

Structure Cristalline et Moléculaire de Pentaoxyspirophosphoranes.
II. Etude du Couple Enantiomère d'un Diastéréoisomère Pentacoordiné Dérivé du
Diphényl-4,5 Dioxaphospholane-1,3,2 Dicarbonitrile-4,5 érythro

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

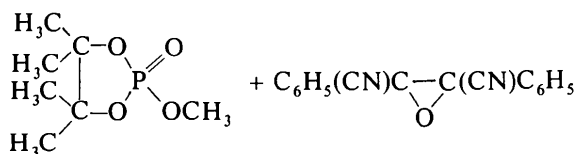
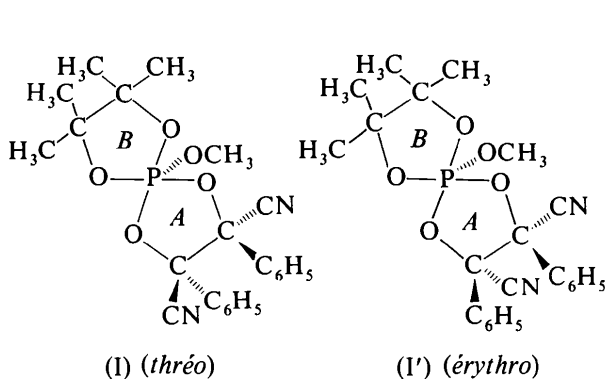
(Reçu le 18 juillet 1977, accepté le 21 septembre 1977)

Monoclinic, space group $P2_1/n$ with $a = 12.868$ (2), $b = 17.443$ (3), $c = 10.466$ (2) Å and $\beta = 99.57$ (3)°. 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 0.053. The molecular structure corresponds to an almost ideal trigonal bipyramid around the phosphorus atom, the two CN groups being in *cis* positions.

Introduction

Dans l'article précédent (Willson, Mathis, Burgada, Enjalbert, Bonnet & Galy, 1978), nous avons décrit la structure cristalline et moléculaire du méthoxyphosphorane (I) qui renferme le système diphényl-4,5 dioxaphospholane-1,3,2 dicarbonitrile-4,5 *thréo*. Le composé (I') diastéréoisomère de ce méthoxyphosphorane (I) a été obtenu pur par la réaction décrite dans l'article précédent.

préciser sans ambiguïté la stéréochimie du mécanisme des réactions de formation et de décomposition de ces spirophosphoranes. (b) Les éléments structuraux des deux composés pourraient expliquer la différence de stabilité thermique observée entre (I) et (I'). En effet, (I) peut être chauffé plusieurs heures à 110°C sans altération alors que (I') se décompose à 40°C pour donner l'oxo-2 méthoxy-2 tétraméthyl-4,4,5,5 dioxaphospholane et l'oxyde α,β -dicyanostilbène:



Cette différence de stabilité pouvait, *a priori*, être liée à un encombrement stérique 'déstabilisant' la molécule (I') ou 'stabilisant' un état de transition. (c) La comparaison des structures (I) et (I') permettrait de mesurer l'influence des configurations *thréo* et *érythro* des cycles A diphényl dioxaphospholane dicarbonitrile sur la géométrie de la bipyramide trigonale. (d) Les informations nouvelles préciseraient l'influence sur la structure moléculaire des effets stériques, électroniques et de symétrie des substituants sur le phosphore discutés dans l'article précédent.

Il nous a paru intéressant de déterminer son architecture moléculaire pour les raisons suivantes: (a) La connaissance de la structure moléculaire permettrait de

Partie expérimentale

Données cristallographiques

Le composé se décomposant rapidement à l'air, les monocristaux sont montés en tube de Lindemann sous atmosphère d'azote sec. Une étude préliminaire sur clichés de précession conduit au groupe spatial $P2_1/n$ du système monoclinique puisque les extinctions systématiques observées sont $h + l = 2n + 1$ pour les taches $h0l$ et $k = 2n + 1$ pour les taches $0k0$. Les paramètres cristallographiques ont été déduits d'un affinement par moindres carrés, calculé sur la base de 25 réflexions centrées sur diffractomètre (Tableau 1). Les mesures d'intensité sont effectuées à l'aide d'un diffractomètre automatique CAD-4 Nonius en exposant un monocristal à la radiation du cuivre filtrée au nickel. La technique $\theta-2\theta$ est utilisée pour enregistrer les intensités des taches hkl d'angle de Bragg $\leq 60^\circ$. 1974 réflexions indépendantes satisfaisant à la relation $|F_o|^2 > 2,5\sigma(|F_o|^2)$ sont utilisées pour la résolution de la structure. Les données physiques et cristallographiques ainsi que les conditions d'enregistrement sont rassemblées dans le Tableau 1. Les intensités sont corrigées du facteur de Lorentz-polarisation.

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: $C_{23}H_{23}N_2O_5P$ Masse moléculaire: 440,44
 Système cristallin: monoclinique Groupe spatial: $P2_1/n$
 $a = 12,868$ (2) Å $V = 2316$ Å³
 $b = 17,443$ (3) $Z = 4$
 $c = 10,466$ (2) $F(000) = 928$
 $\beta = 99,57$ (3)°
 $\rho_{exp} = 1,27 \pm 0,01$ g cm⁻³
 $\rho_x = 1,263$
 Coefficient d'absorption: $\mu(\lambda Cu) = 13,5$ cm⁻¹
 Morphologie: $0,08 \times 0,06 \times 0,03$ cm

(b) Conditions d'enregistrement

Température: 18 °C
 Radiation: cuivre $\lambda K\alpha_1 = 1,54050$ Å
 Monochromatisation: pas de monochromateur
 Distance cristal-détecteur: 208 mm
 Fenêtre du détecteur: hauteur = 4 mm, largeur = $2,70 + 2,0$ tg θ
 Angle de 'take-off': 6,0°
 Mode de balayage: $\theta-2\theta$
 Angle de Bragg maximum: 60°
 Amplitude de balayage: $\Delta\theta = \Delta\theta_0 + B$ tg θ : $\Delta\theta_0 = 1,0$: $B = 0,15$
 Valeurs déterminant la vitesse de balayage: $\sigma_{pre}^* = 0,40$,
 $\sigma^* = 0,02$, $V_{pre}^* = 10^\circ$ min⁻¹, $T_{max}^* = 80$ s
 Contrôle d'intensité
 Contrôle d'orientation
 Réflexions choisies 220,303,214 600,0,10,0,006
 Périodicité 3600 s 100 réflexions

Tableau 2. Conditions et processus d'affinement par moindres carrés

x,y,z sont les coordonnées réduites des atomes, B_{iso} sont les facteurs d'agitation thermique isotrope, β_{ij} sont les facteurs d'agitation thermique anisotrope.

(a) Conditions d'affinement par moindres carrés

Inversion de la totalité de la matrice des équations normales

F_o, F_c : facteurs de structure observés et calculés

$\sum |w(k|F_o| - |F_c|)^2|$: quantité minimisée

$w = 4F_o^2/\sigma^2(F_o^2)$ facteur de pondération

k : coefficient de mise à l'échelle

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

$R_w = | \sum w(k|F_o| - |F_c|)^2 / \sum w k^2 F_o^2 |^{1/2}$

(b) Processus d'affinement par moindres carrés

n° affinement	Nombre de variables	Paramètres affinés et conditions	R	R _w
1	101	k x,y,z, B_{iso} pour 25 atomes P, O, C, N	0,36	0,43
2	125	k x,y,z, B_{iso} pour tous les atomes sauf les H	0,11	0,12
3	196	k x,y,z, β_{ij} pour 19 atomes P, O, C, N; 12 atomes C traités en deux groupes rigides phényles avec B_{iso} individuel	0,077	0,097
4	196	k x,y,z, β_{ij} pour 19 atomes P, O, C, N; 15 atomes H avec B_{iso} fixes (7,0 Å ²); deux groupes rigides avec chacun: six C avec B_{iso} variable, cinq H avec B_{iso} fixe	0,053	0,052

Tableau 3. Coordonnées atomiques ($\times 10^4$)

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

	x	y	z
P	1594 (1)	6554 (1)	1007 (1)
O(1)	2090 (2)	7465 (2)	954 (3)
O(2)	1152 (2)	5668 (2)	947 (3)
O(3)	675 (2)	6770 (2)	-210 (3)
O(4)	2751 (2)	6291 (1)	830 (3)
O(5)	1293 (3)	6745 (2)	2373 (3)
N(1)	234 (4)	8428 (3)	2271 (4)
N(2)	-1357 (4)	7974 (3)	-786 (4)
C(1)	1325 (4)	8001 (3)	476 (5)
C(2)	596 (4)	7549 (3)	-654 (5)
C(3)	1823 (4)	5124 (3)	415 (6)
C(4)	2928 (4)	5456 (3)	886 (7)
C(5)	620 (6)	6296 (4)	3049 (6)
C(6)	695 (4)	8230 (3)	1504 (5)
C(7)	-515 (4)	7781 (3)	-744 (5)
C(8)	1479 (5)	5116 (3)	-1047 (6)
C(9)	1632 (5)	4344 (3)	953 (6)
C(10)	3691 (5)	5299 (4)	-29 (9)
C(11)	3386 (5)	5265 (3)	2280 (8)

Détermination de la structure

La structure est résolue en utilisant la méthode directe des multisolutions (*MULTAN*). Sur la base de 248 réflexions ayant des facteurs de structure normalisés $|E| > 1,83$, une série de Fourier est calculée. Elle révèle 25 maxima de densité électronique corres-

pondant aux positions de tous les atomes de la molécule à l'exception des atomes de carbone des groupements méthyles et des atomes d'hydrogène. Ces derniers sont repérés dans des séries de Fourier différence successives. Les atomes des deux cycles benzéniques sont affinés en imposant une symétrie D_{6h} parfaite, une distance C—C de 1,392 Å et une distance C—H de 0,97 Å. Le Tableau 2 précise le processus d'affinement qui a été suivi.

Les coordonnées réduites et les paramètres thermiques des atomes individuels sont donnés dans le Tableau 3;* les coordonnées des atomes d'hydrogène des groupes méthyles sont présentées dans le Tableau 4; les angles d'orientation et les coordonnées des centres des groupes rigides, ainsi que les coordonnées et les paramètres thermiques des atomes de carbone et d'hydrogène des cycles phényles sont rassemblés dans le Tableau 5; les principaux angles et distances interatomiques apparaissent dans le Tableau 6.

Tableau 4. *Coordonnées réduites des atomes d'hydrogène des groupes méthyles* ($\times 10^3$)

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
H(C5)	45	675	365
H'(C5)	95	580	350
H''(C5)	-3	610	250
H(C8)	182	475	-154
H'(C8)	174	560	-141
H''(C8)	65	510	-140
H(C9)	164	440	190
H'(C9)	99	409	67
H''(C9)	210	397	100
H(C10)	445	545	41
H'(C10)	352	561	-79
H''(C10)	390	478	0
H(C11)	405	557	260
H'(C11)	340	471	248
H''(C11)	280	546	273

* 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 33062: 8 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 5. *Paramètres des groupes phényles*

(a) 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
<i>R1</i>	0,2264 (2)	0,9393 (2)	-0,0368 (2)	-1,971 (2)	-3,017 (2)	0,387 (2)
<i>R2</i>	0,1282 (2)	0,7634 (1)	-0,3172 (2)	-1,953 (2)	-2,871 (2)	1,417 (2)

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

	x_i	y_i	z_i	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>B</i> (Å ²)
C(12)	1,392	0	0	0,1821 (3)	0,8727 (2)	0,0039 (3)	3,6 (1)
C(13)	0,696	-1,205	0	0,2911 (3)	0,8793 (2)	0,0156 (3)	5,1 (1)
C(14)	-0,696	-1,205	0	0,3354 (2)	0,9459 (2)	-0,0252 (4)	6,6 (2)
C(15)	-1,392	0	0	0,2707 (3)	1,0059 (2)	-0,0776 (3)	6,1 (2)
C(16)	-0,696	1,205	0	0,1618 (3)	0,9993 (2)	-0,0893 (3)	5,8 (1)
C(17)	0,696	1,205	0	0,1175 (2)	0,9327 (2)	-0,0485 (3)	4,9 (1)
H(C13)	1,171	-2,028	0	0,3353 (3)	0,8384 (2)	0,0514 (5)	6,5
H(C14)	-1,171	-2,028	0	0,4098 (2)	0,9504 (2)	-0,0172 (5)	6,5
H(C15)	-2,342	0	0	0,3010 (4)	1,0514 (2)	-0,1055 (5)	6,5
H(C16)	-1,171	2,028	0	0,1176 (4)	1,0403 (2)	-0,1251 (5)	6,5
H(C17)	1,171	2,028	0	0,0431 (2)	0,9282 (3)	-0,0565 (5)	6,5
C(18)	1,392	0	0	0,0951 (3)	0,7560 (2)	-0,1973 (2)	3,3 (1)
C(19)	0,696	-1,205	0	0,1966 (2)	0,7369 (2)	-0,2092 (3)	4,6 (1)
C(20)	-0,696	-1,205	0	0,2297 (2)	0,7404 (2)	-0,3290 (3)	5,3 (1)
C(21)	-1,392	0	0	0,1613 (3)	0,7669 (2)	-0,4371 (3)	5,2 (1)
C(22)	-0,696	1,205	0	0,0598 (3)	0,7900 (2)	-0,4253 (3)	5,4 (1)
C(23)	0,696	1,205	0	0,0267 (2)	0,7865 (2)	-0,3054 (3)	4,4 (1)
H(C19)	1,171	-2,028	0	0,2433 (3)	0,7182 (3)	-0,1354 (3)	5,5
H(C20)	-1,171	-2,028	0	0,2990 (2)	0,7246 (3)	-0,3371 (5)	5,5
H(C21)	-2,342	0	0	0,1839 (4)	0,7693 (3)	-0,5189 (3)	5,5
H(C22)	-1,171	2,028	0	0,0131 (3)	0,8081 (3)	-0,4991 (3)	5,5
H(C23)	1,171	2,028	0	-0,0426 (2)	0,8023 (3)	-0,2973 (5)	5,5

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)	1,716 (3)	C(1)—C(6)	1,504 (7)
P—O(2)	1,645 (3)	C(1)—C(12)	1,522 (8)
P—O(3)	1,631 (3)	C(2)—C(7)	1,473 (7)
P—O(4)	1,598 (3)	C(2)—C(18)	1,527 (7)
P—O(5)	1,578 (3)	C(3)—C(4)	1,538 (7)
O(1)—C(1)	1,390 (5)	C(3)—C(8)	1,521 (7)
O(2)—C(3)	1,454 (5)	C(3)—C(9)	1,508 (7)
O(3)—C(2)	1,435 (5)	C(4)—C(10)	1,506 (8)
O(4)—C(4)	1,474 (5)	C(4)—C(11)	1,518 (8)
O(5)—C(5)	1,438 (6)	C(6)—N(1)	1,129 (6)
C(1)—C(2)	1,591 (6)	C(7)—N(2)	1,128 (6)
O(1)—P—O(2)	175,4 (2)	O(1)—P—O(4)	84,5 (2)
O(3)—P—O(4)	122,9 (2)	O(1)—P—O(5)	89,0 (2)
O(3)—P—O(5)	113,8 (2)	O(2)—P—O(3)	89,2 (2)
O(4)—P—O(5)	122,7 (2)	O(2)—P—O(4)	92,7 (2)
O(1)—P—O(3)	89,3 (2)	O(2)—P—O(5)	95,6 (2)
P—O(1)—C(1)	112,9 (3)	C(7)—C(2)—C(18)	111,1 (5)
P—O(2)—C(3)	113,9 (3)	O(2)—C(3)—C(4)	102,0 (4)
P—O(3)—C(2)	118,3 (3)	O(2)—C(3)—C(8)	107,4 (4)
P—O(4)—C(4)	114,9 (3)	O(2)—C(3)—C(9)	107,5 (4)
P—O(5)—C(5)	126,1 (3)	C(4)—C(3)—C(8)	115,1 (5)
O(1)—C(1)—C(2)	103,2 (4)	C(4)—C(3)—C(9)	114,8 (5)
O(1)—C(1)—C(6)	110,8 (4)	C(8)—C(3)—C(9)	109,2 (5)
O(1)—C(1)—C(12)	111,1 (4)	O(4)—C(4)—C(3)	103,3 (4)
C(2)—C(1)—C(6)	110,0 (4)	O(4)—C(4)—C(10)	105,5 (5)
C(2)—C(1)—C(12)	114,5 (5)	O(4)—C(4)—C(11)	106,8 (5)
C(6)—C(1)—C(12)	107,3 (5)	C(3)—C(4)—C(10)	113,2 (5)
O(3)—C(2)—C(1)	103,2 (3)	C(3)—C(4)—C(11)	114,6 (5)
O(3)—C(2)—C(7)	107,3 (4)	C(10)—C(4)—C(11)	112,4 (6)
O(3)—C(2)—C(18)	109,4 (5)	C(1)—C(6)—N(1)	177,5 (6)
C(1)—C(2)—C(7)	111,0 (4)	C(2)—C(7)—N(2)	178,0 (6)
C(1)—C(2)—C(18)	114,5 (5)		

La vue perspective de la molécule (Fig. 1) qui précise les labels des différents atomes utilisés dans les tableaux, montre très nettement que les cinq atomes d'oxygène entourant le phosphore se placent aux sommets d'une bipyramide à base triangulaire (BPT). L'atome de phosphore est dans le plan équatorial, sa distance au plan défini par les atomes O(3), O(4) et O(5) étant de 0,070 Å (Tableau 7).

L'analyse géométrique du polyèdre (PO₅) est conduite de la même manière que dans l'article

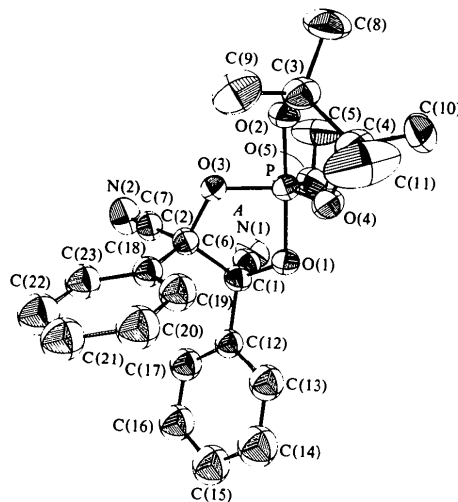


Fig. 1. Vue perspective de la molécule. Les atomes d'hydrogène ont été omis pour la clarté du dessin; les ellipsoïdes sont dessinés avec une probabilité de 50%.

Tableau 7. 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) où Y coïncide avec b , X est la projection de a sur le plan perpendiculaire à b , 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)	$-0,3288X - 0,9440Y + 0,0276Z + 11,4506 = 0$	P	0,070
2	O(1) O(3) C(2)	$0,6827X - 0,2222Y - 0,6961Z + 1,8553 = 0$	P	-0,128
3	O(2) O(4) C(4)	$-0,0348X - 0,0448Y - 0,9984Z + 1,4651 = 0$	P	-0,480
4	O(1) C(1) C(2)	$-0,6874X - 0,3186Y + 0,6527Z + 5,2410 = 0$	P	0,557
5	O(2) C(3) C(4)	$-0,0654X - 0,5487Y + 0,8335Z + 4,6956 = 0$	P	0,715
6	C(12) C(13) C(14)	$0,1121X - 0,3924Y - 0,9130Z + 5,7477 = 0$	P	-0,834
7	C(15) C(16) C(17)	$-0,3010X - 0,9325Y - 0,1997Z + 12,4262 = 0$	C(1)	-0,480
			C(3)	0,557
			O(3)	0,715
			O(4)	-0,833

Angles entre les plans

$$2-4 = 31,5^\circ$$

$$3-5 = 36,4$$

$$6-7 = 59,0$$

précédent, c'est-à-dire en considérant les angles dièdres caractéristiques selon Muetterties & Guggenberger (1974) et les distorsions par rapport à la BPT selon Galy, Bonnet & Andersson (1978). Les valeurs angulaires et le taux de déformation sont indiqués dans le Tableau 8.

Les équations des plans définis par les atomes O(1), O(3), C(2) d'une part, et O(2), O(4) et C(4) d'autre part, ainsi que les distances respectives des atomes C(1) et C(3) à ces plans (Tableau 7) montrent que les deux

Tableau 8. Comparaison des angles dièdres ($^{\circ}$) du polyèdre (PO_5) par rapport à la BPT et à la PBC idéales

L'angle δa_1 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 les spirophosphoranes		Pyramide à base carrée idéale (PBC)	
		(I) <i>thréo</i>	(I') <i>érythro</i>		
δa_1	101,5	100,7	100,5	119,8	
		O(4)–O(1)–O(3)–O(5)	105,9	107,3	119,8
δa_3	101,5	103,8	103,4	119,8	
		O(3)–O(1)–O(4)–O(5)	105,8	107,0	119,7
δa_4	101,5	56,6	57,6	75,7	
		O(4)–O(2)–O(3)–O(5)	50,5	49,7	75,7
δa_6	101,5	100,0	99,7	75,7	
		O(3)–O(2)–O(4)–O(5)	99,7	99,7	75,7
δe_1	53,1	47,0	45,5	0	
		O(1)–O(3)–O(5)–O(2)	9,3%	11,0%	100%
δe_2	53,1				
δe_3	53,1				
δa_2	101,5				
δa_5	101,5				
δe_4	53,1				
δ	0%				

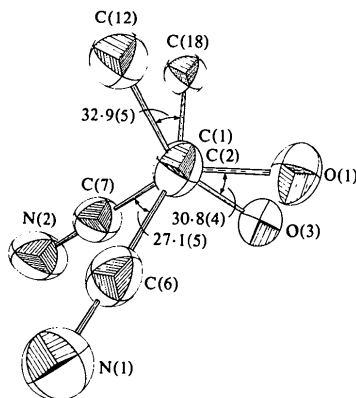


Fig. 2. Angles de torsion des groupes nitriles et phényles selon l'axe de la liaison C(1)–C(2) intracyclique.

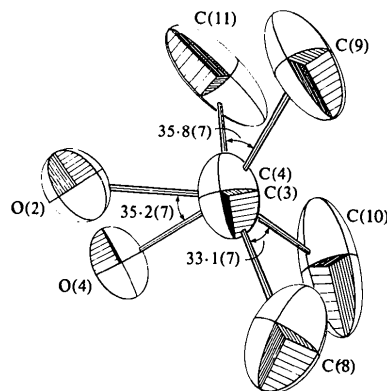


Fig. 3. Angles de torsion des groupes méthyles selon l'axe de la liaison C(3)–C(4) intracyclique.

cycles pentagonaux *A* et *B* ont une conformation enveloppe. Les atomes C(1) et C(3) sont les atomes de rabats, les amplitudes des angles de rabat sont de $31,5^{\circ}$ pour le cycle *A* et de $36,4^{\circ}$ pour le cycle *B*. Par rapport à la liaison extracyclique P–O(5), les atomes de carbone C(1) et C(3) sont respectivement en position *cis* et *trans*.

La disposition des groupements phényles et nitriles qui apparaît sur la Fig. 1 peut être précisée: toujours par rapport à la liaison extracyclique P–O(5), les deux groupements nitriles sont en position *cis*; les deux groupements phényles sont en position *trans*. Précisons que l'angle entre les deux groupements phényles est de $59,0^{\circ}$. La Fig. 2, projection de Newman le long de l'axe C(1)–C(2), permet de mettre en évidence les positions relatives des groupements phényles et nitriles: les angles de torsion correspondants sont tous voisins de 30° .

De manière analogue, la Fig. 3 montre la disposition des groupements méthyles autour de l'axe C(3)–C(4): elle met en évidence la disposition décalée de ces groupements, les angles de torsion étant de $33,1$ et de $35,8^{\circ}$.

L'architecture moléculaire de ce diastéréoisomère (I) *érythro* peut être directement comparée à celle du diastéréoisomère (I) *thréo* (article précédent). Dans ces deux pentaoyxyspirophosphoranes l'atome de phosphore possède un environnement de type bipyramide à base triangulaire. Les faibles taux de distorsion par rapport à la BPT idéale sont sensiblement les mêmes pour les deux composés: 9,3% pour le composé (I) et 11% pour le composé (I') (Tableau 8). L'analogie entre ces deux composés se poursuit au niveau d'une part des angles et des longueurs de liaison autour de l'atome de phosphore (Tableau 9), et d'autre part des conformations enveloppe des cycles pentagonaux.

L'isomérisation des deux composés (I) et (I') réside dans la disposition relative des groupements phényles et nitriles liés aux atomes de carbone du cycle pentagonal *A*: ils sont en position *trans* dans (I) et *cis* dans (I').

Tableau 9. Comparaison des distances (Å) et des angles de liaison (°) des deux pentaoxy Spirophosphoranes (I') (érythro) et (I) (thréo)

	(I')	(I)		(I')	(I)
P-O(1)	1,716 (3)	1,703 (3)	C(1)-C(6)	1,504 (7)	1,501 (7)
P-O(2)	1,645 (3)	1,636 (3)	C(1)-C(12)	1,522 (8)	1,514 (8)
P-O(3)	1,631 (3)	1,643 (3)	C(2)-C(7)	1,473 (7)	1,498 (8)
P-O(4)	1,598 (3)	1,601 (3)	C(2)-C(18)	1,527 (7)	1,501 (8)
P-O(5)	1,578 (3)	1,578 (4)	C(3)-C(4)	1,538 (7)	1,531 (7)
O(1)-C(1)	1,390 (5)	1,397 (5)	C(3)-C(8)	1,521 (7)	1,514 (7)
O(2)-C(3)	1,454 (5)	1,452 (6)	C(3)-C(9)	1,508 (7)	1,523 (8)
O(3)-C(2)	1,435 (5)	1,422 (6)	C(4)-C(10)	1,506 (8)	1,509 (8)
O(4)-C(4)	1,474 (5)	1,472 (6)	C(4)-C(11)	1,518 (8)	1,529 (8)
O(5)-C(5)	1,438 (6)	1,444 (6)	C(6)-N(1)	1,129 (6)	1,137 (6)
C(1)-C(2)	1,591 (6)	1,569 (6)	C(7)-N(2)	1,128 (6)	1,138 (7)
O(1)-P-O(2)	175,4 (2)	176,1 (2)	O(1)-P-O(4)	84,5 (2)	85,6 (2)
O(3)-P-O(4)	122,9 (2)	122,2 (2)	O(1)-P-O(5)	89,0 (2)	88,6 (2)
O(3)-P-O(5)	113,8 (2)	114,9 (2)	O(2)-P-O(3)	89,2 (2)	89,2 (2)
O(4)-P-O(5)	122,7 (2)	122,5 (2)	O(2)-P-O(4)	92,7 (2)	92,2 (2)
O(1)-P-O(3)	89,3 (2)	89,3 (2)	O(2)-P-O(5)	95,6 (2)	95,3 (2)
P-O(1)-C(1)	112,9 (3)	113,8 (3)	C(7)-C(2)-C(18)	111,1 (5)	111,5 (5)
P-O(2)-C(3)	113,9 (3)	113,8 (3)	O(2)-C(3)-C(4)	102,0 (4)	101,6 (4)
P-O(3)-C(2)	118,3 (3)	116,9 (3)	O(2)-C(3)-C(8)	107,4 (4)	107,6 (4)
P-O(4)-C(4)	114,9 (3)	115,0 (3)	O(2)-C(3)-C(9)	107,5 (4)	108,8 (4)
P-O(5)-C(5)	126,1 (3)	126,6 (3)	C(4)-C(3)-C(8)	115,1 (5)	114,7 (5)
O(1)-C(1)-C(2)	103,2 (4)	102,0 (4)	C(4)-C(3)-C(9)	114,8 (5)	113,9 (5)
O(1)-C(1)-C(6)	110,8 (4)	110,6 (4)	C(8)-C(3)-C(9)	109,2 (5)	109,7 (5)
O(1)-C(1)-C(12)	111,1 (4)	111,7 (5)	O(4)-C(4)-C(3)	103,3 (4)	103,1 (4)
C(2)-C(1)-C(6)	110,0 (4)	109,2 (4)	O(4)-C(4)-C(10)	105,5 (5)	106,8 (5)
C(2)-C(1)-C(12)	114,5 (5)	114,6 (5)	O(4)-C(4)-C(11)	106,8 (5)	106,9 (4)
C(6)-C(1)-C(12)	107,3 (5)	108,6 (5)	C(3)-C(4)-C(10)	113,2 (5)	113,8 (5)
O(3)-C(2)-C(1)	103,2 (3)	103,1 (4)	C(3)-C(4)-C(11)	114,6 (5)	114,5 (5)
O(3)-C(2)-C(7)	107,3 (4)	103,3 (4)	C(10)-C(4)-C(11)	112,4 (6)	110,9 (5)
O(3)-C(2)-C(18)	109,4 (5)	110,3 (5)	C(1)-C(6)-N(1)	117,5 (6)	178,2 (6)
C(1)-C(2)-C(7)	111,0 (4)	106,8 (4)	C(2)-C(7)-N(2)	178,0 (6)	176,6 (7)
C(1)-C(2)-C(18)	114,5 (5)	118,1 (5)			

Conclusion

Les résultats de ce travail sur le composé *érythro* (I') confirment les conclusions de l'étude structurale précédente. Les isomères (I) et (I') sont deux exemples de pentaoxy Spirophosphoranes à deux cycles saturés possédant la stéréochimie d'une bipyramide trigonale presque idéale.

La position des groupes phényles et nitriles en position *cis* ou *trans* par rapport au cycle A n'entraîne pas de modification du squelette de la BPT, le taux de déformation restant sensiblement le même.

L'analyse des structures moléculaires des composés (I) et (I') ne permet pas d'expliquer la différence de stabilité thermique de ces deux Spirophosphoranes; par contre, elle permet de décrire avec précision la stéréochimie des mécanismes des réactions de synthèse et de dégradation, objet d'une publication ultérieure.

Les calculs ont été effectués sur ordinateur CII Iris 80. Outre quelques programmes locaux les pro-

grammes 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

- GALY, J., BONNET, J.-J. & ANDERSSON, S. (1978). *Acta Chem. Scand.* A paraître.
 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.
 WILLSON, M., MATHIS, F., BURGADA, R., ENJALBERT, R., BONNET, J.-J. & GALY, J. (1978). *Acta Cryst.* B34, 629-636.