

DIOXA-1,3-DIPHOSPHA-2,6-CYCLOOCTANE, CYCLE A HUIT CHAINONS
 A DEUX ATOMES DE PHOSPHORE DIFFERENTS ; DIMERES CYCLIQUES A SEIZE CHAINONS

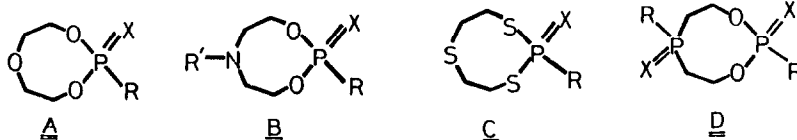
J.P. Dutasta ⁺, K. JURKSCHAT ⁺⁺ et J.B. Robert ⁺⁽⁺⁾

⁺ Laboratoires de Chimie, Département de Recherche Fondamentale, ERA CNRS n° 674, Centre d'Etudes Nucléaires de Grenoble, 85 X, F.38041 GRENOBLE CEDEX, France.

⁺⁺ Sektion Chemie, Martin Luther Universität, HALLE, République Démocratique Allemande.

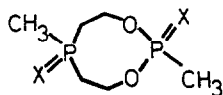
Abstract : The cyclisation reaction of P-Methyldiethanolphosphane ($\text{CH}_3\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$) with Methylchlorophosphane leads, in addition to the two expected eight-membered rings 2,6-Dimethyl-1,3-dioxa-2,6-diphosphacyclooctane, to the corresponding sixteen-membered ring dimers.

Les hétérocycles phosphorés de taille supérieure à six (1) sont encore rares et nombre de leurs propriétés mal connues. Parmi ces composés, se trouvent les cycles à huit chaînons possédant des hétéroatomes en positions 1, 2, 3 et 6. Du point de vue stéréochimique, ces molécules représentent d'intéressants modèles pour l'étude des interactions transannulaires impliquant l'atome de phosphore comme, par exemple, dans les trioxa-1,3,6-phospha-2-cyclooctanes A (2)(3), les dioxa-1,3-aza-6-phospha-2-cyclooctanes B (3)(4) et les trithia-1,3,6-phospha-2-cyclooctanes C (5). Un autre intérêt de ces molécules réside dans leur possible utilisation en chimie de coordination (6). Il est intéressant de remarquer que peu d'attention a été portée à la synthèse de dérivés cycliques à huit chaînons contenant deux atomes de phosphore (7).



X doublet libre, O, S, Se

Nous rapportons dans cette note la première synthèse d'un cycle à huit chaînons dioxa-1,3-diphospha-2,6-cyclooctane D où X est un doublet libre et R un groupement méthyle. Cette molécule contient deux atomes de phosphore chimiquement différents, l'un de type phosphane, l'autre de type phosphonite, et existe sous deux formes diastéromères différentes 1 et 1'. Les composés thioxo (2, 2') et selenoxo (3, 3') correspondants ont également été préparés.



X doublet libre 1, 1'
 X S 2, 2'
 X Se 3, 3'

Le mélange des composés 1 et 1' est obtenu par réaction du diol approprié $\text{CH}_3\text{P}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$ (8) sur le dichlorophosphane CH_3PCl_2 en présence de triéthylamine, en utilisant le benzène comme solvant. En fin de réaction, le mélange brut montre dans son spectre RMN ³¹P plusieurs pics localisés dans les régions phosphane et phosphonite (9). Après

filtration du chlorhydrate, évaporation du solvant et distillation, on obtient le mélange des deux diastéréomères $\underline{1}$ et $\underline{1}'$ qui n'ont pas été séparés l'un de l'autre.

L'identification des composés $\underline{1}$ et $\underline{1}'$ est basée sur l'analyse élémentaire (valeurs calculées pour $C_6H_{14}O_2P_2$: C 40,00 ; H 17,78 ; P 34,44 ; valeurs trouvées : C 39,84 ; H 17,84 ; P 33,37) sur la spectrographie de masse (présence du pic moléculaire) et sur la RMN. Les données essentielles RMN ^{31}P sont rapportées dans le tableau ci-dessous. On notera qu'un seul des deux isomères, $\underline{1}$, montre un couplage à longue distance $^4J(PP)$.

Tableau 1 : Données spectrales RMN ^{31}P des isomères $\underline{1}$ et $\underline{1}'$. Les déplacements chimiques sont donnés en valeurs positives à champ faible de H_3PO_4 85 %. Les couplages sont donnés en Hz, les valeurs $^1J(PC)$ sont relatives aux groupements méthyles.

Isomère	P(phosphane)			P(phosphonite)		
	$\delta^{31}P$ (ppm)	$^1J(PC)$	$^4J(PP)$	$\delta^{31}P$ (ppm)	$^1J(PC)$	$^5J(PC)$
$\underline{1}$	-42,1	11,2	4,5	172,5	18,7	1,5
$\underline{1}'$	-38,5	12,0	0	183,0	28,7	0

Les composés tricoordinés $\underline{1}$ et $\underline{1}'$ sont aisément transformés en les dérivés thioxo ($\underline{2}$, $\underline{2}'$) et selenoxo ($\underline{3}$, $\underline{3}'$) correspondants par addition directe de soufre ou de sélénium. Les diastéréoisomères $\underline{2}$ et $\underline{2}'$, et $\underline{3}$ et $\underline{3}'$ peuvent être séparés par cristallisation fractionnée dans le benzène. Ces composés sont identifiés par analyse élémentaire, spectrographie de masse et RMN. L'analyse élémentaire effectuée sur les mélanges non séparés $\underline{2}, \underline{2}'$ et $\underline{3}, \underline{3}'$ donne les résultats suivants : $\underline{2}, \underline{2}'$ valeurs calculées pour $C_6H_{14}O_2P_2S_2$: C 29,50 ; H 5,73 ; P 25,41 ; S 26,23 ; valeurs trouvées : C 29,51 ; H 5,62 ; P 25,40 ; S 26,11. $\underline{3}, \underline{3}'$ valeurs calculées pour $C_6H_{14}O_2P_2Se_2$: C 21,30 ; H 4,14 ; P 18,34 ; valeurs trouvées : C 21,42 ; H 4,19 ; P 18,12.

Les paramètres de RMN ^{31}P sont indiqués ci-dessous, ainsi que les températures de fusion. L'identification des isomères, disposition relative cis ou trans des substituants par rapport au plan moyen du cycle au niveau des atomes de phosphore, a été obtenue à partir d'une étude cristallographique actuellement en cours.

	T_f (°C)	Déplacements chimiques phosphore (ppm)	
$\underline{2}$ isomère trans	116	93,0	36,0
$\underline{2}'$ isomère cis	174	93,6	35,9
$\underline{3}$ isomère trans	152	95,5	21,6
$\underline{3}'$ isomère cis	184	97,3	21,3

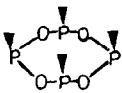
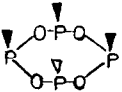
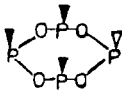
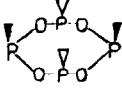
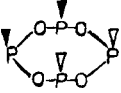
Il est intéressant de noter que, lors de la préparation des cycles à huit chaînons $\underline{1}$ et $\underline{1}'$ on voit apparaître dans le spectre de RMN ^{31}P du mélange réactionnel, un ensemble de signaux noté E, autres que ceux qui correspondent à $\underline{1}$ et $\underline{1}'$. Ces signaux supplémentaires E se trouvent dans la région de déplacement chimique des phosphanes et des phosphonites (9). Ces signaux sont attribués aux différents isomères possibles cycliques à seize chaînons isomères des dioxa-1,3-diphospha-2,6-cyclooctanes $\underline{1}$ et $\underline{1}'$. Cette attribution est basée sur les arguments suivants :

- L'isolement par distillation d'un mélange ne donnant dans le spectre RMN ^{31}P que l'ensemble de signaux E correspond à une analyse élémentaire $(C_6P_2O_2H_{14})_n$.

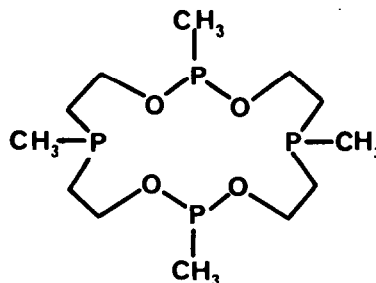
- Par addition de soufre, on obtient un mélange de formule brute $(C_6P_2O_2S_2H_{14})_n$, qui montre en spectrographie de masse le pic moléculaire correspondant aux dimères des espèces $\underline{\underline{2}}$ et $\underline{\underline{2'}}$ $(C_6P_2O_2S_2H_{14})_2$.

- Les dimères considérés peuvent exister sous cinq formes diastéréoisomères, en raison des différentes orientations relatives possibles des substituants au niveau des atomes de phosphore. Le type de spectre RMN ^{31}P découplé du proton qui en résulte et le nombre de déplacements chimiques ^{31}P dans la région phosphane ou phosphonite, est indiqué dans le tableau ci-dessous. En considérant que les couplages $^8J(PP)$ sont nuls, les spectres A_2X_2 , $AA'XX'$ et ABX_2 donneront un total de cinq triplets dans la région phosphane. Un triplet supplémentaire est attendu pour la partie A_2 du spectre A_2XY si les valeurs $^4J(PP)$ sont proches. L'ensemble de six triplets attendu dans la région phosphane du spectre ^{31}P correspond à ce qui est expérimentalement observé. L'ensemble de six triplets attendu est aussi observé dans la partie phosphonite du spectre RMN ^{31}P .

Tableau 2 : Type de spectre RMN ^{31}P des espèces dimères et dénombrement des différents déplacements chimiques $\delta^{31}P$.

	spectre ^{31}P	phosphane	phosphonite
	A_2X_2	1	1
	A_2XY	1	2
	ABX_2	2	1
	A_2X_2	1	1
	$AA'XX'$	1	1

La condensation du méthyl-diéthanol phosphane $CH_3P(CH_2CH_2OH)_2$ sur le méthyl dichlorophosphane CH_3PCl_2 permet donc d'obtenir, à côté des isomères cycliques à huit chaînons du diméthyl-2,6-dioxa-1,3-diphospha-2,6-cyclooctane, les dimères cycliques à seize chaînons. Cette classe de composés nouveaux peut présenter d'intéressantes propriétés du point de vue de la stéréochimie et de la complexation.



References

- (1) M.J. GALLAGHER, Stereochemistry of Heterocyclic Compounds, part II, W.L.F. ARMAREGO, Ed., Wiley, New York (1977).
 - (2) J.P. DUTASTA et J.B. ROBERT, J. Amer. Chem. Soc., 100, 1925 (1978) ; J.P. DUTASTA, J.B. ROBERT et M. VINCENS, Tetrahedron Lett., 933 (1979).
 - (3) R.K. SHARMA, K. SAMPATH et R. VAIDYANATHASWAMY, J. Chem. Research (S) 12 (1980) ; (M) 0217 (1980).
 - (4) A.E. KALININ, V.G. ANDRIANOV et Y. STROUTCHKOV, Zh.Strukt. Khim., 16, 1041 (1975).
 - (5) J. MARTIN et J.B. ROBERT, Acta Cryst., B.35, 1623 (1979).
 - (6) C. PRADAT, J.G. RIESS, D. BONDOUX, B.F. MENTZEN, I. TKATCHENKO et D. HOUALLA, J. Amer. Chem. Soc., 101, 2234 (1979).
 - (7) V.G. MÄRKL, G. YU JIN et CH. SCHOERNER, Tetrahedron Lett., 1409 (1980).
 - (8) A. TZSCHACH, W. RADKE et W. HULIG, Z, Chem., 19, 252 (1979).
 - (9) M.M. CRUTCHFIELD, C.H. DUNGAN, J.H. LETCHER, V. MARK et J.R. VAN WAZER, dans Topics in Phosphorus Chemistry, vol. 5, M. GRAYSON et E.J. GRIFFITH, Ed., Wiley, New-York.
- (+) membre de l'Université Scientifique et Médicale de Grenoble.

(Received in France 15 April 1981)