

TRIOXAPHOSPHOCANES-1,3,6,2, ETUDE PAR R.M.N. (^{13}C , ^1H , ^{31}P) ET STEREOCHIMIE

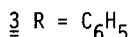
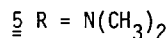
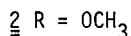
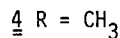
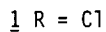
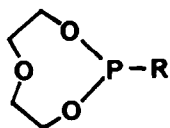
Jean-Pierre DUTASTA, Jean-Bernard ROBERT* et Maurice VINCENS

Laboratoire de Chimie Organique Physique, Département de Recherche Fondamentale,
Equipe de Recherche n° 674 associée au C.N.R.S., Centre d'Etudes Nucléaires de Grenoble,
85 X, F.38041 GRENOBLE CEDEX, France.

Summary : The stereochemistry of several 2-R-1,3,6,2-trioxaphosphocanes (R = Cl, OCH₃, CH₃, N(CH₃)₃) has been investigated by ^1H , ^{13}C and ^{31}P n m r spectroscopy.

La stéréochimie des composés hétérocycliques à huit chaînons ¹ est un domaine qui reste encore peu étudié et dont la connaissance serait fort utile pour tester la validité des règles de l'analyse conformationnelle établies le plus souvent à partir de la seule étude de composés cycliques à six chaînons. On notera par exemple que, par rapport au grand nombre d'études qui portent sur les dioxanes ², il n'existe qu'un nombre fort limité d'études portant sur les dioxocanes ³ et les trioxocanes ^{4,5}. Le développement de l'étude de la stéréochimie des composés organophosphorés a suivi le même cheminement : une bonne connaissance de la conformation des cycles à six chaînons, très peu de résultats concernant les cycles de taille plus grande ⁶.

Dans une étude antérieure portant sur la stéréochimie et la dimérisation du méthyl-2-trioxaphosphocane-1,3,6,2 ⁷, il a été proposé une conformation de type chaise-chaise pour le cycle. Le groupement méthyle se place en position équatoriale, alors qu'il a une préférence marquée pour l'orientation axiale dans les dioxaphosphorinanes-1,3,2. Il a paru intéressant d'examiner le spectre de RMN et la conformation de divers R-2-trioxaphosphocanes-1,3,6,2 à phosphore tricoordiné, qui portent au niveau du phosphore des groupements R de nature différente et de comportement bien défini en série dioxaphosphorinane-1,3,2. Les restes R considérés sont respectivement R = Cl 1 et OCH₃ 2 à orientation axiale dans les dioxaphosphorinanes-1,3,2 et les restes R = C₆H₅ 3 et CH₃ 4 qui donnent lieu à un équilibre largement déplacé vers l'orientation axiale et le groupement N(CH₃)₂ 5 à orientation équatoriale ⁶.



Les composés étudiés ont été préparés en transposant les méthodes décrites dans le cas des dioxaphospholanes ou des dioxaphosphorinanes homologues et dont la référence est indiquée ici pour chaque composé : $\underline{1}$ ⁸, $\underline{2}$ ⁹, $\underline{3}$, $\underline{4}$ ¹⁰, $\underline{5}$ ¹¹. Il faut cependant remarquer que la préparation des trioxaphosphocanes conduit à des faibles rendements en raison de la formation de polymères au cours de la réaction, les composés monomères isolés ayant eux-mêmes tendance à polymériser. Les composés obtenus $\underline{1}$, $\underline{2}$, $\underline{3}$, $\underline{4}$ et $\underline{5}$ ont été identifiés par R.M.N. (^1H , ^{13}C , ^{31}P) et analyse élémentaire.

Les spectres de RMN du proton forment un système ABCDX (X, phosphore) en considérant, ce que justifie l'analyse, que les couplages ^4J entre les deux fragments homologues de la molécule sont négligeables. Les spectres ont été analysés à l'aide du programme LAOCOON III ; les paramètres relatifs aux protons sont obtenus à partir du spectre découplé du phosphore. Dans le cas du composé chloré $\underline{1}$, les spectres ont dû être enregistrés à basse température, afin de ralentir les phénomènes d'échange intermoléculaire^{12,13}, d'où l'utilisation de CD_2Cl_2 comme solvant.

Les résultats de l'analyse des spectres sont figurés dans les tableaux I et II. L'attribution des signaux dûs aux protons portés par les atomes de carbone en position β ou γ de l'atome de phosphore repose sur le fait que le plus grand couplage $\text{J}(\text{PH})$ est un couplage $^3\text{J}(\text{PH})$.

L'examen des valeurs portées sur les tableaux I et II nous montre :

- l'existence pour les composés $\underline{3}$, $\underline{4}$, $\underline{5}$ et pour $\underline{2}$ à basse température ($^3\text{J}(\text{H}^1\text{H}^3) = 9,2 \text{ Hz}$ à -20°C), d'un couplage $^3\text{J}(\text{H}^1\text{H}^3)$ de grande valeur et proche de celui mesuré dans le dioxène-1,4¹⁴. Une telle valeur de couplage amène à considérer que l'angle de torsion $\text{H}^1\text{-C-C-H}^3$ est proche de 180° .

- l'existence pour ces mêmes composés $\underline{2}$, $\underline{3}$, $\underline{4}$ et $\underline{5}$ de deux couplages $^3\text{J}(\text{POCH})$ de valeurs très différentes. On notera en particulier que pour les composés $\underline{2}$, $\underline{3}$ et $\underline{4}$, le couplage $^3\text{J}(\text{POCH}^4)$ a une valeur très nettement supérieure à celle rencontrée pour le couplage $^3\text{J}(\text{POCH})$ relatif au proton équatorial des dioxaphosphorinanes-1,3,2 homologues¹⁵ ce qui correspond à un angle dièdre P-O-C , O-C-H proche de 180° . Ces valeurs de couplage

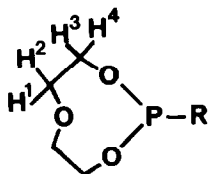


Tableau I : Déplacements chimiques et constantes de couplage relatifs aux protons.

R	solvant	Temp. (°C)	Déplacements chimiques (ppm)				Constantes de couplage (Hz)					
			H ¹	H ²	H ³	H ⁴	H ¹ H ²	H ¹ H ³	H ¹ H ⁴	H ² H ³	H ² H ⁴	H ³ H ⁴
1 Cl	CD ₂ Cl ₂	- 25	3,71	3,85	3,97	4,43	-13,4	5,2	2,3	2,5	7,3	-12,4
2 OCH ₃	C ₆ D ₆	35	3,20	3,68	4,43	3,97	-12,8	8,6	2,3	2,5	4,2	-12,5
3 C ₆ H ₅	C ₆ D ₆	35	3,24	3,71	4,08	3,77	-12,7	9,8	1,9	2,0	2,4	-12,5
4 CH ₃	C ₆ D ₆	35	3,25	3,73	4,00	3,69	-12,9	10,3	1,6	1,8	2,0	-12,5
5 N(CH ₃) ₂	C ₆ D ₆	35	3,21	3,72	4,10	3,76	-12,7	9,2	2,0	2,1	3,2	-12,6

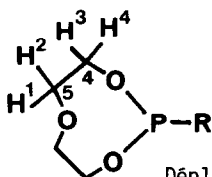


Tableau II : Déplacements chimiques et constantes de couplage relatifs aux noyaux phosphore et carbone.

R	solvant	³¹ P	Déplacements chimiques (ppm)		Constantes de couplage (Hz)					
			C ⁴	C ⁵	³ J(PH ³)	³ J(PH ⁴)	³ J(PH ¹)	³ J(PH ²)	J(PC ⁴)	J(PC ⁵)
1 Cl	CD ₂ Cl ₂	155	71,2 et 66,1*		8,0	17,6	< 0,3	< 0,3	1,4 et 2,6*	
2 OCH ₃	C ₆ D ₆	138,6	**	**	6,6	19,6			**	**
3 C ₆ H ₅	C ₆ D ₆	168	70,2	75,2	5,5	23,7	0,7	< 0,1	12,1	1,7
4 CH ₃	C ₆ D ₆	188,9	70,4	75,9	5,6	23,8	0,9	0,1	12,1	1,7
5 N(CH ₃) ₂	C ₆ D ₆	150,6	66,8	74,3	6,5	21,5	< 0,2	0,7	12,6	0

* Les spectres ¹³C de ce composé sont relatifs à une solution benzénique et l'attribution C⁴ C⁵ peut être inversée dans ce cas.

** La rapide évolution du produit obtenu n'a pas permis de distinguer entre les signaux dus au monomère et à des espèces polymères dans le spectre ¹³C.

³J(POCH), incluant le composé 5 sont proches de celles observées dans les R₂-dioxaphosphorinanes-1,3,2 où le substituant R est en position équatoriale ¹⁶. Il faut cependant remarquer que l'on fait ici une comparaison de résultats obtenus sur des cycles à six et huit chaînons. Or, par passage de l'un à l'autre, on observe une notable augmentation de l'angle de valence P-O-C ¹⁷ qui entraîne un accroissement du couplage ³J(POCH) pour une valeur donnée d'angle dièdre P-O-C, O-C-H ¹⁸. Ces grandes valeurs de couplage ³J(POCH) doivent cependant correspondre à des angles dièdres P-O-C, O-C-H proches de 180°, au moins en ce qui concerne les composés 4 et 5.

La valeur des deux paramètres $^3J(\text{HH})$ et $^3J(\text{POCH})$ amène à considérer que les cycles 3, 4, 5 existent préférentiellement sous une forme à plan de symétrie du type bateau-bateau ou chaise-chaise avec orientation équatoriale du substituant au niveau du phosphore. La mise en évidence par examen de modèle moléculaire d'interactions importantes dans la conformation de type bateau-bateau nous amène à proposer une conformation chaise-chaise, ou proche de celle-ci. Notons cependant que cette dénomination ne s'applique strictement qu'à des molécules où toutes les distances interatomiques dans le cycle sont égales ¹⁹.

Dans le cas des composés 1 et 2, la variation des couplages $^3J(\text{HH})$ et $^3J(\text{POCH})$ avec la température montre la présence d'un équilibre conformationnel plus marqué dans le cas de 1.

Cette étude préliminaire, qui est actuellement prolongée par l'examen d'autres modèles et des études structurales en solide, montre l'existence d'une interaction transannulaire ^{17,20} qui entraîne le basculement du substituant R de l'orientation axiale vers l'orientation équatoriale. Ce basculement est d'autant plus net ($\text{N}(\text{CH}_3)_2$, CH_3 , C_6H_5) que cette tendance se manifeste déjà dans les cycles du type dioxaphosphorinane-1,3,2.

Références

1. F.A.L. Anet, Topics in Current Chemistry, vol.45, p.169, Springer Verlag, Berlin (1974).
2. W.F. Bailey, H. Connon, E.L. Eliel et K.B. Wiberg, *J. Amer. Chem. Soc.*, 100, 2202 (1978).
3. F.A.L. Anet, P.J. Degen et J. Krane, *J. Amer. Chem. Soc.*, 98, 2059 (1976).
4. F.A.L. Anet et P.J. Degen, *J. Amer. Chem. Soc.*, 94, 1390 (1972) ; J. Dale, T. Ekeland et J. Krane, *J. Amer. Chem. Soc.*, 94, 1389 (1972).
5. T.C. Rounds et H.L. Strauss, dans Vibrational Spectra and Structure, Ed. J.R. Durig, vol.9, p.260 (1978).
6. M.J. Gallagner, dans Stereochemistry of Heterocyclic Compounds, Ed. W.L.F. Armarego, vol.II, chapitre 5, J. Wiley, New York, 1977.
7. J.P. Dutasta et J.B. Robert, *J. Amer. Chem. Soc.*, 100, 1925 (1978).
8. H.J. Lucas, F.W. Mitchell Jr. et C.N. Scully, *J. Amer. Chem. Soc.*, 72, 5491 (1950).
9. D.C. Ayres et H.M. Rydon, *J. Chem. Soc.*, 1109 (1957).
10. D.W. White, *Phosphorus*, 1, 33 (1971).
11. W.G. Bentrude et H.W. Tan, *J. Amer. Chem. Soc.*, 95, 4666 (1973).
12. B. Fontal et H. Goldwhite, *Tetrahedron*, 22, 3275 (1966).
13. R.H. Cox, M.G. Newton et B.S. Campbell, *J. Amer. Chem. Soc.*, 93, 528 (1971).
14. R.H. Larkin et R.C. Lord, *J. Amer. Chem. Soc.*, 95, 5129 (1973).
15. D. Gagnaire, J.B. Robert et J. Verrier, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 2392 (1968).
16. W.G. Bentrude, H.W. Tan et K.C. Yee, *J. Amer. Chem. Soc.*, 97, 573 (1975).
17. A.E. Kalinin, V.G. Andrianov et Y.T. Stroutchkov, *Zh. Strukt. Khim.*, 16, 1041 (1975).
18. W.J. Kung, R.E. Marsh et M. Kainosho, *J. Amer. Chem. Soc.*, 99, 5471 (1977).
19. F.A.L. Anet et J. Krane, *Tetrahedron Lett.*, 5029 (1973).
20. M. Dräger, *Chem. Ber.*, 107, 2601 (1974) ; M. Dräger et M. Engler, *Z. Anorg. All. Chem.*, 405, 183 (1974).