

ETUDE PAR RMN DE DERIVES PHOSPHORES*

ETUDE DE DIAZAPHOSPHOLANES-1,3,2

J. P. ALBRAND, A. COGNE, D. GAGNAIRE et J. B. ROBERT

(Laboratoire de Chimie Organique Physique, Centre d'Etudes
Nucléaires de Grenoble, CEDEX n° 85, F. 38-Grenoble-Gare, France

(Received in France 9 July 1971; Received in the UK for publication 11 September 1971)

Résumé—On a analysé les spectres de RMN (systèmes AA'BB'X) de six R-2-diméthyl-1,3-diazaphospholane-1,3,2 (R = Cl, F, Me, Ph, OMe, N(Me)₂).

Des différences entre les paramètres $^3J(AA')$, $^3J(BB')$ et $^1J(^{13}C-H_A) - ^1J(^{13}C-H_B)$ sont observées dans les dérivés portant les substituants Cl, OMe et N(Me)₂.

Dans tous les dérivés étudiés, les constantes $^3J(P-N-C-H_A)$ et $^3J(P-N-C-H_B)$ ont le même signe, probablement positif. Ces constantes présentent, de plus, une nette stéréospécificité et se classent en deux groupes de valeurs, les unes comprises entre 2,2 et 3,5 Hz, les autres entre 5,9 et 12,9 Hz.

La stéréochimie au niveau de l'azote et du phosphore est discutée en fonction de l'influence des doublets libres de l'azote et du phosphore sur les différents paramètres observés.

Abstract—The NMR Spectra of six 2-R-1,2-dimethyl-1,3,2-diazaphospholane (R = Cl, F, Me, Ph, OMe, N(Me)₂) have been analyzed in terms of AA'BB'X systems.

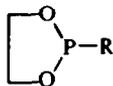
Some differences between the parameters $^3J(AA')$ — $^3J(BB')$ and $^1J(^{13}C-H_A) - ^1J(^{13}C-H_B)$ have been observed in the derivatives bearing at phosphorus the substituents Cl, OMe and N(Me)₂.

In all the compounds under studies, the coupling constants $^3J(P-N-C-H_A)$ and $^3J(P-N-C-H_B)$ have like signs, probably positive. These spin-couplings exhibit a neat stereospecificity and range in two classes, the first one containing values between 2,2 and 3,5 Hz, the second one values between 5,9 and 10,9 Hz.

The stereochemistry at nitrogen and phosphorus is discussed with reference to the influence of the nitrogen and phosphorus lone pairs on the observed parameters.

INTRODUCTION

Des études antérieures de RMN effectuées sur des composés phosphorés tricoordinés du type dioxaphospholane-1,3,2 A^{1,2} ont montré que les constantes de couplage $^3J(P-O-C-H)$ intéressant les protons du cycle présentent, d'une part une nette stéréospécificité, d'autre part une relative indépendance par rapport à la nature du substituant porté par le phosphore. Dans le cadre d'une étude comparative

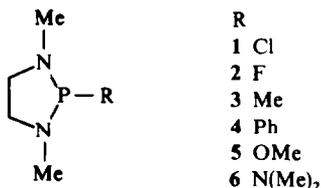


Dioxaphospholane-1,3,2

des constantes de couplage $^3J(P-O-C-H)$, $^3J(P-N-C-H)$ et $^3J(P-S-C-H)$ dans les hétérocycles à cinq chaînons du phosphore, nous présentons ici les résultats de

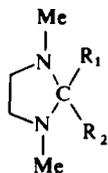
* Articles précédents dans cette série: voir références 8 et 19.

l'étude en RMN des diazaphospholane-1,3,2 (1 à 6) qui présentent, au niveau du phosphore, des substituants différant tant par leur encombrement que par leurs propriétés électroniques.



Plusieurs travaux récents ont montré que la liaison P-N présente un caractère particulier qui se manifeste notamment par l'accroissement de la basicité du phosphore aux dépens de l'azote dans les composés à liaison P-N³⁰, la barrière de rotation élevée autour de la liaison P-N⁴ et la disposition plane des liaisons autour de l'atome d'azote lorsqu'il se trouve en position α d'un atome de phosphore tricoordiné mise en évidence par diffraction électronique⁵ et par rayons X.⁶ Toutes ces propriétés traduisent une modification de l'état d'hybridation de l'azote suivant qu'il se trouve en position α d'un atome de carbone ou d'un atome d'azote et suggèrent une contribution (p-d) π à la liaison P-N.

Compte tenu de ces données, nous nous sommes attachés à déterminer quels pouvaient être les renseignements apportés par l'étude des constantes de couplage $^3J(\text{P-N-C-H})$ sur ce caractère particulier de la liaison P-N. Parallèlement, nous avons examiné plus particulièrement les déplacements chimiques et les constantes de couplage $^3J(\text{H, H})$ ou $^1J(^{13}\text{C-H})$; une étude précédente, portant sur des imidazolidines B⁷ nous a montré en effet que ces derniers paramètres sont sensibles à la localisation des doublets libres des atomes d'azote.



Imidazolidines-1,3

ANALYSE DES SPECTRES DE RMN

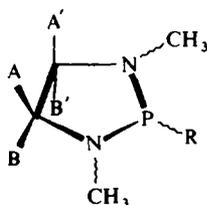
Généralités

Les six diazaphospholanes étudiés portent au niveau du phosphore les substituants Cl, F, Me, Ph, OMe et N(Me)₂ (Tableau 1). Les spectres de RMN enregistrés à température ordinaire sont du type AA'BB'X (AA'BB' = protons du cycle, X = phosphore) pour les composés 1, 3, 4, 5, 6. Le spectre AA'BB'KX observé pour le composé fluoré 2 a fait l'objet d'une étude séparée.⁸ Le dérivé chloré 1 montre en solution concentrée un spectre particulier qui sera discuté plus loin.

La non-équivalence des protons du cycle dans les composés étudiés traduit la

disposition pyramidale des liaisons au niveau du phosphore, résultat qui était prévisible en fonction des études antérieures sur l'inversion des liaisons dans les dérivés tricoordinés du phosphore^{9, 10} et des études sur les dioxaphospholanes^{1, 2, 11}. La nature du spectre exclut aussi une forme non plane bloquée du cycle.

SCHEMA I



Dans le cas du dérivé chloré **1**, le spectre des protons du cycle obtenu en liquide pur ou en solution concentrée montre un doublet (couplage avec le phosphore) pour les protons méthyléniques du cycle (spectre de type A_4X , Fig. 1). Cette équivalence des protons du cycle doit être rattachée, non à une inversion des liaisons au niveau du phosphore, mais à un échange chimique très sensible à la présence d'impuretés.¹²

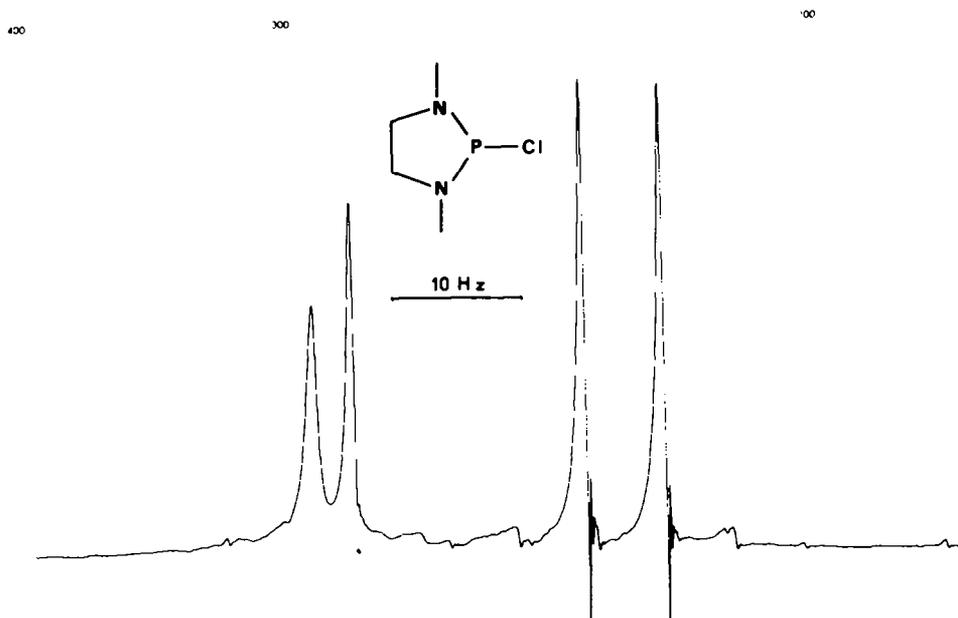
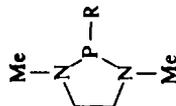


FIG 1. Spectre de RMN du diazaphospholane **1** à 100 MHz: liquide pur, T = 30°

TABLEAU I : RÉSULTATS DE L'ANALYSE DES SPECTRES DE RMN DANS LES DIAZAPHOSPHOLANES 1 À 6



Composé	R	$\delta_A = \delta_A'$	$\delta_B = \delta_B'$	δ_N	Me	$^3J(AA')$	$^3J(BB')$	$^2J(AB)$	$^3J(AB')$	$^3J(PH_A)$	$^3J(PH_B)$	$^3J(PNMe)$
1	Cl	3.26	3.12	2.58	2.58	+8.4	+9.8	-8.9	+6.3	+10.9	+3.5	+15.6
2	F	2.99	2.79	2.54	2.54	+7.9	+7.9	-8.6	+6.3	+2.5	+8.2	+13.1
3	Me	3.12	2.88	2.56	2.56	+7.0	+7.0	-9.2	+5.8	+2.8	+6.4	+15.0
4	Ph	2.99	2.90	2.59	2.59	+6.3	+6.3	-9.0	+5.9	+3	+5.9	+14.8
5	OMe	3.11	2.88	2.59	2.59	+7.5	+8.0	-8.5	+6.1	+2.2	+7.2	+12.4
6	(Me) ₂ N	3.24	2.91	2.60	2.60	+6.5	+7.3	-8.2	+6.0	+3	+7.5	+12.4 et +7.6(*)

Les déplacements chimiques δ sont exprimés en ppm, à champ faible du TMS, et les constantes de couplage en Hz. Condition de solvant : 1: 20% v/v dans CS₂; 2: 50% v/v dans C₆D₆; 3 et 6: liquide pur; 4: 20% v/v dans CD₂Cl₂; 5: 20% v/v dans C₆D₃CD₃.

* La plus grande constante (12.4 Hz) intéresse les groupes méthyles portés par les azotes intracycliques; l'attribution a été faite en examinant les satellites ¹³C. (cf. texte)

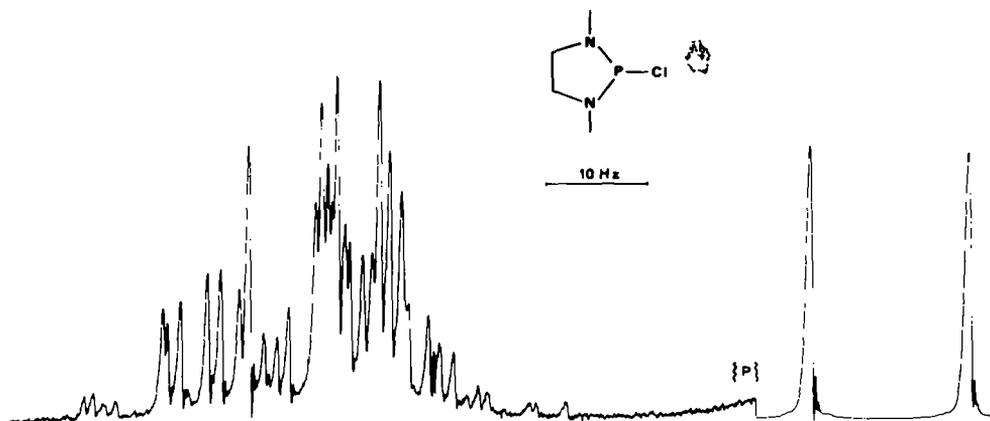


FIG 2. Spectre de RMN du diazaphospholane 1 à 100 MHz: solution 20% v/V dans CS_2 , $T = -40^\circ$ (le gain de l'enregistreur a été divisé par 10 pour enregistrer le doublet des méthyles).

En abaissant la température, et en augmentant la dilution, le spectre devient du type AA'BB'X (Fig. 2).

Analyse des spectres

Les spectres de RMN ont été obtenus à 100 MHz, avec et sans découplage hétéronucléaire du phosphore. L'analyse des sous-spectres AA'BB' a été effectuée suivant les méthodes usuelles.¹³ Les paramètres ainsi obtenus ont été affinés avec le programme itératif LAOCOON III.¹⁴ L'erreur quadratique moyenne sur les transitions attribuées au stade final de l'analyse est dans tous les cas inférieure à 0.1 Hz. L'accord entre le spectre expérimental et le spectre théorique obtenu sur un traceur de courbes digital est toujours très bon. La Fig. 3 montre, à titre d'exemple, le spectre expérimental et le spectre théorique obtenus pour le composé 6.

Signes des constantes de couplage ${}^3J(\text{P-N-C-H})$

On a vu précédemment¹ que, dans les dioxaphospholanes, le signe relatif des constantes ${}^3J(\text{PH}_A)$ et ${}^3J(\text{PH}_B)$ peut être déterminé soit en examinant le spectre des protons à deux fréquences différentes (60 et 100 MHz, par exemple), soit en déterminant le déplacement chimique réel à partir du spectre découplé du phosphore. C'est cette dernière technique qui a été utilisée ici et elle montre que pour tous les diazaphospholanes considérés (1 à 6), les constantes de couplage ${}^3J(\text{P-N-C-H}_A)$ et ${}^3J(\text{P-N-C-H}_B)$ ont le même signe. En ce qui concerne les signes absolus, une étude antérieure⁸ nous a montré que les constantes ${}^3J(\text{P-N-C-H}_A)$, ${}^3J(\text{P-N-C-H}_B)$ et ${}^3J(\text{P-N-Me})$ sont positives dans le cas du composé fluoré 2. L'examen des résultats

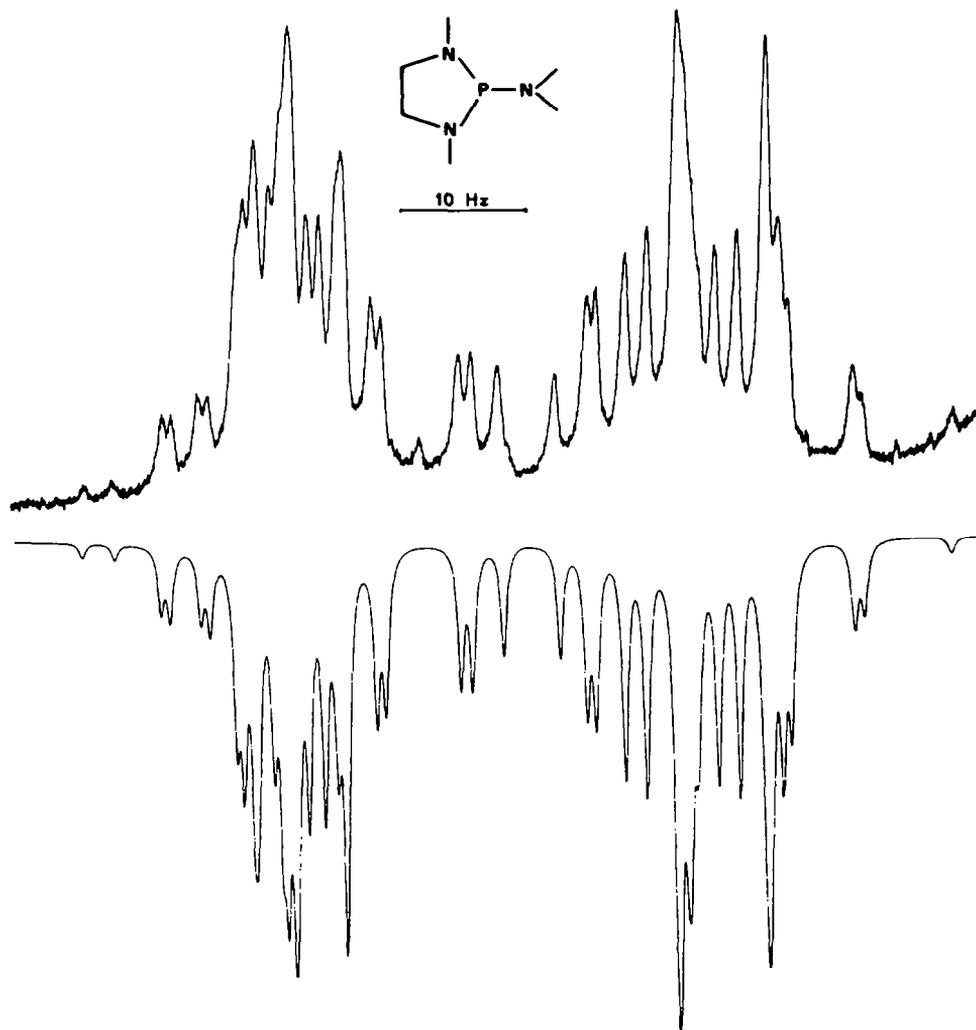


FIG 3. Spectre expérimental observé à 100 MHz pour les protons méthyléniques dans le diazaphospholane 6 et spectre théorique calculé avec les paramètres du Tableau 1.

de l'analyse des spectres de RMN, rassemblés dans le Tableau 1, montre que dans les composés 1, 3, 4, 5 et 6, la valeur de l'une des constantes ($^3J(\text{P-N-C-H}_A)$ ou $^3J(\text{P-N-C-H}_B)$) est toujours supérieure à 5 Hz. Compte tenu des signes observés dans le composé fluoré 2, il apparaît très improbable qu'une valeur de $^3J(\text{P-N-C-H})$ supérieure à 5 Hz puisse être négative. C'est pourquoi, nous avons affecté un signe positif à toutes les constantes $^3J(\text{P-N-C-H})$ figurant dans le Tableau 1.

Examen des satellites ^{13}C : attribution des constantes $J(\text{AA}')$ et $J(\text{BB}')$ aux protons a champ faible et a champ fort

L'examen du Tableau 1 montre que dans les composés 1, 5, 6 pour lesquels les constantes $^3J(\text{AA}')$ et $^3J(\text{BB}')$ sont inégales, on a attribué la plus grande constante

$^3J(\text{H}, \text{H})$ aux protons à champ fort BB' et la plus petite aux protons à champ faible AA'. Cette attribution ne peut être faite par simple examen du spectre AA'BB' et repose en fait sur l'examen des satellites ^{13}C suivant une technique décrite précédemment pour les imidazolidines.⁷

Dans le cas des composés étudiés ici, les satellites ^{13}C ont été examinés avec irradiation du phosphore afin de simplifier les spectres (Fig. 4). L'analyse du signal satellite qui représente la partie AB d'un spectre ABXY permet de fixer sans ambiguïté l'attribution des constantes $^3J(\text{HH}')$, et les résultats sont indiqués dans le Tableau I. Dans

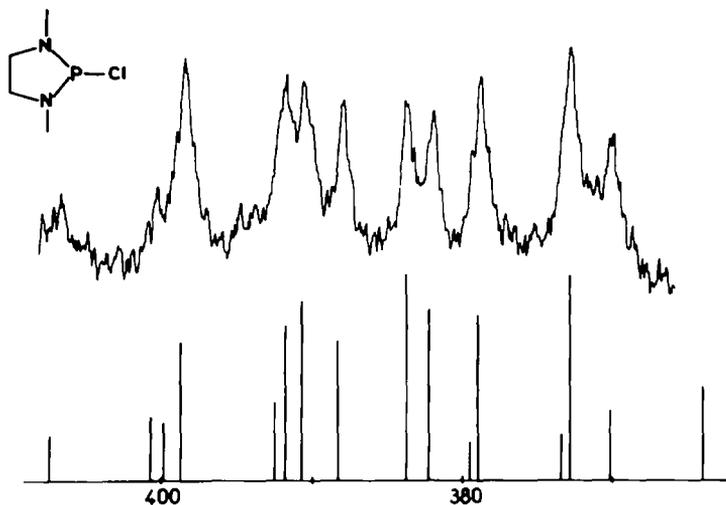


FIG 4. Satellite ^{13}C champ faible des protons AA' dans le diazaphospholane 1 et partie AB du spectre ABXY calculé avec les paramètres des Tableaux 1 et 2 (le phosphore est entièrement découplé; les marques de fréquence sont en Hz à champ faible du TMS; la raie à champ le plus fort a été omise sur cet enregistrement)

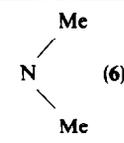
tous les cas ou il y a inégalité entre $^3J(\text{AA}')$ et $^3J(\text{BB}')$, la constante de couplage la plus élevée est relative aux protons à champ fort. Les valeurs des constantes de couplage $J(^{13}\text{CH})$ sont données dans le Tableau II.

Attribution des constantes $^3J(\text{P-N-Me})$ dans le diméthylamino-2 diazaphospholane-1,3,2 (6)

Le composé 6 présente deux doublets pour les groupes méthylamino avec des constantes $^3J(\text{P-N-Me})$ différentes (7.6 et 12.4 Hz). L'attribution respective de ces



TABLEAU II. VALEUR DES CONSTANTES DE COUPLAGE $^1J(^{13}\text{CH}_A)$ ET $^1J(^{13}\text{CH}_B)^*$

R	Cl (1)	Me (2)	Ph (4)	OMe (5)	
$^1J(^{13}\text{CH}_A)$	143.0	138.8	133.4	136.5	137.5
$^1J(^{13}\text{CH}_B)$	141	138.8	133.4	140.1	139.5

A représente les protons à champ faible, B les protons à champ fort.

* Les constantes de couplage $J(^{13}\text{CH})$ n'ont pas été déterminées dans le cas du dérivé (2) en raison de la présence de deux hétéroatomes de spin 1/2 (fluor et phosphore) qui compliquent le spectre.

doublets aux méthyles portés par les azotes intracycliques et par l'azote extracyclique a été faite en examinant les satellites ^{13}C de ces deux doublets (Fig. 5). Le satellite du doublet d'écart 7.6 Hz présente une structure supplémentaire de quadruplet due à une constante de couplage à longue distance $J = 0.5$ Hz. Une valeur aussi élevée ne peut correspondre qu'à une constante à travers quatre liaisons intéressant les méthyles portés par l'azote extracyclique, donc la constante $^3J(\text{P-N-C-H})$ relative au groupement diméthylamino extracyclique est égale à 7.6 Hz.

DISCUSSION DES RESULTATS

Comparaison des paramètres $^3J(\text{H}, \text{H})$ et $^1J(^{13}\text{C-H})$ entre imidazolidines et diazaphospholanes

Une étude antérieure sur des imidazolidines (B)⁷ nous a amenés à admettre que

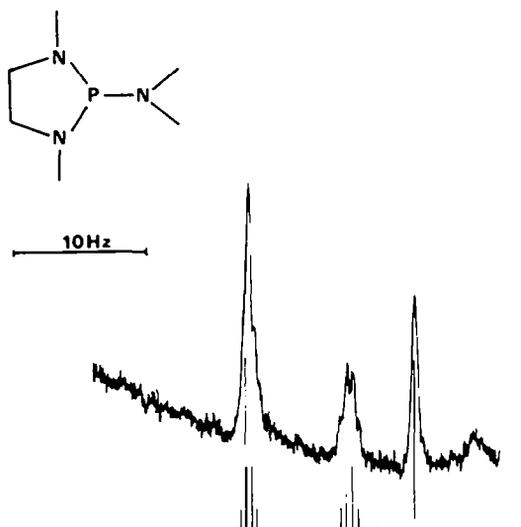


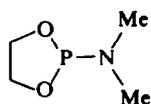
Fig 5. Satellite ^{13}C champ fort des protons des groupes méthyles dans le diazaphospholane 6. Le doublet d'écart 7.6 Hz présente une structure supplémentaire de quadruplet 1.3.3.1 du à une constante $^4J = 0.5$ Hz entre les deux méthyles extracycliques

le doublet libre de l'azote possède une position préférentielle *cis* par rapport à deux des protons méthyléniques du cycle (AA'), les deux autres étant notés (BB'), ce qui permet d'expliquer: (a) un grand déplacement chimique entre AA' et BB' ($\delta_A - \delta_B \approx 0.8$ ppm); (b) une différence entre ${}^3J(\text{AA}')$ et ${}^3J(\text{BB}')$: ${}^3J(\text{BB}') - {}^3J(\text{AA}') \approx 2$ Hz; (c) une différence entre les couplages ${}^1J(^{13}\text{CH})$:

$${}^1J(^{13}\text{CH}_A) - {}^1J(^{13}\text{CH}_B) \approx 10 \text{ Hz.}$$

Ces différences ont été attribuées à l'effet du doublet libre de l'azote dont l'état d'hybridation est sp^3 dans le cas des imidazolidines; il était donc intéressant d'en voir la modification lorsqu'on passe aux diazaphospholanes.

En examinant les résultats des Tableaux 1 et 2, on constate que trois des diazaphospholanes étudiés, le dérivé chloré **1**, le dérivé diméthylamino **6** et le dérivé méthoxylé **5**, présentent une différence entre les constantes ${}^3J(\text{AA}')$ et ${}^3J(\text{BB}')$ et une différence entre les constantes ${}^1J(^{13}\text{C}-\text{H}_A)$ et ${}^1J(^{13}\text{C}-\text{H}_B)$. Cependant, si pour les valeurs de ${}^3J(\text{AA}')$ et ${}^3J(\text{BB}')$, on a dans les trois composés la même disposition que dans les imidazolidines (A à champ faible, ${}^3J(\text{AA}') < {}^3J(\text{BB}')$), il n'en est pas de même pour les constantes ${}^1J(^{13}\text{C}-\text{H}_A)$ et ${}^1J(^{13}\text{C}-\text{H}_B)$ puisque, seul le dérivé chloré **1** montre la même disposition que dans les imidazolidines et avec une différence beaucoup plus petite (${}^1J(^{13}\text{C}-\text{H}_A) - {}^1J(^{13}\text{C}-\text{H}_B) = 2$ Hz). Le composé chloré **1** se distingue par ailleurs des autres dérivés par le fait que la plus grande constante de couplage avec le phosphore est observée pour les protons à champ faible. Il faut noter aussi que dans ces trois dérivés (**1**, **5**, **6**), les différences de déplacement chimique δ_{AB} sont nettement plus petites que celles observées dans les imidazolidines (0.2 ppm environ contre 0.8 ppm environ). Ces différences δ_{AB} sont d'ailleurs du même ordre de grandeur que dans les dérivés **2**, **3**, **4**, dans lesquels les différences entre les constantes de couplage sont absentes. On peut d'ailleurs noter, à propos du composé diméthylamino **6**, que des différences entre les constantes ${}^3J(\text{AA}')$, ${}^3J(\text{BB}')$, ${}^1J(^{13}\text{C}-\text{H}_A)$ et ${}^1J(^{13}\text{C}-\text{H}_B)$ s'observent aussi dans le dioxaphospholane homologue¹⁵:



$$\begin{aligned} \delta_A &= 4.09 \text{ ppm}; {}^3J(\text{AA}') = 6.5 \text{ Hz}; {}^1J(^{13}\text{C}-\text{H}_A) = 146.5 \\ \delta_B &= 3.78 \text{ ppm}; {}^3J(\text{BB}') = 7.1 \text{ Hz}; {}^1J(^{13}\text{C}-\text{H}_B) = 149.5. \end{aligned}$$

L'interprétation des différences observées entre les constantes ${}^3J(\text{AA}')$, ${}^3J(\text{BB}')$, ${}^1J(^{13}\text{C}-\text{H}_A)$ et ${}^1J(^{13}\text{C}-\text{H}_B)$ est donc fort délicate puisque l'origine de ces différences n'est pas forcément la même dans les trois composés **1**, **5** et **6**, et dans les imidazolidines étudiées précédemment.⁷ On constate cependant que, d'une manière générale, lorsqu'on passe des imidazolidines aux diazaphospholanes on a, soit une diminution, soit une disparition complète des différences sur les constantes ${}^3J(\text{HH})$ et ${}^1J(^{13}\text{CH})$, ce qui est en accord avec une plus grande planéité moyenne au niveau de l'azote dans le cycle diazaphospholane. Cette planéité est favorisée a priori par le caractère $p_x - d_x$ de la liaison P-N, mais peut aussi être expliquée par une inversion rapide au niveau de l'azote sans préférence conformationnelle pour l'un ou l'autre côté du plan moyen du cycle dans les diazaphospholanes étudiées. Il ne semble pas, enfin, que les tendances notées ici se restreignent aux composés tricoordinés du phosphore puisque dans une série d'oxo-2-diazaphospholanes-1,3,2 étudiées par Navech et Bousquet,¹⁶ aucun des dérivés étudiés ne présente de différence entre les constantes ${}^3J(\text{AA}')$ et ${}^3J(\text{BB}')$.

Discussion sur les valeurs des constantes de couplage proton-phosphore

De l'examen des valeurs des constantes $^3J(\text{P-N-C-H})$, rassemblées dans le Tableau 1, on peut dégager deux traits remarquables:

la dispersion relative des constantes $^3J(\text{P-N-Me})$ qui présentent, d'une manière générale, des valeurs supérieures à celles observées dans les composés non cycliques (voir Tableau 3):

le fait que les constantes $^3J(\text{P-N-C-H}_A)$ et $^3J(\text{P-N-C-H}_B)$ se répartissent, comme dans les dioxaphospholanes, en deux classes de valeurs, petites et grandes, avec toutefois une plus grande dispersion dans chaque classe.

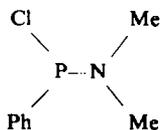
Les valeurs de ces constantes de couplage sont a priori sous la dépendance de trois facteurs principaux qui sont:

un facteur électronique traduisant l'influence du substituant porté par le phosphore sur la nature des liaisons dans le fragment P-N-C-H;

un facteur géométrique caractérisant la disposition relative du phosphore et du proton, représenté par l'angle dièdre du fragment P-N-C-H;

un deuxième facteur géométrique qui, pour un angle dièdre P-N-C-H donné, caractérise la disposition du proton et du doublet libre du phosphore.

Dans le cas des constantes $^3J(\text{P-N-Me})$, l'influence du facteur angle dièdre P-N-C-H ne peut être évaluée en raison de la rotation du groupement méthyle. Les valeurs observées ne peuvent donc être discutées que si l'on suppose l'influence de ce facteur à peu près constante dans les composés étudiés. Cette approximation, valable dans le cas d'une loi de variation de la forme $A + B \cos \Phi$ (Φ représentant l'angle dièdre considéré), peut être très grossière lorsqu'on s'éloigne d'une telle loi, mais reste acceptable si les conformères privilégiés du groupe méthyle sont à peu près les mêmes dans tous les composés étudiés (ou si la rotation était totalement libre). Si l'on fait cette approximation, en se souvenant de sa fragilité, deux facteurs restent alors à examiner, qui sont l'influence du substituant porté par le phosphore, et l'influence de la disposition relative du doublet libre du phosphore et du groupement méthyle. L'examen des valeurs de $^3J(\text{P-N-Me})$ observées dans quelques aminophosphines non cycliques diversement substituées (Tableau 3) montre que la nature des substituants n'a pratiquement aucune influence sur la valeur de $^3J(\text{P-N-Me})$, à l'exception du chlore qui se singularise donc également dans ce cas. Dans les diazaphospholanes étudiées l'influence des substituants ne peut donc pas rendre compte des valeurs élevées observées et de leur dispersion. Le deuxième facteur à prendre en considération est l'influence de la disposition relative du doublet libre du phosphore et du groupement méthyle sur les constantes $^3J(\text{P-N-Me})$. Cette influence a été mise en évidence par l'étude des constantes $^3J(\text{P-C-Me})$ dans des phosphines cycliques^{17, 18, 19} et non cycliques²⁰ et par l'étude de la barrière de rotation autour de la liaison P-N dans les aminophosphines^{4, 21}. Par exemple, dans la chlorodiméthylaminophénylphosphine^{4a, b} les méthyles portés par l'azote deviennent non équivalents à -80° et présentent des constantes de couplage avec le phosphore différant par plus de 12 Hz:



$$^3J(\text{P-N-C-H}_1) = 19.3 \text{ Hz}$$

$$^3J(\text{P-N-C-H}_2) = 6.6 \text{ Hz}$$

TABLEAU III. VALEURS DES CONSTANTES $^3J(\text{P-N-C-H})$ DANS LES AMINOPHOSPHINES $\text{R}_2\text{PN}(\text{Me})_2$

R	F	Cl	Ph	N(Me) ₂	Me
$^3J(\text{P-N-Me})$ référence	9.0 (a)	13.0 (a)	9.5 (a)	8.9 (a)	9.8 (b)

(a) J. F. Nixon et R. Schmutzler, *Spectrochim. Acta* **22**, 565 (1966)(b) R. R. Holmes et R. P. Carter Jr., *Inorg. Chem.* **2**, 1146 (1963)

L'importance de cet effet permet de penser que dans les cycles étudiés ici, de faibles modifications de la disposition des méthyles par rapport au doublet libre du phosphore d'un composé à un autre, peuvent rendre compte de la dispersion des valeurs de $^3J(\text{P-N-Me})$ qui n'a apparemment pas de lien cohérent avec la nature des substituants.

Si l'on considère maintenant les constantes $^3J(\text{P-N-C-H}_A)$ et $^3J(\text{P-N-C-H}_B)$ observées pour les protons du cycle, on constate que, de la même manière que dans les dioxaphospholanes^{1,2} chaque composé présente une petite et une grande valeur suivant la disposition *cis* ou *trans* des protons AA' et BB' par rapport au substituant porté par le phosphore. On peut noter aussi que, comme dans les dioxaphospholanes, la plus grande constante $^3J(\text{P-N-C-H}_B)$ est associée aux protons à champ fort BB' dans tous les composés, à l'exception du dérivé chloré **1**. La disposition inverse observée dans le dérivé chloré **1** est peut être due à un croisement des déplacements chimiques, masquant une influence des doublets libres des azotes sur les déplacements chimiques comparables à l'influence observée dans les imidazolidines.⁷ A ce propos, on a vu dans la première partie de la discussion, que le dérivé chloré est le seul composé étudié dans lequel les paramètres $^3J(\text{HH})$ et $^1J(^{13}\text{C-H})$ présentent les mêmes particularités que dans les imidazolidines. En ce qui concerne l'origine de la stéréospécificité observée, le manque de données sur la conformation adoptée par les cycles diazaphospholanes fait qu'il est difficile d'évaluer les influences respectives des facteurs "angle dièdre P-N-C-H" et "disposition par rapport au doublet libre du phosphore." Sans préjuger de l'origine de cette stéréospécificité, il est cependant probable que dans les dioxaphospholanes et dans les diazaphospholanes, les protons présentant la plus grande constante de couplage ont la même disposition (*cis* ou *trans*) par rapport au substituant porté par le phosphore. Cette suggestion ne repose néanmoins que sur l'ordre des déplacements chimiques observés dans les deux classes de composés et des données supplémentaires sont nécessaires pour établir une corrélation certaine. Il faut rappeler que dans le cas des dioxaphospholanes, les travaux antérieurs^{1,2,22} s'accordent pour attribuer aux protons qui résonnent à champ faible, la disposition *cis* par rapport au substituant du phosphore, mais que cette attribution ne peut être considérée comme fermement établie.

CONCLUSION

En résumé, les résultats obtenus au cours de ce travail permettent de tirer les conclusions ou de faire les suggestions suivantes:

La comparaison des paramètres δH , $^3J(\text{H, H})$ et $^1J(^{13}\text{C-H})$ observés dans les diazaphospholanes-1,3,2 et dans les imidazolidines-1,3 montre que dans les diazaphospholanes, les atomes d'azote ont une plus grande planéité moyenne que dans les

imidazolidines. Cette plus grande planéité peut s'expliquer, soit par une augmentation du caractère sp^2 de l'azote dû à la possibilité de formation d'une liaison $p_x - d_x$ entre l'azote et le phosphore, soit par une inversion rapide au niveau de l'azote accompagnée d'une absence de préférence conformationnelle des groupements méthyles pour l'un ou l'autre côté du cycle.

Dans tous les diazaphospholanes étudiés, les constantes $^3J(P-N-C-H_A)$ et $^3J(P-N-C-H_B)$ ont le même signe et, compte tenu des signes positifs déterminés précédemment dans le dérivé fluoré, il est très probable que toutes les constantes $^3J(P-N-C-H)$ observées sont positives.

Les valeurs des constantes $^3J(P-N-C-H)$ intéressant les groupements méthyle liés aux azotes du cycle sont, d'une manière générale, supérieures à celles observées dans les composés non cycliques et présentent une plus grande dispersion suivant la nature du substituant porté par le phosphore. Ces deux faits peuvent être expliqués par l'influence de la disposition géométrique des groupements méthyle et du doublet libre du phosphore sur ces constantes de couplage.

Les constantes de couplage $^3J(P-N-C-H_A)$ et $^3J(P-N-C-H_B)$ présentent une stéréospécificité analogue à celle observée pour les constantes $^3J(P-O-C-H)$ dans les dioxaphospholanes. Cette stéréospécificité, dont l'origine exacte reste à établir, pourra trouver des applications stéréochimiques lorsque la disposition relative des protons et du substituant porté par le phosphore sera définitivement établie.

PARTIE EXPERIMENTALE

Les spectres de RMN ont été obtenus, comme décrit précédemment,⁸ sur un spectromètre Varian HA. 100; les accumulations de spectre pour l'observation des satellites ^{13}C ont été réalisés avec l'accessoire Varian C. 1024. Les spectres de masse ont été obtenus sur un appareil AEI type MS 9 à double focalisation*.

Les dérivés 1, 5 et 6 ont été préparés suivant le mode opératoire décrit précédemment par Ramirez et al.²³ On a suivi le même mode opératoire pour préparer les dérivés 3 et 4 en remplaçant le trichlorure de phosphore par la dichlorophosphine appropriée.

Diméthyl-1,3-phényl-2-diazaphospholane-1,3,2 (4)†‡ 31 g de dichlorophénylphosphine dans 250 cm³ d'éther, à -70°, on ajoute 15.6 g de N,N'-diméthylethylènediamine et 35 g de Et₃N dans 300 cm³ d'éther. L'addition terminée, on laisse revenir à température ambiante en 1 hr. Le chlorhydrate d'amine est éliminé par filtration sur plaque frittée n° 4. Le phospholane 4 est isolé par distillation. Eb_{0.05} ≈ 78°, Rdt: 30%: (Calc. C₁₀H₁₅N₂P C, 61.84; H, 7.78; N, 14.43; P, 15.98. Tr. C, 61.63; H, 7.95; N, 14.32; P, 15.88%).

Triméthyl-1,2,3-diazaphospholane-1,2,3 (3)† On a utilisé 11.7 g de dichlorométhyphosphine pour 8.2 g de N,N'-diméthyl-éthylènediamine et 20.3 g de Et₃N. Le composé attendu est isolé par distillation. Eb_{1.3} ≈ 40°, Rdt: 20%. Le spectre de masse du produit obtenu présente un pic principal pour la valeur de M correspondant à la masse moléculaire attendue, M = 132. La préparation du dérivé fluoré 2 a été décrite par ailleurs.⁸

REFERENCES

- ¹ D. Gagnaire, J. B. Robert, J. Verrier et R. Wolf, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 3719 (1966)
- ² P. Hake, J. P. McNeal et E. J. Goldsmith, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 715 (1968)
- ³ A. H. Cowley et R. P. Pinnell, *Ibid.* **87**, 4454 (1965)
- ^{4a} M. P. Simonnin, J. J. Basselier et C. Charrier, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 3544 (1967);
- ^b H. Cowley, M. J. S. Dewar, W. R. Jackson et W. P. Jennings, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 1025 (1970);

* Nous remercions M. J. Ulrich, du laboratoire de Spectrométrie de Masse (DPC-SIS) du Centre d'Etudes Nucléaires de Grenoble, pour son aimable collaboration dans ce domaine.

† La préparation de ces deux composés a été décrite récemment.²⁴ Les paramètres δ_{N-Me} et $^3J(P-N-Me)$ rapportés diffèrent légèrement de ceux que nous avons observés: $\delta = 2.55$ ppm, $J = 14.7$ Hz pour 3 et $\delta = 2.50$ ppm, $J = 14.3$ Hz pour 4.

- ⁴ J. E. Bissey, H. Goldwhite et D. G. Rowsell, *Organic Magnetic Resonance* **2**, 81 (1970)
- ⁵ L. V. Vilkov, L. C. Khaikin et C. V. Evdokimov, *Zh. Strukt. Khim.* **10**, 1101 (1969); L. C. Khaikin et L. V. Vilkov, *Ibid.* **10**, 722 (1969); L. V. Vilkov, L. C. Khaikin, A. F. Vasiliev, T. L. Italinskaia, N. N. Mielnikov, V. V. Pregrebetski, N. I. Chvetsov-Chilovski, *Doklad. Akad. Nauk S.S.S.R.* **187**, 1293 (1969)
- ⁶ C. E. Nordman et E. D. Morris, *Inorg. Chem.* **8**, 1673 (1969)
- ⁷ J. P. Albrand, A. Cogne, D. Gagnaire, et J. B. Robert, *Tetrahedron* **27**, 2453 (1971)
- ⁸ J. P. Albrand, D. Gagnaire, J. Martin, A. Cogne, J. B. Robert et J. Verrier, *Organic Magnetic Resonance* **3**, 75 (1971)
- ⁹ M. J. Gallagher et I. D. Jenkins, *Topics in Stereochemistry*, 3, chap. 1. E. L. Eliel et N. L. Allinger, Ad., Interscience Publishers, New York, (1968)
- ¹⁰ A. Rauk, L. C. Allen, et K. Mislow, *Angewandte Chemie, Intern. Ed.* **9**, 400 (1970)
- ¹¹ H. Goldwhite, *Chem. and Ind.* 494 (1964)
- ¹² J. E. Bissey, H. Goldwhite et D. G. Rowsell, *Organic Magnetic Resonance* **2**, 81 (1970); R. H. Cox, M. G. Newton et B. S. Campbell, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 528 (1971)
- ¹³ E. W. Garbish, *J. Chem. Education* **45** 480 (1968)
- ¹⁴ A. A. Bothner-By et S. Casellano, *Quantum Chemical Program Exchange*, N° III, Indiana University, Bloomington, Indiana
- ¹⁵ J. B. Robert, *Thèse Université de Grenoble*, (1968); D. Gagnaire *et al.* (résultats non publiés)
- ¹⁶ J. Navech et A. Bousquet, *C.R. Acad. Sci. Paris* **272C**, 246 (1971)
- ¹⁷ S. E. Cremer et R. J. Chorvat, *J. Org. Chem.* **32**, 4066 (1967)
- ¹⁸ L. D. Quin et T. P. Barket, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 4303 (1970)
- ¹⁹ J. P. Albrand, D. Gagnaire, M. Picard et J. B. Robert, *Tetrahedron Letters* 4593 (1970)
- ²⁰ W. McFarlane, *Chem. Comm.* 229 (1968)
- ²¹ J. Nelson, R. Spratt et B. J. Walker, *Ibid.* 1509 (1970)
- ²² D. Z. Denney, G. Y. Chen et D. B. Denney, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 6838 (1969)
- ²³ F. Ramirez, A. V. Patwardhan, H. J. Kugler et C. P. Smith, *Ibid.* **89**, 6276 (1967)
- ²⁴ M. K. Das at J. J. Zuckerman, *Inorg. Chem.* **10**, 1028 (1971)