

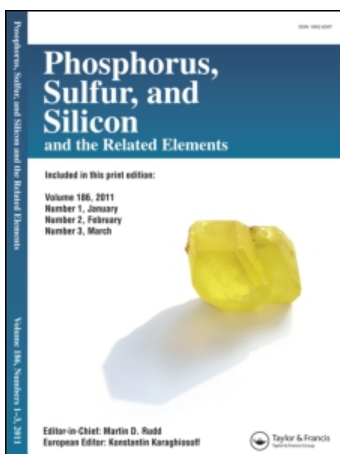
This article was downloaded by:

On: 30 January 2011

Access details: *Access Details: Free Access*

Publisher *Taylor & Francis*

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713618290>

COMPOSES DU PHOSPHORE DICOORDONNE-ACTION DES ORGANOMAGNESIENS SUR LES DERIVES DU TRIAZAPHOSPHOLE-1,2,4,3: SYNTHESE DE DERIVES DE LA H-4 TRIAZAPHOSPHOLINE-1,2,4,3 ET MISE EN EVIDENCE DE L'EQUILIBRE DE SCHLENK

M. Haddad^a; Th. N'Gando M'Pondo^a; C. Malavaud^a; L. Lopez^a; J. Barrans^a

^a Université Paul Sabatier E.R.A.-C.N.R.S. 926, Toulouse Cédex, France

To cite this Article Haddad, M. , M'Pondo, Th. N'Gando , Malavaud, C. , Lopez, L. and Barrans, J.(1984) 'COMPOSES DU PHOSPHORE DICOORDONNE-ACTION DES ORGANOMAGNESIENS SUR LES DERIVES DU TRIAZAPHOSPHOLE-1,2,4,3: SYNTHESE DE DERIVES DE LA H-4 TRIAZAPHOSPHOLINE-1,2,4,3 ET MISE EN EVIDENCE DE L'EQUILIBRE DE SCHLENK', *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 20: 3, 333 – 345

To link to this Article: DOI: 10.1080/03086648408077643

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/03086648408077643>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

COMPOSES DU PHOSPHORE DICOORDONNE— ACTION DES ORGANOMAGNESIENS SUR LES DERIVES DU TRIAZAPHOSPHOLE-1,2,4,3: SYNTHESE DE DERIVES DE LA H-4 TRIAZAPHOSPHOLINE-1,2,4,3 ET MISE EN EVIDENCE DE L'EQUILIBRE DE SCHLENK

M. HADDAD,* Th. N'GANDO M'PONDO, C. MALAUD, L. LOPEZ
et J. BARRANS

*Université Paul Sabatier E.R.A.-C.N.R.S. 926, 118 route de Narbonne 31062
Toulouse Cédex France*

(Received January 24, 1984; in final form March 23, 1984)

2,5-disubstituted 1,2,4,3-triazaphospholes—dicoordinated phosphorus compounds—react with organo-magnesium halides, in ether, to give the corresponding triazaphospholanyl magnesium halides. Their hydrolysis, alcoholysis or hydrogen abstraction from suitable solvents afford the corresponding triazaphospholines which are easily sulfured. By intervention of the Schlenk equilibrium in benzene, we obtain a mixture of the triazaphospholanyl magnesium halide and a complex of the triazaphosphole reagent with magnesium halide occurring in the solution. Some properties of these new triazaphospholines were investigated.

Les triazaphospholes-1,2,4,3 substitués en 2,5 (composés du phosphore dicoordonné) réagissent sur les organomagnésiens mixtes, en solution dans l'éther, pour donner les magnésiens des H-4 triazaphospholines-1,2,4,3 correspondantes avec formation d'une liaison P—C. L'hydrolyse ou l'alcoolyse de ces dérivés (ou même l'abstraction d'hydrogène d'un solvant approprié) conduisent aux triazaphospholines correspondantes qui sont facilement souffrées. Quelques propriétés de ces triazaphospholines nouvelles ont été étudiées.

INTRODUCTION

Les composés organiques du phosphore dicoordonné—dont l'insaturation est remarquable puisque l'atome de phosphore qui peut former jusqu'à six liaisons n'est entouré, dans ce cas, que de deux ligands—ont un intérêt évident à cause de leur réactivité potentielle: on peut espérer obtenir par des réactions d'addition sur la liaison multiple —P=X— (X = N, P, C, etc.) de nombreux composés organophosphorés nouveaux tant pour la chimie de coordination (phosphines) que pour de nouvelles synthèses (aminophosphines).

Si l'on compare les composés du phosphore dicoordonné à liaison double —P=N— aux imines à double liaison >C=N , il existe plusieurs réactions transposables du second système $\text{R}_2\text{C=N—R}^1$ au premier R—P=N—R^1 .

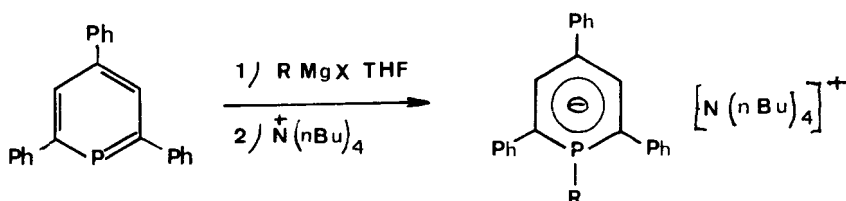
C'est ainsi que les organomagnésiens mixtes par action sur les imines acycliques donnent—après hydrolyse—des amines secondaires¹ alors que, dans les mêmes conditions, les imines cycliques ne réagissent pas.² La même réaction appliquée aux phosphazènes **1** pourrait conduire à des amines de l'acide phosphineux: RR^2PNHR^1 .

*Cet article a fait l'objet d'une affiche lors de l'I.C.P.C. à Nice (septembre, 1983).

On aurait là une excellente méthode de formation de liaison P—C.

Il est étonnant que, parallèlement au récent et important développement de la synthèse des composés du phosphore dicoordiné, on n'ait effectué, semble-t-il, qu'une seule réaction d'organomagnésien mixte sur des composés du phosphore dicoordonné dérivés de la phosphorine et conduisant à des composés du phosphore V mentionnés, il y a plus de dix ans, par Märkl.³

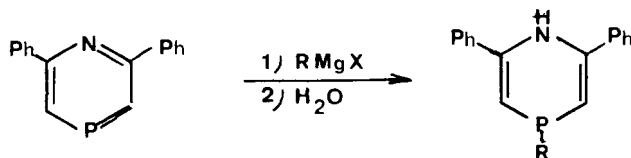
L'auteur obtient un phosphanion qu'il isole sous forme de son sel de tétraalkylammonium:



SCHEMA 1

Ce sel par action d'un halogénure d'alkyle, conduit à deux composés: l'un d'addition 1,2 sur la double liaison PC dû au contrôle cinétique de la réaction, l'autre d'addition 1,1 sur l'atome de phosphore résultant du contrôle thermodynamique.³

Par contre, d'après ce même auteur, la diphenyl-3,5 aza-4 phosphorine donne, après hydrolyse du magnésien, un composé unique:⁴



SCHEMA 2

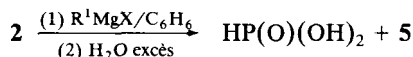
RESULTATS ET DISCUSSION (SCHEMAS 6 ET 7)

La liaison P=N semblant plus réactive que la liaison P=C, nous avons commencé notre étude par l'action de dérivés organomagnésiens mixtes, dans divers solvants, sur les triazaphospholes-1,2,4,3 substitués en 2,5: **2**.⁵

Si la réaction est faite dans l'éther l'hydrolyse du produit obtenu conduit à la triazaphospholine **3** toujours accompagnée de composés de sa propre hydrolyse; cette dernière, en présence d'un excès d'eau, conduit à un dérivé de l'acide phosphinique **5**; par exemple pour R¹ = Ph: $\delta^{31}\text{P} = 18.9$; $^1J_{\text{PH}} = 469$ Hz.

Notons, à ce stade, que la liaison P=N dans les triazaphospholes est bien plus réactive que son homologue C=N dans les imines cycliques.

Si la réaction est faite dans le benzène (et une fois l'hydrolyse complète) on obtient un mélange d'acide phosphonique et d'acide phosphinique **5**.



Si, dans l'éther, la réaction se limite à l'addition de l'organomagnésien sur la double liaison P=N, dans le benzène la réaction est plus complexe.

Pour résoudre ce problème il nous a d'abord paru nécessaire de connaître le comportement des triazaphospholes vis-à-vis de l'eau; ensuite, nous avons essayé d'isoler le magnésien **4** et, enfin, nous avons étudié sa décomposition sous l'action de divers composés à hydrogène mobile.

1 Action de l'eau sur les triazaphospholes substitués en 2,5

Celle-ci a été réalisée de deux manières: en phase hétérogène et en phase homogène. Dans les deux cas, on obtient une série de composés intermédiaires avant d'accéder au produit ultime de dégradation qui est un sel de l'acide phosphonique HP(O)(OH)_2 $\delta^{31}\text{P} = -1$ ppm; $^1J_{\text{PH}} = 600$ Hz **18** (Schema 6).

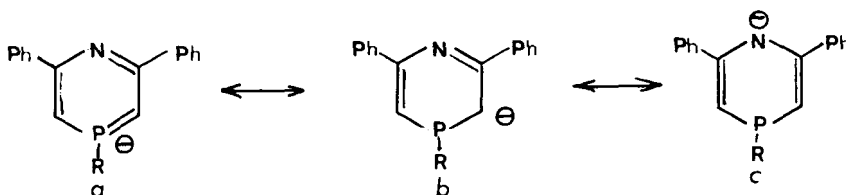
Les résultats de l'addition d'alcool en 1,1 sur l'atome de phosphore, dans un environnement comparable à celui des triazaphospholes, permettent de postuler le passage par l'intermédiaire **6**⁶: une oxotriazaphospholine **7** a été isolée (R = iPr, R² = Me); sa coupure peut se faire soit sur la liaison P—NR² soit sur la liaison P—NH.

L'examen du spectre de RMN de ³¹P du composé ne montrant pas de couplage $^3J_{\text{PNCH}}$ (en particulier lorsque R² = Me, on devrait observer sur le doublet du groupement (PH) les quadruplets dûs au couplage PNCH) on peut en conclure que la coupure se fait en donnant **8** puis, l'hydrolyse achevée, on obtient l'amidrazone correspondante et de l'acide phosphonique: un composé du type **7** et un autre du type **8** ont été isolés.

2 Action des organomagnésiens mixtes sur les triazaphospholes substitués en 2,5

2a Dans l'éther. L'addition d'une solution étherée d'un magnésien mixte sur une solution étherée de triazaphosphole conduit à un abondant précipité **4** (partie préparative IV).

Märkl postule que l'anion du magnésien du phosphazabenzène³ peut être représenté par les trois formes mésomères limites:

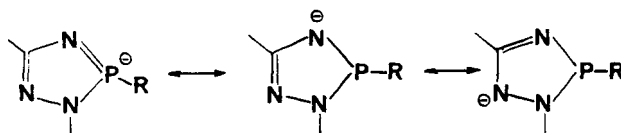


SCHEMA 3

Les trois isomères λ^5 -azaphosphorine, dihydro-1,4 et dihydro-3,4 azaphosphorine résultant de l'hydrolyse du magnésien de l'azaphosphorine n'ont pas la même

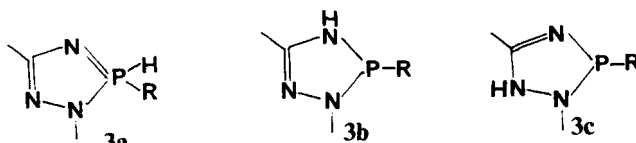
stabilité et, probablement par prototropie, l'on obtient seulement le dérivé dihydro-1,4.

Dans le cas des triazaphospholes étudiés, les magnésiens obtenus peuvent présenter les trois formes mésomères suivantes:



SCHEMA 4

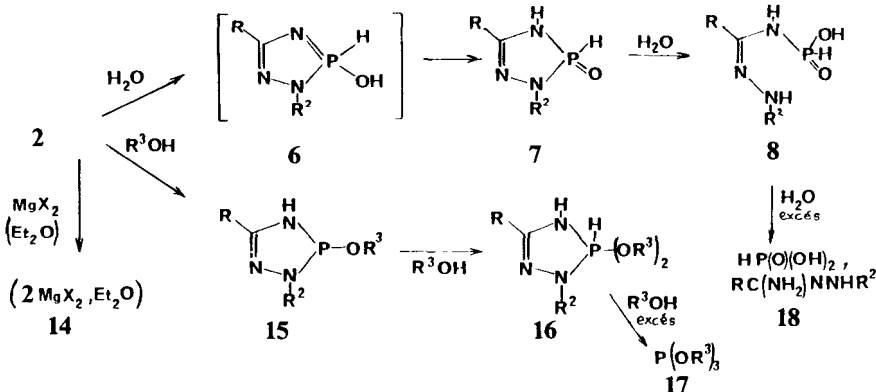
Par hydrolyse on pourrait donc obtenir les triazaphospholines tautomères **3b** et **3c** ainsi que l'isomère **3a**:



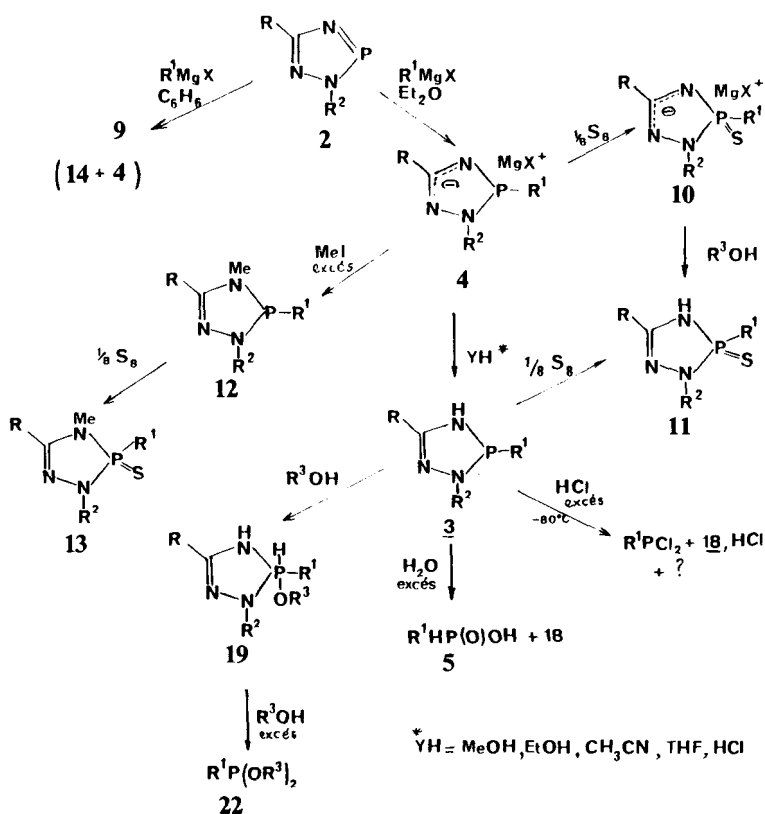
SCHEMA 5

Il semble bien que, comme dans le cas de l'azaphosphorine, **3a** soit peu probable alors que les formes **3b** et **3c** semblent également possibles.

Or on obtient une seule triazaphospholine avec une constante de couplage $^2J_{\text{PNH}}$ voisine de 30 Hz ce qui est seulement compatible avec l'isomère **3b**. L'action de l'iodeure de méthyle sur le précipité d'organomagnésien donne un seul composé **12**; ses spectres de RMN de ^1H et de ^{31}P montrent qu'il s'agit de la triazaphospholine **3** méthylée en 4; celle-ci a été isolée sous forme de son dérivé soufré **13**.



SCHEMA 6



SCHEMA 7

TABLEAU I

Déplacements chimiques $\delta^{31}\text{P}$ des magnésiens 4

4	R ¹	Ph	Et	Bu	Et	Et	nBu	Et
	R ²	Me	Me	Me	Me	Ph	Me	Ph
	X	Br	Br	Br	I	I	Cl	Br
	$\delta^{31}\text{P}$	92.6	121.2	106.8	121.3	123.6	103	123.9

TABLEAU II

Déplacements chimiques $\delta^{31}\text{P}$ des triazaphospholines 3

3	R ¹	Et	Ph	Me	nBu	Et	Me	nBu	Ph
	R ²	Me	Me	Me	Me	Ph	Ph	Ph	Ph
	$\delta^{31}\text{P}$	100.1	77	95.8	97.4	97.6	85	76.5	71
	$^2J_{\text{PNH}}$		34	32	24		33		37

TABLEAU III
 $\delta^{31}\text{P}$ de diverses thio-3 triazaphospholines-1,2,4,3 **11**

R	iPr	Ph	Ph	Ph	Ph	Ph	PhCH ₂
R ¹	Ph	Et	Me	Ph	Ph	Et	nBu
R ²	Me	Me	Ph	Me	Ph	Ph	Ph
$\delta^{31}\text{P}$	75.5	91	74.5	64	67	83	76.1

2b *Dans le benzène.* L'addition, par petites portions, d'une solution étherée d'un organomagnésien mixte à une solution benzénique de triazaphosphole donne un abondant précipité **9** dont l'analyse montre qu'il correspond à la formule brute: (2 triazaphosphole, R¹MgX, MgX₂, Et₂O)_n.

Le précipité **9** ainsi obtenu est insoluble dans les solvants courants. Certains solvants (CH₃CN, THF) (paragraphe 7) permettent d'observer dans le spectre de RMN de ³¹P de la suspension un premier signal aux environs de 110 ppm disparaissant au profit d'un second aux environs de 90 ppm; les composés correspondant à ce dernier signal sont les triazaphospholines **3**; le premier signal observé est sans doute dû au magnésien **4** de ces triazaphospholines (Tableaux I et II).

L'addition de soufre au précipité **9** conduit, après hydrolyse ménagée, aux thiotriazaphospholines **11** (Tableau III), sans les coupures du cycle signalées sur les composés non soufrés **4**, la stabilité de **11** vis-à-vis de l'eau étant plus grande que celle des triazaphospholines **3**.

A ce niveau, on peut remarquer que les organomagnésiens des types **4** n'ont pas été isolés, mais l'obtention des triazaphospholines **3** et des thiotriazaphospholines **11** indique bien que l'on passe par ces dérivés. D'un autre côté, l'examen des spectres de masse des mélanges, juste après addition de soufre aux précipités **9**, montre les pics de masse des dérivés **10** (voir exemple ci-contre) R = R² = Ph R¹ = Me.

Pics			
M ⁺	= 390	M ⁺ —MgBr	= 287
M ⁺ —S	= 359	M ⁺ —Ph—MgBr—S	= 177
M ⁺ —Ph—Me	= 299		

L'action d'organomagnésiens mixtes conduit donc à une addition sur la double liaison P=N. Cependant l'hydrolyse des magnésiens **4** est délicate et des coupures du cycle ne peuvent, dans ce cas, être évitées. Il semble que l'action de l'eau sur la liaison P—N soit presque aussi rapide que sur la liaison N—MgX.

3 Action des alcools sur les précipités **4** et **9**

Il est bien connu que les alcools réagissent sur les organomagnésiens mixtes R¹MgX pour donner des hydrocarbures, des halogénures et de l'alcoolate de magnésium.^{1b}

Nous avons pensé que l'alcoolyse de **4** plus douce que l'hydrolyse serait un moyen d'éviter la coupure de l'hétérocycle et pourrait donner quantitativement les produits de réaction et non ceux de dégradation.

En effet l'addition stoechiométrique de méthanol à **4**, obtenu dans l'éther, conduit quantitativement à la triazaphospholine **3** qui en présence d'un excès de ce réactif donne **19** puis **22**. Quand la réaction est faite dans le benzène, l'addition de méthanol à froid et en quantité stoechiométrique sur le précipité **9** conduit à la fois à **3** et à une

TABLEAU IV

 $\delta^{31}\text{P}$ des phosphoranes **19** (R = Ph, R² = Me)

R ¹	Et	Et	Ph	Ph
R ³	Me	Et	Me	Et
$\delta^{31}\text{P}$	-36.5	-35.6	-41.9	-39.9
¹ J _{PH}	479	468	507	511

méthoxytriazaphospholine **15**. (Si la réaction est faite à la température ordinaire on obtient aussi des petites quantités de produits de coupure de l'hétérocycle.)

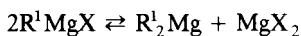
En présence d'un excès de méthanol les dérivés **15** et **3** conduisent respectivement au triméthylphosphite et au phosphonite **22** par l'intermédiaire de **16** et de **19**

La présence de **15** dans les produits formés peut s'expliquer:

—soit par un équilibre: $2 + \text{R}^1\text{MgX} \rightleftharpoons 4$.

—soit par une réaction simultanée à la formation du magnésien **4**.

L'existence de l'équilibre paraît peu probable, le signal de **2** en RMN de ³¹P disparaissant *totalemment* à la fin de la réaction. On peut aussi éliminer la possibilité d'un entrainement de **2** lors de la précipitation, car le précipité a été soigneusement lavé au reflux du benzène (bon solvant des triazaphospholes) avant d'être méthanolysé. Par contre, il est tout à fait logique de faire intervenir l'équilibre de Schlenk⁷ dans ce solvant pour expliquer la formation des produits obtenus:



En effet, on sait que les pourcentages des différentes entités de cet équilibre dépendent de plusieurs facteurs: nature des restes R¹ et X, concentration, température, solvant, etc...⁸

D'un autre côté, on sait que les triazaphospholes sont très nucléophiles, par les paires libres de leurs atomes d'azote et de phosphore donnant avec les ions des métaux de transition des complexes σ et π ,⁹ ils sont donc capables, comme tous les donneurs d'électrons, de former des complexes insolubles avec les halogénures de magnésium.^{10,16}

Nous avons donc été amenés à étudier la réactivité des différents constituants de l'équilibre de Schlenk sur **2**.

4 Effet des constituants de l'équilibre de Schlenk (mise en évidence de la nature du précipité **9**)

4a Action des organomagnésiens mixtes R¹MgX. On sait que, dans l'éther, l'entité R¹MgX est prédominante;^{7b} il était donc logique de n'obtenir, dans ce solvant, que les magnésiens **4**, dont l'alcoololyse ménagée conduisait aux triazaphospholines **3**.

4b Action des magnésiens R¹₂Mg: ces entités n'ont pas réagi sur les triazaphospholes.

4c Action des halogénures de magnésium.

Ces dérivés nous ont conduits, par leur action sur **2** dans l'éther, à des solides **14** insolubles dans les solvants courants.

Leurs analyses quantitatives montrent qu'ils ont tous la formule: (2, MgX₂, Et₂O)_n.

La structure de ces complexes n'a pas été établie, mais on peut raisonnablement admettre que le magnésium est tétraédrique.¹¹

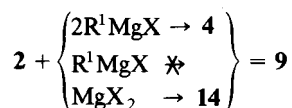
On sait que dans les hydrocarbures tel que le benzène, l'équilibre de Schlenk est déplacé vers la formation d'halogénures de magnésium.^{8b} On peut alors en conclure que ces derniers ont été à l'origine d'une complexation d'une partie du triazaphosphole utilisé, conduisant à des dérivés du type **14** lorsque le benzène a été utilisé comme solvant.

L'hydrolyse et l'alcoolyse des dérivés **14** conduisent à de l'acide phosphonique et à une alcoxytriazaphospholine, de la même façon que les précipités **9**; ce qui permet d'affirmer qu'une partie de **9** est constituée par le complexe **14**.

L'action de R^1MgX dans l'éther ne donnant que les magnésiens des triazaphospholines **4** indique qu'on a, là, le second constituant des précipités **9**.

En conclusion, *dans le benzène*, la réaction des triazaphospholes **2** sur les organomagnésiens mixtes met en évidence l'équilibre de Schlenk grâce aux propriétés nucléophiles de ces hétérocycles. Une étude quantitative des produits obtenus aussi bien dans le benzène que dans l'éther montre que les dérivés **4** et **14** sont associés dans des proportions voisines dans le précipité **9**.

En résumé dans le benzène, l'action d'un organomagnésien mixte peut être schématisée comme suit:



5 Action du chlorure d'hydrogène HCl sur **4**

Par action du chlorure d'hydrogène sur **4** on peut espérer former la triazaphospholine **3** et de l'halogénure de magnésium.

Lorsque l'on fait barboter, à basse température ($-80^\circ C$) du chlorure d'hydrogène sec dans une suspension de **4** dans un mélange éther-toluène on constate par RMN de ^{31}P la formation simultanée de R^1PCl_2 (signal à champ faible¹⁸) et de **3**; l'excès de HCl ne semble pas orienter la réaction vers R^1PCl_2 puisque les deux signaux persistent sans évolution.

Si l'on élève la température vers $30^\circ C$ on observe la disparition du signal de la dichlorophosphine au profit de **3** et d'autres composés du phosphore tétracoordonnés.

Toute tentative de distillation conduit à des composés du phosphore tétracoordonné et à des produits non phosphorés non isolés.

6 Action des diols sur **4** et sur **9**

Les diols réagissent sur **4** comme les alcools en donnant d'abord la triazaphospholine **3**; un excès de diol conduit au phosphorane **19**¹² qui, au bout de quelques heures, est décomposé en dioxaphospholane **20**, analogue de **22**, et en amidrazone **18**.

La même réaction effectuée sur le mélange **9** conduit à **3** puis à **19** et enfin à **20** mais, de plus, on obtient, suivant les diols utilisés, un spirophosphorane **21** analogue de **16**, ou le dérivé **15a** (Tableau V).

TABLEAU V

Diol	R ¹	R ²	Dérivé	$\delta^{31}\text{P}$ (ppm)	$^1J_{\text{PH}}$ (Hz)	Ref.
Pinacol	Ph	Me	19	-41.7	520	
			20	169.9		20
			21	58	756	14
Diphényl-2,3 butanediol-1,4	Ph	Me	19	-38.55	340.8	
			20	167.6		19
			15a	85		20

7 Action des solvants

Si l'on met en suspension dans le tétrahydrofurane le précipité issu de l'action de R^1MgX sur un triazaphosphole dans le benzène, on constate, au bout de quelques heures, une modification du précipité et le spectre de RMN de ^{31}P de la suspension montre le signal correspondant à la triazaphospholine **3**. L'abstraction d'un hydrogène du solvant est bien connue tout particulièrement dans le cas du THF.¹³ De la même manière l'acétonitrile perd un hydrogène pour donner **3**. L'examen du résidu solide dans ce cas, montre en I.R. une bande $\nu \text{C}\equiv\text{N}$ à 2200 cm^{-1} .

CONCLUSION

Les triazaphospholes substitués en 2,5 réagissent, dans un solvant basique (éther) avec les organomagnésiens mixtes; après hydrolyse soignée, alcoolise ou traitement par un solvant approprié (CH_3CN ou THF) on obtient des triazaphospholines avec un rendement souvent quantitatif.

Dans le benzène, les propriétés donneur d'électrons du triazaphosphole et le rôle que joue ce solvant dans le déplacement de l'équilibre de Schlenk permettent d'obtenir, en plus du magnésien de la triazaphospholine, des complexes du magnésium associant une molécule de triazaphosphole à une molécule d'halogénure.

PARTIE EXPERIMENTALE

Les spectres de RMN de ^{31}P ont été effectués à l'aide d'un spectromètre Perkin-Elmer R32-FT $\nu_0 = 36.43$ MHz et ceux de RMN de ^1H sur un spectromètre Varian T 60; les déplacements chimiques ont été comptés positivement vers les champs faibles à partir, respectivement, d'une solution aqueuse de H_3PO_4 à 85% en référence externe et du tétraméthyl silane en référence interne.

Les analyses élémentaires ont été effectuées au service central de microanalyses du CNRS: les points de fusion des composés obtenus ne sont pas corrigés.

*I Préparation des triazaphospholes 2.*¹⁴ Dans un réacteur purgé à l'azote sec, on introduit 0.1 mole de chlorhydrate d'amidrazone en suspension dans 40 ml de benzène anhydre; on ajoute 0.1 mole de tris-diméthylaminophosphine et on chauffe à ébullition du benzène, en entraînant l'amine libérée par un courant d'azote. A la fin de la réaction (fin du dégagement de l'amine), on filtre le chlorhydrate formé, on concentre la solution benzénique et on distille le triazaphosphole sous vide.

II Hydrolyse des triazaphospholes 2

II-a Préparation de la méthyl-2 isopropyl-5 oxo-3 triazaphospholine-1,2,4,3 7a. Dans un dessiccateur sous atmosphère inerte on introduit 0.01 mole de triazaphosphole dans un verre de montre et 0.01 d'eau dans un autre verre de montre. Au bout de quelques jours, dans le premier verre de montre se forme un précipité blanc insoluble dans les solvants courants. **7a** ($R = iPr, R^2 = Me$); $\delta^{31}P = 9$; $^1J_{PH} = 656$ Hz. Calc. %: C, 37.27; H, 7.45; N, 26.1; P, 19.42. Tr. %: C, 35.70; H, 7.72; N, 24.29; P, 18.63.

II-b Préparation du composé de première coupure du cycle 8a. La manipulation est conduite de la même manière que dans le cas de II-a mais en plaçant dans le deuxième verre de montre 0.02 mole d'eau. On obtient ici aussi, un précipité blanc insoluble dans les solvants courants: **8a** $\delta^{31}P = -9$; $^1J_{PH} = 640$ Hz; ($R = iPr, R^2 = Me$). Calc. %: C, 33.4; H, 7.8; N, 23.4; P, 17.3. Tr. %: C, 33.64; H, 8.17; N, 22.23; P, 15.63.

III Préparation des précipités 9. A 0.05 mole de triazaphosphole dissous dans 50 ml de benzène anhydre, on ajoute goutte à goutte, à la température ordinaire et en agitant, 0.05 mole d'une solution étherée d'organomagnésien mixte. Une fois l'addition terminée, on continue à agiter pendant une heure. On filtre sous atmosphère inerte, pour obtenir quantitativement le précipité **9**. Le précipité **9** est constitué par 50% de **4** et 50% de **14**.

R ¹	X	9 (mélange 50% 4 et 50% 14)				
		Analyse	C	H	N	P
Et	Br	Calc. %:	35.43	4.16	11.28	8.32
		Tr. %:	34.76	5.08	10.95	7.76
Ph	Br	Calc. %:	39.34	3.91	10.59	7.82
		Tr. %:	40.39	4.67	10.51	7.43
Et	I	Calc. %:	29.80	3.50	9.48	7.00
		Tr. %:	30.24	3.69	9.20	6.33

IV Préparation des magnésiens 4. Le mode opératoire est le même que celui de l'obtention de **9** mais le benzène est remplacé par l'éther comme solvant. La filtration permet d'isoler avec un rendement voisin de 100%, un précipité de couleur verdâtre correspondant à **4**.

V Action des solvants sur 4 et 9 (obtention des dérivés 3). Au précipité correspondant à 0.05 mole de **4** ou de **9**, on ajoute 100 ml d'acétonitrile ou 100 ml de THF anhydre. On agite pendant trois heures, à l'abri de toute humidité. On filtre et on chasse le solvant du filtrat sous vide; le résidu ainsi obtenu correspond à la triazaphospholine **3**. Le rendement est très bon en partant de **4** (90%) et ne dépasse pas 60% de la quantité théoriquement attendue, par traitement de **9**.

		Triazaphospholines 3			
R = R ¹ = Ph R ² = Me	Calc. %:	C 65.88	H 5.49	N 16.47	P 12.16
	Tr. %:	65.27	5.81	15.80	12.24

Caractérisation par RMN ¹ H							
R	R ¹	R ²	NCH ₃	NH	Ph	R ¹	J en Hz
Ph	Ph	Me	2.9 (d)	5.33 (d)	6.7-7.3		³ J _{PH} = 14 ² J _{PH} = 34
Ph	Me	Me	3.07 (d)	6.27 (d)	6.9-7.7	0.77 (d)	³ J _{PH} = 14 ² J _{PNH} = 32 ² J _{PCH} = 6
Ph	Bu	Me	2.83 (d)	6.41 (d)	6.9-8	0.5-1 (mu)	³ J _{PNH} = 8 ² J _{PH} = 24
Ph	Et	Me	3 (d)	6.5 (d)	7.4-7.6	1.3 (2t) 2.1 (q)	³ J _{PNH} = 12 ³ J _{HH} = 7 ³ J _{PCH} = 7

VII Préparation des thiotriazaphospholines 11. A une suspension de 0.05 mole de **9** ou de **4** dans 50 ml de benzène, on ajoute 1.6 g de soufre et on porte à ébullition pendant une heure. On refroidit ce mélange réactionnel et on additionne 0.05 mole d'alcool (MeOH ou EtOH) on agite, en portant de nouveau à

ébullition pendant 15 mn. On filtre à chaud et on chasse le solvant sous vide ce qui permet à la thiotriazaphospholine de précipiter seule si on est parti de **4** (elle est accompagnée de l'alcoxythiotriazaphospholine si on est parti de **9**). On recristallise dans du benzène ou dans un mélange benzène/hexane quand le produit est très soluble dans le benzène. Le rendement, meilleur quand on travaille sur **4**, atteint facilement 70%. Le tableau qui suit fournit les caractéristiques de quelques thiotriazaphospholines **11** obtenues par traitement des magnésiens **4**.

R ¹	R ²	R	F °C	Analyse	C	H	N	P	S
Ph	Me	iPr	160	Calc. %	53.34	5.04	15.86	11.70	12.07
				Tr. %	53.57	5.78	15.55	11.20	12.29
Et	Me	Ph	106	Calc. %	50.20	5.86	17.07	12.97	13.78
				Tr. %	49.92	6.09	17.21	12.59	13.19
Bu	Ph	PhCH ₂		Calc. %	50.7	5.20	11.25	7.50	7.71
				Tr. %	50.8	4.73	10.46	7.97	7.72
Ph	Ph	Ph	201						
Ph	Me	Ph	118						

$\delta^1\text{H}$									J (Hz)
R ¹	R ²	R	CH ₃ -C	CH ₂	CH	NCH ₃	NH	PH	
Ph	Me	Ph				3.1 (d)	6.7 (d)	7.7-8.5	³ J _{PH} = 10 ² J _{PH} = 18
Ph	Me	iPr	1.2 (d)		2.6 (mu)	2.86 (d)	6.8 (d)	7.2-8	³ J _{PH} = 11 ² J _{PH} = 20
Et	Me	Ph	1 et 1.2 (2t)	2.3 (mu)		3.1 (d)	7.3 (d)	7.2-7.7	³ J _{HH} = 7 ² J _{PH} = 17 ³ J _{PNCH} = 11, ³ J _{PCCH} = 23

VI Action des alcools sur **4** et **9**

VI-a *Obtention des triazaphospholines 3.* Sur 0.05 mole de **4** on ajoute 0.05 mole d'alcool (MeOH ou EtOH) mélangé à 50 ml d'éther. On filtre l'alcoolate qui précipite et on obtient, en chassant le solvant sous vide, la triazaphospholine qu'une distillation sous vide permet de purifier. Le rendement voisin de 40% est faible comparé à celui de l'action des solvants (voir V).

VI-b *Obtention d'un mélange (3, 15).* En procédant d'une façon analogue à VI-a mais en partant de 0.05 mole de **9**, on obtient un mélange de **3** et de **15** que l'on étudie tel quel sans tenter de le fractionner.

VI-c *Mise en évidence du dérivé 19 et obtention de 22.* On part d'une solution correspondant à 0.05 mole de **3** obtenue par addition de 100 ml de solvant (CH₃CN ou THF) sur 0.05 mole de **4** (voir V), sur laquelle on ajoute 0.05 mole d'alcool. La présence des dérivés **19** est alors aisément mise en évidence par RMN de ³¹P. Pour obtenir les dérivés **22**, sur le mélange précédent, on ajoute encore 0.05 mole du même alcool, on agite 15 mn et on chasse le solvant sous vide. Une distillation sous vide de la trompe à eau permet de purifier les composés attendus. Le rendement assez bon en général dépend essentiellement de la pureté des solvants utilisés, car toute trace d'humidité conduit systématiquement à l'hydrolyse d'une partie du dérivé **3** de départ.

VI-d *Passage aux dérivés R¹P(OR³)₂ à partir de 3 et de 15.* Sur un mélange de **3** et de **15** obtenu selon VI-b, on ajoute un excès d'alcool. On agite quelques minutes. La RMN de ³¹P permet alors de noter la transformation de **15** en P(OR³)₃ et de **3** en R¹P(OR³)₂, **22**.

22	R ¹	Et	Et	Me	Ph
	R ³	Me	Et	Me	Me
	$\delta^{31}\text{P}$	188.2	189.5	198.6	155.1
	Ref.	15	16	17	18

VII *Action de CH₃I sur 4.* On ajoute 20 ml d'iodure de méthyle à 0.05 mole de **4** et on agite fortement pendant 48 heures. On filtre et on évapore sous vide l'iodure de méthyle en excès; le dérivé phosphoré attendu précipite. On dissout ce précipité dans le chloroforme anhydre. On filtre le résidu et on laisse

recristalliser **12**. Le rendement de la réaction est voisin de 90%. Par addition de soufre sur **12** dans le benzène, on obtient le dérivé soufré **13** plus stable.

	R	R ¹	F °C	$\delta^{31}\text{P}$
12	PhCH ₂	Et		88.2
	Ph	Et		88
13	PhCH ₂	Et	173	59.9
	Ph	Et	190	63.7

	R	R ¹	R ²	Analyse	C	H	N	P
13	PhCH ₂	Et	Me	Calc. %	53.93	6.74	15.73	11.61
				Tr. %	52.16	5.96	14.71	10.94

VIII *Action des sels de magnésium sur 22*. On ajoute 0.05 mole de sel de magnésium (séché par fusion) à une solution de 0.05 mole de triazaphosphole **2** dans 50 ml d'éther. On abandonne le mélange pendant quelques jours à l'abri de l'air. Le nouveau précipité est filtré puis lavé 3 ou 4 fois à l'éther sec.

Si le temps de réaction a été suffisant, le rendement en complexe **14** est voisin de 100%.

MgX ₂	Analyse	C	H	N	P	Br	S
MgBr ₂	Calc. %	33.10	4.13	9.65	7.30	36.78	
	Tr. %	32.70	3.81	10.60	7.36	36.90	
MgSO ₄	Calc. %	38.81	4.85	11.32	8.36		8.63
	Tr. %	36.38	4.50	11.37	7.74		8.33
MgI ₂	Calc. %	27.22	3.40	7.94	5.86		
	Tr. %	28.19	4.05	7.86	5.98		

IX *Action de HCl sur les dérivés 4 et 9*. On fait passer un courant de chlorure d'hydrogène sec HCl pendant 15 mn dans une suspension de 0.05 mole de **4** ou de **9** dans un mélange de 60 ml d'éther et de 40 ml de toluène à -80°C.

Les spectres de RMN de ³¹P doivent être enregistrés très rapidement pour observer les signaux intenses des dichlorophosphines formées avant les réactions secondaires. Les déplacements chimiques $\delta^{31}\text{P}$ des dichlorophosphines R¹PCl₂ sont identiques à ceux mentionnés dans la littérature.¹⁸

X *Action des diols sur 4 ou sur 9*. A 0°C on ajoute à 0.05 mole de **4** en suspension dans 50 ml d'éther, 0.05 mole de diol dissous dans 50 ml d'éther. Pour observer la formation des intermédiaires à phosphore pentavalent **19** et les phosphonites **22**, on ajoute une seconde fois 0.05 mole de diol dans 50 ml d'éther (voir Tableau VII).

En procédant d'une façon identique, mais en partant de **9**, on observera à côté de **19** et de ses dérivés, la formation de **15** ou de **21** selon le diol utilisé (paragraphe 6).

REFERENCES ET NOTES

- (a) R. B. Moffett, *Org. Syntheses*, coll. vol. IV, 605 (1963); (b) M. S. Karasch et O. Reinmuth "Grignard reaction of nonmetallic substances," Constable, London, (1954); (c) Kaoru Harada "The Chemistry of the Carbon Nitrogen Double Bond," Ed. S. Patai, Interscience, London (1979), 267; (d) B. J. Wakefield "Comprehensive Organometallic Chemistry," vol. 7 Ed. G. Wilkinson, Pergamon Press, Oxford (1982), 12; (e) S. Jokubautyte et Z. Kaodis, *Liet. TSR. Mokslu. Akad. Darb. ser. B* (5), p. 71 (1981), C. A. (1982) 122306 c.
- F. E. Scully Jr., *J. Org. Chem.*, **45**, 1515 (1980).
- G. Märkl, *Phosphorus and Sulfur*, **3**, 77 (1977).
- G. Märkl et D. Matthes, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1019 (1972).
- Y. Charbonnel et J. Barrans, *C. R. Acad. Sci.*, **278C**, 1019 (1974).
- (a) E. Niecke et W. Flick, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 585, (1973); (b) V. D. Romanenko, A. V. Ruban et L. N. Markowski, *Zurnal. Obsch. Khim.*, **51**, (8), 1726 (1981).
- (a) W. Schlenk et W. Schlenk Jr., *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **62**, 920 (1929); (b) "Comprehensive Organometallic Chemistry," vol. 1, Ed. G. Wilkinson, Pergamon Press, Oxford, (1982) 181 et réf. incluses.

8. (a) G. E. Parris et E. C. Ashby, *J. Amer. Chem. Soc.*, **93**, 1206 (1971); (b) N. Jones, "Comprehensive Organometallic Chemistry," vol. 3, Ed. G. Wilkinson, Pergamon Press, Oxford (1982), 972; (c) E. C. Ashby, *Bull. Soc. Chim.*, numéro spécial, 2133 (1972).
9. (a) O. J. Scherer, R. Konrad, E. Guggolz et M. L. Ziegler, *Chem. Ber.*, **116**, 2676 (1983); (b) J. H. Weinmaier, H. Tautz, A. Schmidpeter et S. Pohl, *J. Organomet. Chem.*, **185**, 53 (1980); (c) K. C. Dash, H. Schmidbaur et A. Schmidpeter, *Inorg. Chim. Acta*, **46**, 167 (1980).
10. N. Jones "Comprehensive Organometallic Chemistry," vol. 3, Ed. G. Wilkinson, Pergamon Press, Oxford (1982), 975.
11. (a) L. F. Guggenberger et R. E. Rundle, *J. Amer. Chem. Soc.*, **90**, 5375 (1968); (b) J. Toney et G. D. Stucky, *Chem. Comm.*, 1168 (1967); (c) A. L. Spek, P. Voorbergen, G. Schat, C. Blomberg et F. Bickelhaupt, *J. Organomet. Chem.*, **77**, 147 (1974).
12. M. T. Boisdon, C. Malavaud, B. Tangour et J. Barrans, *Phosphorus and Sulfur*, **8**, 305 (1980).
13. C. Blomberg, *Bull. Soc. Chim.*, numéro spécial, 2143 (1972).
14. Y. Charbonnel et J. Barrans, *C. R. Acad. Sci.*, **278C**, 355 (1974).
15. R. A. Lewis et K. Mislow, *J. Amer. Chem. Soc.*, **91**, 7009 (1969).
16. M. Sander, *Chem. Ber.*, **93**, 1220 (1960).
17. L. Maier, *Helv. Chim. Acta*, **46**, 2667 (1963).
18. V. Mark, C. H. Dungan, M. M. Crutchfield et J. R. Van Wazer, Topics in Phosphorus Chemistry, Interscience, New York, **5**, 255 (1967).
19. Y. Charbonnel, Thèse de Doctorat d'Etat n° 656, Université Paul Sabatier, Toulouse (1975).
20. M. M. Rahut, I. Hechenbleikner et H. A. Currier, U.S. Patent 2.953.596 (1960).