétate d'éthyle) traces. $\delta^{31}\text{P} = -45,3$ ppm. Macrocycle tetrakis(bicycloposphorane) **9**. Spectrométrie de masse (FAB/GLYTHIOGLY): m^{+/z}: 1433 ((M₉ + 1)⁺ 1%). RMN ¹H (300,13 MHz, C₆D₆, 328°K, δ , J): 1,03 (s, 18H, Me_(20')); 1,27 (s, 24H, Me₍₉₎ + Me₍₁₁₎ ou Me₁₀ + Me₍₁₂₎); 1,30 (s, 24H, Me₍₁₀₎ + Me₍₁₂₎, ou Me₍₉₎ + Me₍₁₁₎); 2,56 (d, 16H, CH₂₍₄₎ + CH₂₍₆₎, ³J_{HP} = 12,6); 2,85 (t, 8H, CH₂₍₁₉₎, ³J_{HH} = 7,3); 3,63 (t, 8H, CH₂₍₁₅₎, ³J_{HH} = 6,9); 4,03 (td, 8H, CH₂₍₁₈₎, ³J_{HH} = 7,2, ³J_{HP} = 8,4); 4,18 (td, 8H, CH₂₍₁₄₎, ³J_{HH} = 6,8, ³J_{HP} = 9,4); 6,72–7,29 (m, 10H, H aromatiques). RMN ¹³C (62,89 MHz, C₆D₆, δ , J): 27,5 (s, C_(20')); 29,1 (s, C₍₉₎ + C₍₁₁₎ ou C₍₁₀₎ + C₍₁₂₎); 29,2 (s, C₍₁₀₎ + C₍₁₂₎ ou C₍₉₎ + C₍₁₁₎); 52,2 (d, C₍₁₅₎ ou C₍₁₉₎, ³J_{CP} = 9,2); 52,3 (d, C₍₁₉₎ ou C₍₁₅₎, ³J_{CP} = 9,1); 54,7 (s, C_(20')); 55,3 (d, C₍₄₎ + C₍₆₎, 1/2(²J_{C-N-P} + ³J_{C-C-O-P}) = 20,4); 64,3 (d, C₍₁₄₎, ²J_{CP} = 9); 68,5 (d, C₍₁₈₎, ²J_{CP} = 9,9); 69,6 (s, C₍₃₎ + C₍₇₎); 112,3–129,5 (3 s, C armoatiques); 148,6 (s, C ipso aromatique).

II.2.4. Condensation BHB(N-Me) + D(O). Quantités de réactifs utilisées: Diéthyléneglycol: 0,389 g (3,67 mmole); bis(hydridobicycloposphorane) **BHB(N-Me)**: 1,824 g (3,67 mmole); CCl₄: 1,145 g (7,34 mmole); Et₃N: 1,483 g (14,68 mmole); CH₃CN: 15 ml. Spectre de RMN ³¹P du mélange réactionnel: $\delta = -42,8$ ppm (3%), $\delta = -44,8$ ppm (30%), $\delta = -45,4$ ppm (25%), $\delta = -45,7$ ppm (42%).

Fraction 1 (éluant cyclohexane 1—acétate d'éthyle 1) 30 mg. $\delta^{31}\text{P} = -42,8$ ppm. Monophosphorane tricyclique **CP(O)** Rdt 45%. Les paramètres de RMN et de spectrométrie de masse sont identiques à ceux précédemment obtenus.³

Fraction 2 (éluant acétate d'éthyle) 300 mg. $\delta^{31}\text{P} = -44,8$ ppm. Macrocycle bis(bicycloposphorane) **4** Rdt 45%. Spectrométrie de masse (ionisation chimique par NH₃): m^{+/z}: 600 ((M₄ + 1)⁺ 77,8%). RMN ¹H et ¹³C (voir Tableaux I et II).

II.2.5. Condensation BHB(N-Me) + D(N-Ph). Quantités de réactifs utilisées: N-Phényldiéthanolamine: 0,585 g (3,23 mmole); bis(hydridobicycloposphorane) **BHB(N-Me)**: 1,605 g (3,23 mmole); CCl₄: 1,008 g (6,46 mmole); Et₃N: 1,305 g (12,92 mmole); CH₃CN: 15 ml. Spectre de RMN ³¹P du mélange réactionnel: $\delta = -43,1$ ppm (2%), $\delta = -44,7$ ppm (29%), $\delta = -45,3$ ppm (22%), $\delta = -45,4$ ppm (44%), $\delta = -45,8$ ppm (3%).

Fraction 1 (éluant cyclohexane 1—acétate d'éthyle 1): 20 mg. $\delta^{31}\text{P} = -46,7$ ppm. Monophosphorane tricyclique **CP(N-Ph)** Rdt 48%. Les paramètres de RMN et de spectrométrie de masse sont identiques à ceux précédemment obtenus.³

Fraction 2 (éluant cyclohexane 1—acétate d'éthyle 1): 250 mg. $\delta^{31}\text{P} = -44,6$ ppm. Macrocycle bis(bicycloposphorane) **5** Rdt 39%. Spectrométrie de masse (ionisation chimique par NH₃): m^{+/z}: 675 ((M₅ + 1)⁺ 38,9%). RMN ¹H et ¹³C (voir Tableaux I et II). Analyse élémentaire pour C₃₁H₅₆N₄O₈P₂: calc. % C 55,18, H 8,37, N 8,30. trouvé % C 55,06, H 8,38, N 7,65.

II.2.6. Condensation BHB(E.G) + D(O). Quantités de réactifs utilisées: Diéthylèneglycol: 0,175 g (1,65 mmole); bis(hydridobicycrophosphorane) **BHB(EG)**: 0,727 g (1,65 mmole); CCl₄: 0,508 g (3,3 mmole); Et₃N: 0,666 g (6,6 mmole); CH₃CN: 20 ml. Spectre de RMN ³¹P du mélange réactionnel: $\delta = -42,5$ ppm (15%), $\delta = -43,8$ ppm (29%), $\delta = -44,5$ ppm (8%), $\delta = -45,3$ ppm (48%).

Fraction 1 (éluant: cyclohexane 3—acétate d'éthyle 1) 26 mg. $\delta^{31}\text{P} = -43,4$ ppm. Macrocycle tétrakis(bicycrophosphorane) **10** Rdt 10%. Spectrométrie de masse (ionisation chimique par NH₃): m^{+}/z : 1085 ((M₁₀ + 1)⁺ 0,23%), 792 ((M₁₃ + 1)⁺ 0,1%), 534 ((M_{10,2} + 1)⁺ 14,3%), 249 ((M_{CP(O)} + 1)⁺ 100%). RMN ¹H (250,13 MHz, C₆D₆, δ , J): 1,22 (s, 48H, 16 groupements Me); 2,48 (d, 16H, CH₂₍₄₎ + CH₂₍₆₎, $^3J_{\text{HP}} = 13$); 3,27 (m, 8H, CH₂₍₅₎); 4,09 (m, 8H, CH₂₍₄₎); 4,53 (m, 8H, CH₂₍₁₇₎). RMN ¹³C (62,89 MHz, C₆D₆, δ , J): 28,9 (d, C₍₉₎ + C₍₁₀₎ + C₍₁₁₎ + C₍₁₂₎, $^3J_{\text{CP}} = 7,5$); 55,2 (d, C₍₄₎ + C₍₆₎, 1/2($^2J_{\text{C-N-P}}$ + $^3J_{\text{C-C-O-P}}$) = 20,6); 67,2 (dd, C₍₁₇₎, $^2J_{\text{CP}} = 8,6$, $^3J_{\text{CP}} = 11,8$); 67,7 (d, C₍₁₄₎, $^2J_{\text{CP}} = 9,4$); 69,3 (s, C₍₃₎ + C₍₇₎); 71,0 (d, C₍₁₅₎, $^3J_{\text{CP}} = 7,9$).

Fraction 2 (éluant: cyclohexane 3—acétate d'éthyle 2) traces. $\delta^{31}\text{P} = -42,9$ ppm (60%) et -43,5 ppm (40%). Le premier signal appartient au monophosphorane tricyclique **CP(O)** identifié par son spectre de RMN ¹H très caractéristique, tandis que le second appartient au macrocycle **10** décrit ci-dessus.

REMERCIEMENTS

Les différentes analyses spectroscopiques ainsi que les analyses élémentaires ont été effectuées dans les services spécialisés du Groupe Régional de Mesures Physiques Midi-Pyrénées. Les responsables et le personnel de ces services: Mme Richelme et M. Leroy (spectrométrie de masse), MM. Commenges, Dall'Ava, Lacassin, Pelletier, et Tran Le Trang (RMN), M. Mila et Mme Bourdin (analyses élémentaires) sont chaleureusement remerciés. Les auteurs sont particulièrement reconnaissants à Melle N. Rousseau pour l'aide technique qu'elle leur a apportée.

REFERENCES

1. 2ème partie. Pour la première partie voir: M. R. Mazières, D. Houalla, M. C. Monje et M. Sanchez, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, **83**, 157 (1993).
2. D. Houalla, Z. Bounja, S. Skouta, M. Sanchez et R. Wolf, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, **75**, 71 (1993).
3. D. Houalla, Z. Bounja, S. Skouta, R. Wolf et J. Jaud, *Heteroatom Chem.* (sous presse).
4. D. Houalla, Z. Bounja, S. Skouta, L. Riesel et D. Lindemann, *Tetrahedron Lett.*, **33**, 2817 (1992).
5. B. Duthu, D. Houalla et R. Wolf, *Canad. J. Chem.*, **66**, 2965 (1988) et références citées.
6. Nomenclature correcte: 3,3,7,7-tetramethyl-2,8-dioxa-5-aza-1-phospha (III) bicyclo (3,3,0) octane.
7. Concernant l'électrophilie du phosphore pentacoordonné voir, par exemple, la monographie groupant 140 références de R. A. Cherkassov et N. A. Polezheva, *Russ. Chem. Rev.*, **56**, 163–181 (1987).
8. M. Reetz, E. M. Niemeyer et K. Harms, *Angew. Chem. I.E.E.*, **30**, 1472 (1991).
9. E. A. Arafa, K. I. Kinnear et J. E. Lockhart, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, 61 (1992).
10. B. Duthu, D. Houalla et R. Wolf, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, **51/52**, 61 (1990).
11. B. Oussaid, B. Garrigues, J. Jaud, A. M. Caminade et J. P. Majoral, *J. Org. Chem.*, **58**, 4500 (1993).
12. Nomenclature correcte: 1-organyloxy-2,8-dioxa-5-aza-1-phospha (V) bicyclo (3.3.0) octane
13. D. Houalla, Z. Bounja, M. C. Monje et S. Skouta, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, **81**, 1 (1993).
14. D. B. Denney, D. Z. Denney, Ph. J. Hammond, Chialang Huang et Kuo-Shu Tseng, *J. Amer. Chem. Soc.*, **102**, 5073 (1980).
15. D. B. Denney, D. Z. Denney, Ph. J. Hammond, Luntsu Liu et Kuo-Shu Tseng, *Phosphorus and Sulfur*, **15**, 281 (1983).
16. R. R. Holmes, Main Group Chemistry News, **1**, 18 (1993) et références citées.
17. J. Yu, A. E. Sopchik, A. M. Arif, W. Bentruide et G. V. Roeschenthaler, *Heteroatom Chem.*, **2**, 177 (1991).