

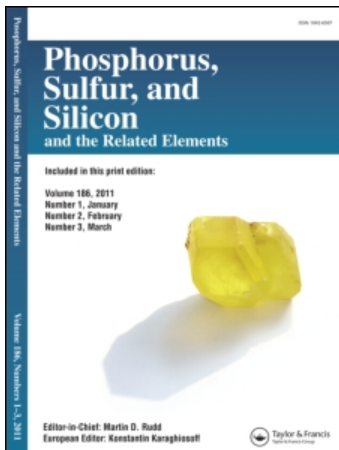
This article was downloaded by:

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 Macrocyces Bicyclophosphoraniques III.¹ Macrocyces Mixtes DÉRIVANT DE DIESTERS ET DE DIAMIDES DIACRYLIQUES

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

^a Laboratoire de Synthèse, Structure et Réactivité de Molécules Phosphorées., Toulouse Cedex, France

To cite this Article Houalla, Douraid , Moureau, Loeticia , Skouta, Saïd and Wolf, Robert(1994) 'Nouveaux Macrocyces Bicyclophosphoraniques III.¹ Macrocyces Mixtes DÉRIVANT DE DIESTERS ET DE DIAMIDES DIACRYLIQUES', *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 90: 1, 131 – 142

To link to this Article: DOI: 10.1080/10426509408016394

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/10426509408016394>

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 III.¹ MACROCYCLES MIXTES DÉRIVANT DE DIESTERS ET DE DIAMIDES DIACRYLIQUES

DOURAI 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 April 7, 1994; in final form May 17, 1994)

Les macrocycles bis (bicyclophosphoraniques) à liaisons P—C **4**, **6**, **8** et **9** ont été obtenus par une réaction de Michaël entre les précurseurs bis (hydridobicyclophosphoranes) **1**, **2**, **3** et les diesters diacryliques **a** et **b**. La même réaction effectuée avec le N,N'-méthylène bis acrylamide **c** et les précurseurs **2** et **3** a conduit aux macrocycles comparables **10** et **11** qui n'ont, toutefois, pu être isolés.

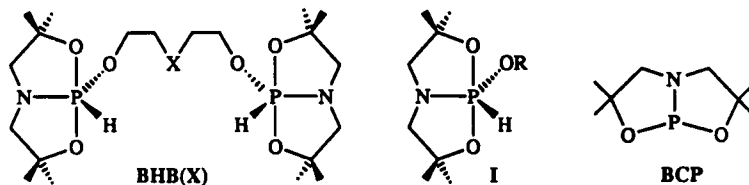
Mots-clés: Bicyclophosphoranes, réaction de Michaël, macrocycles.

The bis (bicyclophosphoranes) containing macrocycles **4**, **6**, **8** and **9** have been obtained by a Michaël reaction between the precursors bis (hydridobicyclophosphoranes) **1**, **2**, **3** and the diacrylic diesters **a** and **b**. The reaction of N,N'-methylene bis acrylamide **c** with the precursors **2** and **3** afforded the similar macrocycles **10** and **11** which have not been isolated.

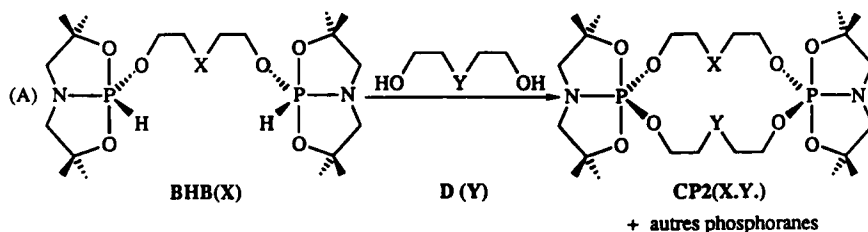
Key words: Bicyclophosphoranes, Michaël reaction, macrocycles.

INTRODUCTION

Nous avons récemment entrepris la synthèse de macrocycles du phosphore pentacovalent. Notre première démarche a été d'appliquer aux bis (hydridobicyclophosphoranes) **BHB(X)**, la réaction de Todd² que nous venions



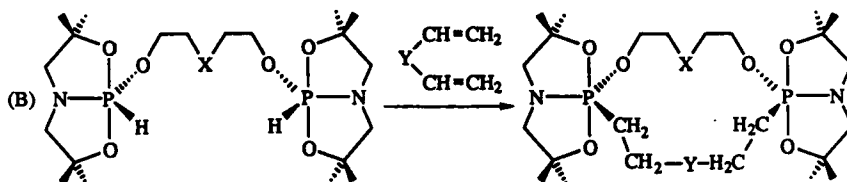
d'étendre aux hydridobicyclophosphoranes³ **I**.⁴ La réaction des précurseurs **BHB(X)** avec des 1,5-pentanediois **D(Y)** (réaction A) a conduit majoritairement



aux macrocycles bis (bicyclophosphoriques) **CP2(X.Y.)** correspondant à la condensation 1 + 1 projetée. Selon la nature du pentanediol **D(Y)** ces derniers ont été symétriques ($X = Y$)^{5,6} ou mixtes ($Y \neq X$).⁷

En prévision de l'étude des propriétés complexantes de ces composés, il nous a paru intéressant d'introduire des liaisons P—C dans l'enchaînement macrocyclique, ce qui pourrait augmenter sa stabilité.

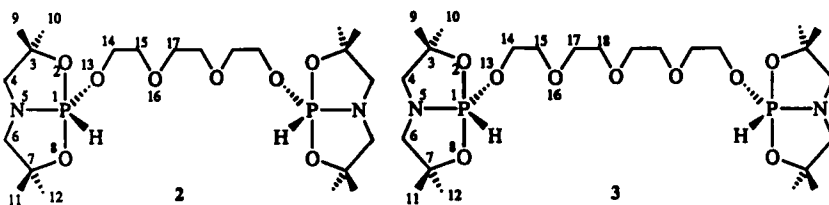
Dans ce but nous avons mis en oeuvre la réaction (B) qui utilise l'aptitude du groupement P—H des bicyclophosphoranes **I** à s'additionner sur les liaisons multiples activées⁸ "réaction de Michaël."



L'objet de cette note est de rendre compte des résultats préliminaires obtenus dans cette voie.

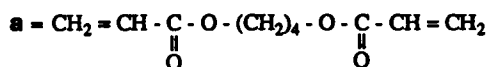
RÉSULTATS ET DISCUSSION

Nous avons utilisé comme précurseurs les 3 bis (hydridobicyclophosphoranes) **BHB(X)** **1**, **2** et **3** issus respectivement du diéthylèneglycol ($X=O$), du triéthylèneglycol ($X=O(CH_2)_2O$) et du tétraéthylèneglycol ($X=O[(CH_2)_2O]_2$).

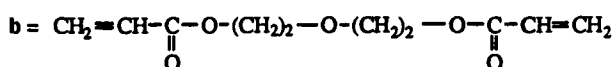


Le premier avait déjà été préparé au laboratoire^{5,6} **2** et **3** ont été obtenus par addition oxydante⁹ du diol correspondant sur le "bicyclophosphane" **BCP**. Ils ont été caractérisés par RMN (³¹P, ¹H et ¹³C) et analyse élémentaire (voir partie expérimentale).

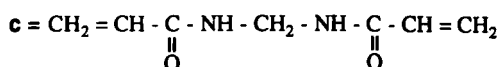
Comme réactifs à liaisons multiples activées, nous avons choisi le diacrylate du 1,4-butanediol **a**



le diacrylate du diéthylèneglycol **b**

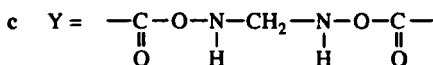
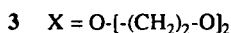
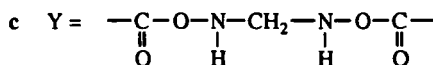
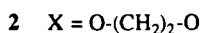
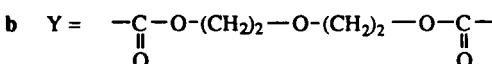
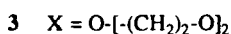
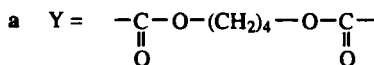
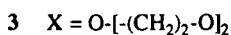
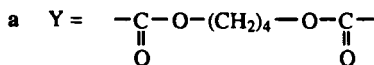
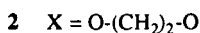
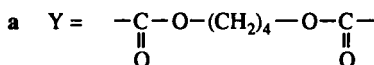
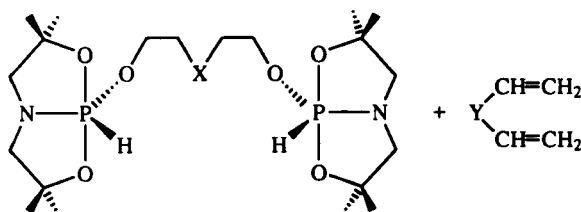


et le N,N'-méthylène bis acrylamide **c**



qui sont des produits commerciaux. Ils ont été recristallisés avant usage.

Parmi les 9 réactions possibles entre ces deux groupes de réactifs, nous avons effectué les 6 condensations suivantes: **1 + a**, **2 + a**, **3 + a**, **3 + b**, **2 + c** et **3 + c.**, dans des conditions expérimentales légèrement différentes de celles précédemment utilisées au laboratoire⁸: 2 équivalents de triéthylamine pour un équivalent de précurseur **BHB(X)**.

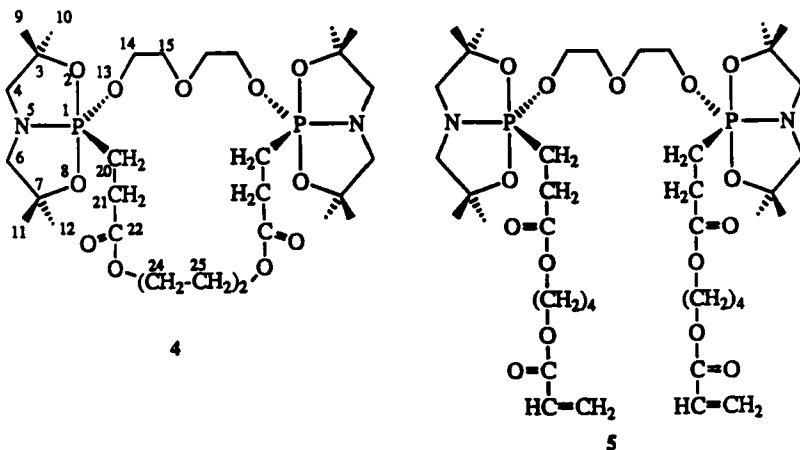


L'évolution du mélange réactionnel, chauffé à 70°C, a été suivie par RMN ³¹P. Selon le cas, le précurseur a été, soit totalement, soit partiellement consommé. L'équilibre final a été atteint au bout d'une durée de 3 à 15 jours. Le spectre du mélange réactionnel ainsi obtenu comporte de nouveaux signaux vers δ = -30 accompagnés d'autres pics situés entre δ = -9 et δ = 45 traduisant la formation de produits secondaires comportant des atomes de phosphore tétracoordonné. Le nombre et l'intensité de ces derniers sont d'autant plus grands que la durée de chauffage est longue. La séparation des produits de ces réactions a été effectuée par chromatographie liquide sur silice en utilisant, comme éluant, un mélange de cyclohexane et d'acétate d'éthyle 1/1. Les produits ainsi séparés ont été analysés par spectrométrie de masse (ionisation chimique par NH₃) et RMN (¹H et ¹³C).

Les Résultats Obtenus dans ces Six Réactions se Présentent Comme Suit

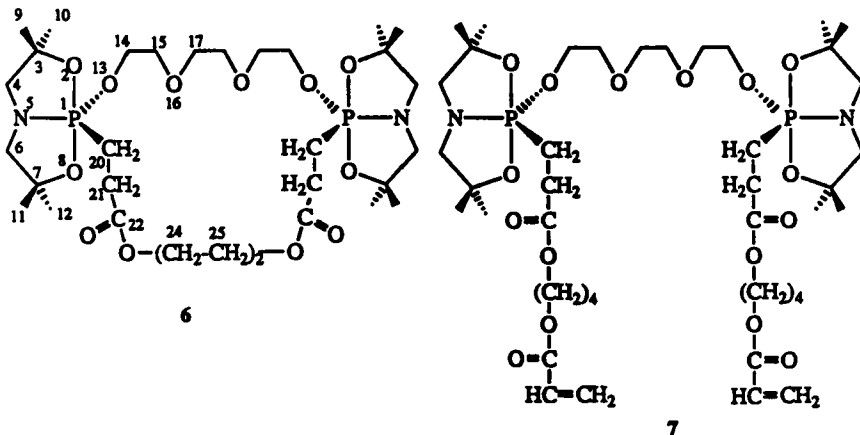
Dans la condensation **1 + a**, le précurseur n'a pas été totalement consommé. A l'équilibre, le spectre de RMN ³¹P du mélange réactionnel comporte deux signaux

à $\delta_1^{31}\text{P} = -29,4$ (64%) et $\delta_2^{31}\text{P} = -29,2$ (32%). L'analyse du spectre de RMN ^1H confirme l'existence de deux entités avec des pourcentages comparables à ceux déterminés par la RMN ^{31}P . Elle montre également la présence à $\delta = 5,2-6,4$ du massif du type ABX correspondant aux protons vinyliques $-\text{CH}=\text{CH}_2$. L'intensité de ce massif permet de l'associer à l'entité minoritaire. La séparation chromatographique fournit un seul composé, $\delta_1^{31}\text{P} = -29,4$ qui a été identifié comme étant le macrocycle recherché **4** ($m^+/z = 683$ ($M_4 + 1$) $^+ 100\%$ et Tableaux 1 et 2).



Quant au second composé détecté dans le mélange réactionnel, la valeur de $\delta_2^{31}\text{P} = -29,2$ et le fait qu'il comporte le groupe vinyl $\text{CH}=\text{CH}_2$ permettent de penser que c'est le bis phosphorane non-cyclique **5**, résultant de l'addition de chacun des groupements $\text{P}-\text{H}$ de **1** sur une molécule du diester diacrylique **a**.

La condensation **2** + **a** a conduit à un résultat en tout point comparable au précédent: précurseur non totalement consommé et présence dans le spectre de RMN ^{31}P de deux nouveaux signaux $\delta_3 = -29,3$ (82%) et $\delta_4 = -29,6$ (11%). Les signaux des protons vinyliques détectés dans le spectre de RMN ^1H du mélange réactionnel sont associés au produit minoritaire. Là, également, la séparation chromatographique fournit un seul produit, $\delta_3^{31}\text{P} = -29,5$ † qui s'est révélé être le macrocycle recherché **6** ($m^+/z = 727$ ($M_6 + 1$) $^+ 50\%$ et Tableaux 1 et 2).



†La variation de $\delta_3^{31}\text{P}$: $-29,3 \rightarrow -29,5$ est due au changement du milieu.

TABLEAU I
Paramètres de RMN ^1H (250,13 MHz C_6D_6 , δ , J en Hz) des macrocycles 4, 6, 8 et 9^a

	4		6		8		9	
	δ	J	δ	J	δ	J	δ	J
$\text{CH}_3(9,11)$ ou (10,12)	s	1,16	s	1,17	s	1,17	s	1,09
$\text{CH}_3(10,12)$ ou (9,11)	s	1,21	s	1,21	s	1,23	s	1,12
$\text{CH}_2(25)$	m ^b	1,36 - 1,40	m ^b	1,36 - 1,40	m ^b	1,36 - 1,42	m ^b	3,29 - 3,33
$\text{CH}_2(20)$	m ^c	2,29 - 2,42	m ^c	2,23 - 2,40	m ^c	2,36 - 2,45	m ^c	2,35 - 2,42
$\text{CH}_2(4,6)$	m ^d	2,41 $^2\text{J}_{\text{HH}}$ -8 $^3\text{J}_{\text{HP}}$ 14,6 2,48 $^3\text{J}_{\text{HP}}$ 11	m ^d	2,43 $^2\text{J}_{\text{HH}}$ -7,9 $^3\text{J}_{\text{HP}}$ 14,5 2,49 $^3\text{J}_{\text{HP}}$ 10,7	m ^d	2,44 $^2\text{J}_{\text{HH}}$ -8,8 $^3\text{J}_{\text{HP}}$ 14,4 2,50 $^3\text{J}_{\text{HP}}$ 10,7	m ^d	2,44 $^2\text{J}_{\text{HH}}$ -7,8 $^3\text{J}_{\text{HP}}$ 14,9 2,52 $^3\text{J}_{\text{HP}}$ 10,5
$\text{CH}_2(21)$	m ^c	2,67- 2,79	m ^c	2,72- 2,84	m ^c	2,80 - 2,92	m ^c	2,79 - 2,91
$\text{CH}_2(15)$	td	3,53 $^3\text{J}_{\text{HH}}$ 5,3 $^4\text{J}_{\text{HP}}$ 1,2	m ^e	3,50 - 3,53	m ^e	3,45 - 3,59	m ^e	3,46 - 3,59
$\text{CH}_2(17)$			m ^e	3,50 - 3,53	m ^e	3,45 - 3,59	m ^e	3,46 - 3,59
$\text{CH}_2(18)$					m ^e	3,45 - 3,59	m ^e	3,46 - 3,59
$\text{CH}_2(24)$	m ^b	3,89 - 3,96	m ^b	3,89 - 3,96	m ^b	3,89 - 3,96	m ^b	4,1 - 4,14
$\text{CH}_2(14)$	td	4,08 $^3\text{J}_{\text{HH}}$ 5,3 $^3\text{J}_{\text{HP}}$ 7,7	td	4,11 $^3\text{J}_{\text{HH}}$ 5 $^3\text{J}_{\text{HP}}$ 7,9	td	4,07 $^3\text{J}_{\text{HH}}$ 5 $^3\text{J}_{\text{HP}}$ 7,7	td	4,07 $^3\text{J}_{\text{HH}}$ 5,5 $^3\text{J}_{\text{HP}}$ 7,7

(a) Pour la numérotation des atomes, voir les dessins des composés. (b) Parties XX', $\text{CH}_2(25)$ et AA', $\text{CH}_2(24)$ d'un système AA' XX' non résolu. (c) Parties XX', $\text{CH}_2(20)$ et AA', $\text{CH}_2(21)$ d'un système AA' XX' Y (Y = P). (d) Partie AB d'un système ABX (X = P). (e) Les signaux des protons $\text{CH}_2(15)$ et $\text{CH}_2(17)$ ainsi que ceux de $\text{CH}_2(18)$ dans 8 et 9 sont confondus.

TABLEAU 2
Paramètres de RMN ^{13}C (62,89 MHz C_6D_6 , δ , J en Hz) des macrocycles 4, 6, 8 et 9^a

	4		6		8		9	
	δ	J	δ	J	δ	J	δ	J
C(25)	s	25,7	s	25,7	s	25,8	s	69,3
C(9,11) ou (10,12)	s	28,8	s	28,9	s	28,9	s	28,9
C(10,12) ou (9,11)	d	29,7 $^3\text{J}_{\text{CP}}$ 5,2	d	29,4 $^3\text{J}_{\text{CP}}$ 5,3	d	29,4 $^3\text{J}_{\text{CP}}$ 5,3	d	29,3 $^3\text{J}_{\text{CP}}$ 5,2
C(21)	d	30,8 $^2\text{J}_{\text{CP}}$ 5,3	d	30,8 $^2\text{J}_{\text{CP}}$ 5,1	d	30,8 $^2\text{J}_{\text{CP}}$ 4,9	d	30,8 $^2\text{J}_{\text{CP}}$ 5,2
C(20)	d	30,9 $^1\text{J}_{\text{CP}}$ 186	d	30,9 $^1\text{J}_{\text{CP}}$ 187,6	d	30,9 $^1\text{J}_{\text{CP}}$ 185,5	d	30,7 $^1\text{J}_{\text{CP}}$ 186,1
C(4,6)	d	55,7 $^b\text{J}_{\text{CP}}$ 17,2	d	55,7 $^b\text{J}_{\text{CP}}$ 17,3	d	55,7 $^b\text{J}_{\text{CP}}$ 17,1	d	55,7 $^b\text{J}_{\text{CP}}$ 17,3
C(24)	s	63,7	s	63,9	s	63,9	s	63,7
C(14)	d	66,6 $^2\text{J}_{\text{CP}}$ 8,7	d	66,8 $^2\text{J}_{\text{CP}}$ 8,8	d	66,9 $^2\text{J}_{\text{CP}}$ 8,8	d	66,8 $^2\text{J}_{\text{CP}}$ 8,8
C(3,7)	d	69,2 $^c\text{J}_{\text{CP}}$ 4,0	d	69,2 $^c\text{J}_{\text{CP}}$ 4,0	d	69,2 $^c\text{J}_{\text{CP}}$ 4,1	d	69,2 $^c\text{J}_{\text{CP}}$ 4,2
C(17)			s	70,9	s ^d	71,0	s ^d	71,1
C(18)					s ^d	71,0	s ^d	71,1
C(15)	d	71,5 $^3\text{J}_{\text{CP}}$ 8,9	d	71,6 $^3\text{J}_{\text{CP}}$ 8,5	d	71,6 $^2\text{J}_{\text{CP}}$ 8,3	d	71,6 $^2\text{J}_{\text{CP}}$ 8,6
C(22)	d	173,5 $^3\text{J}_{\text{CP}}$ 18,8	d	173,6 $^3\text{J}_{\text{CP}}$ 19,4	d	173,8 $^3\text{J}_{\text{CP}}$ 19,4	d	173,9 $^3\text{J}_{\text{CP}}$ 18,2

(a) Pour la numérotation des atomes, voir les dessins des composés.

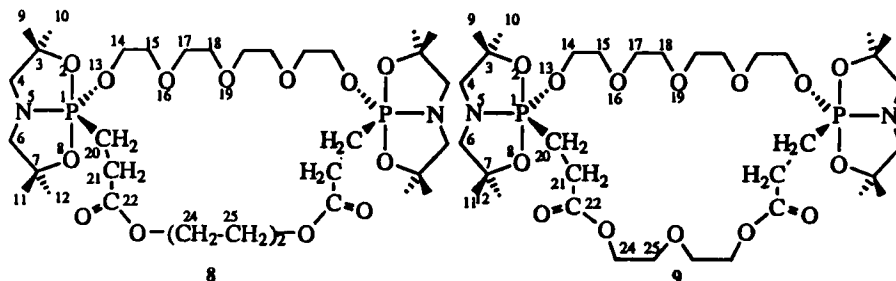
(b) $\text{J}_{\text{CP}} = 1/2 (^2\text{J}_{\text{C-N-P}} + ^3\text{J}_{\text{C-O-P}})$

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

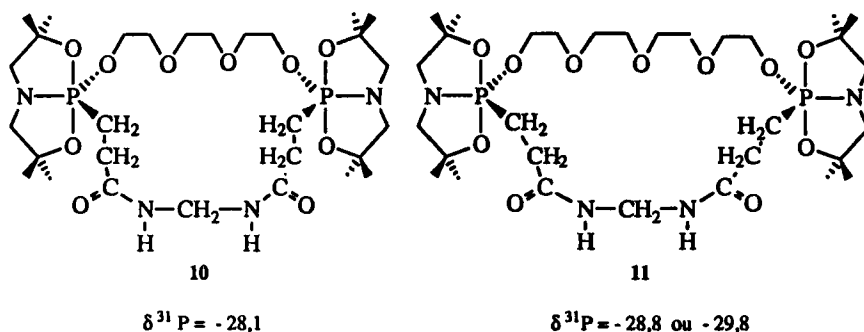
(d) Les signaux des C(17) et C(18) sont confondus.

Par comparaison avec la condensation précédente, le produit minoritaire serait le bisphosphorane non-cyclique 7.

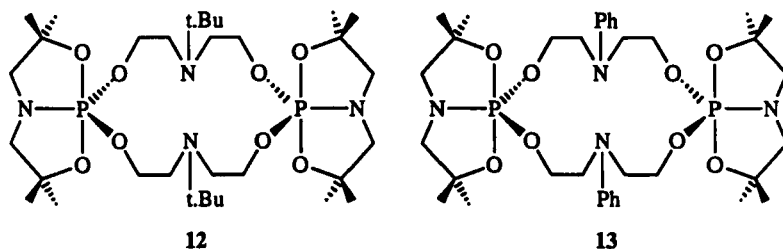
En revanche, dans chacune des condensations **3** + **a** et **3** + **b**, le spectre du mélange réactionnel final ne comporte qu'un seul signal dans le domaine attendu: $\delta_5^{31}\text{P} = -29,5$ pour **3** + **a** et $\delta_6^{31}\text{P} = -29,6$ pour **3** + **b**. Dans chaque cas, les produits obtenus ont été purifiés par chromatographie et nous avons montré que ce sont, respectivement, les macrocycles recherchés **8** et **9**: $m^+/z = 771 ((M_8 + 1)^+ 1,97\%$; $m^+/z = 787 (M_9 + 1)^+ 0,34\%$ et Tableaux 1 et 2).



Quant aux condensations de **2** et **3** avec le *N,N'*-méthylène bis acrylamide **c**, elles ont été longues (12 et 15 jours respectivement), incomplètes et ont donné lieu à un fort pourcentage de produits secondaires. Néanmoins, l'examen des spectres de RMN ^{31}P des mélanges réactionnels montre la formation de produits d'addition comparables aux précédents puisqu'on trouve un signal à $\delta_7^{31}\text{P} = -28,1$ dans celui de **2** + **c** et deux signaux à $\delta_8^{31}\text{P} = -28,8$ et $\delta_9^{31}\text{P} = -29,8$ dans celui de **3** + **c**. Malheureusement aucun produit n'a été séparé par chromatographie en dépit de modifications notables des conditions expérimentales: augmentation de la polarité de l'éluant, remplacement de la silice normale par de la silice greffée CN. Toutefois la position des signaux observés dans les spectres de RMN ^{31}P permet de penser que les macrocycles **10** et **11** se sont bien formés. L'impossibilité de les séparer par chromatographie pourrait s'expliquer par la forte interaction entre les groupements *N*-*H* et la silice utilisée.



Pour terminer nous dirons quelques mots de stéréochimie. S'appuyant sur les données de l'étude structurale, par diffraction des rayons X, de **12** et **13**,⁶ nous admettons que, dans tous les composés obtenus, l'atome de phosphore adopte une géométrie bipyramidale trigonale, l'enchaînement macrocyclique étant branché sur les deux liaisons équatoriales.



L'Examen des Tableaux 1 et 2 Montre

(i) que les sites magnétiques des deux restes bicyclophosphoraniques sont représentés par un seul ensemble de paramètres: 2 signaux seulement pour les 4 groupements $(\text{CH}_3)_2\text{C}$, un seul système ABX pour les 4 groupes de protons $\text{N}-\text{CH}_2$ etc. . . Cela implique l'existence de 2 plans de symétrie: le premier est le plan équatorial de la bipyramide trigonale avec lequel se trouve confondu le plan moyen du macrocycle, le second est un plan perpendiculaire au précédent et passant par les milieux des 2 branches du macrocycle.

(ii) que les signaux dus aux protons $\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}$ de la branche glycolique s'analysent dans le premier ordre alors que ceux des protons $-\text{CH}_2-$ de la branche acrylique ne s'analysent que dans le second ordre. Cette différence traduirait un comportement conformationnel particulier de ces macrocycles. On assisterait à une libration rapide de la branche glycolique qui rendrait équivalents les protons OCH_2 , alors que la branche acrylique, même avec des cycles à 21, 24, 27 et 29 chaînons, présenterait une certaine rigidité, suffisante pour continuer à discriminer les protons CH_2 . Une telle rigidité serait vraisemblablement due à la présence des deux atomes de carbone sp^2 dans cette branche.

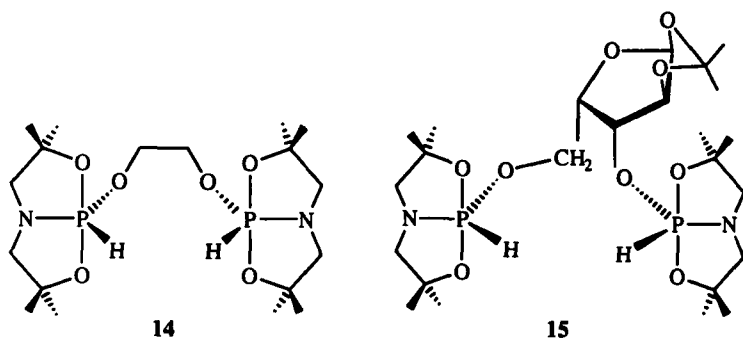
REMARQUES

L'Examen de L'Ensemble de Ces Résultats Suggère Les Deux Remarques Suivantes

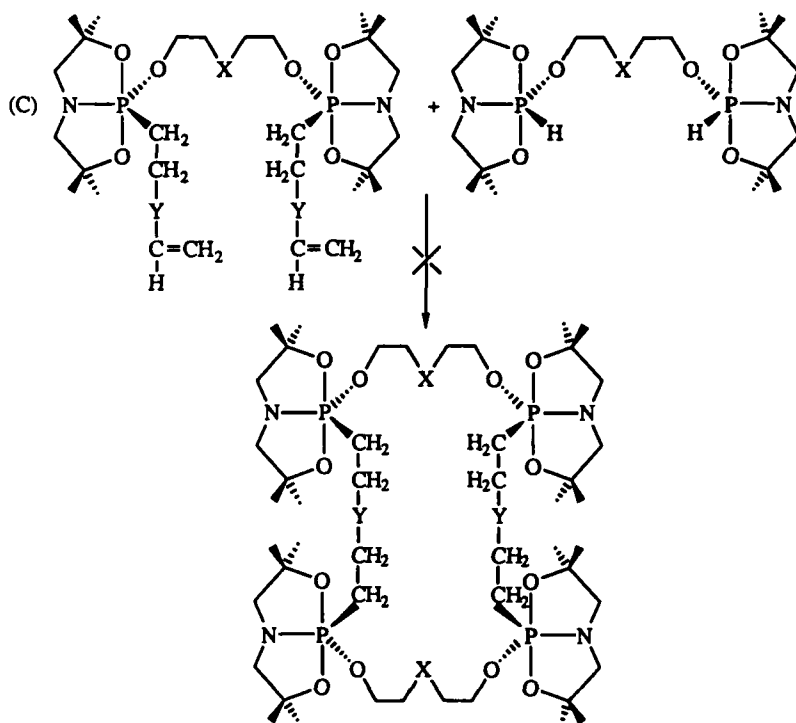
1) A la différence des macrocyclisations par la réaction de Todd (réaction A) qui conduisent à un nombre relativement élevé de phosphoranes, notamment des macrocycles à 2, 3 et 4 atomes de phosphore,^{5,7} les réactions d'addition que nous venons de décrire fournissent uniquement des bis (phosphoranes) qu'ils soient cycliques, 4, 6, 8, 9 ou non cycliques, 5, 7.

2) La macrocyclisation semble favorisée quand le nombre (n) d'atomes qui séparent les deux phosphores dans le précurseur n'est pas très différent de celui (m) du dérivé diacrylique. Ainsi dans la condensation du diacrylate du 1,4-butanediol **a** ($m = 12$) avec les 3 précurseurs **1**, **2** et **3**, le taux du dérivé macrocyclique passe de 62% dans **1+a** ($n = 7$) à 82% dans **2+a** ($n = 10$) et finit par atteindre 100% dans **3+a** ($n = 13$). Quant à la condensation **3+b** où $n = m = 13$, elle conduit exclusivement au macrocycle **9**.

Dans les macrocyclisations par la réaction de Todd, un phénomène comparable a été observé. En effet lors des condensations des précurseurs **14** ($n = 4$) et **15** ($n = 5$) avec le diéthylèneglycol $\text{HO}-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{OH}$ ($m = 7$), la



réaction s'est orientée exclusivement vers une condensation 2+2 ce qui pourrait traduire la difficulté de cyclisation sur 2 atomes de phosphore pentacovalent avec 2 branches d'inégales longueurs. Dans le cas de ce travail, le fait que les 2 branches soient inégales ne suffit pas pour empêcher toute cyclisation mais se traduit par un taux plus ou moins important de dérivé non-cyclique. Il est à noter que la condensation 2+2 (réaction C) qui pourrait s'effectuer, compte tenu de la présence de ces dérivés non cycliques, est totalement absente. Nous n'avons, pour le moment, aucune explication de cette observation.



CONCLUSION

Ces résultats préliminaires ouvrent de nouvelles perspectives pour la synthèse de macrocycles à phosphore pentacovalent. A côté de la réaction de Todd qui a fourni

des macrocycles symétriques^{5,6} et mixtes,⁷ cette voie conduit exclusivement à des macrocycles mixtes. Comme nous savons, par ailleurs, que les hydridobicyclophosphoranes (I) réagissent également avec des aldéhydes, des imines, des acétyléniques,⁸ l'éventail des macrocycles phosphoraniques conceptuellement accessibles par cette voie est très large. Cela représente un atout important dans la recherche de produits de ce type ayant des propriétés complexantes bien précises.

PARTIE EXPERIMENTALE

I. Appareillages

Les spectres de RMN ³¹P, ¹H et ¹³C ont été enregistrés avec différents spectromètres Bruker: AC80, AC250 et WH 250. Les déplacements chimiques δ , exprimés en partie par million du champ inducteur, sont mesurés avec une précision de $\pm 0,005$ pour ¹H et $\pm 0,03$ 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 l'ionisation chimique par NH₃.

II. Partie Préparative

II.1. Synthèse des bis (hydridobicyclophosphoranes) BHB(X)

Nous nous contenterons de décrire la préparation des précurseurs 2 et 3, selon la procédure qui a servi à la synthèse de 1.^{5,6}

II.1.1. Précurseur 2. Quantités de réactifs utilisées: Bicyclophosphane BCP: 0,654 g (3,46 mmole); triéthylèneglycol HO—(CH₂—CH₂O)₂—CH₂—CH₂OH: 0,260 g (1,73 mmole); acétonitrile CH₃CN: 3 ml. Après enlèvement du solvant, le composé 2 se présente comme une huile jaunâtre qui a été caractérisée par RMN et analyse élémentaire. RMN ³¹P (32,44 MHz, C₆D₆): -36,6 (d ¹J_{PH} = 800 Hz). RMN ¹H (250, 13 MHz, C₆D₆, δ , J en Hz): 1,19 (s, 12H, CH₃ (9+11) ou CH₃ (10+12)); 1,27 (s, 12H, CH₃ (10+12) ou CH₃ (9+11)); 2,48 et 2,54 (partie AB d'un système ABX (X=P), 8H, CH₂ (4+6), ²J_{HH} = -7,9, ³J_{HP} = 12,8, ³J_{HP} = 14,5); 3,44 (s, 4H, CH₂ (17)); 3,46 (t, 4H, CH₂ (15), ³J_{HH} = 5,4); 4,01 (td, 4H, CH₂ (14), ³J_{HH} = 5,4, ³J_{HP} = 10,1); 7,09 (d, 2H, H—P, ¹J_{HP} = 795,7). RMN ¹³C (62,89 MHz, C₆D₆, δ , J en Hz): 29,1 (s, C (9+11) ou C (10+12)); 29,7 (d, C (10+12) ou C (9+11), ³J_{CP} = 5,1); 55,3 (d, C (4+6), 1/2 (²J_{C-N-P} + ³J_{C-C-O-P}) = 18,9); 65,6 (d, C (14), ²J_{CP} = 6,8); 70,3 (d, C (3+7), 1/2 (²J_{C-O-P} + ³J_{C-C-N-P}) = 5,5); 71,0 (s, C (17)); 71,3 (d, C (15), ³J_{CP} = 9,2). Analyse élémentaire pour C₂₂H₄₆N₂O₈P₂: calc. % C 49,99 H 8,77 N 5,30 trouvé % C 49,6 H 8,8 N 5,3.

II.1.2. Précurseur 3. Quantités de réactifs utilisées: Bicyclophosphane BCP: 0,638 g (3,38 mmole); tétraéthylèneglycol HO—(CH₂—CH₂O)₃—CH₂—CH₂OH: 0,328 g (1,69 mmole); acétonitrile CH₃CN: 5 ml. Huile jaune. RMN ³¹P (32,44 MHz, C₆D₆): -36,5 (d, ¹J_{PH} = 800 Hz). RMN ¹H (250,13 MHz, C₆D₆, δ , J en Hz): 1,21 (s, 12H, CH₃ (9+11) ou CH₃ (10+12)); 1,29 (s, 12H, CH₃ (10+12) ou CH₃ (9+11)); 2,48 et 2,54 (partie AB d'un système ABX (X=P), 8H, CH₂ (4+6), ²J_{HH} = -7,9, ³J_{HP} = 12,6, ³J_{HP} = 14,6); 3,36-3,46 (m, 8H, CH₂ (17+18)); 3,49 (t, 4H, CH₂ (15), ³J_{HH} = 5,4); 4,06 (td, 4H, CH₂ (14), ³J_{HH} = 5,4, ³J_{HP} = 9,9); 7,16 (d, 2H, H—P, ¹J_{HP} = 799,5). RMN ¹³C (62,89 MHz, C₆D₆, δ , J en Hz): 29,1 (s, C (9+11) ou C (10+12)); 29,7 (d, C (10+12) ou C (9+11), ³J_{CP} = 5,1); 55,3 (d, C (4+6), 1/2 (²J_{C-N-P} + ³J_{C-C-O-P}) = 18,9); 65,7 (d, C (14), ²J_{CP} = 6,8); 70,3 (d, C (3+7), 1/2 (²J_{C-O-P} + ³J_{C-C-N-P}) = 5,5); 71 (s, C (17+18)); 71,4 (d, C (15), ³J_{CP} = 9,2). Analyse élémentaire pour C₂₄H₅₀N₂O₉P₂: calc. % C 50,34 H 8,80 N 4,89 trouvé % C 50,5 H 9,0 N 4,9. Pour les réactions de macrocyclisations, ces deux précurseurs ont été utilisés sans autre purification.

II.2. Macrocyclisation—Protocole Général

Le mélange d'un équivalent de précurseur BHB(X), d'un équivalent de diester ou diamide diacrylique et de deux équivalents de triéthylamine en solution dans l'acétonitrile est chauffé, sous agitation, à

70°C. L'avancement de la réaction est suivi par RMN ^1H et ^{31}P . Dans les cas où le précurseur n'a pas été totalement consommé, nous avons considéré que l'équilibre a été atteint quand deux spectres successifs, séparés par une dizaine d'heures, ont été identiques. Ceci a nécessité, selon le cas, une durée de trois à quinze jours. La solution est alors concentrée et le spectre de RMN ^{31}P enregistré. Ce spectre indique le nombre et les intensités relatives des entités présentes dans le mélange réactionnel final. La séparation chromatographique a lieu sur une colonne de silice (60 Acc, 70-230 Mesh) de 15 cm de haut et 1,5 cm de diamètre, avec comme éluant un mélange 1/1 de cyclohexane et d'acétate d'éthyle.

II.2.1. Condensation 1 + a. Quantités de réactifs utilisées: bis (hydridobicyclophosphorane) **1**: 0,630 g (1,3 mmole); diacrylate du 1,4-butanediol **a**: 0,258 g (1,3 mmole); triéthylamine: 0,263 g (2,6 mmole); acétonitrile: 15 ml. Durée du chauffage 3 jours. Seul le macrocycle **4** a été séparé par chromatographie. $\delta^{31}\text{P} = -29,4$. Masse obtenue: 0,504 g. Rdt 88%.

II.2.2. Condensation 2 + a. Quantités de réactifs utilisées: bis (hydridobicyclophosphorane) **2**: 0,914 g (1,73 mmole); diacrylate du 1,4-butanediol **a**: 0,343 g (1,73 mmole); triéthylamine: 0,350 g (3,46 mmole); acétonitrile: 10 ml. Durée du chauffage 5 jours. Le spectre de RMN ^{31}P du mélange réactionnel final est décrit dans la partie "Résultats et discussion". La séparation chromatographique fournit une seule fraction: $\delta^{31}\text{P} = -29,3$. Macrocycle **6** 0,495 g Rdt 39,3%.

II.2.3. Condensation 3 + a. Quantités de réactifs utilisées: bis (hydridobicyclophosphorane) **3**: 0,966 g (1,69 mmole); diacrylate du 1,4 butanediol **a**: 0,334 (1,69 mmole); triéthylamine: 0,341 g (3,38 mmole); acétonitrile: 10 ml. Durée du chauffage: 4 jours. Seul le macrocycle **8** s'est formé $\delta^{31}\text{P} = -29,5$. Quantité séparée par chromatographie: 0,710 g Rdt = 54,7%.

II.2.4. Condensation 3 + b. Quantités de réactifs utilisées: bis (hydridobicyclophosphorane) **3**: 1,161 g (2,03 mmole); diacrylate du diéthylèneglycol **b**: 0,434 g (2,03 mmole); triéthylamine: 0,410 g (4,06 mmole); acétonitrile: 10 ml. Durée du chauffage: 5 jours. Seul le macrocycle **9** s'est formé $\delta^{31}\text{P} = -29,6$. Quantité séparée par chromatographie: 0,892 g Rdt = 55,9%.

II.2.5. Condensation 2 + c. Quantités de réactifs utilisées: bis (hydridobicyclophosphorane) **2**: 1,060 g (2 mmole); N,N'-méthylène bis acrylamide **c**: 0,310 g (2 mmole); triéthylamine: 0,404 g (4 mmole); acétonitrile: 10 ml. Après 12 jours de chauffage à 70°C, le spectre de RMN ^{31}P du mélange réactionnel final comporte à côté du signal à $\delta = -36,6$ (30%) dû au précurseur **2** qui n'a pas été totalement consommé, un ensemble de pics entre $\delta = -9$ et $\delta = 45,5$, représentant 42% de l'intensité totale, correspondant à des produits secondaires et un pic à $\delta = -28,1$ attribuable au macrocycle recherché **10**. Malheureusement ce dernier n'a pu être séparé seul dans les conditions expérimentales utilisées.

II.2.6. Condensation 3 + c. Conduite avec 1,168 g (2,04 mmole) du bis (hydridobicyclophosphorane) **3**, 0,314 g (2,04 mmole) du N,N'-méthylène bis acrylamide en présence de 0,413 g (4,08 mmole) de triéthylamine en solution dans 10 ml d'acétonitrile, cette réaction s'est déroulée comme la précédente. La seule différence réside dans le fait que le spectre de RMN ^{31}P du mélange réactionnel final comporte deux pics à $\delta = -28,8$ et $\delta = -29,8$ au lieu d'un seul. Nous pensons que le macrocycle recherché **11** a bien été obtenu et qu'un de ces deux signaux pourrait lui être attribué.

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 Bourdil (analyses élémentaires) sont chaleureusement remerciés.

Les auteurs sont particulièrement reconnaissants à Melle N. Rousseau pour l'aide technique qu'elle leur a apportée.

RÉFÉRENCES

- 3ème partie. Première partie: M. R. Mazieres, D. Houalla, M. C. Monje et M. Sanchez, *Phosphorus, Sulfur and Silicon*, **83**, 157 (1993). Deuxième partie: D. Houalla, L. Moureau, S. Skouta et R. Wolf, *Phosphorus, Sulfur and Silicon* (sous presse).
- F. R. Atherton, H. J. Openshaw et A. R. Tood, *J. Chem. Soc.*, 660 (1945).
- Nomenclature correcte: 1-hydrido 1-organoyloxy 2,8-dioxa 5-aza 1-phosphabicyclo (3.3.0) octane.

4. D. Houalla, Z. Bounja, S. Skouta, L. Riesel et D. Lindemann, *Tetrahedron Lett.*, **33**(20), 2817 (1992).
5. D. Houalla, Z. Bounja, S. Skouta, M. Sanchez et R. Wolf, *Phosphorus, Sulfur and Silicon*, **75**(1–4), 71 (1993).
6. D. Houalla, Z. Bounja, S. Skouta, R. Wolf et J. Jaud, *Heteroatom Chem.* (sous presse).
7. D. Houalla, L. Moureau, S. Skouta et R. Wolf, *Phosphorus, Sulfur and Silicon* (sous presse).
8. Z. Bounja, D. Houalla, M. Revel et M. Taieb, *Phosphorus, Sulfur and Silicon*, **69**, 43 (1992).
9. B. Duthu, D. Houalla et R. Wolf, *Canad. J. Chem.*, **66**, 2965 (1988) et références citées.
10. Nomenclature correcte: 3,3,7,7-tetraméthyl-2,8-dioxa-5-aza-1-phosphabicyclo (3,3,0) octane.