

MECANISME DE FORMATION ET DE TRANSFORMATION DES SPIROPHOSPHORANES—VI^a

NOUVEAUX SPIROPHOSPHORANES OBTENUS PAR ADDITION 1,4 DE DERIVES CYCLIQUES DU PHOSPHORE TRIVALENT SUR DES SYSTEMES α -DI-INSATURES^b

D. BERNARD et R. BURGADA*

Laboratoire de Synthèse Organique, ERA No. 31, Université Pierre et Marie Curie, 4, place Jussieu, 75230 Paris Cedex 05, France

(Received in France 13 November 1973; Received in the UK for publication 13 September 1974)

Résumé—Des spiroposphoranes obtenus par condensation de dérivés cycliques du phosphore tricoordiné sur les α dicétones et les cétones α éthyléniques sont décrits. Les facteurs stériques et d'électronégativité qui déterminent le nombre d'isomères stables sont considérés, mais aucun mécanisme d'interconversion n'est postulé. Sur des structures comportant deux centres d'asymétrie (phosphore et carbone d'un cycle), l'épimérisation de l'atome de phosphore a pu être étudiée.

Abstract—Spirophosphoranes obtained by addition of tricoordinated phosphorus compounds on α diketones and α ethylenic ketones are discussed. Steric and electronegativity factors which determine the number of stable isomers are considered, but no interconversion mechanism is postulated. Phosphorus epimerization has been studied with compounds containing two centres of asymmetry.

Dans ce travail, nous présenterons la synthèse de nouveaux spiroposphoranes, obtenus par addition d'un dérivé du phosphore tricoordiné sur divers systèmes α diinsaturés. Le squelette moléculaire de ces composés n'étant pas rigide, les arguments permettant d'établir leur structure seront discutés en tenant compte des équilibres permutacionnels existant entre leurs différentes configurations isomères.

Nous développerons particulièrement la présentation des spiroposphoranes comportant un cycle tétraméthyl-dioxaphospholane, afin d'explicitier le mode de raisonnement appliqué.

COMPOSES D'ADDITION AVEC LES α DICETONES

Les phosphoranes monocycliques comportant un cycle dioxaphospholène ont été étudiés d'une manière approfondie par Ramirez.² Bien que ces travaux aient porté essentiellement sur les composés d'addition des phosphines et phosphites acycliques sur les α dicétones, Ramirez et coll. ont montré l'intérêt résultant de l'introduction d'un deuxième cycle dans la structure phosphoranique pour à la fois accroître la stabilité chimique et la stabilité stéréochimique de la structure pentacoordinée.³

L'originalité des composés présentés ici réside dans le fait que les cycles saturés sont substitués au carbone

*Les Parties I, II, III et V^(1a-d) concernent des spiroposphoranes à liaison P-H, la Partie IV^(1a-c) est consacrée à l'étude de spiroposphoranes optiquement actifs.

^bCe travail fait partie de la thèse de doctorat d'état présentée le 5 Avril 1974 à l'Université Paris VI par D. Bernard (N^o d'enregistrement au CNRS A.0.9610).

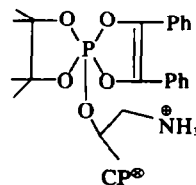
d'une part et comportent deux hétéroatomes d'électronégativité différente directement liés au phosphore d'autre part, ceci impliquant une géométrie préférentielle de la structure BPT¹² (l'atome le plus électronégatif du cycle dans un isomère stable occupant un site axial de la BPT). Enfin, nous avons introduit un cycle à 4 atomes, dans le but d'accroître la contrainte stérique.

Spiroposphoranes comportant un cycle tétraméthyl dioxaphospholane.

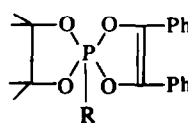
Tous les spiroposphoranes décrits dans ce paragraphe seront obtenus suivant la réaction de la Fig. 1.

Les composés du Tableau 1 sont obtenus par addition des méthoxy 2 ou diméthylamino 2 tétraméthyl 4-5 dioxaphospholane 1, 3, 2 sur le biacétyle, le benzile et sur la phényle-1 propanedione 1, 2.

En RMN de ³¹P, tous ces composés ont un déplacement chimique de +35 ppm (± 1 ppm), caractéristique d'une structure comportant un atome de phosphore pentacoordiné. La nature du substituant extracyclique (groupe méthoxy ou diméthylamino) n'a pas d'influence sur cette grandeur (contrairement aux dérivés tricoordinés correspondants). Cependant, les pentaoxy-spiroposphoranes 7, 8 et 9 ont un déplacement chimique



7: $\delta^{31}\text{P} = +37.5 \text{ ppm}^{4*}$



8: R = OPh $\delta^{31}\text{P} = +40 \text{ ppm}^{4*}$

9: R = OCOPh $\delta^{31}\text{P} = +39 \text{ ppm}^{4*}$

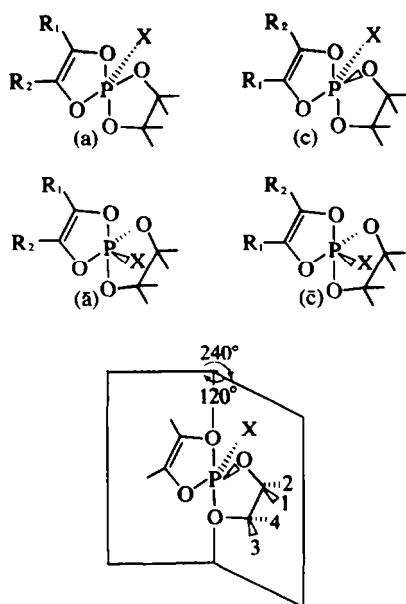


Fig. 2

équivalents: (a) site 1 ou équatorial trans (e.t.) substituant porté par un carbone lié à un oxygène en position équatoriale et situé dans le petit dièdre (déterminé par les 2 cycles) de 120° ; (b) site 2 ou équatorial cis (e.c.) site géminé du site 1, situé dans le grand dièdre de 240° (contenant le substituant extracyclique); (c) site 3 ou axial trans (a.t.) substituant porté par un carbone lié à un oxygène en position axiale et situé dans le petit dièdre de 120° ; (d) site 4 ou axial cis (a.c.), site géminé du site 3 mais situé dans le grand dièdre de 240° .

Le couplage des protons du groupe extracyclique avec l'atome de phosphore est en général plus grand de 2 à 3 Hz dans le dérivé pentacoordiné que dans le dérivé tricoordiné correspondant. La multiplicité des signaux RMP correspondants aux groupes méthyles du cycle dioxaphospholane varie suivant le composé de 1 à 4: (a) Si $R_1 = R_2$, on observe 2 singulets lorsque $X = \text{NMe}_2$ (1 et 3) et un seul singulet lorsque $X = \text{OMe}$ (4 et 6); (6) Si $R_1 \neq R_2$, on observe 4 singulets lorsque $X = \text{NMe}_2$ (2) et 3 singulets lorsque $X = \text{OMe}$ (4 singulets dans CDCl_3) (5).

L'aspect des spectres ne change pas (sauf pour 5) lorsqu'ils sont enregistrés dans CDCl_3 à la place de C_6D_6 , tant à 60 qu'à 100 MHz. L'irradiation du noyau ^{31}P (découplage hétérocléaire $^1\text{H} \{^{31}\text{P}\}$) ne modifie pas la multiplicité de ces signaux. Les 4 sites du cycle dioxaphospholane (e.c., e.t., a.c., a.t.) n'étant pas équivalents, nous aurions dû observer pour chacun des 4 groupes méthyles un signal de RMP par structure isomère, à la condition que celles-ci soient figées.

Au cours de l'étude des spiroposphoranes décrits ici, nous n'avons jamais pu mettre en évidence, un éventuel équilibre entre structure pentacoordinée et structure tétracoordinée (équilibre susceptible d'expliquer l'interconversion des isomères par un mécanisme dit irrégulier,^{3c} procédant par variation de la coordinence de

l'atome de phosphore donc avec rupture de liaison).

Dans la suite de notre exposé, nous allons admettre implicitement qu'une permutation C_1 ⁶ conduisant à un double échange axial-équatorial est celle qui, énergétiquement, est la plus favorisée en l'absence de contrainte résultant de l'électronégativité différente des hétéroatomes liés au phosphore. Ceci repose notamment sur des études spectrales.⁷

Les spiroposphoranes existant sous plusieurs configurations stables, celles-ci pouvant s'équilibrer en solution à la température ambiante, l'interprétation des spectres RMP doit se faire en tenant compte à la fois des espèces en présence, et de leur vitesse d'isomérisation, relativement à la fréquence du moyen d'observation.

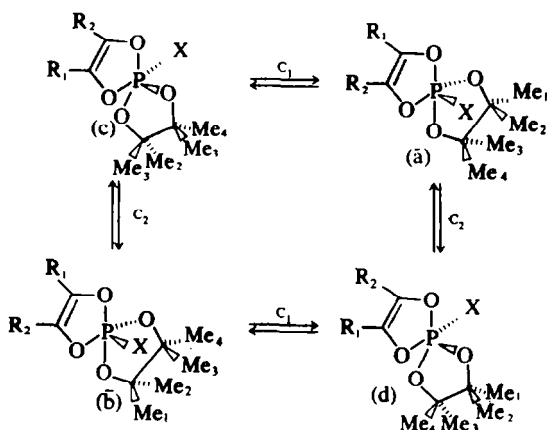


Fig. 3

Les structures (a) et (b) sont indistinguables, ainsi que les structures (c) et (d). Lorsque $R_1 = R_2$, (c) et (a) sont énantiomères; (b) et (d) sont énantiomères.

$R_1 = R_2 = \text{Me}$ ou Ph , $X = \text{NMe}_2$ composés 1 et 3. Les 4 méthyles du cycle sont magnétiquement équivalents 2 à 2 (2 singulets en RMP). L'équilibre résultant d'une permutation C_1 entre les 2 configurations énantiomères (c) et (a) doit être rapide par rapport à l'échelle de temps de la RMP pour rendre équivalents les groupes méthyles en cis par rapport au cycle saturé ($\text{Me}_1 \equiv \text{Me}_3$, $\text{Me}_2 \equiv \text{Me}_4$). L'équilibre C_2 est lent dans ce cas.

$R_1 = R_2 = \text{Me}$ ou Ph , $X = \text{OMe}$ composés 4 et 6. Les 4 groupes méthyles sont magnétiquement équivalents (1 singulet en RMP). Un équilibre résultant d'une permutation C_2 rapide affectant le substituant extracyclique et les 2 côtés du cycle insaturé rendra équivalent 2 groupes méthyles géminés ($\text{Me}_1 \equiv \text{Me}_2$ et $\text{Me}_3 \equiv \text{Me}_4$). La conjonction des 2 permutations C_1 et C_2 rapides rend compte alors de l'équivalence de tous les méthyles.

$R_1 = \text{Me}$, $R_2 = \text{Ph}$, $X = \text{OMe}$ ou NMe_2 composés 2 et 5. Ces 2 spiroposphoranes peuvent exister sous 2 formes diastéréoisomères (a) et (c). Il ne faut donc pas conclure trop vite, à la vue du spectre RMP présentant 4 singulets, à l'existence d'une configuration unique figée. Trois hypothèses sont envisageables pour permettre une interprétation de ces spectres: (a) il n'existe qu'une seule structure figée (a) ou (c); (b) il existe effectivement les 2

structures (ā) et (c) figées; mais les déplacements chimiques d'un groupe méthyle occupant un même site géométrique dans l'une ou l'autre des structures sont identiques; et (c) les 2 structures (ā) et (c) sont en équilibre rapide (permutation C_1) et l'on observe en fait le déplacement chimique moyen d'un groupe méthyle occupant successivement un des sites de l'isomère (ā), puis un site différent de l'isomère (c).⁵ les 4 singulets observés correspondent à la valeur moyenne du déplacement chimique des 4 groupes méthyles Me_1, Me_2, Me_3, Me_4 (voir Fig 3).

$\delta Me_1 = p(c) \delta Me_1$ a.t. isomère (c) + p(ā) δMe_1 e.c. isomère (ā); $\delta Me_2 = p(c) \delta Me_2$ a.c. isomère (c) + p(ā) δMe_2 e.t. isomère (ā); $\delta Me_3 = p(c) \delta Me_3$ e.t. isomère (c) + p(ā) δMe_3 a.c. isomère (ā); $\delta Me_4 = p(c) \delta Me_4$ e.c. isomère (c) + p(ā) δMe_4 a.t. isomère (ā); p(ā) et p(c) représente la population des deux diastéréoisomères. La première hypothèse est peu probable; la présence d'un seul singulet pour le groupe méthyle du cycle dioxaphospholène n'est pas en faveur de la deuxième proposition. La troisième solution envisagée semble la plus raisonnable. Elle rend bien compte des observations et est cohérente avec les résultats exposés précédemment.

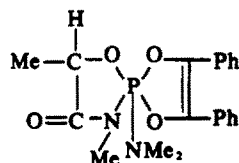
Spirophosphoranes comportant un cycle oxazaphospholane

Le nombre de structures isomères stables d'un spirophosphorane, résultant de l'addition d'un dérivé tricoordiné du phosphore, comportant un cycle oxazaphospholane, sur une dicétone, est de 4 (2 couples d'énantiomères).

L'atome d'oxygène des composés du Tableau 2 se placera dans un site axial, l'atome d'azote occupant un site équatorial.

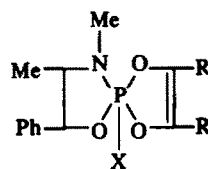
Les spirophosphoranes 11⁹ à 16 ont un déplacement chimique du phosphore 31 caractéristique d'une structure pentacoordinée compris entre +39 ppm et +41 ppm. La présence de substituant sur le cycle saturé entraîne un léger glissement du $\delta^{31}P$ vers les champs forts par rapport aux composés du Tableau 2.¹⁶

Une insaturation sur le cycle oxazaphospholane abaisse sensiblement le déplacement chimique comme dans le composé



15: $\delta^{31}P = +35$ ppm

Dans la suite de ce paragraphe, nous ne parlerons pas des composés comportant un cycle saturé dont le motif dérive de l'éphédrine, qui ont été étudiés dans un autre article.¹⁶



R = Me, Ph; X = OMe, NMe₂

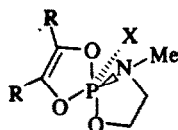
Une permutation C_1 est interdite dans ce type de composés car conduisant à un isomère dans lequel les contraintes d'électronégativité ne sont pas minimisées (azote en position axiale).

Une permutation C_2 , affectant le cycle insaturé et la liaison extracyclique, est, par contre, autorisée.

Si $R_1 = R_2$, les structures (e) et (f) sont énantiomères; par contre, si $R_1 \neq R_2$, le passage de (e) à sa structure énantiomère (ē) {ou de (f) à (f̄)} nécessite l'échange de 2 liaisons axiales ou de 2 liaisons équatoriales (permutation (aa) ou (ee) de la classe C5).⁶

Lorsque $R_1 = R_2 = Me$ (composés 13 et 14), on n'observe pas d'inéquivalence des groupes méthyles du cycle dioxaphospholène. Les deux structures (e) et (f) sont donc en équilibre rapide. Par contre, la présence de substi-

Tableau 2



N°	11	12	13	14
R	Ph	Ph	Me	Me
X	NMe ₂	OMe	NMe ₂	OMe
$\delta^{31}P$ ppm	+39.5	+39.8	+40.5	+40
δ^1H X (J)	2.70 (10.6)	3.52 (14.25)	2.76 (10.5)	+3.55 (14)
ppm				
δ^1H NMe (J)	2.76 (9.5)	2.75 (9.25)	2.84 (9)	+2.78 (9)
ppm				
δ^1H_{ppm} R	6.95-7.15 (6H)	6.9-7.1 (6H)	1.72	1.75
	7.55-7.68 (4H)	7.5-7.65 (4H)		

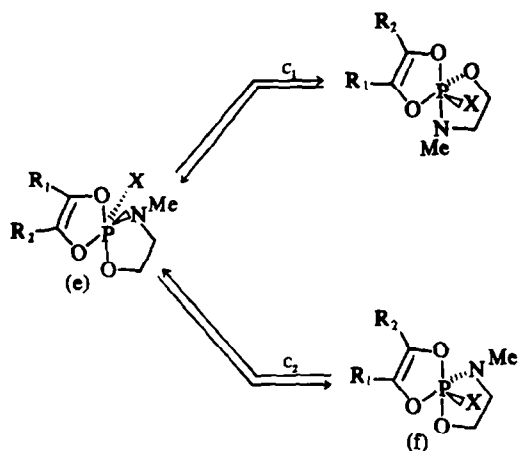
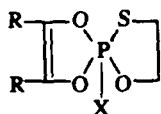


Fig. 4

tuants sur le cycle oxazaphospholane augmente l'énergie nécessaire à la stéréomutation et donc ralentit la vitesse d'interconversion entre les isomères, ce qui permet de différencier en RMP les deux groupes méthyles.¹⁶

Dans le composé 16 ($R_1 = \text{Me}$, $R_2 = \text{Ph}$, $X = \text{OMe}$), la dissymétrie du cycle insaturé entraîne un ralentissement de la stéréomutation permettant de voir en RMP les deux séries de signaux correspondants aux deux isomères (e) et (f). 16 $\delta^{31}\text{P} = +40.7$; RMP: Me, 2.04, 2.06. NMe, 2.75, 2.80 ppm, $J_{\text{PNCH}} = 9.2 \text{ Hz}$, $J_{\text{PNCH}} = 9 \text{ Hz}$. OMe, 3.52, 3.54 ppm. $J_{\text{POCH}} = 14.5 \text{ Hz}$, $J_{\text{POCH}} = 14.2 \text{ Hz}$.

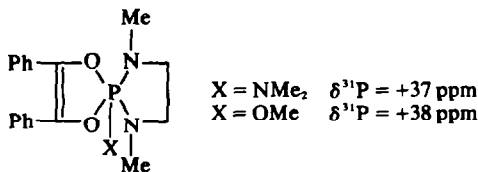


$R = \text{Me, Ph}$
 $X = \text{OMe, NMe}_2$

La présence d'un cycle oxathiaphospholane dans un spirophosphorane (présence d'un atome de soufre occupant un site équatorial) se traduit par un déplacement du signal de ^{31}P vers les champs faibles et par la non équivalence des 2 groupes portés par le cycle dioxaphospholène.¹⁰

Spirophosphoranes comportant un cycle diazaphospholane

Ramirez et coll,^{3a,11} ont constaté que dans les spirophosphoranes résultant de l'addition du benzile sur des diazaphospholanes les deux groupes méthyles portés par les atomes d'azote étaient équivalents, ceci étant en accord avec un équilibre rapide entre les structures (g) et (h) qui sont énantiomères dans ce cas ($R_1 = R_2$).



Dans les composés 17 et 18 $R_1 = \text{Me}$ $R_2 = \text{Ph}$, synthétisés respectivement par addition du méthoxy-2 ou du diméthylamino-2 diméthyl-1,3 diazaphospholane-1,3,2 sur la phénylpropanedione-1,2, les deux structures (g) et (h) sont isomères.

17, $X = \text{NMe}_2$, $\delta^{31}\text{P} = +38$, RMP Me, 2.04; NMe, 2.6, 2.55 ppm; $J_{\text{PNCH}} = 9.5$, $J_{\text{PNCH}} = 9.7 \text{ Hz}$. NMe_2 , 2.62 ppm, $J_{\text{PNCH}} = 11.2 \text{ Hz}$. 18, $X = \text{OMe}$; $\delta^{31}\text{P} = +39$; RMP Me, 2.04; NMe, 2.7, 2.7 ppm; $J_{\text{PNCH}} = 9.5$, $J_{\text{PNCH}} = 9.5 \text{ Hz}$. OMe 3.46 ppm, $J_{\text{POCH}} = 14 \text{ Hz}$.

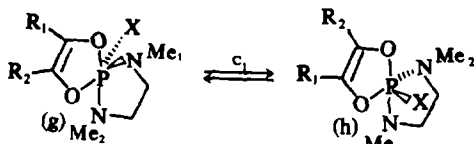


Fig. 5

Les deux isomères (g) et (h) ne sont pas distincts (comme les isomères (e) et (f) de 16), l'interconversion entre isomères devant être rapide. Ce qui explique que l'on observe seulement un singulet pour le groupe méthyle du cycle insaturé. Les deux doublets attribuables aux deux groupes méthyles du cycle diazaphospholane correspondent, comme dans le cas de 2 et 5 à une valeur moyenne du déplacement chimique d'un groupe entre les sites qu'il occupe dans chaque isomère. $\delta\text{Me}_1 = p(g) \delta\text{Me}_1$ équatorial (g) + $p(h) \delta\text{Me}_1$ axial (h), $\delta\text{Me}_2 = p(h) \delta\text{Me}_2$ équatorial (h) + $p(g) \delta\text{Me}_2$ axial (g), $p(g)$ et $p(h)$ populations des deux diastéréoisomères. Lorsque $R_1 = R_2$, les 2 isomères (g) et (h) sont énantiomères ($p(g) = p(h)$ et $\delta\text{Me}_1 = \delta\text{Me}_2$).

Spirophosphoranes comportant un cycle diazétidine-one⁹

La contrainte stérique supplémentaire résultant de l'introduction d'un cycle à 4 atomes dans un spirophosphorane pourrait contribuer à augmenter la barrière énergétique du mécanisme de la permutation C_1 . Or, nous avons constaté, et ceci jusqu'à -80°C pour 19, que les deux groupes méthyles du cycle dérivant de l'urée sont toujours équivalents. Aucun ralentissement de l'équilibre n'est donc constaté. 19 $R_1 = R_2 = \text{Ph}$; $X = \text{NMe}_2$. $\delta^{31}\text{P} = +44 \text{ ppm}$, NMe, 2.79 (12.5 Hz), NMe_2 2.49 ppm (11.6 Hz). 20 $R_1 = R_2 = \text{Ph}$; $X = \text{OMe}$. $\delta^{31}\text{P} = +42.6 \text{ ppm}$, NMe

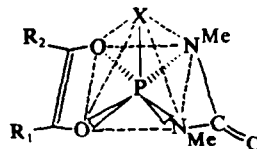
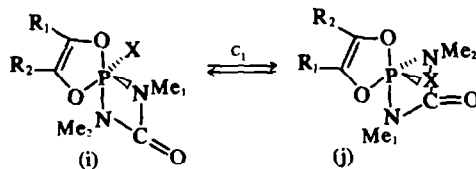


Fig. 6

2.71 ppm (13.1 Hz), OMe 3.36 ppm (14.9 Hz). 21 $R_1 = \text{Me}$, $R_2 = \text{Ph}$; $X = \text{NMe}_2$, $\delta^{31}\text{P} = +44$ ppm, Me = 1.88 ppm, NMe 2.75 ppm (11.5 Hz), 2.75 ppm (12 Hz). NMe₂ 2.42 ppm (11.5 Hz).

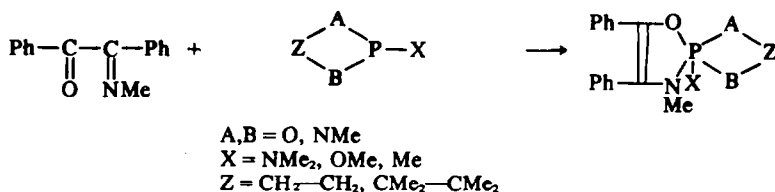
Nous avons attribué aux spirophosphoranes présentés dans ce travail une structure BPT.¹² L'interprétation des spectres RMP serait sensiblement différente si ces composés avaient une structure PBC,¹² comme cela a été proposé à l'état solide pour des spirophosphoranes comportant un cycle à 4 ou 5 atomes.^{13,14} Si nous admettions une telle structure avec $R_1 = R_2$, les deux groupes N-Me de 19 et 20 seraient équivalents en occupant des sites équivalents. Il ne serait plus nécessaire alors de faire intervenir d'équilibres entre différentes structures isomères. Le problème est posé.^{3f}

Il nous a été possible de remplacer un atome d'oxygène par un atome d'azote dans le cycle insaturé par addition d'un P^{III} sur une α cétoneimine.^{15,16}

part, la permutation conduisant à l'épimérisation de l'atome de phosphore va correspondre, grâce à la présence d'un atome de carbone asymétrique, à un équilibre entre diastéréoisomères.

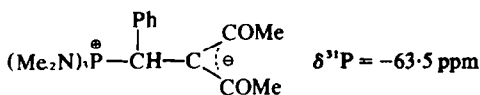
Les composés 22 à 33 sont obtenus en quelques minutes à la température ambiante. Contrairement, aux cétones éthyléniques telles que la vinylcétone ou l'oxyde de mésityle qui ne réagissent qu'avec des P^{III} dont l'atome de phosphore est électrophile,^{19,20} les aminophosphines et les phosphites nucléophiles s'ajoutent très facilement sur la benzylidène-3 pentanedione-2,4.

Il semble raisonnable d'admettre une addition de type 1,4 par attaque sur le carbone benzylrique. La forme ionique amphotère a été mise en évidence à hautes températures dans les phosphoranes monocycliques,^{17,18} par ailleurs, le composé d'addition avec la trisdiméthylaminophosphine n'existe à la température ambiante que sous la forme tétracoordinée



**COMPOSÉS D'ADDITION AVEC LA BENZYLIDÈNE
3 PENTANE DIONE 2,4: SPIROPHOSPHORANES À
CYCLE OXAPHOSPHOLÈNE**

La benzylidène-3 pentanedione-2,4 a été utilisée indépendamment par divers auteurs^{2c,d,17,18} pour obtenir des phosphoranes comportant un deuxième centre d'asymétrie. Ces structures présentent un double intérêt du point de vue de la stéréochimie dynamique: (a) d'une part, l'introduction d'un atome de carbone lié directement à l'atome de phosphore doit accroître la barrière énergétique du processus de stéréomutation; (b) d'autre



Le pourcentage relatif des deux structures diastéréoisomères peut soit refléter le sens de l'attaque sur le carbone prochiral lorsque toute stéréomutation ultérieure de la structure est impossible, soit résulter de la stabilité thermodynamique des deux isomères en présence lorsqu'un réarrangement permutational est possible (soit

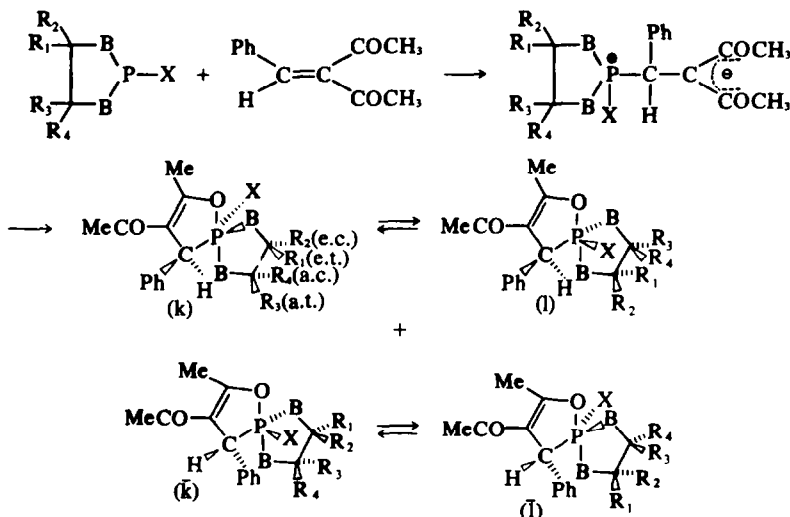


Fig. 7

par un mécanisme de réarrangement de la structure pentacoordinée, soit par un équilibre avec les produits de départ).

Les deux structures diastéréoisomères ont un déplacement chimique de ³¹P différent (d'environ 4 ppm), et à champ plus faible que celui des composés comportant un cycle dioxaphospholène.

Aucune trace de forme ionique amphotère comportant un atome de phosphore tétracoordiné n'a pu être mise en évidence tant à la température ambiante qu'à hautes températures.

Les composés du Tableau 3 existent dans le mélange réactionnel brut, dans trois cas sur quatre, sous les deux formes diastéréoisomères (k) et (l).^{*} Une de ces deux formes peut être isolée par cristallisation lente. Les deux structures (k) et (l) devant être en équilibre, la cristallisation de l'une d'elle permet au système de sortir de l'équilibre; par exemple (k) cristal. ⇌ (k) ⇌ (l). Ces cristaux remis en solution ne donne qu'un isomère; le deuxième diastéréoisomère apparaît lentement à la température ambiante, l'équilibre étant atteint en quelques heures.^{1e,21} Dans le cas de **24** et **25**,[†] nous avons pu établir avec certitude que le diastéréoisomère cristallisé

avait la structure (k)²² et attribuer à chaque groupe méthyle du cycle saturé un déplacement chimique déterminé.

L'isomère isolé et cristallisé présente en RMP en solution dans un solvant aromatique (C₆D₆, C₆H₅Cl, C₆H₄Cl₂) quatre singulets attribuables aux quatre méthyles du cycle dioxaphospholane (Tableau 3). L'un de ces singulets est fortement déplacé vers les champs forts (d'environ 0.8 à 0.9 ppm) par rapport aux 3 autres singulets. Ceci n'est observable que pour une seule des 2 structures diastéréoisomères.

Un tel blindage n'est possible que si l'on admet que l'un des groupes méthyles se trouve dans le cône d'anisotropie magnétique d'un noyau aromatique ce qui implique une position trans pour le phényl et le groupe extracyclique, par rapport aux cycles; c'est le cas de la structure (k).

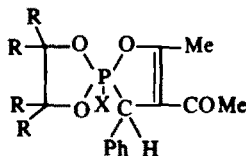
La vitesse d'épimérisation de (k) en (l) est suffisamment lente à 20°C pour qu'il soit possible d'enregistrer le spectre de l'isomère (k) pur.

Il reste à déterminer si ce singulet est attribuable au méthyle équatorial-trans (e.t.) ou axial trans (a.t.) de (k). Les méthyles des composés **26** et **27** qui occupent obligatoirement les sites a.t. et a.c. du fait de la configuration figée de la bipyramidale trigonale résultant de la contrainte introduite par le cycle oxazaphospholane, ne présentent pas de signaux déplacés vers les champs forts. Il faut donc en déduire que le méthyle fortement blindé occupe la position équatoriale trans. Il est supposé que la géométrie du cycle oxazaphospholane et celle du cycle dioxaphospholane diffère peu. Les attributions des

^{*}En fait chaque diastéréoisomère (k) et (l) est un mélange racémique constitué par les deux énantiomères (k)(K) et (l)(L) qui ne peuvent se distinguer par RMP.

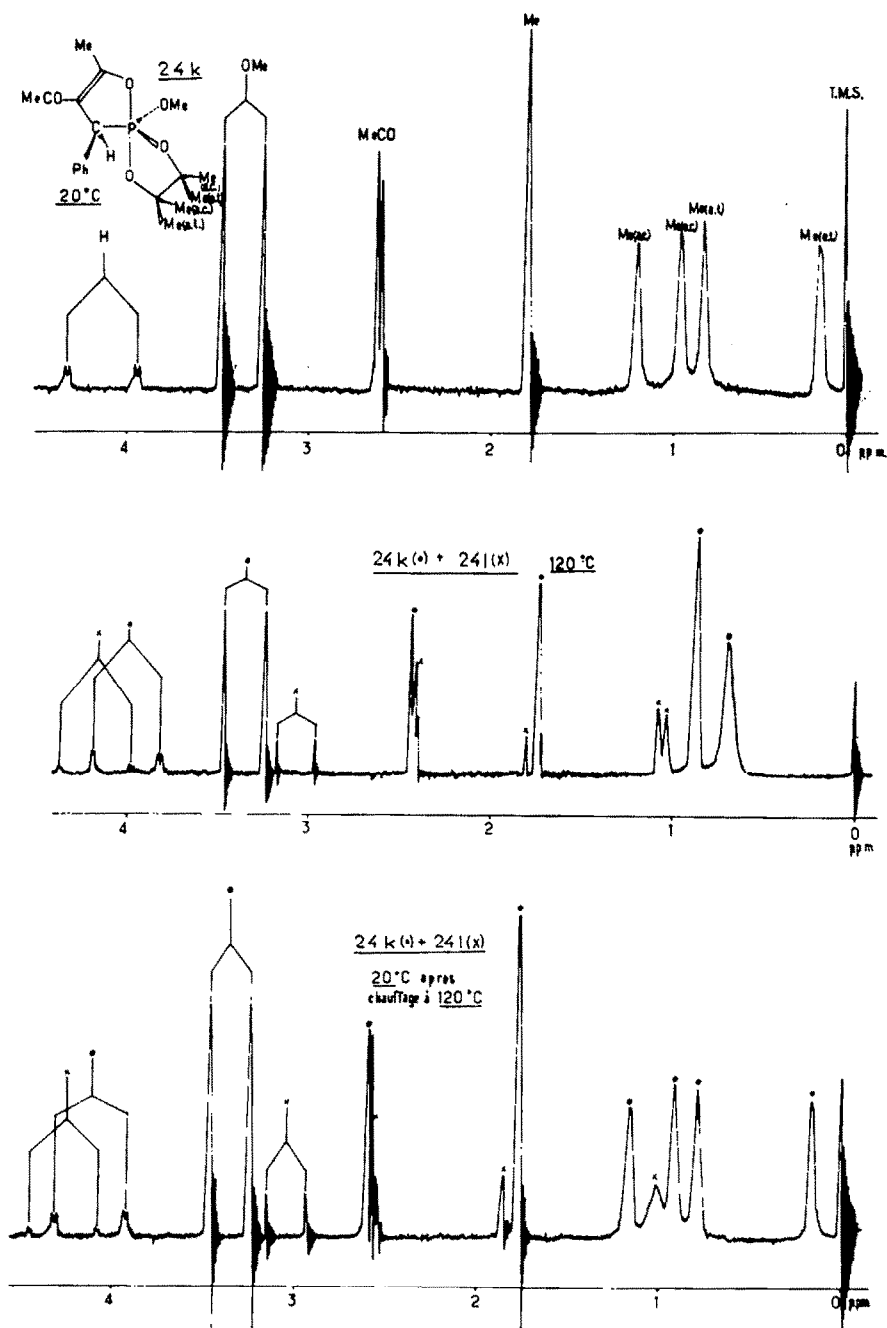
[†]En comparant les spectres RMP de **22** et **23**, nous pouvons dire que vraisemblablement dans ce cas également, le diastéréoisomère cristallisé a la structure (k).

Tableau 3



N°	22	23	24	25
X	OMe	NMe ₂	OMe	NMe ₂
R	H	H	Me	Me
%	*100	*60	40	*85
δ ³¹ P ppm	+9	+14	+17	+13
δ ¹ H ppm Me	1.78	1.85	1.85	1.80
δ ¹ H ppm MeCO	2.52	2.58	2.52	2.50
δ ¹ H ppm X	3.40	2.60	2.30	3.50
(J)Hz	(12.75)	(9.2)	(9)	(13.5)
δ ¹ H ppm H	4.20	4.05	4.15	4.10
(J)Hz	(23.2)	(21)	(24.7)	(23.2)
δ ¹ H ppm R				1.20
				(a.c.)
				1.02
				(e.c.)
				0.87
				(a.t.)
				0.17
				(e.t.)
				15
				+17.5
				1.80
				2.45
				3.10
				(13.2)
				4.25
				(24)
				3.95
				(9.75)
				(8.65)
				4.15
				(19.5)
				(24)
				1.15
				(a.c.)
				1.00
				(e.c.)
				1.15
				0.87
				(e.c.)
				1.12
				(a.t.)
				0.15
				(e.t.)
				1.05

*Isomères isolés et cristallisés



Spectres de 24 1: isomère (k) pur
 2 isomères (k) + (l) à 120°C
 3 isomères (k) + (l) à 20°C après chauffage à 120°C

Fig. 8

autres déplacements chimiques des méthyles deviennent alors possible de proche en proche pour la structure (k).

Par chauffage de 24 ou 25, l'équilibre $(k) \rightleftharpoons (l)$ est atteint plus rapidement; si sa position dépend peu de la

température, par contre, au phénomène d'épimérisation se superpose un second phénomène qui vers 100°C conduit à la coalescence des 4 singulets de chaque diastéréoisomère et leur résolution à plus haute température en deux

singulets par diastéréoisomère, sans que le reste du spectre soit modifié. L'énergie d'activation de ce second processus correspondant à une permutation C_2 est de 17 ± 0.1 kcal/mole pour **24** et de 21 ± 0.1 kcal/mole pour **25**. L'énergie d'activation de l'équilibre d'épimérisation (passage de (k) à (l) et inversement) correspondant à une permutation de classe C_2 n'a pas été déterminée. Les déplacements chimiques des méthyles du cycle dioxaphospholane à 160°C deviennent pour les différentes structures: **24**(k), 75%, 0.95 et 0.75 ppm; **24**(l), 25%, 1.20 et 1.15 ppm; **25**(k), 65%, coalesc.; **25**(l), 35%, 1.20 et 1.15 ppm. Ainsi, à haute température, tant en RMN de ^{31}P que de ^1H , les deux diastéréoisomères sont distincts quoiqu'en équilibre, mais chacun d'eux présente une équivalence 2 à 2 des méthyles du cycle dioxaphospholane.

Ces deux phénomènes distincts peuvent se résumer par les équilibres de la Figure 9 entre les différentes configurations stables du composé considéré. Ce résultat est différent de celui qui a été observé sur les adduits avec le phenyl dimethyl phosphonite.^{2c,d,17,18} où l'équivalence des groupes methoxy occupant deux sites diastérotopes s'accompagnaient d'une équivalence magnétique des deux structures diastéréoisomères. Il n'est pas possible d'expliquer d'une manière satisfaisante la plus grande selectivité observée en solution en faveur de l'une des structures lorsque $\text{X} = \text{OMe}$. La nature du recouvrement p_π, d_π entre l'atome de phosphore et les hétéroatomes O et N dans le plan équatorial est peut être la clef de ce problème.

Les composés **26** à **29** qui présentent un cycle oxazaphospholane existent sous une seule structure lorsque $\text{X} = \text{OMe}$ et sous deux structures

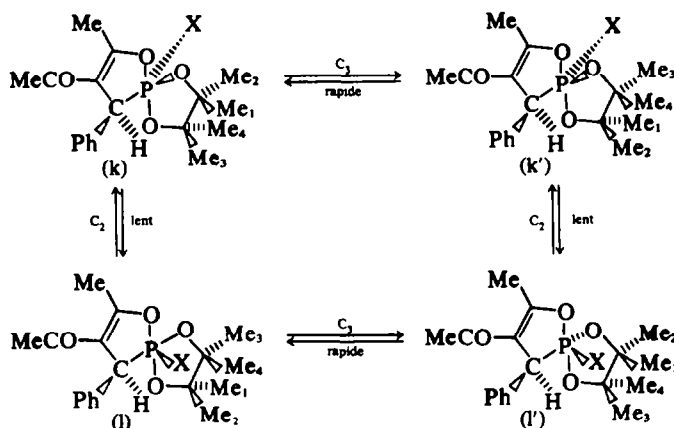
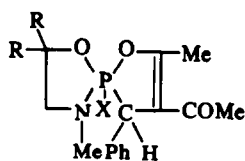


Fig. 9

Tableau 4



N°	26	27	28	29		
X	OMe	NMe ₂	OMe	NMe ₂		
R	Me	Me	H	H		
%	100	30	70	100	35	65
$\delta^{31}\text{P}$ ppm	+23.5	+29.5	+35.5	+26	+31.5	+36
$\delta^1\text{H Me}$ ppm	1.78	1.78	1.83	1.78	1.76	1.78
$\delta^1\text{H MeCO}$ ppm	2.48	2.50	2.54	2.48	2.50	2.52
$\delta^1\text{H X (J)}$ ppm	3.44	2.3	2.63	4.40	2.24	2.59
Hz	(13.5)	(9)	(10)	(13.8)	(9.5)	(10.5)
$\delta^1\text{H NMe (J)}$ ppm	2.65	2.65	2.70	2.60	2.60	2.65
Hz	(8)	(9.3)	(8)	(8.25)	(8.2)	(9)
$\delta^1\text{H H (J)}$ ppm	3.98	4.04	3.92	4.08	4.00	4.02
Hz	(24)	(23.4)	(22)	(24.8)	(23)	(23)
$\delta^1\text{H R}$ ppm	1.17	1.31	1.14			
ppm	0.80	1.22	0.85			

diastéréoisomères lorsque $X = NMe_2$. L'équilibre entre deux structures diastéréoisomères dans cette série est très improbable du fait de la double asymétrie électronique qui impose une configuration déterminée aux isomères stables (règle des électronégativités de Muetterties-Malher-Schmutzler.^{5,6}). L'échange de substituants entre deux sites équatoriaux qui conduirait à l'épimérisation du phosphore, est un processus qui, s'il n'est pas interdit, est énergétiquement le processus le moins favorisé.^{5,6} La sélectivité observée, lorsque le substituant extracyclique est un groupe methoxy, est également constatée dans ce cas.

Contrairement aux composés précédents, les spiroposphoranes 30 à 32 existent (apparemment) sous une seule configuration en solution, tandis que 33 présente deux séries de signaux en RMN du proton et du ³¹P. Il nous faut admettre que pour les deux premiers composés, l'équilibre (k) \rightleftharpoons (l) est rapide, les deux diastéréoisomères étant magnétiquement équivalents comme cela a été signalé pour l'aduit du diméthylphénylphosphonite.^{2c,4,17,18} La non équivalence apparente des méthyles du cycle diazaphospholane provient du fait que l'on observe en réalité la valeur moyenne des déplacements chimiques du méthyl en position axiale et en position équatoriale cis ou

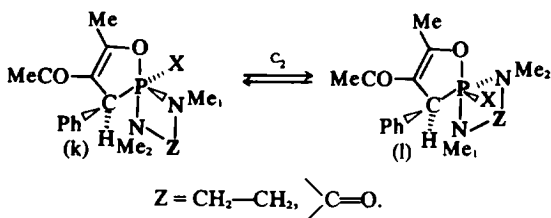


Fig. 10

trans par rapport au phényle. δMe , axial + δMe , équatorial (cis/Ph) \neq δMe_2 équatorial (trans/Ph) + δMe_2 axial.

Le cycle à quatre atomes, dans le cas de 33, introduit une contrainte stérique supplémentaire qui ralentit la vitesse d'interconversion entre les deux diastéréoisomères permettant ainsi de les différencier en RMP.

CONCLUSIONS

L'étude des composés dont la synthèse et la structure ont été discutées dans ce travail nous a permis de préciser dans le cas des spiroposphoranes l'incidence des contraintes stériques et d'électronégativité sur la stéréolabilité du squelette des différents isomères. Ce qui en d'autres termes donne une idée qualitative sur la barrière énergétique qui limite l'interconversion entre isomères stables. Nous entendons par stabilité la définition qui en a été donnée au cours de ces dix dernières années, c'est à dire le respect de la règle des électronégativités et de la règle stérique.

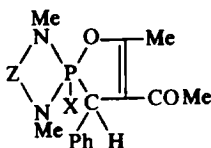
Dans les spiroposphoranes comportant deux centres d'asymétrie, donc pouvant exister sous deux formes diastéréoisomères, nous avons pu mettre clairement en évidence l'épimérisation de l'atome de phosphore. L'isolement par cristallisation de l'un des diastéréoisomères et la détermination de sa configuration ont pu être réalisés sans ambiguïté.

Le mécanisme d'interconversion entre isomères sera discuté dans un autre travail en tenant compte du nouveau concept de symétrie introduit par Ramirez, Ugi et coll.^{5c,23,24}

PARTIE EXPERIMENTALE

Les spectres de RMN du proton ont été enregistrés à 60 MHz sur un appareil Jeol C60 H L équipé d'un découpleur hétéronucléaire, à 100 MHz sur un appareil Jeol MH 100. Les

Tableau 5



N°	30	31	32	33
X	OMe	NMe ₂	Me	NMe ₂
Z	(CH ₂) ₂	(CH ₂) ₂	(CH ₂) ₂	C=O
$\delta^{31}P$ ppm	+26.5	+22.5	+19	+36.5 35% +40.5 65%
δ^1H Me ppm	1.88	1.85	1.91	} attribution
δ^1H MeCO ppm	2.53	2.48	2.43	
δ^1H X (J) ppm Hz	3.38(13.65)	2.42(12.75)	1.32(12.65)	} non faite
δ^1H NMe (J) ppm Hz	2.45(8) 2.60(8)	2.47(7) 2.75(8.4)	2.36(8.5) 2.65(9)	
$\delta^1H_{ppm}H$ (J) Hz	4.11(18.6)	3.98(16)	4.00(8)	4.27(17.2) 4.40(20.6)

spectres de RMN du phosphore 31 ont été enregistrés sur un appareil Jeol C 60 HL travaillant à 24.3 MHz, les appareils étant équipés pour travailler en température variable tant pour le proton que pour le phosphore.

Les données RMN du proton des composés 1 à 33 correspondent à des produits isolés et mis en solution dans C_6D_6 , le TMS étant pris comme référence pour les spectres en proton; le solvant est le benzène ou le chlorobenzène et la référence H_3PO_4 à 85% dans le cas des spectres en ^{31}P .

Les enthalpies libres d'activation ont été calculées par la formule d'Eyring.²⁵ Les dérivés trivalents utilisés dans ce travail ont tous été décrits au préalable (voir par exemple la référence 26).

Nous avons indiqué pour chacune des deux familles de composés présentées un mode opératoire général. La nomenclature et l'analyse élémentaire ont été explicitées dans un certain nombre d'exemples caractéristiques. Les composés pour lesquels il n'est précisé qu'une constante physique ont une analyse en accord avec la structure proposée. Leur dénomination se déduisant directement de l'exemple signalé en début de chaque paragraphe.

Composés d'addition avec les α dicétones

Le dérivé tricoordiné du phosphore en solution dans l'éther est additionné en 1 heure à froid (0°C) à une solution étherée contenant un équivalent de dicéto. On chasse une partie de l'éther pour permettre au produit de cristalliser. Il est ensuite recristallisé dans l'hexane, (ou bien distillé pour certains composés d'addition avec le biacétyle).

Diméthylamino-5 tétraméthyl-2,2,3,3 diphenyl-7,8 tétraoxa-1,4,6,9 phospho(V)-5 spiro-4,4 nonène-7,8 1. $F = 157^\circ C$. $C_{22}H_{28}NO_4P(401)$ calc. C, 65.84; H, 6.98; N, 3.49; trouvé C, 65.75; H, 6.89; N, 3.45%. 2, $F = 85^\circ C$; 3, $E_{0.5} = 96-100^\circ C$; 4, $F = 125^\circ C$; 5, $F = 75^\circ C$; 6, $E_{10^{-1}} = 90-95^\circ C$.

Diméthylamino-5 tétraphényl-2,3,7,8 tétraoxa-1,4,6,9 phospho(V)-5 spiro-4,4 nonène-7,8, 10. $F = 199^\circ C$. $C_{30}H_{28}NO_4P(497)$; calc. C, 72.43; H, 5.63; N, 2.82; trouvé C, 72.11; H, 5.82; N, 2.71%.

Diméthylamino-5 méthyl-4 diphenyl-7,8 trioxa-1,6,9 aza-4 phospho(V)-5 spiro-4,4 nonène-7,8, 11. $F = 133-4^\circ C$. $C_{19}H_{21}N_2O_3P(358)$; calc. C, 63.69; H, 6.42; N, 3.91; trouvé, C, 63.50; H, 6.70; N, 3.97%. 12, huile; 13, $E_{0.1} = 104^\circ C$; 14, $E_{0.2} = 82^\circ C$.

Diméthylamino-5 diméthyl-1,4 phényl-7 méthyl-8 dioxo-6,9 diaza-1,4 phospho(V)-5 spiro-4,4 nonène-7,8, 17, huile. $C_{13}H_{22}N_2O_3P(309)$, calc. C, 58.25; H, 7.77; N, 13.59; trouvé C, 58.47; H, 7.91; N, 13.40%. 18, huile.

Diméthylamino-4 diméthyl-1,3 oxo-2 diphenyl-6,7 dioxo-5,8 diaza-1,3 phospho(V)-4 spiro-3,4 octène-6,7, 19, $F = 133-4^\circ C$. $C_{19}H_{22}N_2O_3P(371)$, calc. C, 61.45; H, 5.94; N, 11.32; trouvé C, 61.52; H, 6.08; N, 11.27%. 20, huile; 21, huile.

Phénoxy-5 tétraméthyl-2,2,3,3 diphenyl-7,8 tétraoxa-1,4,6,9 phospho(V)-5 spiro-4,4 nonène-7,8 8. On chauffe à reflux 4-01 g de 1 (0.01 mole) et 0.94 g de phénol (0.01 mole) dans 10 cm³ de chlorobenzène pendant 1 h, de manière à éliminer 95% de la quantité théorique d'amine. Le produit cristallise dès le refroidissement. On essore, puis on lave les cristaux (3.5 g) à l'éther avant de les sécher sous vide sur P_2O_5 . Rdt: 78%, $F = 134^\circ C$. $C_{28}H_{27}O_3P(450)$ calc. C, 69.33; H, 6.00; trouvé C, 69.01; H, 5.91%.

Composés d'addition avec la benzylidène-3 pentanedione-2,4

Le P(III) en solution dans l'éther est additionné lentement à la température ambiante à un équivalent de benzylidène-3 pentanedione-2,4 en solution étherée. On garde ensuite sous agitation environ 4 h à la température ambiante. En concentrant la solution, le spiroposphorane cristallise lentement lorsque le cycle saturé est dioxogéné, il reste sous forme d'une huile lorsque le cycle saturé dérive d'une diamine ou d'un aminoalcool.

Methoxy-5 méthyl-7 acétyl-8 phényl-9 trioxa-1,4,6

phospho(V)-5 spiro-4,4 nonène-7,8, 22, $F = 122-2^\circ C$. $C_{15}H_{19}O_3P(310)$ calc. C, 58.06; H, 6.13; trouvé C, 58.30; H, 6.15%. 23, $F = 140^\circ C$; 24, $F = 135^\circ C$; 25, $F = 155^\circ C$; 26 à 33, huile.

BIBLIOGRAPHIE

- ¹R. Burgada, H. Germa, M. Willson et F. Mathis, *Tetrahedron* 27, 5833 (1971); ²R. Burgada, H. Germa et M. Willson, *Tetrahedron* 29, 727 (1973); ³D. Bernard, C. Laurencio et R. Burgada, *J. Organometal. Chem.* 47, 113 (1973); ⁴R. Burgada et C. Laurencio, *J. Organometal. Chem.* 66, 255 (1974); ⁵D. Bernard et R. Burgada, *Phosphorus* 3, 187 (1974)
²F. Ramirez, *Pure Applied Chem.* 9, 337 (1964); ³*Bull. Soc. chim. Fr.* 2443 (1966); ⁴*Accounts Chem. Res.* 1, 168 (1968); ⁵*Bull. Soc. chim. Fr.* 61 (1970)
²F. Ramirez, A. V. Patwardhan, H. J. Kugler et C. P. Smith, *Tetrahedron Letters* 3053 (1966); ³F. Ramirez, M. Nagabhushanam et C. P. Smith, *Tetrahedron* 24, 1785 (1968)
⁴R. Burgada, D. Bernard et C. Laurencio, *C.R. Acad. Sci., Sér. C* 274, 419 (1972); ⁵D. Bernard et R. Burgada, *Tetrahedron Letters* 3455 (1973); ⁶D. Bernard et R. Burgada, *C.R. Acad. Sci., Sér. C* 279, 883 (1974)
²R. Luckenbach, *Dynamic Stereochemistry of Pentacoordinated Phosphorus and Related Elements*, G. Thieme, (1973); ³M. Gielen et N. Van Lautem, *Bull. Soc. chim. Belge* 79, 679 (1970); ⁴F. Ramirez et I. Ugi, *Advances in Physical Organic Chemistry*, ed. V. Gold, p. 25, Academic Press. (1971); ⁵J. I. Musher, *J. Am. chem. Soc.* 94, 5662 (1972); ⁶J. Brocas, *Topics in Current Chemistry* 32, 43 (1972); ⁷R. R. Holmes, *J. Am. Chem. Soc.* 96, 4143 (1974); ⁸S. A. Bone, S. Trippett, M. W. White et P. J. Whittle, *Tetrahedron Letters* 1795 (1974); ⁹D. Houlla, R. Wolf, D. Gagnaire et J. B. Robert, *J. C. S. Chem. Comm.* 433 (1969)
¹⁰L'interconversion entre deux isomères stables correspond à un réarrangement de la structure, résultant formellement d'une permutation des substituants de la BPT. Ces différentes permutations sont groupées en "classes de permutation".^{3b,d,e}

Classe de permutation dans la BPT.

Classe	Permutation	Classe	Permutation
Co identité	(eee); (aa) (ee)	C ₃	(ae)
C ₁	(ae ae); (ae)(ae)	C ₄	(ae) (ae)
C ₂	(ae)	C ₅	(aa); (ee)
(inversion)			

a = substituant axial; e = substituant équatorial

L'interprétation, en terme de stéréochimie dynamique, de la structure des composés présentés repose sur l'existence d'équilibres qui s'établissent entre structures isomères stables, ces structures se déduisant les unes des autres par les permutations d'une classe donnée. Nous avons donc associé à chacun des équilibres ainsi proposé la "classe de permutations" rendant compte globalement de l'interconversion. Aucun mécanisme responsable de ces réarrangements n'est postulé.

²G. M. Whiteside et W. H. Bunting, *J. Am. Chem. Soc.* 89, 680 (1967); ³G. M. Whiteside et H. L. Mitchell, *J. Am. Chem. Soc.* 91, 5384 (1969)

⁴M. Laszlo et P. J. Stang, *Spectroscopie Organique*, p. 207, Hermann (1972)

⁵D. Bernard et R. Burgada, *C.R. Acad. Sci., Sér. C* 271, 418 (1970)

¹⁰D. Bernard, Ph. Savignac et R. Burgada, *Bull. Soc. chim. Fr.* 1657 (1972)

¹¹F. Ramirez, A. V. Patwardhan, H. J. Kugler et C. P. Smith, *Tetrahedron* 24, 2275 (1968)

¹²BPT = bipyramide trigonale; PBC = pyramide à base carrée

¹³M. Eisenhut, R. Schmutzler et W. S. Sheldrick, *J. C. S. Chem. Comm.* 144 (1973)

- ¹⁴J. A. Howard, D. R. Russel et S. Trippett, *J. C. S. Chem. Comm.* 856 (1973)
- ¹⁵D. Bernard, *Congrès Euchem sur la Chimie Organique du phosphore et des éléments du groupe Vb*, Elmau (RFA), mars 1971
- ¹⁶D. Bernard et R. Burgada, *C. R. Acad. Sci. Sér C* 272, 2077 (1971)
- ^{17a}F. Ramirez, J. F. Pilot et C. P. Smith, *Tetrahedron* 24, 3735 (1968); ^{17b}F. Ramirez, J. F. Pilot, O. P. Madam et C. P. Smith, *J. Am. chem. Soc.* 90, 1275 (1968)
- ^{18a}F. H. Westheimer, *Accounts Chem. Res.* 1, 70 (1968); ^{18b}D. Gorenstein et F. H. Westheimer, *J. Am. chem. Soc.* 92 634 (1970)
- ¹⁹B. E. Ivanov et V. F. Zheltukhin, *Russ. chem. Rev.* 39, 358 (1970)
- ²⁰I. V. Konovalova et A. N. Pudovik, *Russ. chem. Rev.* 41, 411 (1972)
- ²¹A. Klacbe, J. F. Brazier, F. Mathis et R. Wolf, *Tetrahedron Letters* 4367 (1972)
- ²²D. Bernard et R. Burgada, *C. R. Acad. Sci. Sér C* 274, 888 (1972)
- ²³P. Gillespie, P. Hoffman, H. Klusacek, D. Marquarding, S. Pfohl, F. Ramirez, E. A. Tsohis et I. Ugi, *Angew. chem. Inter. Ed.* 10, 687 (1971)
- ²⁴F. Ramirez et I. Ugi, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 453 (1974)
- ²⁵G. Binsch, *Topics in Stereochemistry*, (Edited by E. L. Eliel et N. L. Allinger) Vol. 3, p. 121. Interscience, New York (1968)
- ²⁶R. Burgada, *Bull. Soc. chim. Fr.* 136 (1971)