

This article was downloaded by:
On: 28 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>

Spirophosphoranes D' α -Cetoacides. Structure Cristalline. Induction Asymetrique

Aurelio Munoz^a; Heinz Gornitzka^b exandre Rochal^c et al.

^a Laboratoire d'Interactions Moléculaires et de Réactivité Chimique et Photochimique (IMRCP), ^b Service Commun de Détermination Structurale par Diffraction des Rayons X sur Monocristaux, Université Paul Sabatier, France ^c Département de Chimie Physique Organique, Institut de Chimie, Université Nationale, Kharkov, Ukraine

Online publication date: 27 October 2010

To cite this Article Munoz, Aurelio , Gornitzka, Heinz Rochal, exandre et al.(2002) 'Spirophosphoranes D' α -Cetoacides. Structure Cristalline. Induction Asymetrique', Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 177: 5, 1255 — 1269

To link to this Article: DOI: 10.1080/10426500211736

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/10426500211736>

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.



SPIROPHOSPHORANES D' α -CETOACIDES. STRUCTURE CRISTALLINE. INDUCTION ASYMETRIQUE

Aurelio Munoz,^a Heinz Gornitzka,^b et Alexandre Rochal^c
*Laboratoire d'Interactions Moléculaires et de Réactivité
Chimique et Photochimique (IMRCP),^a Service Commun de
Détermination Structurale par Diffraction des Rayons X sur
Monocristaux, Université Paul Sabatier, France;^b Département
de Chimie Physique Organique, Institut de Chimie, Université
Nationale de Kharkov, Ukraine^c*

(Received September 11, 2001; accepted November 20, 2001)

Des couples d'énanthiomères diastéréoisomères de spirophosphoranes ont été préparés en faisant réagir le trichlorophosphane sur l'acide céto-2-glutarique. Par cristallisation sélective, un couple a été isolé dont la structure a été déterminée par diffraction des rayons X. Les sels de triéthylammonium de thiolo et sélénospirophosphoranes ont été obtenus en faisant réagir le soufre ou (et) le sélénium sur les spirophosphoranes préparés à partir des acides phénylpyruvique et céto-2-glutarique. Tous ces résultats ont été rationalisés par des calculs semi-empiriques.

Keywords: α -Cétoacides; calculs semi-empiriques; induction asymétrique; spirophosphoranes

INTRODUCTION

On sait depuis longtemps que l'acide pyruvique joue un rôle important dans les processus métaboliques et les fermentations. Aussi, et d'une façon générale, toute combinaison chimique impliquant les α -cétoacides énolisables présente-t-elle un intérêt particulier. Dans un travail précédent, nous avons décrit la synthèse de composés organophosphorés à partir de l'acide phénylpyruvique.¹ Nous poursuivons cette étude en l'étendant à l'acide céto-2-glutarique.

Nous remercions M. M. Alain Dall'Ava et Tran Le Tran pour l'enregistrement des spectres de RMN-et Mme Laure Donadieu-Noé pour l'exécution des microanalyses.

Address correspondence to A. Munoz, Université Paul Sabatier, IMRCP-118 route de Narbonne-31062 Toulouse, Cedex 4, France.

RESULTATS ET DISCUSSION

Réaction du Trichlorophosphane sur l'Acide Céto-2-glutarique

Le trichlorophosphane réagit à la température ambiante sur l'acide céto-2-glutarique, en solution dans le THF. Un précipité abondant se forme. La fin de la réaction est indiquée par la disparition du signal de RMN³¹P du trichlorophosphane. Le précipité est alors isolé. Son spectre de RMN³¹P présente trois doublets P—H à δ —49,1, J_{P-H} = 981 Hz (15%), —49, 15, J_{P-H} = 985 Hz (46%) et —49,3, J_{P-H} = 997 Hz (39%), compatibles avec des acyloxyspirophosphoranes.²

Etude Cristallographique

Par recristallisation dans l'acétonitrile, nous avons obtenu des monocristaux aptes à une étude par diffraction des rayons X. La Figure 1, qui est un tracé SHELXTL-PLUS^{3,4} montre que nous avons affaire à un couple de spirophosphoranes énantiomères présentant deux fonctions lactone. Les géométries sont celles de bipyramides trigonales presque parfaites, comme c'est le cas des spirophosphoranes préparés à partir de l'acide α -hydroxyisobutyrique.^{5,6} Les atomes d'oxygène carboxyliques occupent logiquement les deux positions axiales.² Les cycles oxo-4-dioxaphospholane-1,3,2 et lactoniques sont quasiment plans et deux à deux perpendiculaires. Les atomes d'oxygène lactoniques sont placés à l'intérieur du dièdre formé par les deux cycles dioxaphospholane.

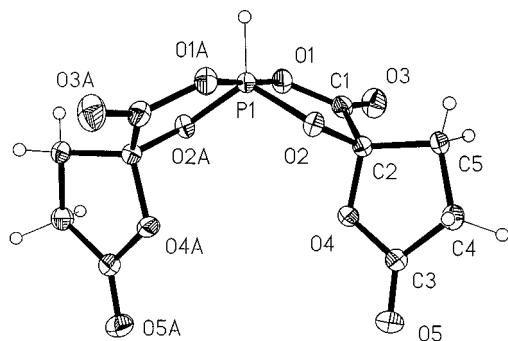


FIGURE 1 Structure du spirophosphorane 2'c.

Ces Résultats Permettent de Tirer les Conclusions Suivantes

L'acide céto-2-glutarique a réagi en tant qu'énoniacide, alors qu'à l'état fondamental et au regard de la RMN ^{13}C , il existe sous la forme cétonique. En effet, les pics à δ 195,0, 174,35, 162,38, 34, 42, et 27,97 correspondent bien aux atomes C2, C5, C1, C3, et C4 du cétoacide (Schéma 1). Par analogie avec le spirophosphorane **1**, on pouvait s'attendre à trois couples d'énanziomères isomères de position (Figure 2).¹ En fait, le couple isolé a une structure lactone résultant de la refermeture des fonctions carboxyliques exocycliques des formes **2** obtenues dans un premier temps (Schéma 1), donnant ainsi naissance à des composés appartenant à la famille des spirophosphoranes préparés à partir d' α -hydroxyacides à fonction alcool tertiaire. Ils existent donc sous la forme de trois couples d'énanziomères diastéréoisomères **2'a**, **2'b**, et **2'c** (Figure 2). Leurs paramètres de RMN ^{31}P sont très proches de ceux des spirophosphoranes préparés à partir de l'acide atrolactique racémique.²

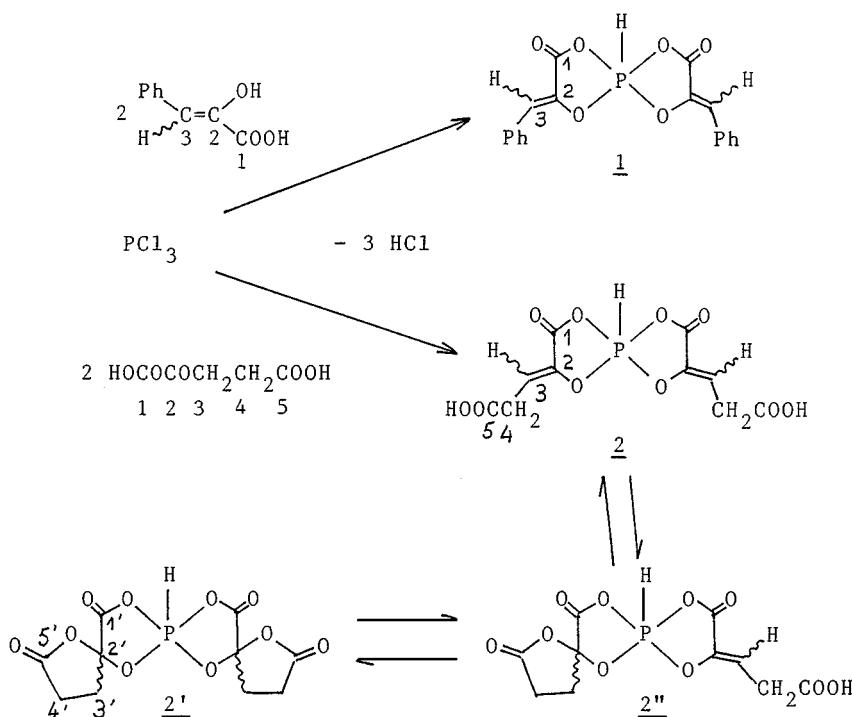


SCHÉMA 1

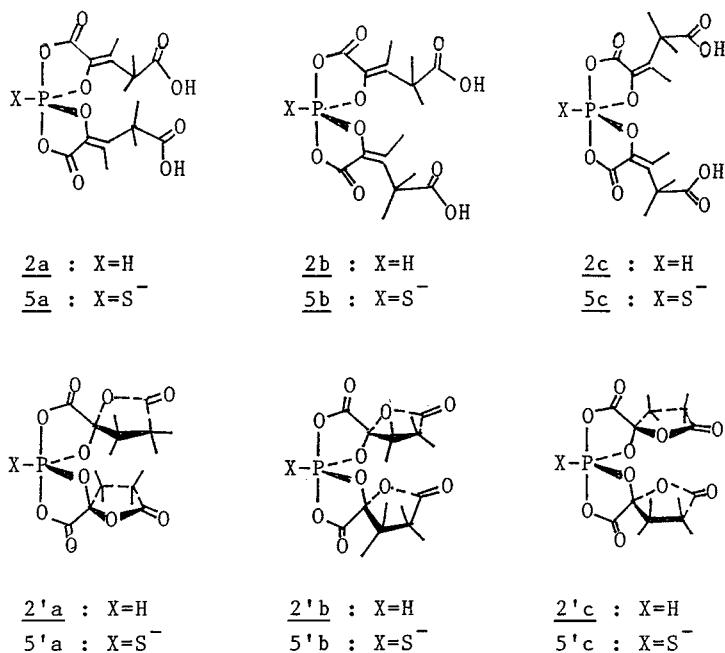


FIGURE 2 Isomères des composés **2,2'** et des anions des thiolo-spirophosphoranes **5** et **5'**. Les couples d'énanthiomères ne sont représentés que par l'un des deux.

A priori, le couple **2'c** s'est séparé des deux autres à la suite d'un phénomène d'induction asymétrique du second ordre, déjà observé chez les spirophosphoranes d'éphédrines.⁷

Etude en Solution

Le spectre de RMN ³¹P des cristaux remis en solution dans l'acetonitrile présente les trois doublets P—H à champ fort, le signal à δ —49,3, J_{P-H} = 997 Hz étant devenu largement majoritaire. Nous pouvons donc l'attribuer aux monocristaux, donc au couple **2'c**. Dans les heures qui suivent la mise en solution, le rapport des intensités des signaux retrouve progressivement la valeur qu'il avait sur le spectre initial du mélange d'isomères. Cependant, après deux jours de mise en solution, d'autres doublets P—H peu intenses, apparaissent à δ —46,2, J_{P-H} = 966 Hz, —46,26, J_{P-H} = 962 Hz, —46,4, J_{P-H} = 951 Hz, —46,44, J_{P-H} = 957 Hz et —46, J_{P-H} = 961 Hz (l'ensemble par rapport aux trois doublets majoritaires, qui demeurent inchangés, 12%). Ces signaux sont

compatibles avec les formes **2**, par comparaison avec les paramètres du spirophosphorane **1**.¹ Le nombre relativement important de doublots suggère la présence des formes intermédiaires **2''** (Schéma 1). D'ailleurs, le spectre de RMN ¹³C présente les signaux peu intenses à δ 98,78, 99,50, et 27,06 compatibles avec les atomes de carbone C3 et C4 des formes **2**, à côté des signaux intenses des atomes de carbone des composés **2'**.

Le spectre de RMN ³¹P en solution dans le DMF fait apparaître de nombreux doublets P–H compris entre δ –45,1 et –47,5, à côté des doublots à δ –47,85 et –47,90 des isomères **2'** devenus largement minoritaires. La différence de δ par rapport aux valeurs observées en solution dans l'acétonitrile s'explique par un effet de solvant. De plus, on observe un multiplet à δ –121,0 correspondant à des adduits à atomes de phosphore hexacoordonnés. Ces phénomènes peuvent s'expliquer par l'équilibre 1, largement favorable aux composés **2'** en solution dans l'acétonitrile et déplacé vers les composés **2** en solution dans le DMF. Ils sont encore compliqués par la formation dans ce solvant d'adduits à atomes de phosphore hexacoordonnés à partir des composés **2**. On sait que le spirophosphorane **1** donne de tels composés en solution dans le DMF,¹ alors que les spirophosphoranes d' α -hydroxyacides, auxquels appartiennent les composés **2'**, ne réagissent pas avec ce solvant.² Des travaux sont en cours pour élucider complètement ces processus.

Quoiqu'il en soit, il apparaît clair que l'induction asymétrique conduisant à la cristallisation du couple **2'c** est plus complexe qu'une induction asymétrique du second ordre classique, puisqu'elle sélectionne un couple d'enantiomères parmi trois couples diastéréoisomères en équilibre avec trois couples d'isomères de position tautomères des trois premiers. De plus, l'évolution rapide du spectre de RMN ³¹P des cristaux remis en solution, vers l'équilibre thermodynamique entre les trois couples **2a–c**, suggère un mécanisme d'isomérisation par ouverture, refermeture du groupement carboxylique de la fonction lactone, plutôt qu'un mécanisme de pseudorotation. Cette conclusion, quoique non basée sur des données quantitatives, s'appuie sur les observations suivantes:— dans le passé, nous avons isolé par reprécipitations successives, le couple d'enantiomères majoritaire des trois couples de spirophosphoranes préparés à partir de l'acide atrolactique racémique. Les paramètres de RMN ³¹P de ce couple, remis en solution ne changent pas en fonction du temps. Or, l'isomérisation entre les diastéréoisomères ne peut se faire que par pseudorotation.² Cela signifie que la barrière énergétique d'échange **2'a** ⇌ **2'b** ⇌ **2'c** est trop basse pour qu'il s'agisse de ce processus.

Action du Soufre et du Sélénium sur les Spiro-Phosphoranes 1 et 2,2'

Dans un travail précédent, nous avons décrit des sels de triéthylammonium de thiolo et sélénospirophosphoranes obtenus en faisant réagir le soufre ou (et) le sélénium sur des spirophosphoranes d' α -hydroxyacides en présence de triéthylamine.⁸ Afin d'approfondir l'étude du parallèle entre les propriétés des spirophosphoranes d' α -hydroxyacides et α -cétoacides, nous avons étendu ce travail aux composés **1** et **2,2'**. Nous avons ainsi isolé des poudres colorées sensibles à l'humidité et à l'oxygène, dont le spectre de RMN ^{31}P est compatible avec les sels de triéthylammonium des thiolo ou (et) sélénospirophosphoranes attendus.⁸ Le composé sélénié relatif aux spirophosphoranes **2,2'**, caractérisé en solution, n'a pu être isolé. Remarquons, au sujet du composé **4**, (Schéma 2), une constante de couplage $J_{\text{P}-\text{Se}}$ inférieure aux valeurs de la littérature (491 Hz pour 968 Hz dans le cas du sélénospirophosphorane préparé à partir de l'acide α -hydroxyisobutyrique).⁸ Le spectre de RMN ^{31}P des composés isolés présente un singulet. Ils existent donc sous la forme d'un seul couple d'enantiomères. Les spectres de RMN ^{13}C du thiolo et du sélénospirophosphoranes provenant du composé **1**, sont compatibles avec les

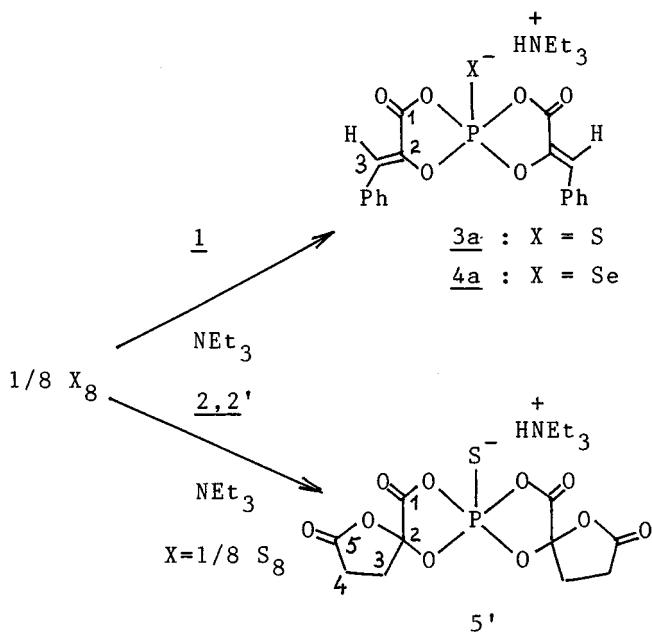


SCHÉMA 2

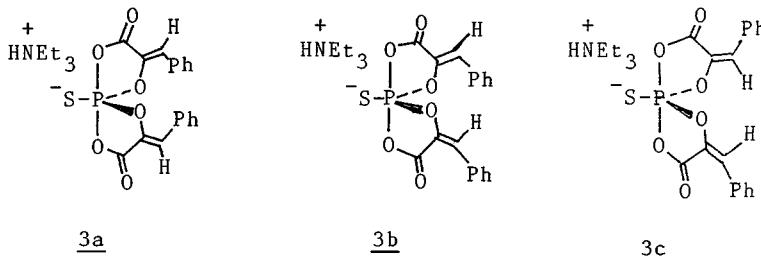


FIGURE 3 Isomères de position du thiolospirophosphorane 3. Chaque couple d'énanthiomères est représenté par l'un des deux.

structures 3 et 4 (Schéma 2). En RMN ^1H , on observe un couplage $^4\text{J}_{\text{P}-\text{O}-\text{C}=\text{C}-\text{H}}$ qui privilégie, d'après la règle du W, les couples 3a et 4a au détriment des deux autres (Figure 3).¹ Le spectre de RMN ^{13}C du thiolospirophosphorane préparé à partir de l'acide céto-2-glutarique, correspond à un seul couple d'énanthiomères appartenant à la famille des spirophosphoranes précurseurs 2' (Schéma 2).

Etude par Calculs Semi-Empiriques

L'application du logiciel MOPAC6.0 d'après la méthode AM1, a permis d'optimiser la structure et calculer les enthalpies libres de formation de grands cycles à atomes de phosphore pentacoordonnés préparés à partir d'isopropylidène-mannitols.⁹ Nous avons étendu ce travail aux spirophosphoranes 2,2' et aux sels de triéthylammonium 3 et 5, ainsi qu'aux acides libres correspondants.

Spirophosphoranes 2,2'

Les longueurs et les angles de liaison calculés du spirophosphorane 2c correspondent, de façon satisfaisante, aux valeurs cristallographiques (Tableaux I et II). Son enthalpie libre de formation est plus basse que celles de ses isomères 2'a et 2'c (Tableau III). Les enthalpies libres de formation des isomères 2a et 2c (Figure 2) sont plus élevées tout en restant dans le même ordre de grandeur. Cependant, le paramètre du spirophosphorane 2b s'insère entre les valeurs des composés 2'a, 2'b, et 2'c (Tableau III). Ces résultats expliquent l'existence de l'équilibre 1 et son déplacement vers les isomères 2,2'' en solution dans le DMF.

Thiolospirophosphoranes

Nous n'avons pas obtenu des monocristaux des composés 3 et 5, aptes à une étude structurale par diffraction des rayons X. Cependant, les bons résultats des calculs appliqués aux composés 2', nous permettent de

TABLEAU I Angles de Liaison ($^{\circ}$) du Spirophosphorane **2'c**

	a	b
O2—P—O2A	118,28(6)	120,57
O2A—P—O1A	91,98(4)	89,96
O2A—P—O1	89,01(4)	87,68
C1—O1—P	114,59(7)	116,74
C3—O4—C2	109,77(7)	109,85
O3—C1—C2	125,51(9)	130,61
O4—C2—O2	107,07(7)	105,25
O2—C2—C5	112,24(8)	111,14
O2—C2—C1	105,65(7)	105,18
O5—C3—O4	119,99(10)	115,3
O4—C3—C4	109,51(9)	111,33
C2—C5—C4	102,34(8)	104,83
O2—P—O1A	89,01(4)	89,49
O2—P—O1	91,98(4)	90,36
O1A—P—O1	178,08(6)	177,17
C2—O2—P	116,16(6)	118,23
O3—C1—O1	125,03(10)	120,40
O1—C1—C2	109,42(8)	108,88
O4—C2—C5	106,36(7)	108,50
O4—C2—C1	107,01(8)	110,01
C5—C2—C1	117,97(8)	115,29
O5—C3—C4	130,48(10)	133,36
C3—C4—C5	103,78(8)	104,98

^aValeurs cristallographiques.^bValeurs calculées.**TABLEAU II** Longueurs de Liaison (\AA) du Spirophosphorane **2'c**

	a	b
P—O2	1,5954(7)	1,62
P—O1A	1,7119(8)	1,67
O1—C1	1,3276(12)	1,35
O3—C1	1,1963(13)	1,22
O4—C2	1,4234(12)	1,42
C1—C2	1,5252(14)	1,53
C3—C4	1,5003(15)	1,50
P—O2A	1,5954(7)	1,63
P—O1	1,7119(8)	1,67
O2—C2	1,4261(11)	1,41
O4—C3	1,3787(13)	1,40
O5—C3	1,1920(13)	1,22
C2—C5	1,5156(13)	1,54
C4—C5	1,5203(15)	1,52

^aValeurs cristallographiques.^bValeurs calculées.

TABLEAU III Enthalpies Libres de Formation Calculées (Kcal · mol⁻¹) des Spirophosphoranes **2,2'** des Anions des Sels **3,5**, et **5'** et des Thiolospirophosphoranes **3-SH**

Composés	ΔH_f	Composés	ΔH_f
2a	-443,65	3a	-255,35
2b	-449,33	3b	-252,12
2c	-444,04	3c	-248,89
2'a	-449,11	3a-SH	-191,79
2'b	-448,88	3b-SH	-189,95
2'c	-454,34	3c-SH	-188,24
5'a	-505,5	5a	-501,4
5'b	-509,0	5b	-501,6
5'c	-508,5	5c	-498,7

proposer, pour les thiolospirophosphoranes, des structures théoriques proches de la réalité. Toutefois, nous avons vérifié la validité de ces méthodes en calculant la structure du thiolospirophosphorane **6**, dont la structure cristalline a été établie par diffraction des rayons X.¹⁰ Un bon accord a été encore observé, à l'exception de l'angle O2-P-04 (Tableau IV).

Nous avons alors déterminé la structure et l'enthalpie libre de formation des anions des sels **3** et **5**, ainsi que des acides libres **3-SH**. Nous avons considéré à priori que les thioloacides étaient suffisamment dissociés pour que le cation triéthylammonium soit complètement indépendant de l'anion thiolate. Dès lors, nous ne l'avons pas introduit

TABLEAU IV Valeurs des Angles ($^{\circ}$) et des Longueurs de Liaison (\AA) du Thiolospirophosphorane **6**

	a	b
O1-P-S	91,60	92,40
O4-P-S	121,4	123,3
O1-P-O3	178,5	178,6
O3-P-S	89,9	89,0
O2-P-S	121,0	125,2
O2-P-O4	117,5	111,4
O3-P-O4	89,2	89,8
O2-P-O3	89,8	89,0
P-O1	1,68	1,65
P-O3	1,68	1,65
P-O2	1,62	1,63
P-O4	1,62	1,63
P-S	2,04	2,12

^aValeurs cristallographiques.

^bValeurs calculées.

TABLEAU V Principaux Angles ($^{\circ}$) et Longueurs de Liaison (\AA) Calculés de L’Anion du Composé **3a**, de L’Acide **3a-SH** et des Anions de **5b** et **5'b**.

	3a	3a-SH	5b	5'b	S=P(OH) ₃	(HO) ₄ P—SH
O1—P—O2	81,25	89,37	82,60	82,6		
O1—P—O3	162,12	177,51	164,3	163,9		
O1—P—O4	88,55	91,94	88,2	88,2		
O2—P—O3	88,55	92,63	87,8	87,8		
O2—P—O4	110,34	110,31	105,1	105,1		
O3—P—O4	81,25	88,75	82,3	82,3		
O1—P—S	98,95	86,91	98,4	98,4		
O2—P—S	124,84	121,66	124,2	124,2		
O3—P—S	98,93	90,78	97,2	97,2		
O4—P—S	124,82	127,99	130,7	130,7		
P—O1	1,71	1,66	1,71	1,71		
P—O2	1,67	1,63	1,67	1,66		
P—O3	1,71	1,64	1,71	1,73		
P—O4	1,67	1,63	1,67	1,65		
P—S	1,90	2,14	1,90	1,89	1,85	2,21

dans les calculs. En accord avec l’expérience, l’anion de **3a** (Figure 3) présente la valeur la plus basse. Cette propriété se retrouve pour l’acide correspondant (Tableau III). La géométrie des acides **3-SH** est celle d’une bipyramide trigonale peu déformée (Tableau V). En revanche, la répulsion entre les paires libres des atomes d’oxygène et la charge négative portée par l’atome de soufre, entraîne des déformations dans la structure des anions. Nous n’exposerons que les résultats de l’isomère **3a**, les différents paramètres variant peu d’un isomère à l’autre. Ainsi, l’angle O1-P-O3 passe de 177,51° à 162,12°. La longueur de la liaison P—S diminue pour atteindre une valeur caractéristique d’une double liaison P=S (Tableau V). Remarquons que la longueur de la liaison P—S des acides se rapproche de la valeur qu’elle aurait dans le thiolphosphorane hypothétique (HO)₄P—SH (Tableau V). L’enthalpie des isomères **5'** est systématiquement inférieure à celle des isomères **5**, ce qui explique l’absence de ces derniers, d’après la RMN. La valeur la plus basse revient à l’anion **5'b**, presque à égalité avec celle du composé **5'c** (Tableau III). La géométrie des isomères **5'** présente les mêmes distorsions angulaires, par rapport à la bipyramide trigonale que les anions **3** et le même raccourcissement de la liaison P—S (Tableau V).

CONCLUSION

Si l’obtention de spirophosphoranes était prévisible à partir de l’acide phénylpyruvique, qui existe à l’état fondamental sous la forme

énolacide, il n'en était pas de même en ce qui concerne l'acide céto-2-glutarique dont le spectre de RMN ^{13}C exclue toute forme énolacide. Le spirophosphorane obtenu présente un équilibre complexe entre différents isomères, entièrement déplacé vers l'un d'eux par cristallisation sélective.

L'étude comparative entre ces composés et leurs homologues d' α -hydroxyacides, fait ressortir des différences intéressantes: le phénomène d'induction asymétrique observé se différencie des processus présentés par les composés d' α -hydroxyacides, l'interconversion entre les isomères ayant lieu, très probablement par ouverture, refermeture des cycles lactoniques et non plus par pseudorotation.

Tous ces résultats ont été rationnalisés en mettant en pratique des programmes de calculs semi-empiriques. Les bonnes corrélations observées entre les valeurs calculées et les valeurs expérimentales, permettent d'espérer leur application à d'autres problèmes concernant des composés à atomes de phosphore hypervalents.

PARTIE EXPERIMENTALE

Techniques

Les spectres de RMN ont été enregistrés sur des appareils BRUKER AC200 (50,32 MHz pour ^{13}C , référence externe Me_4Si et 81,01 MHz pour ^{31}P , référence externe H_3PO_4) et AC80 (80,1 MHz pour ^1H , référence externe Me_4Si). Les déplacements chimiques sont précis à 0,01 ppm près. Ils ont été comptés négativement à champ fort par rapport à l'acide phosphorique, en RMN ^{31}P .

Les microanalyses ont été effectuées dans le Laboratoire de Chimie de Coordination, 205 route de Narbonne, 31077 Toulouse Cedex 4, France. Des écarts parfois importants ont été observés dans le cas des thiolo et sélénospirophosphoranes. Ils sont imputables à l'instabilité relative de ces composés.

L'optimisation de la géométrie des composés **2,2'** **3** (et acides correspondants) et le calcul de leurs enthalpies libres de formation ont été effectués par le logiciel MOPAC6.0, en appliquant la méthode AM1.¹¹

Spirophosphoranes 2,2'

Préparation. 1,4 g de trichlorophosphane (0,01 mole) et 3 g d'acide céto-2-glutarique (0,02 mole) sont repris par 10 ml de THF, dans un erlenmeyer de 50 ml, sous atmosphère d'argon, relié à une garde de CaCl_2 . Un précipité abondant se forme. Le spectre de RMN ^{31}P de la solution après trois heures de réaction ne présente plus le signal du trichlorophosphane. 10 ml d'éther éthylique sont alors ajoutés

afin de parachever la précipitation. Le spirophosphorane est séparé par centrifugation, lavé à l'éther puis séché pendant une heure à la température ambiante et sous 0,05 torr. Rdt.: 67%.

RMN ^1H (CD_3CN) 9,60 (s, HO, 0,1 H) 8,30 (d, H—P, $^1\text{J}_{\text{H—P}} = 972$ Hz, minoritaire, 7,9, H—P, $^1\text{J}_{\text{H—P}} = 984$ Hz, majoritaire, d, H—P, $^1\text{J}_{\text{H—P}} = 998$ Hz) 3,20–2,61 (m, CH_2 , 8H).

RMN ^{31}P (CD_3CN , partie théorique) en solution dans le DMF (C_6D_6): -45, $\text{J}_{\text{P—H}} = 972$ Hz, -45,3, $\text{J}_{\text{P—H}} = 962$ Hz, -45,6, $\text{J}_{\text{P—H}} = 974$ Hz, -45,8, $\text{J}_{\text{P—H}} = 972$ Hz, -47,3, $\text{J}_{\text{P—H}} = 978$ Hz, -47,5, $\text{J}_{\text{P—H}} = 972$ Hz, -47,54, $\text{J}_{\text{P—H}} = 973$ Hz, (l'ensemble 60%), -47,8, $\text{J}_{\text{P—H}} = 957$ Hz, -47,86, $\text{J}_{\text{P—H}} = 972$ Hz, -47,9, $\text{J}_{\text{P—H}} = 961$ Hz (les trois 21%), -121 (m, 19%).

RMN ^{13}C de l'acidé céto-2-glutarique (THF, CD_3CN) 195,00 (C2) 174,35 (C5) 162,38 (C1) 34,42 (C3) 27,97 (C4).

RMN ^{13}C (CH_3CN , C_6D_6): 173,44 (C5') 173,41 (d, $^4\text{J}_{\text{P—C}} = 1,4$ Hz, C5') 173,36 (d, $^4\text{J}_{\text{P—C}} = 0,8$ Hz, C5') 164,11 (C1') 163,87 (d, $^2\text{J}_{\text{P—C}} = 2,5$ Hz, C1') 163,81 (d, $^2\text{J}_{\text{P—C}} = 4,5$ Hz, C1') 103,75 (d, $^2\text{J}_{\text{P—C}} = 2,5$ Hz, C2') 103,66 (d, $^2\text{J}_{\text{P—C}} = 2,5$ Hz, C2') 103,29 (C2') 30,81 (d, $^3\text{J}_{\text{P—C}} = 4,5$ Hz, C3') 30,73 (d, $^3\text{J}_{\text{P—C}} = 4$ Hz, C3') 29,60 (d, $^3\text{J}_{\text{P—C}} = 9,3$ Hz, C3') 26,19, 26,15, 26,11 (C4') 98,78, 99,50 (C3, peu intenses) 27,06 (C4, peu intense).

Analyse: $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_{10}\text{P}$ Calc.%: C 37,53 H 2,83. Trv.%: C 37,74 H 3,02.

Structure Cristalline du Spirophosphorane 2'

Les microcristaux qui ont précipité au cours de la réaction de synthèse ont été dissous à chaud dans l'acétonitrile (1 g dans 5 ml de solvant). Les monocristaux se forment lentement après retour à la température ambiante.

Le cristal choisi se présente sous la forme d'un petit prisme transparent. Pour la détermination de sa structure, la mesure des intensités des réflexions a été réalisée sur un diffractomètre BRUKER-AXS-SMART 1000 utilisant la raie $\text{MoK}\alpha(0,71073 \text{ \AA})$. Les mesures ont été effectuées à 193°K. Un total de 8114 réflexions ont été enregistrées et 2369 considérées comme indépendantes jusqu'à un angle de Bragg de 33,67°. Le cristal appartient au système monoclinique d'espace C2/c avec les paramètres $a = 17,3049(16)$, $b = 6,3484(6)$, $c = 11,4100(10)\text{\AA}$, $\beta = 96,157^\circ(2)$. $Z = 2$, volume: $1246,3(2)\text{\AA}^3$, masse volumique calculée: $1,706 \text{ Mg/m}^3$. Coefficient d'absorption: $0,275 \text{ mm}^{-1}$. La structure a été résolue par la méthode directe à l'aide du programme SHELXS.^{3,4} 98 paramètres ont été affinés par la méthode de la matrice complète des moindres carrés sur F^2 . Indice R finals ($I > 2\sigma(I) = 0,0403$) et $wR^2 = 0,1154$. Les Tableaux VI, VII et VIII rassemblent les coordonnées atomiques et les facteurs d'agitation thermique.

TABLEAU VI Paramètres de Déplacements Anisotropes ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$)

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
P1	17(1)	17(1)	17(1)	0	5(1)	0
O1	19(1)	27(1)	20(1)	-6(1)	4(1)	-4(1)
O2	17(1)	21(1)	17(1)	-2(1)	3(1)	2(1)
O3	19(1)	41(1)	24(1)	-5(1)	-1(1)	-3(1)
O4	24(1)	16(1)	20(1)	2(1)	7(1)	0(1)
O5	38(1)	19(1)	41(1)	-2(1)	12(1)	-5(1)
C1	18(1)	21(1)	21(1)	0(1)	3(1)	-3(1)
C2	17(1)	16(1)	19(1)	1(1)	4(1)	0(1)
C3	20(1)	19(1)	24(1)	-1(1)	5(1)	-1(1)
C4	26(1)	23(1)	20(1)	0(1)	7(1)	1(1)
C5	22(1)	19(1)	22(1)	3(1)	10(1)	1(1)

TABLEAU VII Coordonnées des Atomes d'Hydrogène (.10⁴) et Paramètres de Déplacements Isotropes ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$)

	x	y	z	U (eq)
H(P1)	5000	-1370(30)	7500	16(5)
H(4A)	3108	5253	10189	27
H(4B)	4007	4587	10478	27
H(5A)	3566	1391	9812	24
H(5B)	2829	2399	9020	24

TABLEAU VIII Coordonnées Atomiques (.10⁴) et Paramètres de Déplacements Équivalents Isotropes ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) U(eq) est Défini Comme le Tiers de la Trace du Tenseur $U_{i,j}$ Orthogonalisé

	x	y	z	U (eq)
P1	5000	611(1)	7500	17(1)
O1	4131(1)	566(1)	6630(1)	22(1)
O2	4634(1)	1900(1)	8507(1)	18(1)
O3	2877(1)	1362(2)	6713(1)	32(1)
O4	3907(1)	4797(1)	7907(1)	20(1)
O5	3852(1)	7911(1)	8795(1)	32(1)
C1	3544(1)	1445(2)	7111(1)	20(1)
C2	3858(1)	2635(2)	8223(1)	17(1)
C3	3777(1)	6048(2)	8854(1)	21(1)
C4	3568(1)	4689(2)	9849(1)	23(1)
C5	3392(1)	2559(2)	9273(1)	20(1)

Action du Soufre et du Sélénium sur les Spirophosphoranes **1** et **2,2'**

Thiolo et Sélénospirophosphoranes

0,001 mole de spirophosphoranes **1** ou (et) **2,2'** et 0,001 atomes-gramme de soufre ou (et) de sélénium sont repris par 5 ml de dichlorométhane, dans un erlenmeyer de 25 ml, sous atmosphère d'argon. 0,001 mole de triéthylamine sont ajoutés d'un seul coup. Un léger échauffement se produit. Le soufre se dissout complètement et le sélénium en majeure partie. Les solutions se colorent en jaune (réactions avec le soufre) ou en vert (réactions avec le sélénium). Les solutions sont laissées pendant trente minutes à l'obscurité et à la température ambiante. Leur spectre de RMN ^{31}P ne présente plus les doublets P–H des composés de départ. Les sels **3**, **4**, et **5** sont isolés après reprécipitation par 10 ml d'éther éthylique. Ils se présentent sous la forme de poudres colorées microcristallines très hygroscopiques.

Composé **3**: RMN ^{31}P (CH_2Cl_2 , tol.d8): -3,4. RMN ^1H (CD_2Cl_2): 10,30 (s large, 1 H, HN) 7,73–7,32 (m, 10 H, C_6H_5) 6,71 (d, $^4\text{J}_{\text{H}-\text{P}} = 2,4$ Hz, 2 H, $-\text{CH}=\text{C}-$) 3,14 (q, $^3\text{J}_{\text{H}-\text{H}} = 7,2$ Hz, 6 H, $\text{N}-\text{CH}_2-$) 1,32 (t, $^3\text{J}_{\text{H}-\text{H}} = 7,2$ Hz, $\text{N}-\text{CH}_2\text{CH}_3$).

RMN ^{13}C de l'acide phénylpyruvique (CD_3CN): 167,62 (C1) 141,97 (C2) 136,20–128,40 (C aromatiques) 112,21 (C3).

RMN ^{13}C du composé **3** (CH_2Cl_2 , tol.d8): 162,01, $^2\text{J}_{\text{P}-\text{C}} = 6,04$ Hz(Cl) 137,48 (C2) 134,50–126,98 (C aromatiques) 114,49, $^3\text{J}_{\text{P}-\text{C}} = 13,60$ Hz (C3) 46,29 ($\text{N}-\text{CH}_2-$) 8, 81 ($\text{N}-\text{CH}_2\text{CH}_3$).

Analyse $\text{C}_{24}\text{H}_{28}\text{NO}_6\text{PS}$ Calc.%: C 58,90 H 5,77 N 2,86. Trv.%: C 58,91 H 5,86 N 3,28.

Composé **4**: RMN ^{31}P (CH_2Cl_2 , tol.d8): -27,4, $^1\text{J}_{\text{P}-\text{Se}} = 491$ Hz.

RMN ^1H (CD_2Cl_2): 10,30 (s large, 1 H, NH) 7,73–7,33 (m, 10 H, C_6H_5) 6,71 (d, $^4\text{J}_{\text{P}-\text{H}} = 2,2$ Hz, 2 H, $-\text{C}=\text{CH}-$) 3,14 (q, $^3\text{J}_{\text{H}-\text{H}} = 7,2$ Hz, 6 H, $\text{N}-\text{CH}_2-$) 1,30 (t, $^3\text{J}_{\text{H}-\text{H}} = 7,2$ Hz).

RMN ^{13}C (CH_2Cl_2 , C_6D_6) 161,89, $^2\text{J}_{\text{P}-\text{C}} = 4,03$ Hz (C1) 137,23 (C2) 132,67–128,91 (C aromatiques) 112,16, $^3\text{J}_{\text{P}-\text{C}} = 13,10$ Hz (C3) 46,51 ($\text{N}-\text{CH}_2-$) 8,75 ($\text{N}-\text{CH}_2\text{CH}_3$).

Analyse $\text{C}_{24}\text{H}_{28}\text{NO}_6\text{PSe}$ Calc.%: C 53,63 H 5,25 N 2,61. Trv.%: C 54,02 H 5,70 N 3,60.

Composé **5'**: RMN ^{31}P (CH_2Cl_2 , C_6H_6): -3,0.

RMN ^1H (CD_3CN): 10,81 (s, 1 H, NH) 3,12 (q, $^3\text{J}_{\text{H}-\text{H}} = 7,2$ Hz, 6 H, $\text{N}-\text{CH}_2-$) 2,63–2,50 (m, 8 H, CH_2) 1,24 (t, $^3\text{J}_{\text{H}-\text{H}} = 7,2$ Hz, $\text{N}-\text{CH}_2\text{CH}_3$).

RMN ^{13}C (CH_2Cl_2 , C_6D_6): 173,56 (C'5) 164,99, $^2\text{J}_{\text{P}-\text{C}} = 9,6$ Hz (C'1) 105,69, $^2\text{J}_{\text{P}-\text{C}} = 3,50$ Hz (C'2) 46,48 ($\text{N}-\text{CH}_2-$) 30,87, $^3\text{J}_{\text{P}-\text{C}} = 6,04$ Hz (C'3) 27,09 (C'4) 8,67 ($\text{N}-\text{CH}_2\text{CH}_3$).

Analyse C₁₆H₂₄NO₁₀PS Calc.%: C 42,39 H 5,34 N 3,09. Trv.%:
C 42,13 H 6,08 N 2,85.

REFERENCES

- [1] A. Munoz et L. Lamandé, *Phosphorus and Sulfur*, **35**, 195 (1988).
- [2] M. Koenig, A. Munoz, B. Garrigues, et R. Wolf, *Phosphorus and Sulfur*, **6**, 435 (1979).
- [3] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sec. A*, **46**, 467 (1970).
- [4] G. M. Sheldrick, *Program for Crystal Structure Refinement*, Universität Göttingen, 1996.
- [5] A. Dubourg, R. Roques, G. Germain, J. P. Declercq, A. Munoz, A. Klaébé, B. Garrigues, et R. Wolf, *Phosphorus and Sulfur*, **14**, 121 (1982).
- [6] G. Montgomery, S. J. Rettig, et B. Shurmer, *Can. J. Chem.*, **76**, 1060 (1998).
- [7] J. F. Brazier, A. Cachapuz Carrelhas, A. Klaébé, et R. Wolf, *C. R. Acad. Sci. Paris, Ser. C*, **277**, 183 (1973).
- [8] L. Lamandé et A. Munoz, *Phosphorus and Sulfur*, **32**, 1 (1987).
- [9] A. Munoz et A. Rochal, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, 177 (2001).
- [10] G. V. Röschenthaler, R. Volker, et D. Schomburg, *Z. Naturforsch.*, **40b**, 1589 (1985).
- [11] M. J. S. Dewar, E. G. Zoebich, E. F. Hearlt, et J. J. P. Stewart, *J. Amer. Chem. Soc.*, **107**, 3902 (1985).