

DIOXAPHOSPHOLANES-1,3,2, DIMERISATION, OBTENTION DE COMPOSES HETEROCYCLIQUES PHOSPHORES ET OXYGENES A DIX CHAINONS: TETRA-OXA-1,3,6,8 DIPHOSPHECANES-2,7. RMN, STRUCTURE ET STEREOCHIMIE^a

J. P. DUTASTA, A. GRAND^b, A. C. GUIMARAES^c et J. B. ROBERT^b

Laboratoire de Chimie Organique Physique, Département de Recherche Fondamentale, Equipe de Recherche Associée au C.N.R.S. No 674, Centre d'Etudes Nucléaires de Grenoble, 85 X, F 38041 Grenoble Cedex, France

(Received in France 12 April 1978; received in the UK for publication 23 June 1978)

Abstract—2R-1,3,2 Dioxaphospholanes (R = CH₃, C₆H₅, C₆H₁₁, *t*-Bu) dimerize in solution leading to the formation of 10-membered rings which have been isolated as 2-thiono compounds. The NMR data (¹H, ¹³C, ³¹P) of the monomers and of the dimers are reported along with the X-ray structure of one dimer. The stereochemical assignment of the two diastereomeric forms of the ten-membered rings is performed in combining X-ray and NMR data.

Dans des études antérieures, nous avons montré que certains composés organophosphorés cycliques du type dioxaphospholane-1,3,2; dioxaphosphorinane-1,3,2; dioxaphosphépiane-1,3,2 et trioxaphosphocane-1,3,6,2 pouvaient donner lieu à une réaction de dimérisation spontanée. Cette réaction conduit respectivement à la formation de cycles à 10,¹ 12,² 14,³ et 16⁴ chaînons. (Fig. 1).

La réaction d'ouverture de cycle observée à partir des composés organophosphorés monomères tricoordinés étant réversible, les espèces cycliques dimères ont été isolées sous forme de dérivés phosphorés tétracoordinés (≥P=S). Cette réaction de dimérisation qui n'a pour l'instant, été observée que dans le cas où le phosphore porte une liaison extracyclique P-C se produit également dans le cas de dérivés du type dithia (S-P-S)⁵ ou oxaza (O-P-N).⁶ On note aussi que cette réaction conduit, en plus du dimère, à la formation d'espèces polymères de haut poids moléculaire, dont la nature cyclique ou linéaire n'a pu encore être précisée. Des espèces cycliques trimère, tétramère... intermédiaires donc entre le dimère et les polymères, semblent être présentes dans certains cas. Cependant leur présence n'a pu être formellement démontrée, en raison de la faible quantité d'espèce formée.

Les espèces dimères, dont la structure peut être rapprochée de celle des éther-couronnes⁷ peuvent présenter plusieurs points d'intérêt en ce qui concerne leurs propriétés complexantes, leur stéréochimie et leurs paramètres de RMN. Les propriétés complexantes ne présenteront sans doute un intérêt particulier que pour les cycles de taille supérieure ou égale à 16.⁷ L'examen comparé des paramètres de RMN (constantes de couplage et déplacements chimiques ¹³C, ³¹P) entre monomère et dimère, permet d'étudier l'influence des angles de valence sur ces grandeurs.

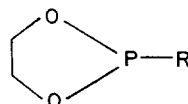
Nous présentons ici l'étude de composés cycliques à dix chaînons du type tétraoxa-1,3,6,8-diphosphécane-

2,7, qui existent chacun sous deux formes diastéréomères, et qui portent au niveau du phosphore les restes méthyle, cyclohexyle, phényle et tert-butyle. Pour l'ensemble de ces composés, sont rapportées les conditions de formation des cycles à dix chaînons qui sont isolés sous forme de dérivés thiono (≥P=S). Les paramètres de résonance magnétique nucléaire (¹H, ¹³C et ³¹P) sont également donnés, ainsi que la structure par rayons-X de l'un des isomères des dimères du dérivé portant le reste phényle au niveau du phosphore.

Ces composés sont obtenus à partir des R-2 dioxaphospholanes-1,3,2 avec R = CH₃ 1, R = *c*-C₆H₁₁ 2, R = C₆H₅ 3 et R = *t*-Bu 4.

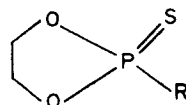
Obtention des composés

Le principe de préparation des composés cycliques à dix chaînons dimères des dérivés 1, 2, 3 et 4 repose sur la réaction de dimérisation spontanée que peuvent donner les dioxaphospholanes-1,3,2 à phosphore tricoordiné possédant une liaison P-C extracyclique (phosphonite). Une tendance à la polymérisation spontanée des dioxaphospholanes avait été notée antérieurement, sans que la nature des composés obtenus ne soit précisée.⁸ D'autres études avaient montré la possibilité d'obtention de polymères par catalyse acide et chauffage à partir de dioxaphospholanes, sans que ne soient mises en évidence des composés cycliques de taille moyenne.^{9,10}



- 1: R = CH₃
- 2: R = C₆H₁₁
- 3: R = C₆H₅
- 4: R = *t*Bu

Dioxaphospholane-1,3,2



- 1': R = CH₃
- 2': R = C₆H₁₁
- 3': R = C₆H₅
- 4': R = *t*Bu

Thiono-2 dioxaphospholane-1,3,2

^aCe travail fait partie de la thèse d'Etat de A. C. Guimaraes, Grenoble (1977).

^bMembres de l'Université Scientifique et Médicale de Grenoble.

^cAdresse actuelle: Département de Chimie, Université Minas Gerais, Belo Horizonte, Brésil.

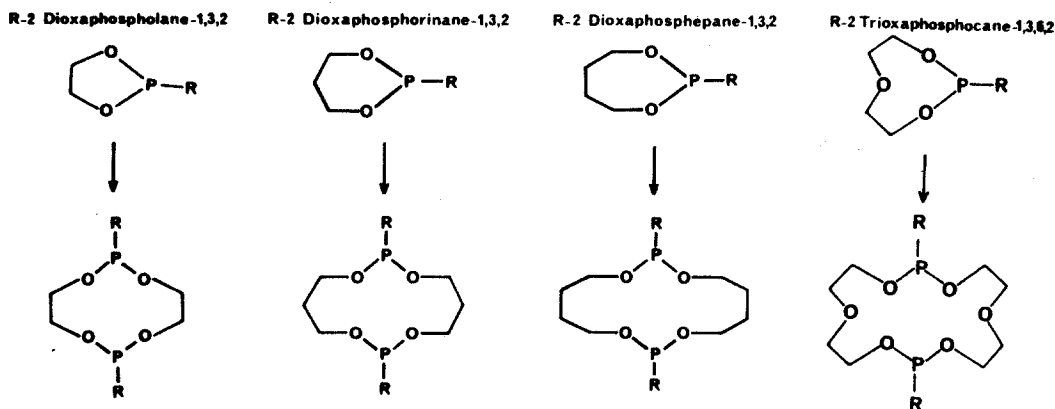
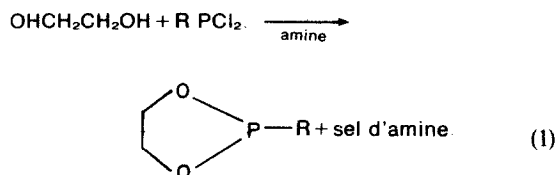


Fig. 1. Formule des cycles à 10,12,14 et 16 chaînons obtenus par dimérisation.

(a) *Préparation.* L'action de la dichlorophosphine ($\text{R}(\text{PCl}_2)_2$) sur l'éthylène glycol est menée sous atmosphère inerte, en présence de solvant (éther) et d'une amine, afin de fixer l'acide chlorhydrique formé sous forme de sel d'ammonium.



Immédiatement après distillation, on peut obtenir une espèce qui montre un seul pic en RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$. Cette espèce évolue rapidement. Ainsi, par conservation en liquide pur, ou en solution, on voit apparaître des espèces supplémentaires (Fig. 2) qui correspondent toutes au niveau du phosphore à un environnement $-\text{O}-\text{P}-\text{O}-$ comme en témoigne leur déplacement chimique. Ces espèces sont en équilibre et leur proportion relative peut être modifiée par effet de dilution ou de température.

(b) *Identification.* L'identification des espèces correspondant aux différents pics est rendue délicate au stade de composé à phosphore tricoordiné, en raison de la réversibilité des réactions. Les différents composés

d'évolution ont été identifiés sous forme de dérivé thiono-2 $\left(\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \text{O} \end{smallmatrix} \right) \text{P} \begin{smallmatrix} \text{R} \\ \text{S} \end{smallmatrix}$. La sulfuration se faisant aisément par simple addition de soufre natif.¹¹

La sulfuration d'un mélange contenant toutes les espèces d'évolution de la réaction (1) permet d'isoler essentiellement quatre produits qui sont identifiés par analyse élémentaire, spectroscopie RMN (^1H , ^{13}C , ^{31}P) et détermination de masse moléculaire. Ces composés sont respectivement le thiono-2-R-2-dioxaphospholane-1,3,2 attendu; les deux dimères cycliques à dix chaînons du thiono-2-R-2-dioxaphospholane-1,3,2, et une ou plusieurs espèces polymères des précédentes, dont la nature cyclique ou linéaire est difficile à préciser. Les deux espèces dimères considérées correspondent aux deux dispositions relatives possibles des liaisons $\text{P}=\text{S}$ par rapport au plan moyen du cycle.

On remarquera qu'à l'état phosphore tricoordiné la proportion relative des deux dimères à l'équilibre est différente de l'unité (Fig. 2). En particulier dans le cas du composé 4 ($\text{R} = t\text{-Bu}$) il n'a été possible d'isoler qu'un seul dimère après sulfuration. Il est cependant intéressant de noter qu'il y a un changement de l'abondance relative des deux isomères pendant le processus de dimérisation.

La réaction (1) conduit donc à la formation du dioxaphospholane-1,3,2 monomère attendu, qui évolue pour

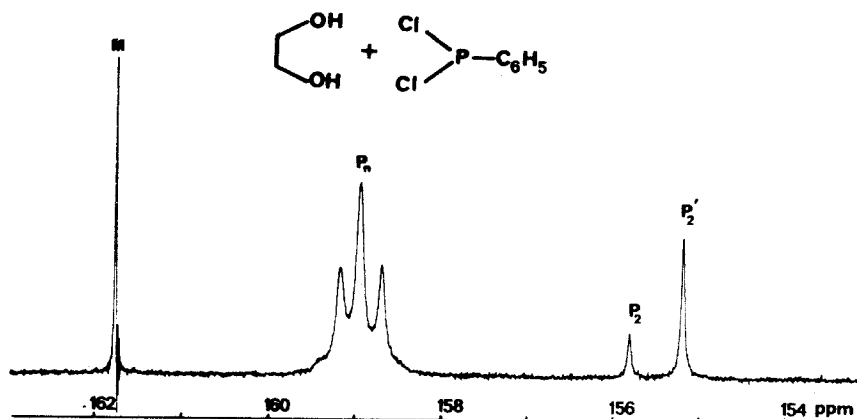


Fig. 2. Pics supplémentaires apparaissant dans le spectre $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ du phényl-2-dioxaphospholane-1,3,2 conservé en solution. M monomère; P_2, P_2' dimères; P_n polymères.

donner un mélange d'espèces en équilibre qui correspondent au monomère cyclique à cinq chaînons, aux deux diastéréoisomères cycliques à dix chaînons, et à des formes polymères.

Paramètres de résonance magnétique nucléaire

Les spectres ^1H , ^{13}C et ^{31}P des composés monomères 1'-4' et des dimères correspondant ont été enregistrés et analysés.

(a) *Espèces monomères R-2 thiono-2 dioxaphospholanes-1,3,2*. Le spectre de RMN proton des composés 1', 2', 3' et 4' se présente comme la partie AA'BB' d'un spectre du type AA'BB'X (X phosphore). Un tel spectre est constitué de deux sous-spectres AA'BB' dont les constantes de couplages sont identiques mais dont les fréquences de résonance effectives valent respectivement:

$$\nu_A + \frac{1}{2}J(\text{AX}); \nu_B + \frac{1}{2}J(\text{BX}) \text{ pour l'un des sous-spectres, et } \nu_A - \frac{1}{2}J(\text{AX}); \nu_B - \frac{1}{2}J(\text{BX})$$

pour l'autre.¹² L'analyse d'un tel spectre est considérablement simplifiée par découplage du noyau phosphore qui ramène à l'analyse d'un spectre AA'BB'.¹³ Les résultats de l'analyse du spectre proton après itération avec le programme LAOCOON III sont portés dans le Tableau 1. La Fig. 3 montre la comparaison entre le spectre expérimental et le spectre calculé dans le cas du composé 1.

On remarquera que, tant en ce qui concerne les constantes de couplage proton-proton que les constantes de couplage phosphore-proton, on obtient des valeurs homologues extrêmement voisines, quel que soit le reste R lié au phosphore. On notera cependant que l'écart entre la valeur des deux couplages $^3J(\text{PH})$ dans le cas du reste R = *t*Bu est plus grand que dans les autres cas. Etant donné l'identité des couplages $^3J(\text{HH})$ pour les divers restes R liés au phosphore on peut penser que cet écart est dû à une modification des angles de valence au niveau du phosphore et non à un effet conformationnel du cycle. On notera également que les couplages $J(\text{AA}')$ et $J(\text{BB}')$ sont égaux comme cela est observé pour les R-2 dioxaphospholanes-1,3,2 à phosphore tricoordiné^{14,15,16}

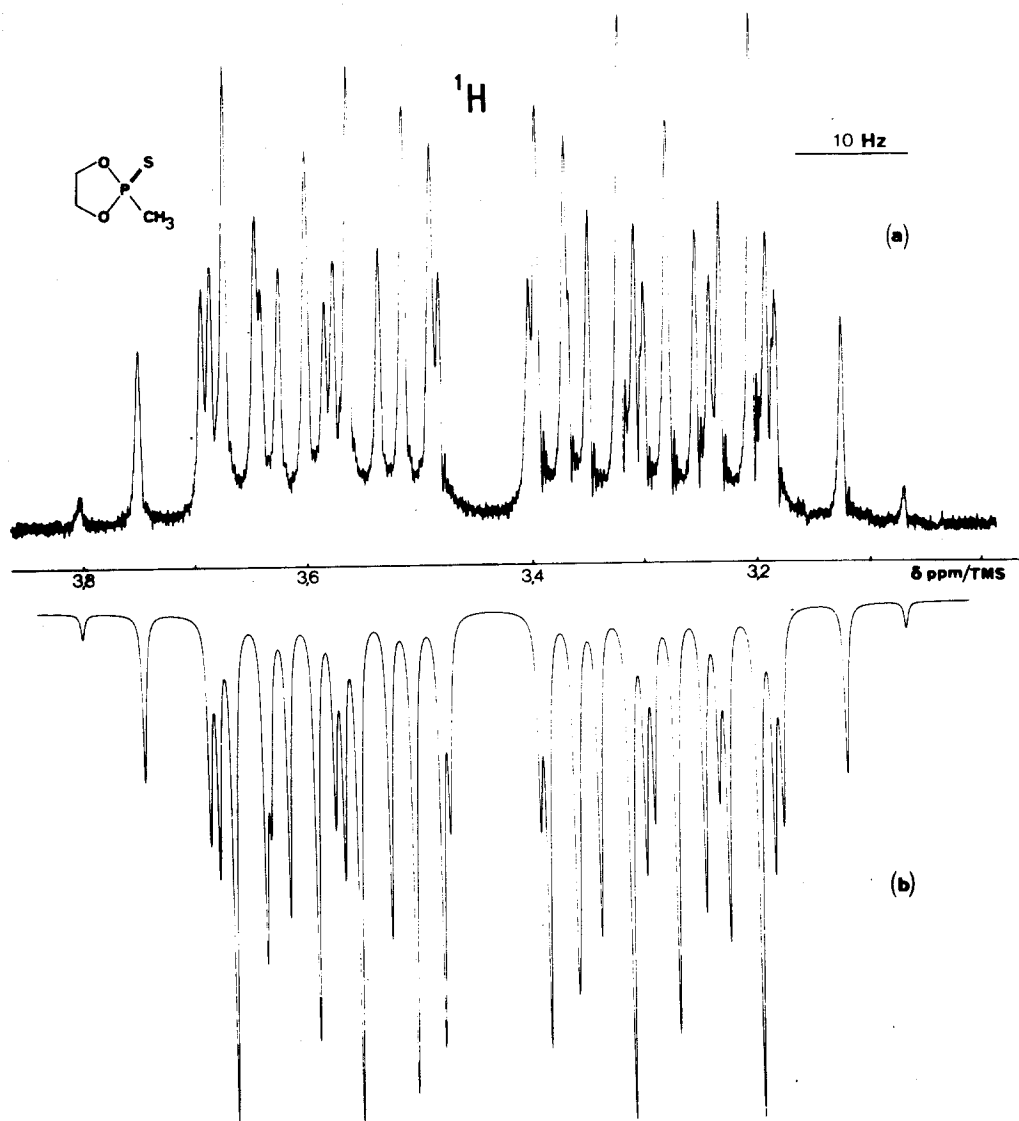
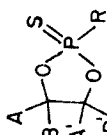


Fig. 3. Spectre ^1H du thiono-2 méthyl-2 dioxaphospholane-1,3,2. (a) Spectre expérimental; (b) Spectre calculé.

Tableau 1. Résultats de l'analyse du spectre RMN proton de thiono-2-R-2 dioxaphospholanes-1,3,2

Solvant	Déplacements chimiques δ (ppm)		Constantes de couplage J(Hz)					
	$\delta(A) = \delta(A')$	$\delta(B) = \delta(B')$	$J(AA')$	$J(BB')$	$J(AB)$ $J(A'B')$	$J(AB')$ $J(A'B)$	$J(PA')$ $J(PA)$	$J(PB)$ $J(PB')$
$R = C_6H_5$	4.39	4.25	6.5	6.5	-9.1	6.5	10.6	11.8
<i>c</i> - C_6H_{11}	3.66	3.33	6.4	6.4	-8.9	6.3	9.2	11.9
CH_3	3.61	3.28	6.3	6.3	-9.0	6.2	11.1	11.4
<i>t</i> -Bu	3.80	3.47	6.7	6.7	-8.8	6.3	8.1	12.2



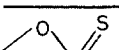
avec une exception dans le cas où un reste *N*-diméthyl-amino se trouve lié au phosphore.^{17,18}

Les données de RMN ^{31}P et ^{13}C sont rassemblées dans le Tableau 2. On notera la quasi indépendance du déplacement chimique du carbone du cycle avec la nature du groupement R lié au phosphore. La petite valeur du couplage $J(POC)$ s'explique par le fait que ce couplage est le résultat de deux contributions, l'une $^2J(POC)$ négative et l'autre $^3J(POCC)$ positive.¹⁹

(b) *Composés dimères des R-2 thiono-2 dioxaphospholanes-1,3,2.* Pour chacun des isomères, *cis* ou *trans*, des composés cycliques à dix chaînons dimères des R-2 thiono-2-dioxaphospholanes-1,3,2 1' 2' 3' et 4', le spectre constitué par les noyaux de phosphore et les protons, est du type $[(AB)_2X]_2$.²⁰

Tableau 2. Données de RMN ^{31}P et ^{13}C de thiono-2-R-2 dioxaphospholane-1,3,2. Les déplacements chimiques $\delta(^{31}P)$ sont comptés positivement à champ faible par rapport à $H_3PO_4(85\%)$.

Les déplacements $\delta(^{13}C)$ sont comptés à partir du TMS

	Déplacements chimiques δ (ppm)		Constantes de couplage J(Hz)	
	^{31}P	^{13}C	$^2J(\text{POC})$	$^1J(\text{PC})$
R = C ₆ H ₅	104.0	66.6	0.0	137.1
<i>c</i> -C ₆ H ₁₁	124.2	66.6	2.6	91.6
CH ₃	114.2	66.2	1.8	96.2
<i>t</i> -Bu	131.0	66.7	3.1	90.8

Avec découplage du noyau phosphore, en raison de l'absence de couplage entre les protons portés par des carbones non adjacents, on obtient un spectre du type $AA'BB'$ aisément analysable et qui fournit donc la valeur des couplages $^3J(AA')$, $^3J(BB')$, $^3J(AB')$ et $^2J(AB)$. On notera la différence de disposition relative des noyaux AA' et BB' , suivant que l'on considère l'isomère *cis* qui possède un plan de symétrie et l'isomère *trans* un centre de symétrie à l'échelle de temps de la RMN. Il importe de remarquer que l'on peut évidemment échanger le rôle de A et B dans l'analyse. En particulier, dans le cas où $^3J(AA')$ est différent de $^3J(BB')$, il n'est pas possible par examen du spectre découplé, de savoir laquelle des deux valeurs correspond aux protons à champ fort. La réponse à cette question pourrait être obtenue par exemple en regardant les satellites ^{13}C . Dans le cas présent, l'étude du spectre non découplé du phosphore fournit la réponse.

Dans le Tableau 3, sont portés les résultats de l'analyse des spectres $AA'BB'$ obtenus avec découplage du phosphore. L'examen des valeurs des constantes de couplage amène à classer ces composés en deux familles *c* et *t*, telles que les deux isomères correspondant à un reste R donné n'appartiennent pas à la même famille (Tableau 3).

Le spectre proton non découplé du phosphore peut être interprété comme la partie $AA'BB'$ d'un spectre

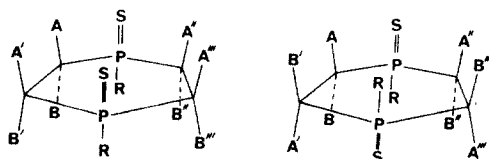


Fig. 4. Disposition des protons dans les isomères à plan de symétrie et à centre de symétrie des dimères cycliques à 10 chaînons.

Tableau 3. Paramètres de RMN relatifs aux protons des dimères cycliques à dix chaînons de R-2-thiono-2-dioxaphospholanes-1,3,2

R	Solvant	Déplacement chimique δ (ppm) $\delta A = \delta A', \delta B = \delta B'$	Constantes de couplage J (Hz)			
			J(AA')	J(AB)	J(BB')	J(AB') = J(A'B)
Isomères c	C ₆ H ₅	4.58	2.1	-12.7	2.1	6.3
	C ₆ D ₆	3.56	2.1	-12.7	2.1	6.3
	C ₆ H ₁₁	4.50	2.2	-12.8	2.2	6.4
	CH ₃	4.39	2.3	-12.9	2.3	6.4
Isomères t	<i>t</i> -Bu†	—	—	—	—	—
	C ₆ H ₅	4.82	8.6	-12.4	4.0	1.7
	CDCl ₃	4.76	8.5	-12.4	3.9	1.7
	C ₆ H ₁₁	4.70	8.6	-12.3	4.0	1.6
	<i>t</i> -Bu	4.82	9.7	-12.5	2.9	1.4

†Non isolé.

Tableau 4. Données RMN ³¹P et ¹³C des isomères cycliques à dix chaînons de R-2-thiono-2 dioxaphospholanes-1,3,2

R	Solvant	Déplacement chimique ^a δ (¹³ C _{4,5})	δ (³¹ P)	J(P ¹³ C) ^b	J(P ¹³ C) ^b	J(P ¹³ C) ^b	J(PC)	Constantes de couplage J(Hz)			
								³ J(PA) = ³ J(PA')	³ J(PB) = ³ J(PB')	⁴ J(PA') = ⁴ J(P'A)	⁴ J(PB') = ⁴ J(P'B)
Isomères c	C ₆ H ₅	+66.5	+86.8	7.0	0.0	—	—	12.9	18.2	0.5	-0.6
	<i>c</i> -C ₆ H ₁₁	+64.8	+104.6	8.8	1.9	—	115.0	13.3	18.4	0.5	-0.7
	CH ₃	+65.7	+96.7	7.5	2.3	—	120.7	13.2	18.5	0.5	-0.7
	<i>t</i> -Bu	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Isomères t	C ₆ H ₅	+66.3	+86.3	7.0	4.0	—	—	10.9	15.1	-0.5	1.5
	<i>c</i> -C ₆ H ₁₁	+66.5	+103.9	7.5	3.1	—	114.4	10.8	15.0	-0.4	1.5
	CH ₃	+65.9	+95.7	7.5	3.8	—	118.1	11.5	15.4	-0.5	1.4
	<i>t</i> -Bu	+67.1	+109.1	8.5	3.0	—	113.2	11.4	15.5	-0.4	1.5

^aLes conventions de repérage des déplacements chimiques sont analogues à celles définies dans le Tableau 2. ^bCe couplage est relatif aux carbones intracycliques.

AA'BB'XX', en raison de l'absence de couplage entre les protons portés par des carbones non adjacents. Un tel spectre contiendra deux sous-spectres AA'BB'.²¹ Dans ces deux sous-spectres, les couplages inter-protons sont identiques à ceux obtenus dans le spectre découplé du phosphore (Tableau 4). Les déplacements chimiques effectifs ν_A^* et ν_B^* des sous-spectres sont donnés par

$$\nu_A^* = \nu_A' = \nu_A \pm \frac{1}{2}(J_{AX} + J_{AX'})$$

$$\nu_B^* = \nu_B' = \nu_B \pm \frac{1}{2}(J_{BX} + J_{BX'})$$

L'examen de l'écart entre les raies extrêmes des parties AA' et BB' des spectres non découplés fournit de bonnes valeurs d'essai pour l'analyse spectrale en supposant dans une première approximation que les couplages phosphore-proton à travers quatre liaisons sont nuls. Après itération à l'aide du programme LAOCOON, on obtient les valeurs rapportées dans le Tableau 4. Sur les Figs. 5 et 6, sont représentés la comparaison entre spectre expérimental et théorique pour le cas d'un isomère appartenant l'un à la famille *c* ($R = C_6H_5$), l'autre à la famille *t* ($R = CH_3$).

Les déplacements chimiques $\delta(^{31}P)$ des deux isomères cycliques à dix chaînons correspondant à un même reste R qui, pour des raisons de solubilité n'ont pu être mesurés dans un même solvant, sont extrêmement pro-

ches ($\Delta\delta \sim 1$ ppm). Au contraire, on note un important déplacement chimique vers les champs forts, en passant pour un reste R donné, du monomère cyclique à cinq chaînons, au dérivé dimère à dix chaînons correspondant. (Tableaux 2 et 4). L'ordre des déplacements chimiques en considérant les divers restes R est conservé en passant du cycle à cinq au cycle à dix chaînons, l'amplitude de déplacement chimique est pratiquement la même pour tous les restes R ($\Delta\delta \sim 20$ ppm). Un déplacement dans le même sens, mais d'amplitude moindre, est observé par passage du monomère au dimère dans le cas des cycles à six et sept chaînons.^{2,3} Le déplacement chimique observé peut être interprété par le changement d'angle de valence O-P-O.²³

Une augmentation d'angle O-P-O se traduit dans les exemples considérés par un déplacement à champ fort. De plus nombreuses études structurales sont nécessaires pour préciser la relation déplacement chimique δ et variation d'angle O-P-O (ϕ) dans les phosphonates, il a en effet été suggéré que, dans le cas des phosphates, la variation $\delta = \delta(\phi)$ n'était pas uniforme.²⁴ La grande amplitude de variation de déplacement chimique $\delta^{31}P$ par passage du cycle à cinq chaînons au cycle à dix chaînons correspond à une augmentation d'angle O-P-O d'environ 4° . Une étude structurale en cours au laboratoire sur le thiono-2-méthyl-2-dioxaphospholane-1,3,2 donne une valeur d'angle O-P-O de 97.8° . Cette étude structurale demande encore quelques travaux avant publication, en raison d'une difficulté due peut-être à un

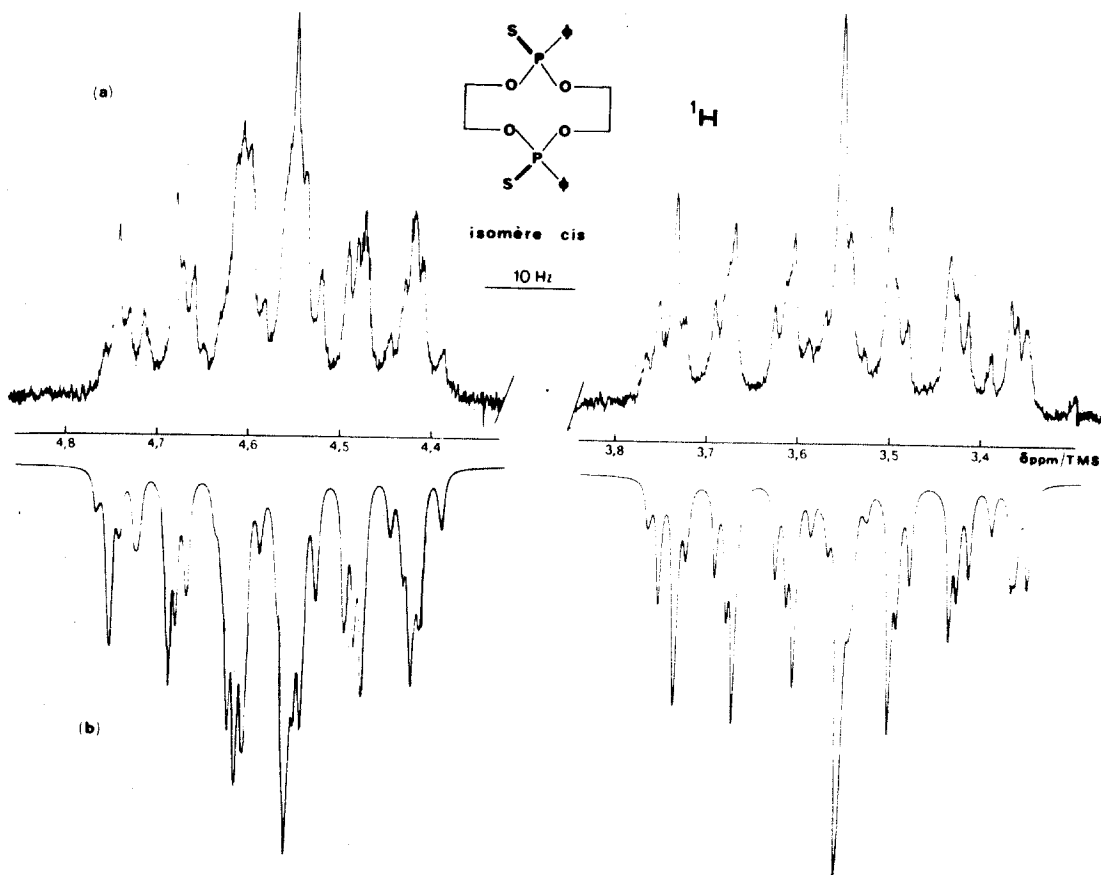


Fig. 5. Spectre 1H du dimère *cis* du thiono-2 phényl-2 dioxaphospholane-1,3,2. (a) Spectre expérimental; (b) Spectre calculé.

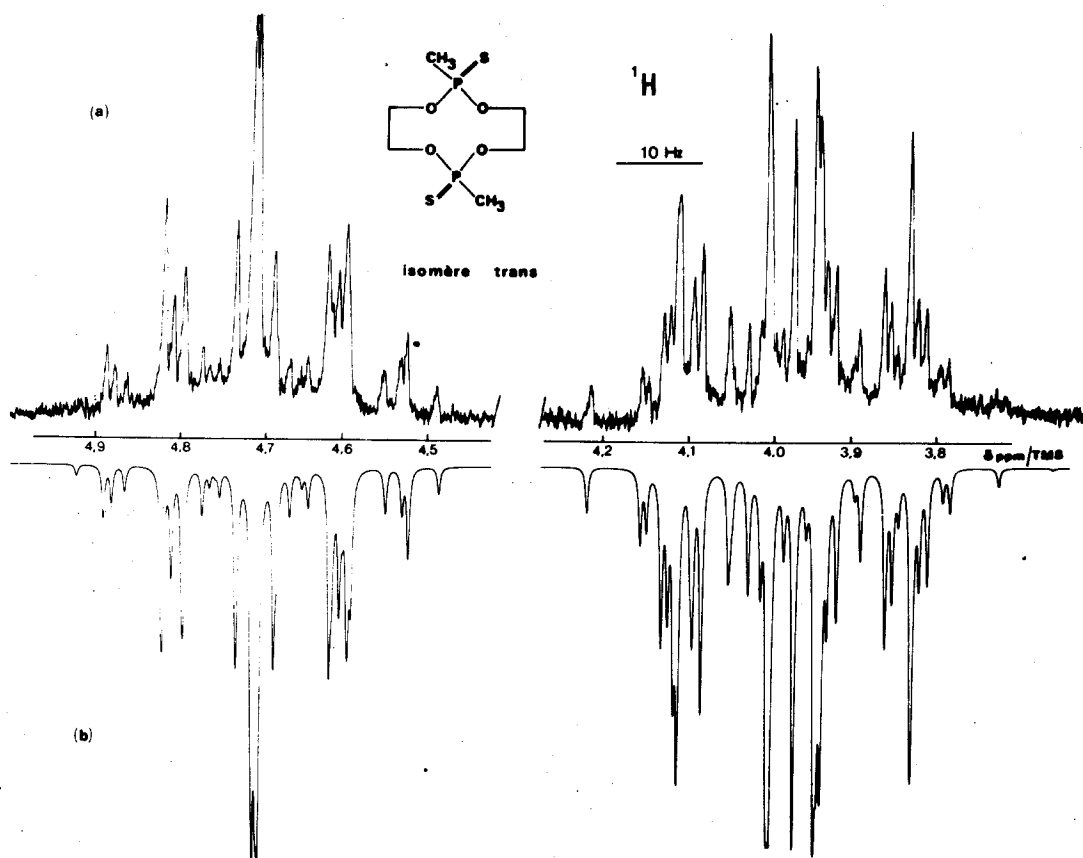


Fig. 6. Spectre ^1H du dimère *trans* du thiono-2 méthyl-2 dioxaphospholane-1,3,2. (a) Spectre expérimental; (b) Spectre calculé.

désordre; cependant, la valeur finale d'angle O-P-O sera proche de 97.8° . Par passage de cycle à six ou sept chaînons aux cycles à douze ou quatorze chaînons l'accroissement d'angle O-P-O est sans doute plus faible puisque les cycles à six²⁵ et sept chaînons²⁶ donnent des valeurs d'angle O-P-O qui ne diffèrent que de 2° (103.5° et 105.1° respectivement).

Les déplacements chimiques $\delta(^{13}\text{C})$ des carbones cycliques sont très voisins pour l'ensemble des dimères cycliques considérés ($\Delta\delta < 1.2$ ppm) et ne changent pratiquement pas ($\Delta\delta < 2$ ppm) par passage de la forme monomère à la forme dimère. A la seule exception du composé isomère *c* correspondant au reste $\text{R} = \text{c-C}_6\text{H}_{11}$, le spectre ^{13}C se présente sous forme d'un doublet de doublet ce qui indique l'existence d'un couplage non nul d'un carbone donné avec les deux atomes de phosphore du cycle. L'écart entre les raies internes et externes du doublet de doublet observé représente la somme et la différence des couplages phosphore carbone ($^2\text{J}(\text{PC}) + ^3\text{J}(\text{P}'\text{C})$) et ($^2\text{J}(\text{PC}) - ^3\text{J}(\text{P}'\text{C})$). Il n'est pas possible au seul examen du spectre, de distinguer entre la valeur des couplages $^2\text{J}(\text{PC})$ et $^3\text{J}(\text{PC})$. La proposition d'attribuer au couplage $^2\text{J}(\text{POC})$ les plus petites valeurs qui sont plus proches de celles trouvées dans les cycles à cinq chaînons ne peut être retenue, car il y a, par passage du cycle à cinq au cycle à dix, modification des angles de valence O-P-O et P-O-C.

Le couplage $^1\text{J}(\text{PC})$ qui, d'après les données de la littérature, est positif dans le cas d'un phosphore tétra-coordiné²⁷ sera considéré comme tel dans le cas présent.

On constate donc, par examen des Tableaux 2 et 4, une augmentation sensible ($\Delta J \sim 20$ Hz) de $^1\text{J}(\text{PC})$ par passage du cycle à cinq chaînons au cycle à dix chaînons. Une observation analogue a été rapportée dans le cas de phényl phosphines oxydes cycliques où le couplage $^1\text{J}(\text{PC})$ relatif au carbone extracyclique augmente lorsque l'on passe du cycle à quatre chaînons au cycle à huit chaînons pour décroître en passant à une forme non cyclique.²⁸ Une telle variation se trouve aussi pour le couplage $^1\text{J}(\text{PH})$ extracyclique, qui passe de 155 Hz dans le phosphirane ($\triangle \text{P-H}$)²⁹ à 200 Hz dans le phosphacyclohexane³⁰ et à 190 Hz dans la diéthylphosphine.³¹

Stereochimie

(a) *Cycles à cinq chaînons.* L'étude conformationnelle des composés cycliques à cinq chaînons est un problème rendu délicat en raison de la présence possible de plusieurs conformations proches énergétiquement.^{32,33} Dans le cas des cycles dioxaphosphorinanes, il existe deux types de paramètres de RMN qui permettent d'obtenir des informations stéréochimiques: les couplages $^3\text{J}(\text{HH})$ ³⁴ et les couplages $^3\text{J}(\text{POCH})$.³⁵ L'utilisation des constantes $^3\text{J}(\text{POCH})$ doit cependant être faite avec une extrême précaution, d'une part parce que les couplages $\text{J}(\text{PH})$ relatifs aux cycles à cinq chaînons sont à la fois des couplages ^3J et ^4J , et d'autre part parce que, pour un angle dièdre POC, OCH donné, le couplage $^3\text{J}(\text{POCH})$ dépend fortement de la valeur de l'angle de valence P-O-C.^{36,37}

En admettant une dépendance $^3J(\text{HH}) = f(\phi)$ en $A \cos^2 \phi$, où ϕ représente l'angle dièdre HCC , et en désignant par α l'angle de rotation autour de la liaison C_4C_5 , on obtient pour les dioxaphospholanes étudiés $J(\text{AA}') = f(\alpha)$ et $J(\text{AB}') = (f(120 + \alpha) + f(120 - \alpha))/2$ soit $(J(\text{AA}')/J(\text{AB}')) = (4\cos^2\alpha/3 - 2\cos^2\alpha)$, ce qui donne, en utilisant les valeurs de Tableau 1:

$$\alpha_{\text{CH}_3} = 45.7^\circ \quad \alpha_{\text{C-C}_6\text{H}_{11}} = 45.7^\circ \quad \alpha_{\text{C}_6\text{H}_5} = 45^\circ \quad \alpha_{\text{tBu}} = 47.1^\circ.$$

Ces valeurs d'angle de torsion autour de la liaison C_4C_5 très proches de 45° quel que soit le reste R lié au phosphore, et la quasi égalité des constantes de couplage $^3J(\text{POCH})$, sauf dans le cas où le reste $\text{R} = t\text{-Bu}$ est en accord avec une conformation enveloppe à pointe carbone pour le cycle à cinq chaînons. Une telle conformation a été observée dans l'étude structurale d'autres dioxaphospholanes-1,3,2 à phosphore tétra-coordiné.³⁸

(b) *Cycles à dix chaînons.* Un premier problème qui se pose est l'attribution des isomères notés *c* et *t* à une forme *cis* ou *trans*. Dans le cas des composés homologues à douze chaînons obtenus à partir de dioxaphosphorinanes, ou de dithiaphosphorinanes, ce problème était simple à résoudre, car les groupements liés au carbone en β de l'oxygène sont équivalents dans le cas de l'isomère *trans* et non équivalents dans le cas de l'isomère *cis*.^{39,5} Dans ces cas, l'attribution était donc non ambiguë par le seul examen du spectre proton.

Dans le cas des cycles à dix chaînons, nous proposons une attribution basée sur l'examen des constantes de couplage $^3J(\text{HH})$, qui montrent une nette différence entre isomères *c* et *t* (Tableau 3). Dans les isomères *c* $^3J(\text{AA}') = ^3J(\text{BB}')$ ($\sim 2 \text{ Hz}$), et ce couplage est inférieur à $^3J(\text{AB}') = ^3J(\text{BA}')$ ($\sim 6.4 \text{ Hz}$). Dans les isomères *t* $^3J(\text{AA}') (\sim 8.5 \text{ Hz})$ est différent de $^3J(\text{BB}') (\sim 4 \text{ Hz})$ et leurs valeurs supérieures à $^3J(\text{AB}') = ^3J(\text{BA}')$ ($\sim 1.7 \text{ Hz}$). Si nous considérons la rotation autour de la liaison C_4C_5 , par raison de symétrie dans le cas de l'isomère *cis*, les deux conformations représentées en projection de Newman par la Fig. 7, et qui correspondent à une rotation autour de la liaison $\text{C}-\text{C}$, correspondent à un même angle α et sont isoénergétiques. Au contraire, dans le cas de l'isomère *trans*, les deux angles de rotation α' et β' ne sont pas égaux, car ils correspondent à des interactions 1-3 ($\text{H}---\text{S}$) pour la rotation α' et à des interactions 1-3 ($\text{H}---\text{R}$) pour la rotation β' . De plus, ces deux conformations ne sont pas isoénergétiques. Nous désignerons par p_1 et p_2 leurs poids respectifs ($p_1 + p_2 = 1$). Il en résulte qu'en désignant par $^3J(\text{H}-\text{H}) = f(\phi)$ la dépendance angulaire de $^3J(\text{HH})$, nous avons:

$$\begin{aligned} \text{isomère } cis & \quad \begin{cases} ^3J(\text{AA}') = ^3J(\text{BB}') = \frac{f(\alpha) + f(-\alpha)}{2} \\ ^3J(\text{AB}') = ^3J(\text{BA}') = \frac{f(120 - \alpha) + f(120 + \alpha)}{2} \end{cases} \\ \text{isomère } trans & \quad \begin{cases} ^3J(\text{AA}') = \frac{p_1 f(120 - \alpha') + p_2 f(120 + \beta')}{2} \\ ^3J(\text{BB}') = \frac{p_1 f(120 + \alpha') + p_2 f(120 - \beta')}{2} \\ ^3J(\text{AB}') = ^3J(\text{BA}') = \frac{p_1 f(\alpha') + p_2 f(\beta')}{2} \end{cases} \end{aligned}$$

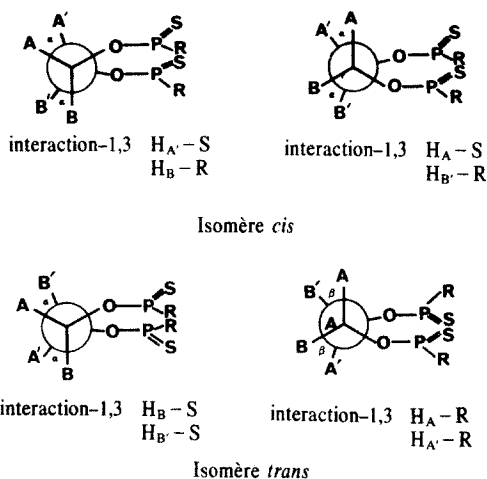


Fig. 7. Représentation en projection de Newman du mouvement de rotation autour de la liaison $\text{C}-\text{C}$ dans les isomères cycliques à 10 chaînons.

Si l'on prend la relation $^3J(\text{HH}) = f(\phi)$ sous la forme $^3J(\text{HH}) = A \cos^2 \phi$, on obtient, pour l'isomère *cis* $(^3J(\text{AA}')/^3J(\text{AB}')) = (4\cos^2\alpha/3 - 2\cos^2\alpha)$, soit en attribuant à *c* l'isomère *cis* $\alpha = 62^\circ$, et à *t* l'isomère *trans* $\alpha = 18^\circ$. La valeur de 62° qui correspond à une conformation décalée autour de la liaison C_4C_5 , apparaît comme la plus satisfaisante. Nous attribuons donc l'isomère *c* à la forme *cis* et l'isomère *t* à la forme *trans*. Nous noterons en outre que l'égalité $^3J(\text{AA}') = ^3J(\text{BB}')$ dans l'isomère *cis* est conforme à cette attribution.

Cette attribution de la configuration *cis* aux isomères de la famille *c* et de la configuration *trans* aux isomères de la famille *t* se trouve confirmée par étude structurale par diffraction aux rayons X effectuée sur le dimère *t* du thiono-2 phényl-2 dioxaphospholane-1,3,2.

Etude structurale aux rayons-X

Les cristaux de l'isomère *t* dimère du thiono-2 phényl-2 dioxaphospholane-1,3,2 ont été obtenus à partir d'une solution benzénique. Les paramètres de maille ont été déterminés à l'aide des clichés de Weissenberg, puis affinés à partir des données cristallographiques. Les absences systématiques h ou l , l impair, et o ou k ou k impair, montrent que le groupe d'espace est P21/c . L'ensemble des données cristallographiques sont rassemblées dans le Tableau ci-dessous. Notons que le groupe d'espace et le nombre de molé-

Données cristallographiques. Composé dimère *trans* du thiono-2 phényl-2 dioxaphospholane-1,3,2

$C_{16}H_{18}O_4P_2S_2$	$a = 12.061(1) \text{ \AA}$
$M = 400.39$	$b = 8.681(1) \text{ \AA}$
$F(000) = 416$	$c = 9.884(1) \text{ \AA}$
Monoclinique P21/c	$\beta = 114.96(1)^\circ$
$d_{\text{calc}} = 1.417$	$v = 938.21 \text{ \AA}^3$
$d_{\text{exp}} = 1.42(2) \text{ g.cm}^{-3}$	$Z = 2$

ules par maille nous indiquent que l'isomère considéré est l'isomère *trans* (centrosymétrique). D'où la confirmation de l'attribution proposée à partir de l'examen des données de résonance magnétique nucléaire ^1H .

Les intensités de 1766 réflexions indépendantes, $3^\circ < \theta < 25^\circ$ ont été collectées sur un diffractomètre automatique ENRAF NONIUS CAD.4 en utilisant la radiation K_α du molybdène filtrée au zirconium. L'intensité des réflexions 5 0 4, 1 5 0 et 4 1 3 ont été mesurées périodiquement et ne montrent aucune décroissance pendant la collection des données. Les intensités ont été corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation sans correction d'absorption.

Les phases de 100 réflexions ayant un facteur $E > 1.84$ ont été déterminées à l'aide du programme MULTAN.⁴⁰ Cet ensemble de réflexions permet la localisation de tous les atomes autres que les atomes d'hydrogène. Les affinements sont effectués à l'aide du programme ORFLS⁴¹ en prenant des paramètres de température anisotropes de la forme $\exp(-\beta_{11}h^2 + \beta_{22}k^2 + \beta_{33}l^2 +$

Tableau 5. Coordonnées cristallographiques des atomes indépendants du dimère *trans* du thiono-2-phényl-2 dioxaphospholane-1,3,2. Les coordonnées sont exprimées en $\text{\AA} \times 10^4$; les incertitudes sont données entre parenthèse

	X	Y	Z
P	6724 (1)	5615 (1)	-7 (1)
O (1)	6078 (2)	5727 (2)	1086 (2)
O (3)	5713 (2)	6320 (2)	-1496 (2)
C (4)	4770 (3)	5402 (4)	-2643 (3)
C (5)	6354 (3)	4729 (4)	2361 (3)
S	7363 (1)	3629 (1)	-160 (1)
C (6)	7808 (3)	7152 (4)	578 (3)
C (7)	7598 (3)	8452 (4)	1237 (4)
C (8)	8435 (4)	9647 (4)	1689 (4)
C (9)	9495 (4)	9515 (5)	1519 (4)
C (10)	9729 (3)	8235 (6)	886 (5)
C (11)	8892 (3)	7064 (4)	411 (4)

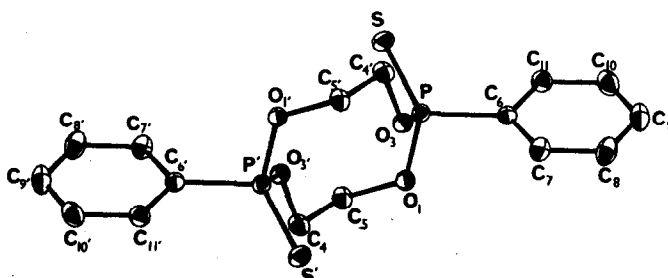
$2\beta_{12}hk + 2\beta_{13}hl + 2\beta_{23}kl)$. On obtient alors une valeur de facteur R non pondéré ($R = \sum |F_o - F_c| / \sum F_o$) égale à 0.055 et de facteur R pondéré ($R = (\sum w(F_o - F_c)^2 / \sum w F_o^2)^{1/2}$) égale à 0.068.

Les coordonnées des atomes sont présentées dans le Tableau 5, la valeur des angles et distances dans le Tableau 6. La structure du composé est représentée sur la Fig. 8.

Nous proposons de faire une discussion plus approfondie des paramètres structuraux du cycle à dix

Tableau 6. Distances interatomiques (Å) et angles de valence (°) dans le dimère *trans* du thiono-2-phényl-2-dioxaphospholane-1,3,2. Les incertitudes sont indiquées entre parenthèse

Distances			
P-O (1)	1.580 (2)	P-O (3)	1.585 (2)
O(3)-C(4')	1.457 (3)	O(1)-C(5)	1.450 (3)
P-S	1.920 (11)	P-C(6)	1.791 (3)
C(6)-C(7)	1.383 (4)	C(6)-C(11)	1.393 (4)
C(7)-C(8)	1.386 (4)	C(11)-C(10)	1.383 (3)
C(8)-C(9)	1.376 (5)	C(9)-C(10)	1.367 (5)
Angles			
P-O(3)-C(4')	120.6 (3)	P-O(1)-C(5)	123.9 (2)
O(3)-C(4')-C(5')	111.3 (2)	O(1)-C(5)-C(4)	108.1 (2)
O(1)-P-O(3)	101.6 (1)	C(6)-P-S	115.7 (1)
C(6)-P-O(1)	103.8 (1)	C(6)-P-O(3)	100.7 (1)
O(3)-P-S	116.7 (1)	O(1)-P-S	116.0 (1)
P-C(6)-C(7)	120.2 (2)	P-C(6)-C(11)	120.4 (2)
C(6)-C(7)-C(8)	120.1 (3)	C(6)-C(11)-C(10)	119.9 (3)
C(7)-C(8)-C(9)	119.7 (3)	C(9)-C(10)-C(11)	120.2 (3)
C(8)-C(9)-C(10)	120.6 (3)		

Fig. 8. Structure du dimère *trans* du thiono-2 phényl-2 dioxaphospholane-1,3,2.

considéré quand la structure d'un isomère *cis* aura pu être effectuée. La stéréochimie des composés cycliques à dix chaînons est peu étudiée. Dans le cas des cyclo-décane, il a été montré par cristallographie⁴² et des calculs de minimisation d'énergie basés sur un modèle de mécanique classique⁴³ que pratiquement tous les cyclo-décane préfèrent la conformation bateau-chaise-bateau (B C B). Parmi les composés hétérocycliques oxygénés-carbonés, le *trans-syn-trans*-biscyclohexane-4,5,9,10-tétraoxécane-1,3,6,8 adopte en solution⁴⁴ et en solide⁴⁵ une conformation du type B C B. Les études sur les composés organophosphorés à dix chaînons sont rares, à notre connaissance seul l'isomère *trans* du diphenyl-1,6 diphospha-1,6-cyclodécane dione-1,6 a été étudié par diffraction aux rayons X,⁴⁶ il adopte une conformation B C B à centre de symétrie cristallographique.

Dans le composé cyclique à dix chaînons étudié, il n'est pas possible d'utiliser la notation employée pour les cyclo-décane puisqu'il y a trois types de longueur de liaison différentes (P-O, C-O, C-C). Cependant, les angles de torsion dans le cycle, indiqués sur la Fig. 9 montrent que l'on s'approche d'une forme du type TCCC.⁴⁷

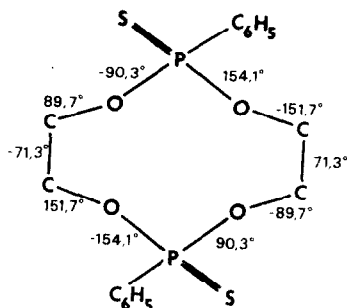


Fig. 9. Angles dièdres du dimère *trans* du thiono-2 phényl-2 dioxaphospholane-1,3,2.

L'attribution des isomères proposés par RMN s'avère donc exacte et l'examen du seul spectre proton permet donc l'attribution des isomères *cis* ou *trans* des dimères de R-2-thiono-2-dioxaphospholanes-1,3,2.

Il est intéressant de comparer les points de fusion des isomères *cis* et *trans*. On constate en effet (tableau ci-dessous) que dans tous les couples étudiés, l'isomère *trans*, qui a un centre de symétrie a une température de fusion nettement plus élevée que l'isomère *cis*. Notons que parallèlement la solubilité dans le benzène est nettement plus faible pour l'isomère *trans* de moment dipolaire nul.

Température de fusion comparée des isomères *cis* et *trans* des dimères de R-2-thiono-2 dioxaphospholanes-1,3,2.

	R	CH ₃	c-C ₆ H ₁₁	<i>t</i> -Bu	C ₆ H ₅
F	<i>cis</i> (°C)	138	142	—	142
F	<i>trans</i> (°C)	198	234	310	215

PARTIE EXPERIMENTALE

La préparation des composés monomères à phosphore tricoordiné est conduite sous atmosphère inerte. Les solvants sont purifiés par distillation sur sodium ou LiAlH₄. Tous les réactifs sont purifiés par distillation avant leur utilisation.

Préparation du méthyl-2 dioxaphospholane-1,3,2 1 et des formes thiono, monomère et dimères correspondantes

0.1 mole de méthyl-dichlorophosphine en solution dans 50 ml d'éther éthylique sont ajoutées goutte à goutte à une solution de 0.1 mole d'éthylène glycol et de 0.23 mole de triéthylamine dans 450 ml d'éther éthylique. Il se forme un précipité du chlorhydrate de triéthylamine. Bien que le composé 1 attendu ait pu être isolé (Eb. 85° sous 100 mm Hg), sa forte tendance à la polymérisation conduit rapidement dans le mélange réactionnel à un mélange de formes oligomères dont les formes dimères cycliques à dix chaînons. L'addition de soufre à une telle solution conduit aux dérivés thiono-phosphonate correspondants. La séparation est faite après filtration par chromatographie sur colonne de silice. Le soufre en excès est élué à l'hexane. On élue avec un mélange hexane: benzène; on recueille le thiono-2 méthyl-2 dioxaphospholane-1,3,2 1' suivi des formes dimères correspondantes. Les deux isomères des formes dimères sont séparées par cristallisation fractionnée. Analyse élémentaire (C₃H₇O₂PS)_n. Calcl: C, 26.09; H, 5.11; P, 22.42; S, 23.21, 1' exp: C, 26.00; H, 5.22; P, 22.28; S, 23.28; dimères exp: C, 26.00; H, 5.30; P, 22.67; S, 23.04. F 1' = 76°C. F isomère *cis* = 138°. F isomère *trans* = 198°.

Préparation du cyclo-hexyl-2 dioxaphospholane-1,3,2 2 et des formes thiono, monomère et dimères correspondantes

2.5×10^{-2} mole de cyclo-hexyle dichlorophosphine dans 200 ml d'éther éthylique, 2.5×10^{-2} mole d'éthylène glycol et 5×10^{-2} moles de pyridine dans environ 20 ml d'éther éthylique, sont ajoutées goutte à goutte simultanément dans 300 ml d'éther éthylique. Le composé 2 n'est pas isolé du milieu réactionnel. Après filtration du précipité du sel de pyridinium, l'évolution est suivie par RMN ³¹P. L'addition de soufre au mélange permet d'obtenir le composé 2' et les formes oligomères correspondantes. L'isomère *trans* du thiono-2 c-hexyl-2 dioxaphospholane-1,3,2 2', très peu soluble est obtenu par filtration puis purifié par cristallisation. Par chromatographie sur colonne de silice on obtient le soufre en excès élué au benzène, puis successivement les deux formes dimères en mélange suivi du thiono-2 c-hexyl-2 dioxaphospholane-1,3,2 2'. La séparation des deux isomères cycliques à dix chaînons se fait par cristallisation fractionnée. Analyse élémentaire (C₈H₁₅O₂PS)_n. Calc: C, 46.58; H, 7.33; P, 15.01; S, 15.54; dimères exp: C, 46.33; H, 7.26; P, 14.75; S, 15.78. F 2' = 68°. F dimère *cis* = 142°. F dimère *trans* = 234°.

Préparation du phényl-2 dioxaphospholane-1,3,2 et des formes thiono, monomère et dimères correspondantes

0.1 mole de phényl-dichlorophosphine dans 100 ml d'éther éthylique sont ajoutées goutte à goutte à une solution de 0.1 mole d'éthylène glycol et 0.2 mole de triéthylamine dans 600 ml d'éther éthylique. Le chlorhydrate de triéthylamine formé est éliminé par filtration, le solvant évaporé et le résidu distillé sous vide. On obtient le composé 3 pur (Eb = 65°/0.4 mm Hg Rdt ~ 60%). En solution benzénique, 3 évolue. Quand la RMN ³¹P révèle l'existence des formes oligomères on ajoute du soufre en léger excès. Les dérivés thiono correspondant sont isolés par chromatographie sur colonne de silice (Elution au cyclohexane puis, mélanges cyclohexane-benzène). On recueille successivement le soufre en excès (élué au cyclohexane), le thiono-2 phényl-2 dioxaphospholane-1,3,2 3 (élué au benzène) puis le mélange des deux isomères cycliques à dix chaînons (élués au benzène) qui sont ensuite séparés par cristallisation fractionnée. Analyse élémentaire: (C₈H₉O₂PS)_n. Calc: C, 48.00; H, 4.53; P, 15.47; S, 16.01; 3 exp.: C, 47.56; H, 4.40; P, 15.09; S, 16.40; dimères exp.: C, 47.04; H, 4.53; P, 15.15; S, 16.51. F dimère *cis* = 142°. F dimère *trans* = 215°.

Préparation du *t*-butyl-2 dioxaphospholane-1,3,2 4 et des formes thiono, monomère et dimères correspondantes.

10.4×10^{-2} mole de *t*-Butyl dichlorophosphine en solution dans 80 ml d'éther éthylique et 0.1 mole d'éthylène glycol dans 22 ml de pyridine et 50 ml d'éther éthylique, sont ajoutées goutte à goutte simultanément dans 500 ml d'éther éthylique. Le mélange est ensuite porté à reflux pendant environ 20 h. Le précipité de chlorhydrate de pyridine est éliminé par filtration puis le solvant est éliminé par distillation. Le résidu est distillé sous vide et on obtient le composé 4 pur (Eb 62-66° sous 13 mm Hg).

Mis en solution dans le benzène le produit 4 évolue et conduit à des formes oligomères dont l'apparition est contrôlée par RMN ³¹P. Après sulfuration on isole par filtration l'isomère *trans* du thiono-2 *t*-Butyl-2 dioxaphospholane-1,3,2 4' qui est très peu soluble dans le benzène. Par chromatographie sur colonne de silice on recueille le composé 4' qui est purifié par recristallisation. Analyse élémentaire (C₆H₁₃O₂PS)_n; Calc: C, 39.99; H, 7.27; P, 17.18; S, 17.79; 4' exp.: C, 39.99; H, 7.14; P, 16.59; S, 18.08; dimères exp.: C, 40.02; H, 7.05; P, 17.00; S, 18.06; F 4' = 64°. F dimère *trans* = 310°.

Les spectres de RMN ¹H ont été enregistrés sur un spectromètre Varian HA.100, les spectres ¹³C et ³¹P sur un spectromètre Varian XL.100 opérant en mode transformée de Fourier.

Les déterminations de masse moléculaire ont été faites par tonométrie sur un appareil Knauer. La masse moléculaire des espèces monomères et dimères correspond aux valeurs théoriques dans une marge d'erreur de ± 5 unités.

Les spectres de masse ont été enregistrés par le Laboratoire de Spectrométrie de Masse de la Section d'Etudes et d'Analyses Physico-chimiques du C.E.N.G., sur des appareils A.E.I. MS.9 et MS.50.

REFERENCES

- ¹J. P. Dutasta, A. C. Guimaraes, J. Martin et J. B. Robert, *Tetrahedron Letters* 1519 (1975).
- ²J. P. Albrand, J. P. Dutasta et J. B. Robert, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 4548 (1974).
- ³J. P. Dutasta, A. C. Guimaraes et J. B. Robert, *Tetrahedron Letters* 801 (1977).
- ⁴J. P. Dutasta et J. B. Robert, *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 1925 (1978).
- ⁵J. P. Dutasta, J. Martin et J. B. Robert, *J. Org. Chem.* **42**, 1662 (1977).
- ⁶J. B. Robert et H. Weichmann, *J. Org. Chem.* **43**, 3031 (1978).
- ⁷C. J. Pedersen, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 7017 (1967).
- ⁸R. Greenhalgh, J. E. Newbery, R. Woodcock et R. F. Hudson, *Chem. Comm.* **22** (1969), M. D. Gordon et L. D. Quin, *J. Magn. Reson.* **22**, 149 (1976).
- ⁹T. Mukaiyama, T. Fusijawa, Y. Tamura et Y. Yokota, *J. Org. Chem.* **29**, 2572 (1964).
- ¹⁰H. J. Harwood et N. K. Patel, *Macromolecules* **1**, 233 (1968).
- ¹¹R. S. Edmundson, *Chem. and Ind.* 1770 (1962).
- ¹²P. L. Corio, *Structure of High-Resolution NMR spectra*, Academic Press, New York (1966).
- ¹³J. A. Pople, W. G. Schneider et H. J. Bernstein, *High-Resolution Nuclear Magnetic Resonance*. McGraw-Hill, Londres (1959).
- ¹⁴D. Gagnaire, J. B. Robert, J. Verrier et R. Wolf, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 3719, (1966).
- ¹⁵P. Haake, J. P. McNeal et E. J. Goldsmith, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 715 (1968).
- ¹⁶G. Pouchoulin, J. R. Llinas, G. Buono et E. J. Vincent, *Org. Magnetic Resonance* **8**, 518 (1976).
- ¹⁷J. B. Robert, Thèse d'Etat, Grenoble (1968).
- ¹⁸W. G. Bentrude et H. W. Tan, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 1850 (1976).
- ¹⁹G. Mavel, *Annual Reports on Spectroscopy* (Edité par E. F. Mooney), Vol. 5B. Londres (1973).
- ²⁰C. W. Waigh, *J. Chem. Soc. (A)* 1682 (1970).
- ²¹D. W. Aksnes, *Acta Chem. Scand.* **A28**, 375 (1974).
- ²²P. Diehl, R. K. Harris et R. G. Jones, dans *Progress in NMR Spectroscopy* (Edité par J. W. Emsley, J. Feeney et L. H. Sutcliffe) Vol. 3, Chap. I. Oxford (1973).
- ²³J. Kumamoto, J. R. Cox Jr. et F. H. Whetstheimer, *J. Am. Chem. Soc.* **78**, 4858 (1956); G. M. Blackburn, J. S. Cohen et Lord Todd, *Tetrahedron Letters* 2873 (1964); G. M. Blackburn, J. S. Cohen et I. Weatherall, *Tetrahedron*, **27**, 2903 (1971); J. H. Letcher et J. R. Van Wazer, *Top. Phosphorus Chem.* **5** (1967).
- ²⁴D. G. Gorenstein, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 898 (1975).
- ²⁵J. P. Dutasta, A. Grand et J. B. Robert, *Tetrahedron Letters* 2655 (1974).
- ²⁶A. Grand et J. B. Robert, *Acta Cryst.* **B34**, 199 (1978).
- ²⁷W. McFarlane, *Proc. Roy. Soc. A* **306**, 185 (1968).
- ²⁸G. A. Gray, S. E. Cremer et K. L. Marsi, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 2109 (1976).
- ²⁹H. Goldwhite, communication personnelle.
- ³⁰J. B. Lambert et W. L. Oliver Jr., *Tetrahedron* 4295 (1971).
- ³¹K. Moedritzer, L. Maier et L. C. D. Gronweghe, *J. Chem. Eng. Data* **7**, 307 (1962).
- ³²C. Romers, C. Altona, H. R. Buys et E. Havinga, *Topics in Stereochemistry* Edité par E. L. Eliel, Vol. 4, p. 39, Wiley-Interscience, New York (1969).
- ³³J. B. Lambert, J. J. Papay, S. A. Khan, K. A. Kappauf et E. S. Magyar, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 19 (1974).
- ³⁴M. Karplus, *J. Chem. Phys.* **30**, 11 (1959).
- ³⁵M. Kainosho, A. Nakamura et M. Tsuboi, *Bull. Chem. Soc. Japan* **42**, 1713 (1969); M. Tsuboi, F. Kuriyagawa, K. Marsuo et Y. Kyogoku, *ibid.* **40**, 1813 (1967); D. W. White et J. G. Verkade, *J. Magn. Res.* **3**, 111 (1970).
- ³⁶W. J. Kung, R. E. Marsh et M. Kainosho, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 5471 (1977).
- ³⁷A. C. Guimaraes, J. B. Robert, C. Taieb et J. Tabony, *Org. Magn. Res.* **11**, 411 (1978).
- ³⁸M. G. Newton, J. R. Cox et J. A. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 1503 (1966); M. G. Newton et B. S. Campbell, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 7790 (1974); M. Mikolajczyk, M. Witczak, M. Wieczored, N. G. Bokij et Y. I. Strutchkov, *J. Chem. Soc. Perkin I* 370 (1977); T. A. Steitz et W. N. Lipscomb, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 4150 (1969); Y. H. Chiu et W. N. Lipscomb, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 4150 (1969).
- ³⁹J. P. Dutasta, Thèse de 3e cycle, Grenoble (1974).
- ⁴⁰G. Germain, P. Main et M. M. Woolfson, *Acta Cryst.* **A27**, 368 (1971).
- ⁴¹W. R. Busing et H. A. Levy, ORFLS, Oak Ridge National Laboratory, Report ORNL 59-4-37 (1959).
- ⁴²J. D. Dunitz, *Perspectives in Structural Chemistry* (Edité par J. D. Dunitz et J. A. Ibers) Vol. 2. Wiley, New-York (1968); O. Ermer et J. D. Dunitz, *Chem. Comm.* 178 (1971).
- ⁴³J. B. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 7036 (1967); *Ibid.* **89**, 7043 (1967); M. Bixon et S. Lifson, *Tetrahedron* **23** (1967); G. Samuel et R. Weiss, *Tetrahedron* **26**, 3005 (1970).
- ⁴⁴T. B. Grindley et W. A. Szarek, *Can. J. Chem.* **52**, 2566 (1974).
- ⁴⁵A. Terzis, T. B. Grindley et B. Faught, *Can. J. Chem.* **55**, 2692 (1977).
- ⁴⁶M. Drager, *Chem. Ber.* **107**, 3246 (1974).
- ⁴⁷O. Ermer, *Struct. Bond.* **27**, 161 (1971).