

HETEROCYCLES CONTENANT DU PHOSPHORE—XXIX

SYNTHESE ET ETUDE DE QUELQUES COMPOSES PHOSPHORES ACYCLIQUES ET CYCLIQUES DERIVES DES HYDRAZINES

J. P. MAJORAL, R. KRAEMER, J. NAVECH* et F. MATHIS

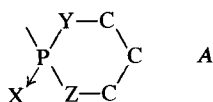
Laboratoire des Hétérocycles du Phosphore et de l'Azote (Chimie-Physique II), Université Paul Sabatier, 118 route de Narbonne, 31077 Toulouse, France

(Received in France 19 December 1975; Received in the UK for publication 26 March 1976)

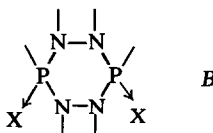
Résumé—Les phosphodi (ou tri) hydrazides sont de bons réactifs nucléophiles. Leur action sur les aldéhydes et les cétones permet d'obtenir trois familles de composés entièrement nouvelles. Dans les conditions expérimentales utilisées, il se forme rarement une phosphorhydrazone.

Abstract—High nucleophilicity is shown by phosphodi (or tri) hydrazides, they react with aldehydes or ketones to give three new types of phosphorus heterocyclic compounds. The formation of phosphorhydrazones is rarely observed.

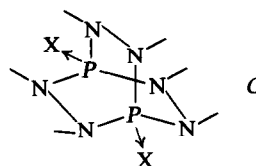
Les hétérocycles contenant un atome de phosphore tri-, tétra- ou pentacoordiné ont suscité un très grand intérêt en raison de leur importance soit chimique, soit biologique. En particulier, les composés du type A sont bien



connus (pour une bibliographie, se reporter à nos précédentes publications). En revanche, les hétérocycles phosphorés dérivés de l'hydrazine ont été peu étudiés;¹⁻¹³ à notre connaissance, les seuls composés de cette catégorie décrits dans la littérature dérivent soit de la



perhydro tétrazadiphosphorine-1,2,4,5,3,6 (B), soit de l'hexaza-2,3,5,6,7,8 diphospha-1,4 bicyclo[2.2.2]octane



(X = O ou S ou atome absent)

C. Ces composés sont obtenus à partir de phosphodi- ou trihydrazides, $RP(X)(N-NH)_2$ ou $P(X)(N-NH)_3$. A

l'intérêt proprement chimique d'une telle étude s'ajoute la possibilité d'obtenir des composés doués éventuellement de propriétés pharmacodynamiques ou industrielles intéressantes: virucides, cytostatiques, parasitocides, etc.

Nous nous proposons de décrire, dans ce premier mémoire, la préparation et l'étude structurale d'une série de phosphodi(ou tri)hydrazides, possédant deux (ou trois)

restes hydrazino identiques et au moins un atome d'hydrogène sur les azotes situés en β du phosphore, et des composés mono- ou polycycliques qui en résultent.¹⁴ Nous nous limiterons ici à la coordinence 4 du phosphore.

Synthèse de quelques nouveaux phosphorhydrazides

Phosphodihydrazides. Une trentaine de phosphodihydrazides du type ci-dessus étaient déjà connus.^{1,15-27} Parmi ceux-ci, nous avons utilisé les composés 1^{1,22} et 7.¹⁹ Nous en avons également synthétisé six nouveaux 2-6, 8 (voir Tableau 1). L'ensemble de ces phosphodihydrazides a été obtenu par action d'un oxyde (ou sulfure) de dichlorophosphine (1 mole) sur une hydrazine (4 moles) (rendement = 60-90% sauf pour 5 et 6).

Phosphotrihydrazides. Quatre composés de ce type seulement étaient connus^{26,28-31} parmi lesquels le phosphotrihydrazide 11. Nous en avons synthétisé deux autres, 9 et 10. Le mode opératoire est, dans son principe, analogue au précédent; action de $POCl_3$ ou $PSCl_3$ sur l'hydrazine (6 moles) (rend. 70-90%).

Les données de résonance magnétique nucléaire concernant l'ensemble de ces phosphorhydrazides sont consignées dans le Tableau 1. Leur examen conduit à formuler un certain nombre de remarques. Tout d'abord, l'attaque sur l'atome de phosphore est, comme nous l'attendions, le fait de l'azote le plus nucléophile: (a) dans le cas des phosphorhydrazides dérivés de la monométhylhydrazine, c'est bien l'azote qui porte le groupement méthyle qui réagit car la valeur du couplage qui existe entre le phosphore et ce groupement méthyle (10-11 Hz) ne peut correspondre qu'à un couplage $^3J_{P-N-CH_3}$; (b) dans le cas des dérivés de la phénylhydrazine, c'est au contraire l'azote primaire qui réagit car on observe un couplage entre le phosphore et un hydrogène porté par un atome d'azote (24-30 Hz) qui ne peut être qu'un couplage $^2J_{P-N-H}$.

On note également qu'il n'apparaît un couplage $^3J_{P-N-N-H}$ que dans le cas des dérivés de la phénylhydrazine 8 et 11. Dans le cas des dérivés de la méthylhydrazine, ce couplage, s'il existe, est trop petit pour être observé ou l'échange est trop rapide à la température ordinaire.

Tableau I. Résultats concernant les phosphorhydrazides

Composés	F (°C)	$\delta^{31}\text{P}^*$	$\delta^1\text{H}^\dagger$				J(Hz)				
			(NH) en α	(NH) en β	(N)CH ₃ (hydra- zino)	N(CH ₃) (amino)	P-N-H	P-N-N-H	P-N-CH ₃ (hydra- zino)	P-N-CH ₃ (amino)	
C ₆ H ₅ OP(S)(NH-NH ₂) ₂	1	85-6 ²²	-76	6.0	4.0			30.9	0		
C ₆ H ₅ OP(S)(NCH ₃ -NH ₂) ₂	2	58-9	-83		3.25	2.47			0	11.2	
C ₆ H ₅ P(O)(NCH ₃ -NH ₂) ₂	3	125-6	-31		3.60	2.89			0	9.1	
C ₆ H ₅ P(S)(NCH ₃ -NH ₂) ₂	4	95-6	-87		3.47	2.83			0	11.6	
(CH ₃) ₂ NP(O)(NCH ₃ -NH ₂) ₂	5	huile	-26		4.08	2.71‡	2.8‡		0	10.4‡	10.6‡
(CH ₃) ₂ NP(S)(NCH ₃ -NH ₂) ₂	6	28-9	-84		4.8	2.77‡	2.88‡		0	10.5‡	10.7‡
(CH ₃) ₂ NP(O)(NH-NH-C ₆ H ₅) ₂	7	194-5 ¹⁹	-15	5.51			2.6	26.07			8.9
(CH ₃) ₂ NP(S)(NH-NH-C ₆ H ₅) ₂	8	208-9	-73	3.9	5.18		2.42	24	4		10.9
P(O)(NCH ₃ -NH ₂) ₃	9	120-1	-26		3.86	2.92			0	7.9	
P(S)(NCH ₃ -NH ₂) ₃	10	153-4	-85		3.9	2.91			0	10.3	
P(S)(NH-NH-C ₆ H ₅) ₃	11	156-7 ²¹	-70	4.77	5.52			30.4	3		

*Référence externe: PO₄H₃, 85%; comptés positivement vers les champs forts, solvant: alcool sauf 6 dans CHCl₃.

†Solvant: CDCl₃, sauf 1 dans DMSO et 8 dans C₆D₆.

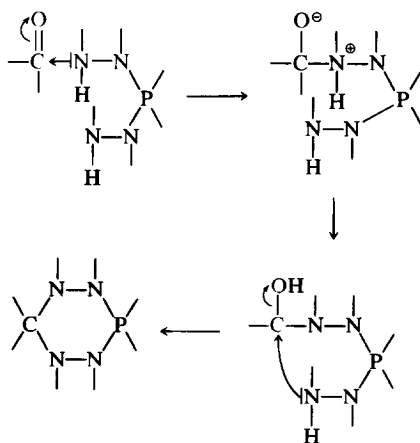
‡Il n'a pas été possible d'identifier les signaux portés par les azotes hydrazino et ceux portés par l'azote amino.

Action des aldéhydes et des cétones sur les phosphodi (ou tri)hydrazides

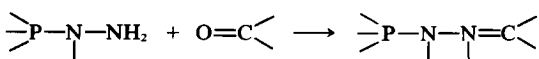
Nous avons tout d'abord étudié l'action des phosphorhydrazides ainsi obtenus sur les aldéhydes et les cétones.

Des travaux antérieurs sur les dérivés phosphorés^{32,33} nous ont prouvé que, dans le système $\text{O} \leftarrow \text{P}-\text{N}-\text{H}$ ou $\text{S} \leftarrow \text{P}-\text{N}-\text{H}$, le proton est relativement "acide". Nous en avons conclu que l'atome d'azote était dans un état d'hybridation voisin de sp^2 . Dans le cas des phosphorhydrazides, on peut penser que ce même état d'hybridation sp^2 se retrouve pour l'azote en α du phosphore. Effectivement, toutes les réactions que nous décrivons ici ne mettent en jeu que l'autre atome d'azote, beaucoup plus nucléophile.

On peut envisager deux chemins réactionnels: (a) une cyclisation faisant intervenir deux groupes hydrazino; il y aurait alors attaque nucléophile du carbonyle par l'azote en β d'un premier groupe puis réarrangement et attaque nucléophile de l'autre groupe hydrazine; et (b) la



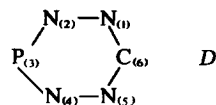
formation d'une hydrazone quand les groupes phosphorhydrazides comportent un groupement NH₂ en β de l'atome de phosphore (composé 1-6, 9 et 10).



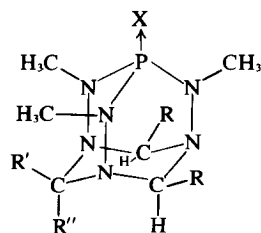
RESULTATS

Nous avons réalisé les réactions, soit à température ordinaire, soit à une température peu élevée (30-40°C). Dans ces conditions, la réaction de cyclisation a presque toujours été observée.

On obtient ainsi une nouvelle famille d'hétérocycles, les perhydro tétrazaphosphorines-1,2,4,5,3 12-23 (voir Tableau 2) possédant le cycle D



Les résultats observés avec les phosphotrihydrazides 9 et 10 varient suivant l'aldéhyde ou la cétone utilisé. Une mole de phosphotrihydrazide réagit sur trois moles de formaldéhyde pour donner les composés tricycliques 31 et 32 (triméthyl-4,6,9 oxo (ou thio)-5 hexa-1,3,4,6,7,9 phospho-5 tricyclo[3.3.1.1^{3,7}]décane) qui possèdent une structure analogue à celle de l'adamantane et que nous nommerons, en abrégé, hexazaphosphoradamantane (rendement: 65 et 80%). L'acétaldéhyde mis en présence du phosphotrihydrazide 9 conduit à un mélange de trois



- 31: X = O, R = H, R' = H, R'' = H
 32: X = S, R = H, R' = H, R'' = H
 33: X = O, R = CH₃, R' = CH₃, R'' = H
 34: X = S, R = H, R' = CH₃, R'' = CH₃

composés: un composé tricyclique 33 (50%), un perhydro tétrazaphosphorine-1,2,4,5,3 24 comportant un groupe hydrazino libre (10%) et un composé monocyclique 40 sur lequel nous reviendrons plus loin (40%). L'acétone et les cétones cycliques utilisées (cyclopentanone; cyclohexanone; tert-butyl-4 cyclohexanone; cyclohexanedione-

Tableau 2. Résultats concernant les tétrazaphosphorines-1,2,4,5,3

Composé	F (°C)	$\delta^{31}\text{P}^*$	$\delta^1\text{H}^\dagger$				J(Hz)				
			(N)H en β	(N)CH ₃ cyclique	hydrazino exocycl	H sur C en 6	CH ₃ sur C en 6	P-N-H	P-N-CH ₃ cyclique	hydrazino exocycl.	Divers
	12	-68		2.84		{ 5.90 6.04			9.42		HCH -10.3 PNNCH { 0.6 2.3
	13	-76	3.9	2.93				12			
	14	-76	3.77	3.0				11.4			
	15	-74.5	3.4	{ 2.72 2.74 (b) { 2.82 2.89				{ 11.4 11.6 (b) { 11.3 11.7			
	16	mélange -71(40%) -76(60%)									
	17	-12	4.2	2.72			{ 1.09 1.11		9.6		
	18	-62									
	19	-57									
	20	-58									
	21	-16	(N)H en α 6.8	2.47(c)		{ 4.88 4.97		24.2			HCH -9.5 PNNCH { 0.6 2.5

Tableau 2. (contid)

Composé	F (°C)	$\delta^{31}\text{P}^*$	$\delta^1\text{H}^\dagger$			J(Hz)				
			(NH) en β	(N)CH ₃ cyclique	hydrazino exocycl	H sur C en 6	CH ₃ sur C en 6	P-N-CH ₃ cyclique	hydrazino exocycl. Divers	
	22	huile -68					20.8	12.3	HCH -13.25 PNNCH {0.75, 2.75}	
	23	mélange -59 {50% (A), 50% (B)}	2.80(c)	4.66	1.00	2.88(c)	6.90	8.2(c)	HCCCH ₃ , 6.2 8.4(c) HCCCH ₃ , 5.0	
	24	non isolé d'un mélange -21	2.89	2.89	4.0	2.89	4.0	0.98	8.3 HCCCH ₃ , 5.5	
	25	60-1	2.80	2.79	4.0	2.98	4.0	13	10	
	26	92-3	3.48	2.79	2.74	2.74		{1.00, 1.11}	12.1	9.5
	27	84-5	-82	2.71	3.0	3.03		12.7	9.5	
	28	89-90	-82	2.72	3.03	3.03		12.0	9.5	
	29	156-7	-82.5	{2.72, 2.72}	3.01	{2.67, 2.79}	{2.68, 2.79}	{11.7, 11.7}	9.7	{8.2, 7.9}
	30	164-6	-83	2.71	3.05	3.05	1.61†	12	9.1	

*Solvant: alcool sauf 23 dans NC₃H₅.†Solvant: CDCl₃ sauf 15(b) dans toluène deutérié; 17, 20, 24 et 29 (a) dans C₆D₆; 23 dans NC₃D₅.‡CH₃ du cyclohexyle; (c) (N)CH₃ amino.

Tableau 3. Résultats concernant les hexazaphosphoradamtanes

Composé	F (°C)	$\delta^{31}\text{P}^*$	$\delta^1\text{H}^\dagger$										J (Hz)
			(N)CH ₃	(C)-H _{ax} †	(C)-H _{eq} †	(C)-CH _{3,ax} †	(C)CH _{3,eq} †	PNNCH _{ax} †	PNNCH _{eq} †	H-C-N-C-H	P-N-CH ₃	Divers	
31	150-1	-7.5	2.88	4.41	4.79			1.5	0	2.5	11	HCH -14	
32	157	-69	2.97	4.42	4.96			1.51	0	2.46	13.7	HCH -13.49	
33	156-8	-7	2.77		4.50	1.52			0		7.7	HCCH ₃ , 5.3	
34	162-4	-62	2.91(a)	4.08	4.55	1.54	1.14	1.5	0	2.6	12.0(a)	HCH -13.5	
			2.78								14		
35	54-6	-65	2.87(a)	3.82	4.54			1.5	0	2.5	12.4(a)	HCH -13.6	
			2.76								14.3		
36	59-60	-65	2.96(a)	4.35	4.72			1.4	0	2.5	14.4(a)	HCH -13.6	
			2.83								14.9	HCH -14	
37	131-2	-65	2.59	3.64	4.17			1.2	0	2.1	11.6	HCH -14	
			2.53								10.5	HCH -14	
			2.40	3.54	4.12			1.4			12.4		

*Solvant: alcool sauf 33 et 34 dans C₆H₆.†Solvant: 31 et 32 dans NC₃D₃; 33 et 34 dans C₆D₆; 35 et 36 dans CDCl₃; 37 dans toluène deutérié.

‡Position dans le cycle triazine-1,3,5.

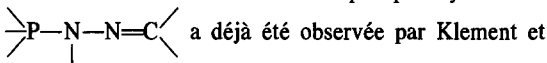
(a) CH₃ porté par les azotes en β du carbone spirannique.

1,4) conduisent à des perhydro tétrazaphosphorines-1,2,4,5,3 comportant un reste hydrazino libre, 26–30 (rendement: environ 60%) (voir Tableau 2) mais pas à des dérivés du type adamantane.

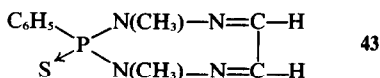
Si le mécanisme (a) invoqué plus haut est bien celui de la réaction de cyclisation, la réactivité doit dépendre du caractère plus ou moins électrophile de l'atome de carbone du carbonyle. La présence dans la molécule d'aldéhyde ou de cétone de groupes donneurs d'électrons au voisinage de cet atome devra diminuer sa réactivité. C'est effectivement ce que nous avons observé en faisant réagir sur un même composé, le phosphodihydrizide 6 par exemple, différents aldéhydes ou cétones. Le rendement global, qui est d'environ 90% quand on utilise le formaldéhyde, tombe à 60–70% avec l'acétaldéhyde et à 10–20% avec l'acétone. Notons que l'acétone ne réagit pas sur les phosphodihydrizides 7 et 8, probablement à cause de cet effet inductif mais aussi à cause d'un effet stérique et de la moindre nucléophilie des phosphorhydrizides considérés.

Le fait qu'il ne se forme pas un hexazaphosphoradamantane dans le cas de l'action de l'acétone sur les phosphotrihydrizides 9 et 10 peut être dû également à la superposition des effets inductif et stérique.

La réaction de formation des phosphorhydrizones



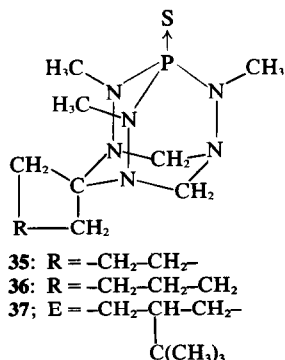
Knollmüller³⁴ au cours de l'action de l'acétone à l'ébullition sur le phosphodihydrizide $\text{C}_6\text{H}_5\text{OP}(\text{S})(\text{NH}-\text{NH}_2)_2$. Aux températures où nous avons réalisé nos essais, nous n'avons directement obtenu un phosphorhydrizone que dans le cas de l'action de l'acétaldéhyde sur le phosphorhydrizide 9; il se forme alors le perhydro tétrazaphosphorine-1,2,4,5,3 40 (voir Tableau 4) qui résulte de la combinaison des deux réactions envisagées (formation de phosphorhydrizone et cyclisation); et du glyoxal sur le phosphodihydrizide 4; nous avons ainsi isolé le dihydro-1,3 tétrazaphosphépine-1,2,4,5,3 43 qui est le produit d'une double formation d'hydrizone (rendement: 90%)



$$\left. \begin{array}{l} \delta^{31}\text{P} = -80 \text{ (dans CHCl}_3\text{)} \\ \delta_{\text{CH}_3} = 3.0 \\ \delta_{(=\text{C})\text{H}} = 7.28 \end{array} \right\} \text{ (dans CDCl}_3\text{)} \\ J_{\text{P-N-CH}_3} = 9.2$$

Les composés 26–29 (voir Tableau 2), obtenus au cours des réactions précédentes, possèdent encore un certain nombre de groupes NH nucléophiles. On peut donc s'attendre à une réaction s'ils sont mis en présence de réactifs plus électrophiles et moins encombrants que les cétones utilisées. Effectivement le formaldéhyde réagit sur ces composés. Dans le cas des composés 27–29, on obtient exclusivement un hexazaphosphoradamantane (composés 35–37) (rendement: 60%).

Au contraire, la réaction du formaldéhyde avec le dérivé monocyclique 26 fournit un mélange des hexazaphosphoradamantanes 34 (40%) et 32 (60%). Le formaldéhyde étant sans action sur le composé 34, il faut donc admettre que, ou bien, le formaldéhyde déplace l'acétone de l'hétérocycle 26 pour donner le tétrazaphosphorine-1,2,4,5,3 25 qui se condense ensuite avec deux autres molécules de formaldéhyde; ou bien, ce



même composé 26 est hydrolysé par l'eau dans laquelle est dissous le formaldéhyde, ce qui conduit à un phosphotrihydrizide capable de réagir avec le formaldéhyde.

L'action du formaldéhyde sur le composé spirannique 30 déjà obtenu ne donne que 30% du composé heptacyclique 44: il se forme surtout de la bis(phosphorhydrizone) 42 (60%) à côté d'une petite quantité (10–15%) d'un composé non identifié.

D'autre part, l'action de l'acétaldéhyde sur le perhydro tétrazaphosphorine-1,2,4,5,3 26 ne conduit qu'à la phosphorhydrizone monocyclique 41 (voir Tableau 4).

Nous nous sommes demandés s'il était possible de ne faire réagir qu'une ou deux moles de formaldéhyde sur le phosphorhydrizide 10, en s'arrêtant alors à un composé respectivement mono ou bicyclique. La Fig. 1 représente les résultats de l'action de deux moles de formaldéhyde sur une mole du phosphotrihydrizide 10 pendant 4 h, à différentes températures. A très basse température (-70°C), il ne se forme qu'un tétrazaphosphorine-1,2,4,5,3 25 qui a été isolé et identifié. Entre -40 et $+30^\circ\text{C}$, nous avons également mis en évidence la présence de deux autres composés phosphorés en proportions variables: le déplacement chimique de ^{31}P de l'un d'eux semble montrer qu'il s'agit de la phosphorhydrizone 38 ($\delta^{31}\text{P} = -77$); nous supposons que l'autre ($\delta^{31}\text{P} = -73$) est le composé bicyclique 45. Il ne nous a pas été possible d'isoler ces deux derniers composés. Au dessus de 30°C , le mélange réactionnel évolue plus ou moins rapidement suivant la température et le seul composé phosphoré ainsi obtenu est l'hexazaphosphoradamantane 32.

L'action de l'acétone sur le tétrazaphosphorine-1,2,4,5,3 25 conduit à la phosphorhydrizone 39. Au contraire, l'action de la cyclohexanone sur ce même composé 25 permet d'obtenir un mélange du phosphotrihydrizide 10 (10%) et des hexazaphosphoradamantanes 32 (50%) et 36 (40%). Le mécanisme de cette réaction, certainement très complexe, n'a pas pu être élucidé.

Structure des composés obtenus

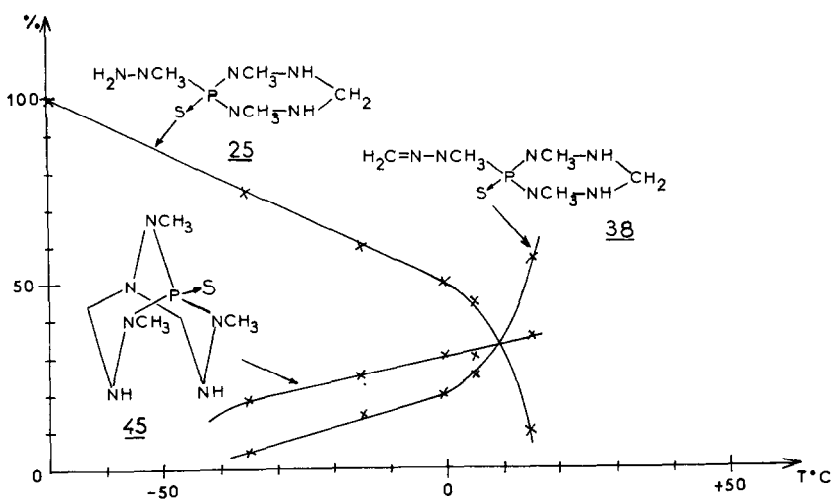
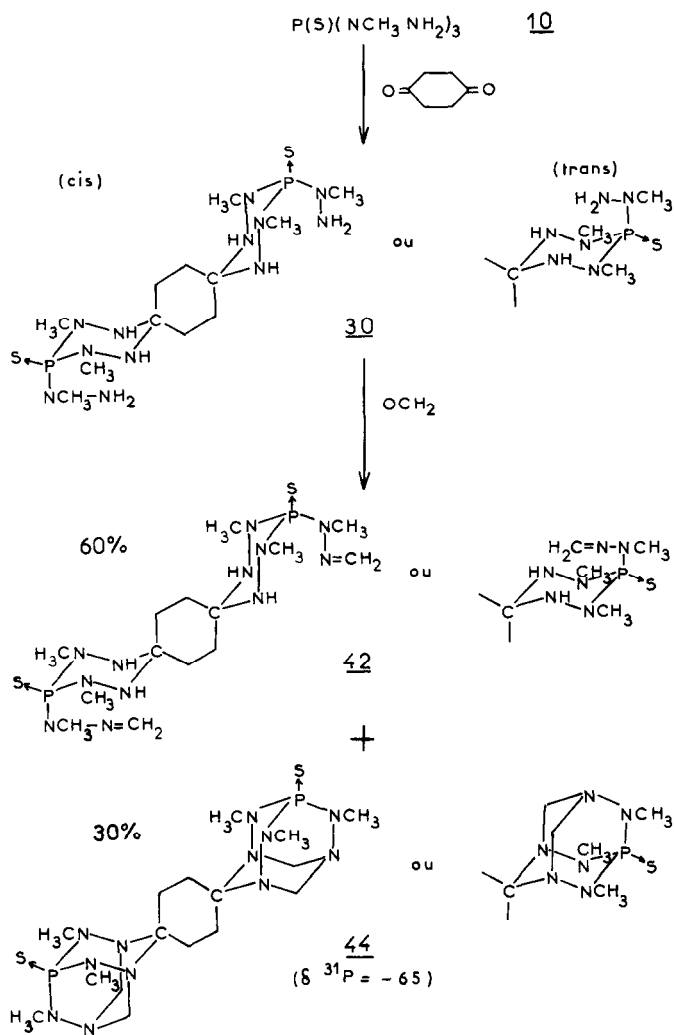
(a) *Perhydro tétrazaphosphorines-1,2,4,5,3.* Les spectres de résonance magnétique protonique de tous les hétérocycles de cette nouvelle famille sont en bon accord avec la structure tétrazaphosphorine-1,2,4,5,3 (voir Tableau 2). Il faut remarquer que les signaux des protons des groupes NH cycliques, soit en α , soit en β du phosphore, ne sont pas toujours visibles à température ordinaire: il n'y a, par exemple, pas de traces du signal du groupe NH en α dans le composé 23 ou du groupe NH en β dans les hétérocycles 12, 27, 28 et 29. Ceci est peut-être au fait que la fréquence des échanges chimiques est voisine de celle de séparation des composantes du signal en l'absence de

Tableau 4. Résultats concernant les phosphorhydrazones

Composés	F (°C)	$\delta^{31}\text{P}^*$	$\delta^1\text{H}^\dagger$				J (Hz)			
			(N)CH ₃ hydrazono	(N)CH ₃ hydrazino	H sur C en 6	Divers	P-N-CH ₃ hydrazono	P-N-CH ₃ hydrazino		
	39	67-8	-80							
	40	78-9	-16	2.83	2.78	6.28	(C)H 1.02 (=C)CH ₃ 1.59 (N)H 4.5 (C)H 4.0	9.1	10.2	H-C-CH ₃ 6 cyclique H 4.8 (=C) CH ₃ PNNH 0
	41	84-5	-80.5							
	42	172-3	-78.5	2.8	3.06	6.32 6.16	(N)H 4.3 CH ₃ cyclohexyl 1.70	9.2	11.2	H-C-H 9.75 P-N-N-H 0

*Solvant: alcool.

†Solvant: C₆D₆.

Fig. 1. Action à différentes températures du phosphotrihydrazide **10**

tels échanges: l'élargissement du signal qui en résulte et sa relativement faible intensité le font disparaître dans le bruit de fond. Nous avons néanmoins pu observer le groupement NH correspondant en spectroscopie infrarouge. Notons également que le couplage entre le phosphore et le proton en β n'a jamais été observé quand le signal de ce proton est visible: dans ce dernier cas, ou bien la vitesse d'échange chimique est trop rapide, ou bien la valeur du couplage est trop faible pour que le dédoublement du signal soit observé.

Dans le cas où il existe un groupement méthylénique en 6 (hétérocycles 12, 18, 21, 22 et 25), le massif correspondant à ces protons se présente bien comme un système AB sauf, pour le composé 25, où il est très dégénéré et réduit à un pic unique. On note, en plus, avec les quatre premiers, la présence d'un couplage avec le phosphore, différent pour chacun des protons (2.5–2.75 Hz pour le proton préférentiellement équatorial; 0.5–0.75 Hz pour le proton axial).^{35,36}

On pouvait s'attendre à ce que la réaction de synthèse des hétérocycles 16, 19, 23 et 24 conduite à deux stéréoisomères. Nous n'avons observé la formation de deux isomères que dans le cas des composés 16 et 23. Cependant, seul, le spectre de RMN ³¹P du premier nous a permis de voir deux pics distincts: l'autre présente un pic unique, à vrai dire assez large et l'existence de deux diastéréoisomères n'est attestée que par le spectre de résonance magnétique protonique. Il est donc possible que le composé 19 que nous n'avons pas pu purifier et dont nous n'avons pas pu réaliser l'étude en RMN ¹H soit également un mélange. Quant à l'hétérocycle 24, le spectre en RMN ¹H montre qu'il n'y a eu formation que d'un seul isomère.

L'unicité du pic de RMN ³¹P du composé 23 peut signifier que le groupement diméthylamino a la même position conformationnelle dans les deux isomères,³⁷ le groupement méthyle en 6 serait donc dans l'un équatorial, dans l'autre axial. Effectivement, on peut observer de grandes différences pour le déplacement chimique de ce groupe méthyle et du proton vicinal entre les deux isomères. Cependant, si l'on irradie ces protons méthyliques dans chacun des deux isomères, le signal correspondant au proton vicinal se réduit à un pic unique, un peu plus large dans l'un que dans l'autre.

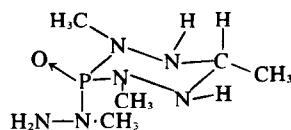
Ce proton n'a donc jamais une position réellement équatoriale car on devrait observer un couplage d'environ 2 Hz avec le phosphore (voir les tétrazaphosphorines-1,2,4,5,3 12, 21 et 22). Peut-être faut-il supposer que l'isomère qui aurait le groupe méthyle axial est déformé par suite des interactions entre ce groupement et les doublets libres des azotes en 2 et 4, ce qui affaiblirait le couplage ⁴J_{P-N-N-C-H}. La finesse du signal obtenu pour le proton en 6 après irradiation du groupe méthyle et la valeur du déplacement chimique de ces protons méthyliques, voisine de celle qui a été observée pour des groupements méthyle équatoriaux chez d'autres tétrazaphosphorines-1,2,4,5,3 (δ CH₃₆ = 1.09 dans 17; 1.00 dans 26†, donne alors à penser que le groupe CH₃ est équatorial dans l'isomère (a). Un raisonnement analogue permet d'affirmer que, dans le composé 24, le groupement méthyle est aussi équatorial.

Ainsi qu'il est mentionné sur le Schéma 1, le polycycle 30 peut exister sous les formes *cis* et *trans*: le spectre de

RMN ¹H montre qu'il s'est formé un seul isomère mais rien ne permet de dire duquel il s'agit.

Nous avons déjà montré la relation qui existe entre la fréquence de vibration de valence ν_{P-O} et la position conformationnelle de l'oxygène du phosphoryle dans les hétérocycles phosphorés à six chaînons,^{12,36,38-40} relation qui permet de connaître cette position et s'il y a un équilibre ou non. On peut raisonnablement supposer que les perhydro tétrazaphosphorines-1,2,4,5,3 existent dans une forme chaise. Il est donc possible de leur appliquer cette relation. Compte tenu de résultats antérieurs,³⁸ un groupement P → O équatorial correspondrait à une fréquence de 1270 à 1280 cm⁻¹ et un P → O axial à une fréquence de 1240 à 1250 cm⁻¹. L'étude en spectrographie infrarouge du composé 17 montre la présence de deux bandes ν_{P-O} à 1268 et 1242 cm⁻¹, la première étant plus intense que la seconde: l'oxygène du phosphoryle occupe donc ici préférentiellement une position équatoriale.

Nous avons montré que l'oxygène du phosphoryle occupe préférentiellement une position équatoriale dans des hétérocycles analogues sauf s'il y a un groupe NH en α du phosphore;⁴⁰ nous voyons donc qu'il en est de même ici. Il paraît donc justifié d'appliquer cette règle aux composés 21 (P → O axial) et 24 (P → O équatorial). La structure prépondérante de ce dernier hétérocycle serait donc:



24

Dans tous les tétrazaphosphorines-1,2,4,5,3 à groupement P → S, il n'est pas possible de préciser la position conformationnelle du soufre.

Dans le cas des composés spiranniques ou bispiranniques 27–30, la présence du cycle carboné ne supprime pas le plan de symétrie de la molécule tant qu'il y a une libre interconversion de ce cycle: il en est ainsi à température ordinaire pour les hétérocycles 27, 28 et 30. En revanche, pour le quatrième, 29, le blocage du cycle hexanique par le groupe tertibutyle se traduit par l'inéquivalence des groupements méthyle fixés sur les azotes cycliques en α du phosphore.

Nous avons vu que le composé 17 présentait un équilibre conformationnel. Il doit en être de même pour l'ensemble de la série. Nous avons pu déterminer la constante d'équilibre pour deux de ces hétérocycles. Tout d'abord, la dégénérescence du système AB correspondant aux protons méthyléniques en 6 du composé 25 peut s'expliquer par un équilibre rapide équilibré entre les deux conformations possibles ($\Delta G = 0$). Par ailleurs, dans le cas de l'isomère 23b, une étude par RMN en température variable du groupement méthyle en 6³⁷ permet d'obtenir $\Delta G = 950$ cal/mole et $K = 4.89$.

(b) *Hexazaphosphoradamantanes*. Si l'on considère tout d'abord le composé 34 et si l'on met à part les différents signaux dus aux groupements méthyle, le spectre de résonance magnétique protonique se présente comme la partie AA'BB' d'un système AA'BB'X où X est le phosphore. C'est un système facile à calculer.³⁷ Nous avons ainsi mis en évidence l'existence d'un seul couplage à longue distance entre protons, couplage qui doit donc

†Le déplacement chimique du proton en 6 est également voisin de celui du proton axial dans l'hétérocycle 21 ($\delta = 4.97$).

être ${}^4J(\text{He}_1, \text{He}_2)$.[†] Par ailleurs, seuls, les protons Ha_1 et Ha_2 sont couplés avec le phosphore, ce qui est normal puisqu'ils sont équatoriaux dans les cycles perhydro tétrazaphosphorines-1,2,4,5,3 contenus dans l'hexazaphosphoradamantane.

L'attribution des signaux méthyle fixés sur les azotes est facile en raison de leur répartition en deux groupes.

Dans le cas des composés **31** et **32**, le massif du spectre de résonance magnétique protonique correspondant aux protons méthyléniques est constitué par la partie AA'A'B'B'B" d'un système AA'A'BB'B"X où X est le phosphore. C'est un système très complexe qui a pu être dépouillé en supposant, conformément à ce qui a été obtenu pour l'isologue **34**, que, parmi les couplages à longue distance, seuls les couplages ${}^4J(\text{He}_1, \text{He}_2) = {}^4J(\text{He}_1, \text{He}_3) = {}^4J(\text{He}_2, \text{He}_3)$ et ${}^4J(\text{PHa}_1) = {}^4J(\text{PHa}_2) = {}^4J(\text{PHa}_3)$ n'étaient pas nuls.

La partie protonique du système se réduit alors grossièrement à un système AB dans chacune des transitions duquel apparaissent les effets des couplages à longue distance. Le spectre a pu être calculé par approximations successives, en tenant compte des résultats obtenus pour l'hexazaphosphoradamantane **34** et grâce au programme LAOCOON III, puis affiné au moyen de ce même programme.

Le massif correspondant aux protons fixés sur les carbones du cycle triazine-1,3,5 dans le composé **37** est également très complexe car ils forment avec le phosphore un système ABCDX. Cependant, le fait qu'il ne puisse exister ici aussi qu'un seul couplage à longue distance entre protons permet de l'analyser comme la superposition de deux systèmes ABX (respectivement ACX et BDX) n'ayant en commun qu'un seul couplage ${}^4J_{\text{H}_A\text{H}_B}$. Des expériences d'INDOR nous ont permis de reconstituer chacun des sous-spectres et, par suite, de calculer les différents paramètres.

Le spectre de résonance magnétique protonique des autres composés de cette série ne présente aucun problème. Notons le déblindage du groupe méthyle fixé sur l'azote placé dans le plan de symétrie de la molécule quand il y a soit deux méthyles **34**, soit une jonction spirannique, **35** et **36**, sur un carbone, ce qui permet d'attribuer le déplacement chimique de 2.59×10^{-6} dans le composé **37** au groupe méthyle placé dans la position équivalente.

Dans le cas du composé **33**, on peut noter que le déplacement chimique des méthyles fixés sur les carbones et des protons vicinaux ainsi que la valeur nulle du couplage J_{PNNCH} montre sans ambiguïté que les groupes méthyle sont équatoriaux.

Enfin, la présence d'un cycle spirannique modifie la symétrie de la molécule. Les groupes méthyle fixés sur les atomes d'azote qui sont équivalents dans les composés **31** et **32** ne le sont plus ici. Dans les hexazaphosphoradamantanes **35** et **36** où la libre interconversion du cycle carboné à température ordinaire conserve un plan moyen de symétrie, ils se répartissent en deux groupes comme dans le dérivé *C*-diméthylé **34**: les deux méthyles portés par les azotes en β du cycle spirannique qui sont énantiotopiques, d'une part, et le troisième, d'autre part. Dans le tricycle **37**, la présence d'un groupe tertiobutyle sur le cycle hexanique qui provoque le blocage de ce cycle

rend la molécule asymétrique: les trois méthyles sont alors différenciés. Un résultat analogue a pu être observé avec le composé **36** à une température inférieure à la température de coalescence du cycle hexanique ($T_c \approx -79^\circ\text{C}$). On peut également suivre cette modification de la symétrie de cette molécule grâce aux protons méthyléniques: alors que ces protons constituent avec le phosphore un système AA'BB'X à la température ordinaire, l'abaissement de température conduit à un système ABCDX similaire à celui de l'hexazaphosphoradamantane **37** en dessous de la température de coalescence.

(c) *Phosphorhydrazones monocycliques*. La formule brute du composé **40** pouvait correspondre soit à une structure bicyclique sans insaturation analogue à **45**, soit à la structure proposée au Tableau 4. L'étude spectrographique a montré que c'était cette dernière structure qui était correcte. En effet, on retrouve en IR (à 1600 cm^{-1}) et en UV ($\lambda = 242\text{ nm}$) les mêmes bandes que dans le cas de l'azine $\text{CH}_2\text{-CH=N-N=CH-CH}_2$. Le spectre de RMN ${}^1\text{H}$ ne présente pas les symétries auxquelles on pourrait s'attendre si la structure était bicyclique. Le proton voisin de la double liaison a un déblindage proche de son analogue dans l'azine déjà citée ($\delta = 6\text{ ppm}$). Enfin, le groupe méthyle fixé sur le carbone en 6 et le proton vicinal ont exactement le même déplacement chimique dans le composé monocyclique **24**. Ceci permet, en outre, de placer ce groupement méthyle en position préférentiellement équatoriale.

Le composé **42** montre en ultraviolet la même bande à 242 nm . Son spectre de résonance magnétique protonique présente de grandes similitudes avec celui du précédent: en particulier, on observe le même déblindage du proton voisin de la double liaison.

La présence d'une bande en ultraviolet à 242 nm et un déplacement chimique de ${}^{31}\text{P}$ très voisin semblent montrer que les composés **38**, **39** et **41** ont une structure analogue.

(d) *Dihydro-1,3 tétrazaphosphépine-1,2,4,5,3* **43**. La présence d'une bande à 243 nm en UV et à 1600 cm^{-1} en IR est le signe d'une liaison C=N comme précédemment.

Le spectre de RMN ${}^1\text{H}$ fait apparaître un seul signal (doublet) pour les groupements méthyle et les deux protons fortement déblindés—ce qui prouve le voisinage d'une double liaison—se présentent comme un système A_2 . Ceci prouve l'existence d'un plan de symétrie dans la molécule et est donc en faveur de la structure **43**.

En conclusion, nous voyons que les phosphodi (ou tri) hydrazides sont de bons réactifs nucléophiles. Leur action sur les aldéhydes et les cétones permet d'obtenir trois familles de composés jusqu'ici inconnues. Dans les conditions expérimentales utilisées, les réactions de condensation observées sont dans la majorité des cas des réactions de cyclisation: ce n'est que rarement qu'il y a formation de phosphorhydrazones.

PARTIE EXPERIMENTALE

Les points de fusion pris en tube capillaire avec un appareil Büchi ne sont pas corrigés. Sauf dans le cas du composé **43**, ils sont mentionnés dans les Tableaux 1-4. Les spectres IR ont été enregistrés avec l'appareil de Perkin-Elmer 125, sur des échantillons en solution dans le chloroforme. Les spectres UV ont été tracés avec un appareil Beckmann, modèle DB sur des échantillons également en solution dans le chloroforme. Les spectres RMN ${}^1\text{H}$ ont été obtenus à 100 MHz sur un spectromètre Varian HA 100 opérant en balayage de fréquence. Le verrouillage champ-fréquence était réalisé sur le signal du TMS pris comme référence interne. Les spectres de RMN ${}^1\text{H}$ à 60 Mz et ${}^{31}\text{P}$ à 24.3 MHz ont été enregistrés sur un appareil Perkin-Elmer R10.

[†]Lorsque nous parlerons de protons ou de groupes portés par les carbones d'un hexazaphosphoradamantane, soit équatoriaux ($\text{He}_1, \text{He}_2, \dots$), soit axiaux ($\text{Ha}_1, \text{Ha}_2, \dots$), sans autre précision, nous nous référerons à leur position par rapport au cycle triazine-1,3,5 contenu dans ce composé tricyclique.

Les déplacements chimiques sont exprimés en ppm, les constantes de couplage en Hertz (voir Tableau 1-4). Les déplacements chimiques de ^{31}P sont comptés positivement vers les champs forts à partir de H_3PO_4 , 85% pris comme référence externe. Les spectres de masse ont été réalisés sur un spectromètre quadrupolaire Riber à 70 eV. Les analyses ont été effectuées par le Service Central de microanalyse du CNRS à Thiais. Tous les composés pour lesquels apparaissent le mot analyse ont fourni pour les éléments figurant entre parenthèses des résultats analytiques correspondant à la formule à $\pm 0.3\%$ au plus. Les calculs effectués au moyen du programme LAOCOON III ont été réalisés sur la calculatrice IRIS 80 du Centre Interuniversitaire de Calcul de Toulouse.

Synthèse des phosphorhydrazides 2-6 et 8

Les phosphorhydrazides 1, 7 et 11 ont été préparés selon les méthodes préconisées respectivement par Klement et Knollmüller,³⁴ Michaelis,¹⁹ et Tolkmith.³¹

Pour les autres, une solution chloroformique ou étherée de la dichloro- ou trichlorophosphine (oxyde ou sulfure de phénoxy- ou phényl- ou *N*-diméthylaminodichlorophosphine; oxychlorure ou thiochlorure de phosphore) (1 mole) est ajoutée goutte à goutte à une solution chloroformique ou étherée de l'hydrazine choisie (méthylhydrazine ou phénylhydrazine) (4 ou 6 moles suivant le phosphorhydrazide désiré), en agitant et en maintenant la température vers 5°C. L'agitation est maintenue pendant 3 ou 4 h. Le solvant est ensuite éliminé dans le vide de la trompe à eau. Le résidu visqueux est repris à chaud par le mélange benzène-hexane (1:2). Les cristaux obtenus après refroidissement sont recristallisés dans le même mélange. Le phosphorhydrazide 5 est une huile indistillable. 2: analyse: $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{N}_4\text{OPS}$ (C, H, N, P); rend. 85%. 3: analyse: $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{N}_4\text{OP}$ (C, H, N, P); rend. 80%. 4: analyse: $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{N}_4\text{PS}$ (C, H, N, P); rend. 90%. 5: rend. 20%. 6: analyse: $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{N}_4\text{PS}$ (C, H, N, P); rend. 50%. 8: analyse: $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{PS}$ (C, H, N, P); rend. 60%. 9: analyse: $\text{C}_3\text{H}_{15}\text{N}_6\text{OP}$ (C, H, N, P); rend. 70%. 10: analyse: $\text{C}_3\text{H}_{15}\text{N}_6\text{PS}$ (C, H, N, P); rend. 90%.

Action des aldéhydes ou des cétones sur les phosphorhydrazides

Le phosphorhydrazide est dissous dans de l'alcool. On ajoute rapidement un léger excès de l'aldéhyde (solution aqueuse de formaldéhyde à 30%; acétaldéhyde) ou de la cétone (acétone; cyclopentanone; cyclohexanone; tert-butyl-4 cyclohexanone; cyclohexanedione-1,4), une, deux ou trois moles pour une du phosphorhydrazide, suivant les cas, en agitant vigoureusement et en maintenant la température vers 5°C. L'agitation est maintenue pendant 4-5 h. Dans le cas des cétones, on élève la température à 30 ou 40°C. Le mélange réactionnel est ensuite concentré dans le vide de la trompe à eau. Si ce résidu cristallise, les cristaux obtenus sont recristallisés dans le mélange benzène-hexane (1:3). Quand il s'agit d'une huile (composés 17-22), elle est purifiée par dissolution dans le minimum de benzène et reprécipitation par l'hexane.

L'hexazaphosphoradamantane 31 a été purifié par sublimation vers 70°C dans un vide de 10^{-1} mm Hg. Dans le cas des composés 16 et 23, les deux diastéréoisomères n'ont pas été séparés: leur pourcentage relatif a été mesuré par intégration des signaux de RMN ^{31}P .

L'action de l'acétaldéhyde sur le phosphorhydrazide 9 conduit à un mélange de 24 (10%), 33 (50%) et 40 (40%). Le mélange a été dissous dans le minimum d'alcool. On ajoute lentement de l'éther. Le composé 33 précipite en premier. En ajoutant encore de l'éther, on obtient 40. Ces deux composés sont recristallisés dans l'alcool. Le composé 24 n'a pas pu être isolé pur: son spectre de RMN ^1H a été reconstitué à partir du résidu en éliminant les signaux correspondant aux autres composés. 12: analyse: $\text{C}_9\text{H}_{15}\text{N}_4\text{OPS}$ (C, H, N, P); rend. 40%. 13: analyse: $\text{C}_{13}\text{H}_{21}\text{N}_4\text{OPS}$ (C, H, N, P); rend. 50%. 14: analyse: $\text{C}_{14}\text{H}_{23}\text{N}_4\text{OPS}$ (C, H, N, P); rend. 70%. 15: analyse: $\text{C}_{18}\text{H}_{31}\text{N}_4\text{OPS}$ (C, H, N, P); rend. 75%. 16: analyse: $\text{C}_{12}\text{H}_{21}\text{N}_4\text{OPS}$ (C, H, N, P); mélange. 17: analyse: $\text{C}_7\text{H}_{19}\text{N}_6\text{OP}$ (C, H, N, P); rend. 10%; $\nu_{\text{P}=\text{O}}$ = 1268 et 1242 cm^{-1} . 18: rend. 90%. 19: rend. 60%. 20: rend. 15%. 21: analyse: $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{N}_5\text{OP}$ (C, H, N, P); huile; rend. 15%. 22: rend. 45%. 26: analyse: $\text{C}_8\text{H}_{19}\text{N}_6\text{PS}$ (C, H, N, P); rend. 60%. 27: analyse: $\text{C}_8\text{H}_{21}\text{N}_6\text{PS}$ (C, H, N, P) rend. 55%. 28: analyse: $\text{C}_9\text{H}_{23}\text{N}_6\text{PS}$ (C, H,

N, P); rend. 60%. 29: analyse: $\text{C}_{13}\text{H}_{31}\text{N}_6\text{PS}$ (C, H, N, P); rend. 65%. 30: analyse: $\text{C}_{12}\text{H}_{34}\text{N}_{12}\text{P}_2\text{S}_2$ (C, H, N, P); rend. 90%. 31: analyse: $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}_6\text{OP}$ (C, H, N, P); rend. 65%. 32: analyse: $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}_6\text{PS}$ (C, H, N, P); rend. 80%; pic de masse = 234. 33: analyse: $\text{C}_9\text{H}_{21}\text{N}_6\text{OP}$ (C, H, N, P); rend. 40%. 40: analyse: $\text{C}_7\text{H}_{19}\text{N}_6\text{OP}$ (C, H, N, P); rend. 30%; $\nu_{\text{C}=\text{N}}$ = 1600 cm^{-1} ; λ_{max} = 242 nm, ϵ_{max} = 1300.

La synthèse du tétrazaphosphorine-1,2,4,5,3 25 a été réalisée d'une façon analogue en utilisant un mole de formaldéhyde (en solution aqueuse à 30%) pour un mole du phosphotrihydrazide 10 et en maintenant la température à -70°C. Au bout de 4 h, on laisse le mélange réactionnel revenir à la température ordinaire puis le composé obtenu est purifié comme précédemment. 25: analyse: $\text{C}_4\text{H}_{15}\text{N}_6\text{PS}$ (C, H, N, P); rend. 80%. Dans le cas de l'action du glyoxal sur le phosphodihydrazide 4, les deux composés sont mélangés dans le chloroforme. Au bout de 10 min, un précipité apparaît que l'on essore et recristallise dans le mélange benzène-hexane (3:1). 43: analyse: $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{N}_4\text{PS}$ (C, H, N, P); $F = 222-4^\circ\text{C}$; rend. 90% $\nu_{\text{C}=\text{N}}$ = 1600 cm^{-1} ; λ_{max} = 243 nm, ϵ_{max} = 1300.

Action des aldéhydes et des cétones sur les perhydro tétrazaphosphorines-1,2,4,5,3 comportant un reste hydrazino libre

La réaction est effectuée d'une manière analogue en solution alcoolique. Les composés obtenus sont recristallisés dans le mélange benzène-hexane (1:3). Dans le cas de l'action du formaldéhyde (en solution aqueuse à 30%) sur le tétrazaphosphorine-1,2,4,5,3 30, seul le composé 42 (60%) a été isolé et purifié; l'hétérocycle 42 (30%) a été identifié grâce à son déplacement chimique de ^{31}P ($\delta = -65$). L'action de la cyclohexanone sur le composé 25 conduit à un mélange de 10 (10%), de 32 (50%) et de 36 (40%) qui ont été identifiés grâce à leur déplacement chimique de ^{31}P . 34: analyse: $\text{C}_8\text{H}_{19}\text{N}_6\text{PS}$ (C, H, N, P); rend. 30%. 35: analyse: $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{N}_6\text{PS}$ (C, H, N, P); rend. 60%. 36: analyse: $\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{N}_6\text{PS}$ (C, H, N, P); rend. 60%. 37: analyse: $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{N}_6\text{PS}$ (C, H, N, P); rend. 60%. 39: analyse: $\text{C}_7\text{H}_{19}\text{N}_6\text{PS}$ (C, H, N, P); rend. 60%; λ_{max} = 242 nm, ϵ_{max} = 1000. 41: analyse: $\text{C}_8\text{H}_{21}\text{N}_6\text{PS}$ (C, H, N, P); rend. 40%; λ_{max} = 242 nm, ϵ_{max} = 1000. 42: analyse: $\text{C}_{14}\text{H}_{34}\text{N}_{12}\text{P}_2\text{S}_2$ (C, H, N, P) rend. 60%; λ_{max} = 242 nm, ϵ_{max} = 1200; pic de masse = 496.

BIBLIOGRAPHIE

- W. Authenrieth et W. Meyer, *Ber.* **58**, 848 (1925).
- W. Authenrieth et E. Bolli, *Ibid.* **58**, 2144 (1925).
- H. Tolkmith et E. C. Britton, *J. Org. Chem.* **24**, 705 (1959).
- D. S. Payne, H. Nöth et G. Henniger, *Chem. Comm.* 327 (1965).
- T. L. Italinskaya, N. N. Mel'nikov et N. I. Shvetsov-Shilorski, *Zh. Obsch. Khim.* **38**, 2265 (1968).
- U. Engelhardt, *Z. Naturforsch. B* **24**, 1486 (1969).
- S. F. Spangerberg et H. H. Sisler, *Inorg. Chem.* **8**, 1004 (1969).
- H. Dorn et K. Walter, *Z. Chem.* **7**, 173 (1971).
- L. A. Cates, *J. Heterocyclic Chem.* **10**, 111 (1973).
- H. Nöth et R. Ullmann, *Chem. Ber.* **107**, 1019 (1974).
- M. Bergmann et J. R. Van Wazer, *Inorg. Chem.* **13**, 737 (1974).
- R. Arshinova, R. Kraemer, J. P. Majoral et J. Navech, *Org. Magn. Reson.* **7**, 309 (1975).
- J. P. Majoral, R. Kraemer, J. Navech et F. Mathis, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 2367 (1975).
- J. Navech, J. P. Majoral et R. Kraemer, *5th International Conference of Organic Phosphorus Chemistry*, Gdansk, Septembre 1974; J. P. Majoral, R. Kraemer, J. Navech et F. Mathis, *5th International Congress of Heterocyclic Chemistry*, Ljubljana, Juillet 1975; J. P. Majoral, R. Kraemer, J. Navech et F. Mathis, *Tetrahedron Letters* 1481 (1975).
- H. Schiff, *Ann.* **101**, 302 (1857).
- P. Kunz, *Ber.* **27**, 2559 (1894).
- W. Authenrieth et O. Hildebrand, *Ibid.* **31**, 1094 (1898).
- A. Michaelis et W. Kerkhof, *Ibid.* **31**, 2172 (1898).
- A. Michaelis, *Ann.* **326**, 129 (1903).
- W. Steinkopf, *Ber.* **41**, 3571 (1908).
- W. Steinkopf, *J. Prakt. Chem.* **81**, 97 (1910).
- W. Strecker et H. Heuser, *Ber.* **57**, 1368 (1924).
- H. Brintzinger, K. Pfannenstiel et H. Koddebusch, *Chem. Ber.* **82**, 389 (1949).

- ²⁴D. R. Seeger, Brevet allemand, 1,014,543 (1955).
- ²⁵E. H. Blair, H. Tolkmith, E. C. Britton et K. C. Kaner, Brevet USA 2,855,423-426 (1958).
- ²⁶R. Klement et K. O. Knollmüller, *Chem. Ber.* **93**, 834 (1960).
- ²⁷E. H. Blair et H. Tolkmith, *J. Org. Chem.* **25**, 1620 (1960).
- ²⁸A. Michaelis et F. Oster, *Ann.* **270**, 126 (1892).
- ²⁹B. Thieme, *Ibid.* **272**, 212 (1893).
- ³⁰L. F. Audrieth et A. D. F. Toy, *J. Am. Chem. Soc.* **64**, 1553 (1942).
- ³¹H. Tolkmith, *Ibid.* **84**, 2097 (1962).
- ³²R. Mathis, M. Barthelat, R. Kraemer, J. Navech et F. Mathis, *Spectrochim. Acta* **29A**, 63 (1973).
- ³³R. Mathis, J. Khemdoudi, T. Bouissou, M. Barthelat et F. Mathis, *Compt. rend.* **281C**, 437 (1975).
- ³⁴R. Klement et K. O. Knollmüller, *Chem. Ber.* **93**, 1088 (1960).
- ³⁵J. P. Majoral et J. Navech, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1331 (1971).
- ³⁶J. Durrieu, R. Kraemer et J. Navech, *Org. Magn. Reson.* **5**, 407 (1973).
- ³⁷J. P. Majoral et J. Navech, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 95 (1971).
- ³⁸R. Kraemer et J. Navech, *Ibid.* 3580 (1971).
- ³⁹J. P. Majoral et J. Navech, *Spectrochim. Acta* **28A**, 2247 (1972).
- ⁴⁰C. Rocca, R. Kraemer, J. P. Majoral, J. Navech, J. F. Brault et P. Savignac, *Org. Magn. Reson.*, sous presse.