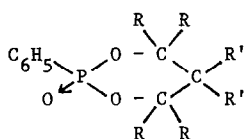


HETEROCYCLES CONTENANT DU PHOSPHORE. IX- PARAMETRES THERMODYNAMIQUES DE L'EQUILIBRE CONFORMATIONNEL DE QUELQUES OXO-2 PHENYL-2 DIOXAPHOSPHORINANES-1,3,2.

Jean-Pierre MAJORAL, Robert PUJOL, Jacques NAVECH et Ferdinand MATHIS  
 Laboratoire de Chimie-Physique II, Université Paul Sabatier, 118, route de Narbonne,  
 Toulouse O4, 31, France)

(Received in France 15 August 1971; received in UK for publication 6 September 1971)

Dans le cadre de nos recherches sur les hétérocycles contenant du phosphore, nous avons été amené à étudier l'équilibre conformationnel en solution de quelques oxo-2 phényl-2 dioxaphosphorinanes-1,3,2 1 à 5 que nous avons préparés par condensation de différents β-diols sur l'oxyde de phényldichlorophosphine.



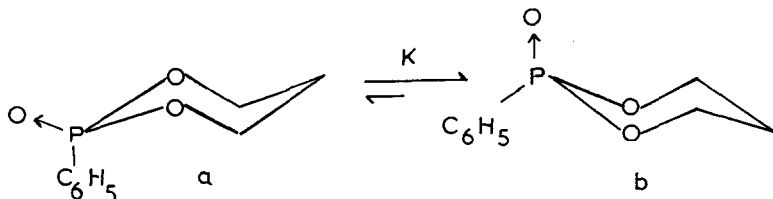
<u>1</u>	R = H	R' = H
<u>2</u>	R = H	R' = CH <sub>3</sub>
<u>3</u>	R = H	R' = C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
<u>4</u>	R = H	R' = C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
<u>5</u>	R = CH <sub>3</sub>	R' = H

Nous avons antérieurement constaté (<sup>1</sup> à <sup>3</sup>) que, dans les oxo-2 dioxaphosphorinanes-1,3,2, la fréquence de la vibration de valence de la liaison P→O dépendait de la conformation. L'étude des spectres d'absorption infrarouge devait permettre non seulement de préciser la nature des conformères en présence mais aussi de déterminer l'enthalpie de la réaction de changement de conformation. L'enthalpie libre standard correspondante pouvait être atteinte au moyen de la résonance magnétique nucléaire.

Le spectre d'absorption de ces composés en solution dans le sulfure de carbone montre vers 1250-1290 cm<sup>-1</sup> soit deux bandes ν<sub>P→O</sub> nettement individualisées (cas des hétérocycles 1, 2, 3, 4), soit une bande large et dissymétrique (cas du dioxaphosphorinane 5).

Pour les quatre premiers de ces phosphonates cycliques, les fréquences des deux bandes ν<sub>P→O</sub> diffèrent de 26 cm<sup>-1</sup>, ce qui est en accord avec les résultats antérieurs (<sup>1</sup>). Il en est autrement du composé 5 : l'analyse de la bande dissymétrique révèle deux bandes composantes distantes de 19 cm<sup>-1</sup> seulement.

Le fait qu'on ne décèle, dans les cinq cas, que deux bandes  $\nu_{P \rightarrow O}$  signifie qu'il n'existe que deux isomères de conformation. Pour les dioxaphosphorinanes-1,3,2 1 à 4, l'écart entre les deux bandes montre que, dans l'un et l'autre conformères, le cycle a la forme chaise (<sup>1</sup>), ce qui est en bon accord avec différents résultats trouvés dans la littérature à propos d'hétérocycles phosphorés voisins (<sup>4</sup> à <sup>8</sup>). L'anomalie constatée dans le composé 5 est peut être le signe d'une déformation assez forte de la forme chaise, par suite de la présence des quatre groupes méthyle en 4 et en 6.



Par ailleurs, l'examen des spectres d'absorption infrarouge montre que c'est la bande qui est située vers les fréquences les plus basses qui est de loin la plus intense dans le sulfure de carbone : d'après les résultats que nous avons trouvés précédemment (<sup>1</sup>), le composé prépondérant possède donc le groupement P→O en position axiale (b).

Soient  $A_a$  et  $A_b$  les aires des bandes dues à la vibration de valence du groupement P→O en position respectivement équatoriale et axiale,  $\alpha_a$  et  $\alpha_b$  les coefficients d'extinction molaire intégrés correspondants ; on peut écrire (<sup>9</sup>) :

$$K = \frac{A_b}{A_a} \cdot \frac{\alpha_a}{\alpha_b}$$

et, en supposant que l'enthalpie ne varie pas avec la température, dans l'intervalle de température étudié en spectrographie infrarouge,

$$\log_{10} \frac{A_b}{A_a} = - \frac{\Delta H^\circ}{4,6} \cdot \frac{1}{T} + \text{cste}$$

Par suite, si on trace la courbe  $\log_{10} \frac{A_b}{A_a}$  en fonction de  $\frac{1}{T}$ , la pente de la droite ainsi obtenue fournit l'enthalpie  $\Delta H^\circ$ .

Nous avons ainsi pu déterminer  $\Delta H^\circ$  pour les cinq dioxaphosphorinanes-1,3,2. On ne connaît pas le rapport  $\frac{\alpha_a}{\alpha_b}$ , ce qui empêche théoriquement d'atteindre K. Cependant, il est raisonnable d'admettre que les coefficients  $\alpha_a$  et  $\alpha_b$  correspondant à deux groupements P→O non associés et situés dans des environnements, à la conformation près, identiques diffèrent très peu l'un de l'autre. Nous avons calculé  $\Delta G^\circ$  et  $\Delta S^\circ$  à 298 °K en supposant que  $\alpha_a$  et  $\alpha_b$  étaient égaux.

Nous avons déterminé l'enthalpie libre  $\Delta G^\circ$  pour le composé 2 grâce à la méthode préconisée par Katritsky et coll. (<sup>10</sup>) qui utilise la variation du déplacement chimique des groupements méthyle en fonction de la température.  $\Delta G^\circ$  est de -600 cal/mole dans le sulfure de carbone.

La connaissance de la valeur des constantes  $^3J_{P-O-C-H}$  dans le même solvant pour les dioxaphosphorinanes-1,3,2 2, 3 et 4 permet alors de déterminer  $\Delta G^\circ$  pour les deux derniers selon une méthode que nous avons déjà utilisée (<sup>2</sup>).

C O M P O S E S		<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>	<u>5</u>
$\nu_{P \rightarrow O} (cm^{-1})$	axial	1259	1259	1258	1262	1261
	équatorial	1287	1285	1284	1287	1280
J(Hz)	P-H <sub>4c</sub> (ou 6c)		6,83	8,99	4,25	
	P-H <sub>4t</sub> (ou 6t)		16,67	14,51	19,15	
- $\Delta H^\circ$ (cal/mole)		425	440	440	1100	790
- $\Delta G^\circ_{298}$ (cal/mole)	calc. par IR	610	600	620	1030	1100
	calc. par RMN		650	340	1190	
$\Delta S^\circ_{298}$ (u.e)	calc. à partir de $\Delta G^\circ$ (IR)	0,62	0,54	0,60	-0,24	110
	calc. à partir de $\Delta G^\circ$ (RMN)		0,70	-0,34	0,30	

Les valeurs des enthalpies libres conformationnelles obtenues grâce à la résonance magnétique nucléaire pour les dioxaphosphorinanes-1,3,2 2 et 4 sont en bon accord avec celles que nous avons trouvées grâce à la spectrographie infrarouge. Il n'en est pas de même pour le composé 3 : peut-être est-ce dû aux erreurs expérimentales. Dans la mesure où la méthode préconisée par Katritsky n'est pas trop imprécise, on voit donc que l'approximation faite plus haut ( $\alpha_a \neq \alpha_b$ ) est raisonnable.

Nous avons également essayé de déterminer l'enthalpie libre conformationnelle pour le composé 2 en solution dans la pyridine. Le calcul grâce à la spectrographie infrarouge conduit à  $\Delta G^\circ = 120$  cal/mole. La connaissance des constantes de couplage  $^3J_{P-O-C-H}$  dans ce nouveau solvant,  $^3J_{P-H_{4c}} = 10,95$ ,  $^3J_{P-H_{4t}} = 12,55$ , nous permet comme précédemment de calculer  $\Delta G^\circ$  : on trouve  $\Delta G = 100$  cal/mole. La comparaison des deux valeurs semble ici aussi en faveur de l'égalité des coefficients d'extinction  $\alpha_a$  et  $\alpha_b$ .

## B I B L I O G R A P H I E

- 
- (1) J.P. Majoral, R. Kraemer, J. Devillers et J. Navech, Bull. Soc. chim., Fr., 1970, p. 3917.
  - (2) J.P. Majoral et J. Navech, Bull. Soc. chim., Fr., 1971, p. 95.
  - (3) J.P. Majoral et J. Navech, Bull. Soc. chim., Fr., 1971, p. 1331.
  - (4) D. Gagnaire, J.B. Robert et J. Verrier, Bull. Soc. chim., Fr., 1968, p. 2392.
  - (5) R.S. Edmundson et E.W. Mitchell, J. chem. Soc., C, 1968, p. 2091.
  - (6) M. Haemers, Thèse, Bruxelles, 1967.
  - (7) M. Kainosho et T. Shimozawa, Tetrahedron Letters, 1969, p. 865.
  - (8) W.G. Bentrude et J.H. Hargis, Tetrahedron, 1970, 92, 7136.
  - (9) E.L. Eliel, N.L. Allinger, S. Angyal et G.A. Morrison, in Conformational Analysis, Interscience Publishers, New-York, 1966, p. 146.
  - (10) A.R. Katritsky, M.R. Nesbit, J. Michalski, Z. Tulimovski et A. Zwierzak, J. chem. Soc., B, 1970, p. 140.