

Structure Cristalline et Moléculaire de Pentaoxyphosphoranes.
I. Etude du Couple Enantiomère d'un Diastéréoisomère Pentacoordiné Dérivé du
Diphényl-4,5 Dioxaphospholane-1,3,2 Dicarbonitrile-4,5 *thréo*

PAR MICHÈLE WILLSON ET FERDINAND MATHIS

Laboratoire des Hétérocycles du Phosphore et de l'Azote, Université Paul Sabatier, 31077 Toulouse CEDEX, France

RAMON BURGADA

Laboratoire de Synthèse Organique, LA 239, Université Pierre et Marie Curie, 75230 Paris CEDEX 05, France

ET RENÉE ENJALBERT, JEAN-JACQUES BONNET ET JEAN GALY

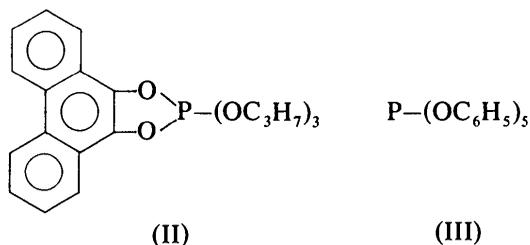
Groupe de Cristallographie, Laboratoire de Chimie de Coordination du CNRS, BP 4142, 31030 Toulouse CEDEX, France

(Reçu le 18 juillet 1977, accepté le 21 septembre 1977)

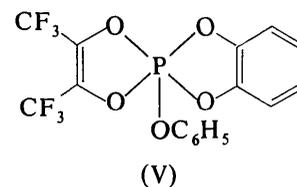
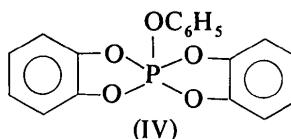
Monoclinic, space group $P2_1/c$ with $a = 14.409(2)$, $b = 11.715(2)$, $c = 13.680(6)$ Å and $\beta = 97.38(3)^\circ$. The crystal and molecular structure has been solved from three-dimensional data recorded at room temperature with a four-circle diffractometer. The atomic parameters were refined by full-matrix least-squares calculations; the final R index is 0.081. The molecular structure corresponds to an almost ideal trigonal bipyramid around the phosphorus atom. Both five-membered rings bonded to the phosphorus atom have the envelope conformation, the two CN groups being in *trans* positions.

Introduction

Les premières déterminations de structures cristallines et moléculaires de pentaoxyphosphoranes par diffraction de rayons X ont été réalisées par Spratley, Hamilton & Ladell (1967) sur le composé (II), puis plus récemment par Sarma, Ramirez, Keever, Marecek & Lee (1976) sur le composé (III), par Sarma, Ramirez & Marecek (1976) sur le composé (IV), et par Narayanan, Berman, Ramirez, Marecek, Chaw & Prasad (1977) sur le composé (V).



Elles montrent une symétrie D_{3h} presque parfaite pour les phosphoranes (II) et (III) et une distorsion

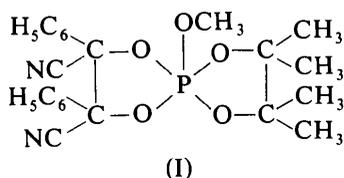


relativement importante pour les spirophosphoranes (IV) et (V).

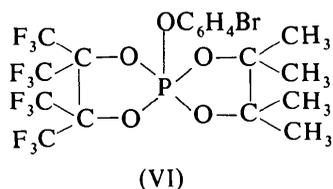
Une vingtaine d'autres structures de phosphoranes, contenant au moins une liaison P–C, P–S, P–Cl, P–N, P–F engagée dans différents systèmes cycliques ou non, ont également été déterminées par diffraction des rayons X. Cependant, compte tenu du changement des facteurs stériques, électroniques et de symétrie (Ramirez & Ugi, 1974) qu'une telle variation de ligand introduit, il est actuellement difficile de comparer entre elles toutes les architectures moléculaires de ces différents édifices.

La série homogène choisie concerne les composés comportant cinq liaisons P—O. Une approche plus cohérente, concernant par exemple l'effet introduit par un cycle à cinq atomes sur la déformation du squelette moléculaire, est tentée. Jusqu'à présent, seules les structures des composés (II), (III), (IV) et (V) étaient connues: alors que (II) et (III) ont la géométrie d'une bipyramide presque parfaite, les systèmes bicycliques (IV) et (V) ne correspondent ni à une bipyramide trigonale (BPT) déformée, ni à une pyramide à base carrée (PBC), mais plutôt à la configuration d'un intermédiaire du 'turnstile rotation' (TR): 15° TR pour (IV) et 30° TR pour (V).

Quelle est la cause d'une telle déformation? C'est pour tenter d'apporter des éléments de réponse à cette question que nous avons déterminé la structure cristalline et moléculaire du composé (I): le tétraméthyl-7,7,8,8 diphenyl-2,3 méthoxy-5 tétraoxa-1,4,6,9 phospho(V)-5 spiro[4.4]nonanedicarbonitrile-2,3.



Il s'agit de la première étude d'un pentaoxyphosphorane comportant deux cycles saturés. Signalons cependant que le composé (VI) aurait la géométrie BPT (Howard, Russell & Trippett, 1973) mais les résultats n'ont pas été publiés.



La nomenclature adoptée pour le composé étudié est illustrée par la Fig. 1.

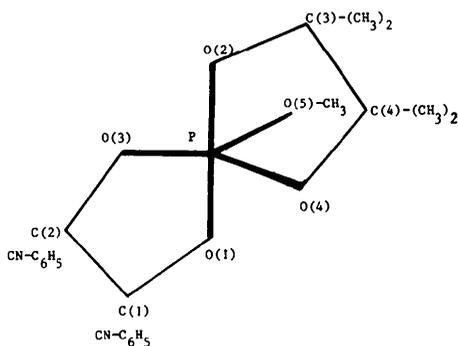
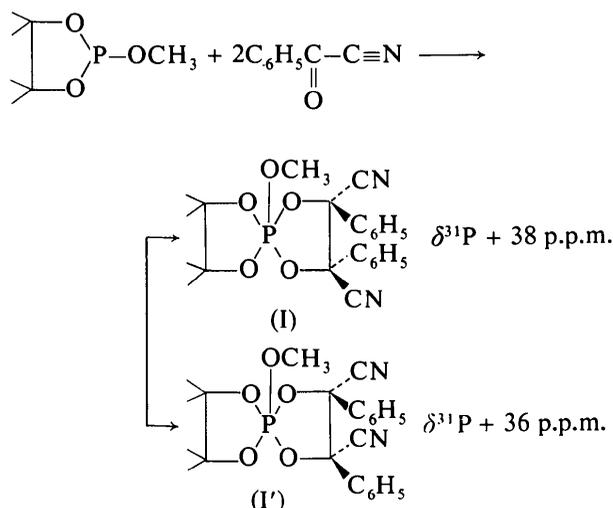


Fig. 1. Représentation schématique du pentaoxyphosphorane étudié, composé (I).

Partie expérimentale

Préparation

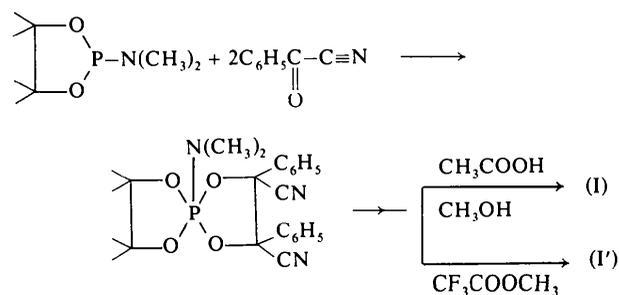
La réaction directe du méthoxy-2 tétraméthyl-4,4,5,5 dioxaphospholane-1,3,2 sur le cyanure de benzoyle conduit au mélange des deux isomères (I) et (I') du méthoxyspirophosphorane (Willson, Burgada & Mathis, 1975).



Dans (I') les substituants nitriles et phényles sont en position *cis*: (I') = structure *érythro*.

Dans (I) les substituants nitriles et phényles sont en position *trans*: (I) = structure *thréo*.

Les réactions chimiques effectuées sur les diméthylaminospirophosphoranes isologues ont permis d'obtenir séparément à l'état pur et cristallisé les deux diastéréoisomères (I) et (I') (Willson, Burgada & Mathis, 1978).



Données physiques et cristallographiques

Le cristal isolé se présente sous la forme d'un petit prisme parallélépipédique transparent. La maille cristalline et le système cristallin ont été déterminés à partir de clichés obtenus à l'aide d'une chambre de précession. Le composé (I) cristallise dans le système monoclinique. Les divers paramètres du réseau cristallin

Tableau 1. *Données cristallographiques et conditions expérimentales*

Toutes les grandeurs marquées d'un astérisque ont été définies dans un précédent mémoire (Mosset, Bonnet & Galy, 1977).

(a) Données physiques et cristallographiques

Formule: $C_{23}H_{25}N_2O_3P$	Masse moléculaire: 440,44
Système cristallin: monoclinique	Groupe spatial: $P2_1/c$
$a = 14,409$ (2) Å	$V = 2290$ Å ³
$b = 11,715$ (2)	$Z = 4$
$c = 13,680$ (6)	$F(000) = 928$
$\beta = 97,38$ (3)°	$\rho_x = 1,277$ g cm ⁻³
$\rho_{exp} = 1,27 \pm 0,01$ g cm ⁻³	
Coefficient d'absorption: $\mu(\lambda Cu) = 13,5$ cm ⁻¹	
Morphologie: parallélépipède $0,08 \times 0,04 \times 0,04$ cm	

(b) Conditions d'enregistrement

Température: 22°C
 Radiation: cuivre $\lambda K\alpha_1 = 1,54051$ Å
 Monochromatisation: cristal de graphite orienté
 Distance cristal-détecteur: 208 mm
 Fenêtre du détecteur: hauteur = 4 mm; largeur = $3,00 + 1,30 \text{ tg } \theta$
 Angle de 'take-off': 3,0°
 Mode de balayage: $\theta-2\theta$
 Angle de Bragg maximum: 60°
 Amplitude de balayage: $\Delta\theta = \Delta\theta_0 + B \text{ tg } \theta$; $\Delta\theta_0 = 1,0$; $B = 0,14$
 Valeurs déterminant la vitesse de balayage:

$$\sigma_{pre}^* = 0,30, \sigma^* = 0,01, V_{pre}^* = 6,7^\circ \text{ min}^{-1}, T_{max}^* = 60s$$

	Contrôle d'intensité	Contrôle d'orientation
Réflexions choisies	206, 310, 273	008, 140, 343, 004
Périodicité	3600s	100 réflexions

(c) Conditions d'affinement

Nombre de réflexions pour affinement des paramètres réticulaires: 25
 Nombre de réflexions enregistrées: 3749
 Nombre de réflexions indépendantes: 3296
 Nombre de réflexions utilisées: 2677
 Nombre de variables affinées: 197
 $R = \Sigma |k|F_o| - |F_c| / \Sigma k|F_o| = 0,081$
 $R_w = | \Sigma w(k|F_o - F_c|^2) / \Sigma wk^2 F_o^2 |^{1/2} = 0,105$

sont rassemblés dans le Tableau 1. Les extinctions systématiques observées ($l = 2n + 1$ pour $h0l$ et $k = 2n + 1$ pour $0k0$) conduisent au groupe spatial $P2_1/c$. La densité expérimentale ($1,27 \pm 0,01$ g cm⁻³) évaluée par flottation dans un mélange de dichloro-1,2 éthane et de trifluoroacétate de méthyle est en bon accord avec la densité calculée pour quatre molécules du composé (I) par maille ($1,277$ g cm⁻³). La mesure de l'intensité des diverses réflexions issues du monocristal par irradiation à l'aide d'un faisceau de rayons X monochromatique (Cu $K\alpha$) est réalisée à l'aide d'un diffractomètre automatique CAD-4 Nonius.

Les conditions d'enregistrement sont présentées dans le Tableau 1. Finalement, 2677 réflexions indépendantes sont retenues, satisfaisant à la relation $|F_o|^2 > 3\sigma(|F_o|^2)$.

Tableau 2. *Coordonnées atomiques ($\times 10^4$)*

Les écarts standard, mentionnés entre parenthèses, affectent les derniers chiffres des valeurs indiquées.

	x	y	z
P	1910,0 (9)	2369,2 (11)	922,0 (9)
O(1)	2933 (2)	2035 (3)	1632 (2)
O(2)	892 (2)	2625 (3)	283 (2)
O(3)	1888 (2)	1082 (3)	444 (2)
O(4)	1519 (2)	2632 (3)	1943 (2)
O(5)	2460 (2)	3285 (3)	376 (3)
N(1)	4308 (3)	1892 (5)	-190 (4)
N(2)	1971 (4)	-661 (5)	2348 (4)
C(1)	3422 (3)	1142 (4)	1255 (3)
C(2)	2610 (3)	318 (4)	833 (4)
C(3)	114 (3)	2568 (4)	860 (4)
C(4)	553 (4)	3066 (5)	1846 (4)
C(5)	2112 (4)	3899 (6)	-512 (5)
C(6)	3922 (3)	1554 (4)	425 (4)
C(7)	2270 (4)	-256 (5)	1699 (5)
C(8)	-679 (4)	3268 (5)	329 (4)
C(9)	-191 (4)	1328 (5)	920 (5)
C(10)	617 (5)	4352 (5)	1852 (5)
C(11)	121 (5)	2634 (6)	2740 (4)

Tableau 3. *Coordonnées réduites ($\times 10^3$) des atomes d'hydrogène des groupes méthyles*

	x	y	z
H(C5)	152	425	-47
H'(C5)	258	455	-59
H''(C5)	204	338	-106
H(C8)	-91	288	-23
H'(C8)	-118	341	73
H''(C8)	-41	401	13
H(C9)	-31	107	28
H'(C9)	-76	129	123
H''(C9)	31	89	132
H(C10)	91	459	125
H'(C10)	2	469	188
H''(C10)	101	459	242
H(C11)	46	295	333
H'(C11)	-52	285	266
H''(C11)	18	179	278

Détermination de la structure

La structure a été déterminée par les méthodes directes, puis affinée par les techniques de moindres carrés en inversant la totalité de la matrice des équations normales, en minimisant l'expression $\Sigma |w(k|F_o| - |F_c|)^2|$ où F_o et F_c sont les amplitudes des facteurs de structure observés et calculés, w est le facteur de pondération pris égal à $4F_o^2/\sigma^2(F_o^2)$ et k est un coefficient de mise à l'échelle des F_o et F_c . Les rapports de convergence utilisés sont définis dans le Tableau 1. Les facteurs de dispersion atomique sont

Tableau 4. Paramètres des groupes phényles: coordonnées réduites des centres et angles d'orientation (rad)

R1 et R2 sont les groupes respectivement liés aux atomes C(1) et C(2).

Groupe	x_c	y_c	z_c	δ	ϵ	η
R1	0,4773 (2)	0,0125 (2)	0,2766 (2)	-1,698 (5)	-2,002 (2)	2,290 (5)
R2	0,3009 (2)	-0,1311 (3)	-0,0646 (2)	-2,761 (12)	1,809 (3)	-1,663 (12)

Tableau 5. Coordonnées (Å) dans un système d'axes interne et coordonnées réduites des atomes des deux groupes rigides

	x_i	y_i	z_i	x	y	z	B (Å ²)
C(12)	0,696	1,205	0	0,4133 (2)	0,0619 (3)	0,2039 (2)	2,8 (1)
C(13)	1,392	0	0	0,4194 (2)	0,1004 (3)	0,3007 (2)	3,9 (1)
C(14)	0,696	-1,205	0	0,4833 (3)	0,0510 (3)	0,3733 (2)	4,9 (1)
C(15)	-0,696	-1,205	0	0,5412 (3)	-0,0370 (3)	0,3492 (2)	5,0 (1)
C(16)	-1,392	0	0	0,5352 (3)	-0,0755 (3)	0,2524 (3)	4,9 (1)
C(17)	-0,696	1,205	0	0,4713 (3)	-0,0261 (3)	0,1797 (2)	4,2 (1)
H(C13)	2,342	0	0	0,3798 (3)	0,1604 (4)	0,3172 (3)	5,5
H(C14)	1,171	-2,028	0	0,4874 (4)	0,0773 (5)	0,4395 (2)	5,5
H(C15)	-1,171	-2,028	0	0,5848 (4)	-0,0707 (5)	0,3989 (3)	5,5
H(C16)	-2,342	0	0	0,5747 (3)	-0,1355 (4)	0,2359 (4)	5,5
H(C17)	-1,171	2,028	0	0,4671 (4)	-0,0523 (4)	0,1136 (2)	5,5
C(18)	0,696	1,205	0	0,2802 (3)	-0,0531 (3)	0,0063 (3)	4,2 (1)
C(19)	1,392	0	0	0,2742 (3)	-0,0203 (3)	-0,0921 (3)	5,6 (2)
C(20)	0,696	-1,205	0	0,2950 (4)	-0,0982 (5)	-0,1629 (2)	8,1 (2)
C(21)	-0,696	-1,205	0	0,3216 (4)	-0,2091 (4)	-0,1354 (3)	7,9 (2)
C(22)	-1,392	0	0	0,3275 (4)	-0,2419 (3)	-0,0370 (4)	8,2 (2)
C(23)	-0,696	1,205	0	0,3068 (3)	-0,1639 (4)	0,0338 (3)	6,3 (2)
H(C19)	2,342	0	0	0,2561 (5)	0,0554 (4)	-0,1109 (5)	8,5
H(C20)	1,171	-2,028	0	0,2909 (5)	-0,0758 (6)	-0,2301 (3)	8,5
H(C21)	-1,171	-2,028	0	0,3357 (5)	-0,2623 (5)	-0,1838 (4)	8,5
H(C22)	-2,342	0	0	0,3457 (5)	-0,3176 (3)	-0,0182 (5)	8,5
H(C23)	-1,171	2,028	0	0,3108 (5)	-0,1864 (5)	0,1010 (3)	8,5

ceux proposés par Cromer & Waber (1974); ceux du phosphore sont corrigés de la partie réelle de la dispersion anormale.

L'utilisation du programme *MULTAN* permet de repérer les positions des atomes de phosphore et d'oxygène, celles des deux cycles à cinq atomes et celles des deux groupements C≡N. Après un premier affinement de ces positions ($R = 0,30$ et $R_w = 0,38$), une série de Fourier différence permet alors de localiser les atomes de carbone des groupes phényles et méthyles. L'affinement des paramètres de tous ces atomes et de leurs facteurs de température isotropes conduit à $R = 0,131$ et $R_w = 0,155$. Dans les cycles d'affinement suivants, les substituants benzéniques sont traités comme des groupes rigides; une symétrie D_{6h} est imposée, les longueurs de liaisons étant C-C = 1,392 et C-H = 0,97 Å. Pour chacun des 11 atomes de ces cycles des facteurs de température individuels isotropes sont utilisés; seuls ceux des atomes de carbone sont affinés. L'introduction des facteurs d'agitation thermique anisotropes pour les atomes

individuels conduit à R et R_w respectivement égaux à 0,104 et 0,140.

Les positions de tous les atomes d'hydrogène des groupements méthyles sont aisément repérées à partir d'une série de Fourier différence. Leur contribution, en leur affectant des facteurs de température isotropes égaux à 5,0 Å², est maintenue fixe dans le dernier cycle d'affinement. Les rapports finaux sont $R = 0,081$ et $R_w = 0,105$.

Le Tableau 2 rassemble les différents paramètres atomiques avec les écarts standard correspondants pour tous les atomes individuels affinés.* Le Tableau 3 précise les coordonnées utilisées pour les atomes d'hydrogène des groupes méthyles. Dans le Tableau 4 sont notés, pour les groupes rigides, les coordonnées

* Les listes des facteurs de structure et des facteurs d'agitation thermique anisotrope ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 33061: 10 pp.). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 13 White Friars, Chester CH1 1NZ, Angleterre.

Tableau 6. Principales distances (Å) et principaux angles de liaison (°)

Les écarts standard, mentionnés entre parenthèses, affectent les derniers chiffres des valeurs indiquées.

P—O(1)	1,703 (3)	C(1)—C(6)	1,501 (7)
P—O(2)	1,636 (3)	C(1)—C(12)	1,514 (8)
P—O(3)	1,643 (3)	C(2)—C(7)	1,498 (8)
P—O(4)	1,601 (3)	C(2)—C(18)	1,501 (8)
P—O(5)	1,578 (4)	C(3)—C(4)	1,531 (7)
O(1)—C(1)	1,397 (5)	C(3)—C(8)	1,514 (7)
O(2)—C(3)	1,452 (6)	C(3)—C(9)	1,523 (8)
O(3)—C(2)	1,422 (6)	C(4)—C(10)	1,509 (8)
O(4)—C(4)	1,472 (6)	C(4)—C(11)	1,529 (8)
O(5)—C(5)	1,444 (6)	C(6)—N(1)	1,137 (6)
C(1)—C(2)	1,569 (6)	C(7)—N(2)	1,138 (7)
O(1)—P—O(2)	176,1 (2)	O(1)—P—O(4)	85,6 (2)
O(3)—P—O(4)	122,2 (2)	O(1)—P—O(5)	88,6 (2)
O(3)—P—O(5)	114,9 (2)	O(2)—P—O(3)	89,2 (2)
O(4)—P—O(5)	122,5 (2)	O(2)—P—O(4)	92,2 (2)
O(1)—P—O(3)	89,3 (2)	O(2)—P—O(5)	95,3 (2)
P—O(1)—C(1)	113,8 (3)	C(7)—C(2)—C(18)	111,5 (5)
P—O(2)—C(3)	113,8 (3)	O(2)—C(3)—C(4)	101,6 (4)
P—O(3)—C(2)	116,9 (3)	O(2)—C(3)—C(8)	107,6 (4)
P—O(4)—C(4)	115,0 (3)	O(2)—C(3)—C(9)	108,8 (4)
P—O(5)—C(5)	126,6 (3)	C(4)—C(3)—C(8)	114,7 (5)
O(1)—C(1)—C(2)	102,0 (4)	C(4)—C(3)—C(9)	113,9 (5)
O(1)—C(1)—C(6)	110,6 (4)	C(8)—C(3)—C(9)	109,7 (5)
O(1)—C(1)—C(12)	111,7 (5)	O(4)—C(4)—C(3)	103,1 (4)
C(2)—C(1)—C(6)	109,2 (4)	O(4)—C(4)—C(10)	106,8 (5)
C(2)—C(1)—C(12)	114,6 (5)	O(4)—C(4)—C(11)	106,9 (4)
C(6)—C(1)—C(12)	108,6 (5)	C(3)—C(4)—C(10)	113,8 (5)
O(3)—C(2)—C(1)	103,1 (4)	C(3)—C(4)—C(11)	114,5 (5)
O(3)—C(2)—C(7)	103,3 (4)	C(10)—C(4)—C(11)	110,9 (5)
O(3)—C(2)—C(18)	110,3 (5)	C(1)—C(6)—N(1)	178,2 (6)
C(1)—C(2)—C(7)	106,8 (4)	C(2)—C(7)—N(2)	176,6 (7)
C(1)—C(2)—C(18)	118,1 (5)		

réduites de leurs centres et leurs angles de rotation tels qu'ils ont été définis par La Placa & Ibers (1965). Le Tableau 5 rassemble les coordonnées des groupes benzéniques avec les facteurs isotropes d'agitation thermique. Les principaux angles et distances interatomiques apparaissent dans le Tableau 6.

Description et discussion de la structure

La Fig. 2, vue perspective de la molécule, fait clairement ressortir l'environnement de type bipyramidal à base triangulaire autour de l'atome de phosphore. La géométrie du polyèdre (PO₅) est analysée selon le schéma de Muettterties & Guggenberger (1974). Les angles dièdres caractéristiques calculés pour ce pentaoxyspirophosphorane sont comparés à ceux de la BPT et de la PBC idéales (Tableau 7): le taux de distorsion Δ (Galy, Bonnet & Andersson, 1978) est égal à 9,3% par rapport à la BPT idéale. Cette dernière valeur est très

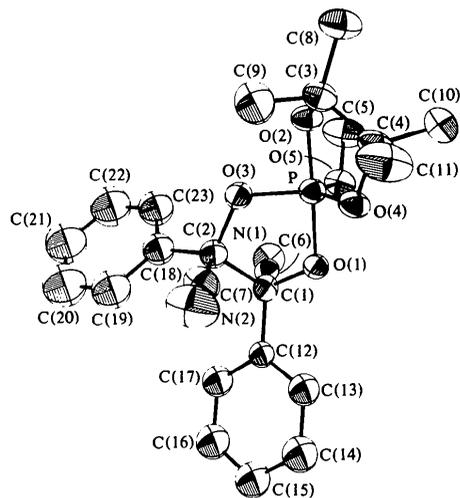


Fig. 2. Vue perspective de la molécule. Les atomes d'hydrogène ont été omis pour la clarté du dessin; les ellipsoïdes sont dessinés avec une probabilité de 50%.

Tableau 7. Comparaison des angles dièdres (°) du polyèdre (PO₅) par rapport à la BPT et à la PBC idéales

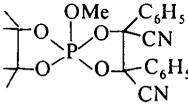
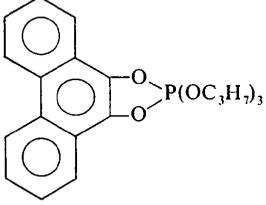
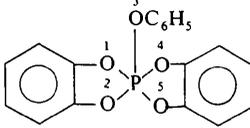
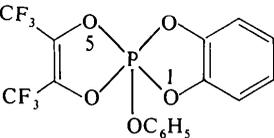
L'angle δa₁ est l'angle dièdre entre les deux faces contenant d'une part O(4), O(1), O(3) et d'autre part O(1), O(3), O(5).

Angles dièdres	Bipyramide trigonale idéale (BPT)	Polyèdre (PO ₅) dans spirophosphorane	Pyramide à base carrée idéale (PBC)
δa ₁	101,5	100,7 O(4)—O(1)—O(3)—O(5)	119,8
δa ₃	101,5	105,9 O(3)—O(1)—O(4)—O(5)	119,8
δa ₄	101,5	103,8 O(4)—O(2)—O(3)—O(5)	119,8
δa ₆	101,5	105,8 O(3)—O(2)—O(4)—O(5)	119,8
δe ₁	53,1	56,6 O(1)—O(3)—O(5)—O(2)	75,7
δe ₂	53,1	50,5 O(2)—O(4)—O(5)—O(3)	75,7
δa ₂	101,5	100,0 O(3)—O(1)—O(5)—O(4)	75,7
δa ₅	101,5	99,7 O(3)—O(2)—O(5)—O(4)	75,7
δe ₃	53,1	47,0 O(1)—O(3)—O(4)—O(2)	0
Δ	0%	9,3%	100%

voisine de celle calculée sur la base du critère d'Holmes (1974), soit 10,7%. Dans le Tableau 8 sont notées les valeurs des angles et des longueurs de liaison autour de l'atome de phosphore des composés (I), (II), (III), (IV) et (V) ainsi que le pourcentage de déformation du squelette de ces phosphoranes par rapport à la BPT idéale. Le composé étudié ici comporte le polyèdre (PO₅) le plus proche de la BPT parfaite parmi les

Tableau 8. Comparaison des polyèdres (PO₅) de quelques pentaoxyphosphoranes

Dans le composé (II), l'angle axial, non donné par les auteurs, est calculé à partir des coordonnées atomiques. Dans les composés (IV) et (V), les atomes d'oxygène choisis comme axiaux sont O(1) et O(5) car conduisant à l'angle O—P—O le plus proche de 180°.

Composés	Distances (Å) axiales	Distances (Å) équatoriales	Angle (°) axial	Angles (°) équatoriaux	Déformation (%) par rapport à la BPT idéale	
					selon Holmes (1974)	selon Galy <i>et al.</i> (1978)
(I) 	1,703 (3) 1,636 (3)	1,643 (3) 1,601 (3) 1,578 (4)	176,1 (2)	122,5 (2) 122,2 (2) 114,9 (2)	10,7	9,3
(II) 	1,753 (7) 1,649 (7)	1,641 (7) 1,601 (8) 1,586 (7)	175 (calculé)	125,5 (4) 117,2 (4) 117,2 (4)	17,5	16,0
(III) P-(OC ₆ H ₅) ₅	1,663 (5) 1,662 (5)	1,602 (5) 1,600 (5) 1,596 (5)	176,6 (1,2)	125,5 (7) 118,3 (6) 116,2 (6)	14,8	14,3
(IV) 	1,666 (10) 1,650 (10)	1,666 (10) 1,666 (10) 1,597 (10)	160 (2)	151 (2) 105 (1) 103 (1)	85	87
(V) 	1,691 (5) 1,639 (5)	1,652 (5) 1,636 (5) 1,588 (5)	165,9 (3)	139,0 (3) 111,0 (3) 110,0 (3)	55	49

phosphoranes connus. L'atome de phosphore est pratiquement dans le plan équatorial O(3), O(4), O(5) de la BPT, sa distance au plan étant de 0,062 Å (Tableau 9). Comme dans le composé (II), nous observons pour le composé (I): premièrement, que les cycles à cinq atomes occupent une position axiale-équatoriale; deuxièmement, que les liaisons P—O axiales sont plus longues que les liaisons P—O équatoriales correspondantes; de plus, la liaison P—O équatoriale extracyclique est plus courte que les liaisons équatoriales intracycliques.

L'examen des cycles pentagonaux permet de constater (Tableau 9) que l'atome de phosphore appartient aux plans définis par O(1), O(3) et C(2) et par O(2), O(4) et C(4) alors que les atomes C(1) et C(3) respectivement s'en écartent nettement. La conformation de ces deux cycles à cinq atomes est donc de type enveloppe, C(1) et C(3) jouant le rôle des atomes dits de rabat. Les angles dièdres matérialisant l'amplitude de ces rabats sont de 21,8° pour le cycle auquel sont liés les groupements phényles et nitriles

et de 37,5° pour le cycle auquel sont liés les groupements méthyles. Il est possible de préciser la position des atomes de rabat C(1) et C(3) par rapport au dièdre défini par les deux plans O(1), O(3), C(2) et O(2), O(4), C(4): par rapport à la liaison extracyclique P—O(5), C(1) est en position *cis* et de plus situé dans l'espace défini par le grand angle du dièdre, alors que C(3) est en position *trans* mais dans le petit angle du dièdre. Toujours par rapport à la liaison extracyclique P—O(5), le groupement C≡N fixé au carbone pseudoaxial* C(1) est en position *cis* tandis que le groupement C≡N fixé au carbone pseudoéquatorial* C(2), est en position *trans*, avec pour corollaire une disposition de type *trans* pour les groupes phényles.

Les valeurs des angles de torsion des groupements méthyles d'une part, et des groupements phényles et nitriles d'autre part ont été calculées: elles sont très

* Pseudoaxial: directement lié à un ligand axial; pseudoéquatorial: directement lié à un ligand équatorial.

Tableau 9. *Equations de plans particuliers et distances (Å) de certains atomes à ces plans et angles entre plans*

X, Y, Z sont les coordonnées des atomes en Å dans un système trirectangle (XYZ) ou Y coïncide avec b , X est la projection de a sur le plan perpendiculaire à b et Z est normal à ab .

Numéro du plan	Atomes définissant le plan	Equation du plan	Distances (Å) des atomes au plan	
1	O(3) O(4) O(5)	$-0,8099X + 0,2428Y - 0,5340Z + 2,1540 = 0$	P	
2	O(1) O(3) C(2)	$-0,6422X - 0,2788Y + 0,7123Z + 1,6257 = 0$	P	C(1)
3	O(2) O(4) C(4)	$-0,3541X - 0,9300Y + 0,0987Z + 3,2605 = 0$	P	C(3)
4	O(1) C(1) C(2)	$0,0504X + 0,4667Y - 0,8830Z + 0,6437 = 0$	P	O(3)
5	O(2) C(3) C(4)	$-0,2119X + 0,9158Y - 0,3128Z - 2,3862 = 0$	P	O(4)
6*	C(12) C(13) C(14)	$-0,7187X - 0,6704Y + 0,1854Z + 3,9986 = 0$		
7*	C(15) C(16) C(17)	$-0,9472X - 0,2863Y - 0,1447Z + 3,6473 = 0$		
	C(18) C(19) C(20)			
	C(21) C(22) C(23)			

Angles entre les plans

$$2-4 = 21,8^\circ$$

$$3-5 = 37,5$$

$$6-7 = 32,2$$

* Les groupements phényles sont idéalisés (voir texte).

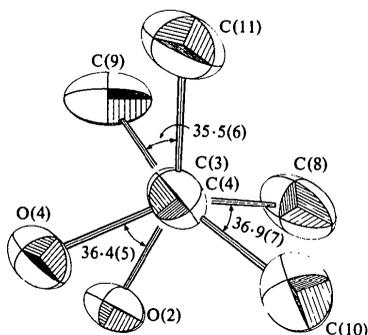


Fig. 3. Angles de torsion des groupes méthyles selon l'axe de la liaison C(3)—C(4) intracyclique.

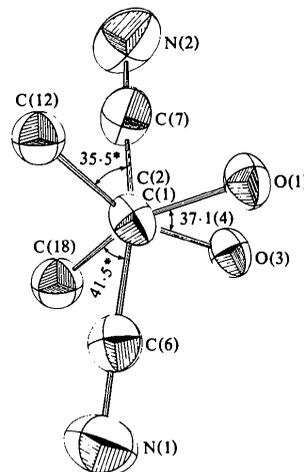


Fig. 4. Angles de torsion des groupes nitriles selon l'axe de la liaison C(1)—C(2) intracyclique. Les astérisques indiquent que pour les angles de torsion contenant un atome de groupe phényle, il n'a pas été calculé d'écart standard.

voisines de 37° : les projections de Newman (Figs. 3 et 4) matérialisent ces positions partiellement décalées.

La Fig. 5 montre la disposition des différentes molécules dans la maille cristalline. Les longueurs intermoléculaires, toutes supérieures à $3,2 \text{ \AA}$, suggèrent que la cohésion cristalline est assurée par des forces de type van der Waals. Les différentes molécules s'orientent de telle manière que les cycles phényles équivalents soient parallèles les uns aux autres. Ce composé cristallisant dans un groupe spatial centré ($P2_1/c$), les deux énantiomères de ce pentaoxyphosphorane sont simultanément présents à l'état

solide, et la Fig. 2 correspond donc à un choix arbitraire entre les deux énantiomères.

Conclusion

La comparaison des pentaoxyphosphoranes montre que le pentaoxyphosphorane étudié, composé (I), a la

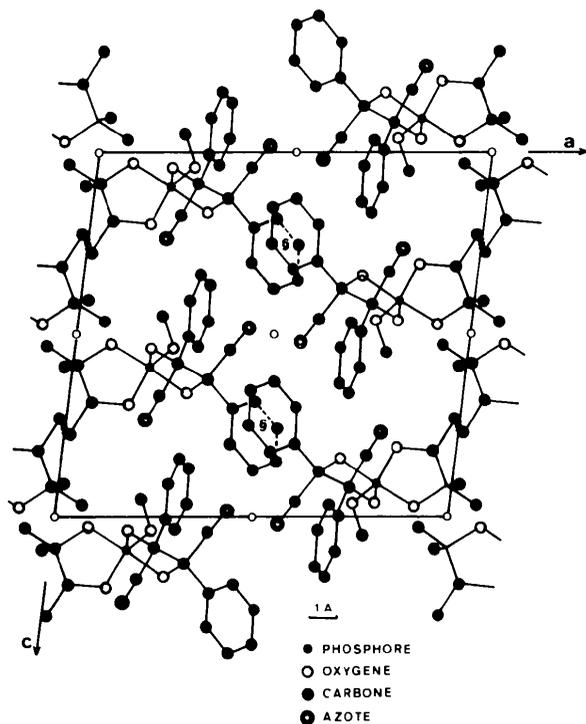


Fig. 5. Projection du contenu de la maille sur le plan (010).

géométrie la plus proche de la BPT idéale. Les déformations observées pour les pentaoxyspirophosphoranes (IV) et (V) sont vraisemblablement dues au caractère aromatique des cycles dioxaphospholènes. En effet, dans (IV) et (V) les contraintes angulaires sont plus grandes que dans (I) où les atomes de carbone sp^3 des cycles permettent d'adopter une conformation enveloppe.

Les résultats de ce travail montrent qu'une structure spirophosphoranique à cinq liaisons P—O avec deux cycles saturés est parfaitement compatible avec la géométrie de la bipyramide trigonale.

Les calculs ont été effectués sur ordinateur CII Iris 80. Outre quelques programmes locaux, les programmes utilisés sont des versions des programmes *MULTAN* de Germain, Main et Woolfson, *NUCLS* de Ibers et Doedens, *FOURIER* de Zalkin, *ORFFE* de Busing, Martin et Levy, *ORTEP* de Johnson.

Le CNRS, la DGRST et la DESR ont apporté leur aide matérielle à la réalisation de ce travail.

Références

- CROMER, D. T. & WABER, J. T. (1974). *International Tables for X-ray Crystallography*, Vol. IV, Tableau 2.2.A, édité par J. A. IBERS & W. C. HAMILTON. Birmingham: Kynoch Press.
- GALY, J., BONNET, J.-J. & ANDERSSON, S. (1978). *Acta Chem. Scand.* A paraître.
- HOLMES, R. R. (1974). *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 4143–4149.
- HOWARD, J. A., RUSSELL, D. R. & TRIPPETT, S. (1973). *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* pp. 856–857.
- LA PLACA, S. J. & IBERS, J. A. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 511–519.
- MOSSET, A., BONNET, J.-J. & GALY, J. (1977). *Acta Cryst.* **B33**, 2639–2644.
- MUETTERTIES, E. L. & GUGGENBERGER, L. J. (1974). *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 1748–1756.
- NARAYANAN, P., BERMAN, H. N., RAMIREZ, F., MARECEK, J. F., CHAW, Y. F. & PRASAD, V. A. V. (1977). *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 3336–3342.
- RAMIREZ, F. & UGI, I. (1974). *Bull. Soc. Chim. Fr.* pp. 453–470.
- SARMA, R., RAMIREZ, F., KEEVER, B. M., MARECEK, J. F. & LEE, S. (1976). *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 581–587.
- SARMA, R., RAMIREZ, F. & MARECEK, J. F. (1976). *J. Org. Chem.* **41**, 473–479.
- SPRATLEY, R. D., HAMILTON, W. C. & LADELL, J. (1967). *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 2272–2278.
- WILLSON, M., BURGADA, R. & MATHIS, F. (1975). *Bull. Soc. Chim. Fr.* pp. 2241–2245.
- WILLSON, M., BURGADA, R. & MATHIS, F. (1978). *Tetrahedron*. A paraître.