

## HEXACOORDINATION DU PHOSPHORE PAR COMPLEXATION INTRAMOLECULAIRE<sup>1</sup>

CHANH BUI CONG, GEORGES GENGE, BERNARD GARRIGUES, MAX KOENIG et AURELIO MUNOZ\*

E.R. C.N.R.S. No. 82, Laboratoire des Hétérocycles du Phosphore et de l'Azote, Université Paul Sabatier, 118, route de Narbonne, 31077 Toulouse Cédex, France

(Received in France 7 November 1978)

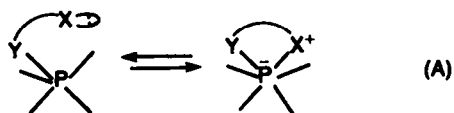
**Résumé**—L'existence d'une fonction basique portée en bout de chaîne par un ligand branché sur un atome de phosphore pentacoordiné a permis de mettre en évidence un équilibre entre la forme penta et la forme hexacoordinée. Le plus souvent, en solution, à la température ordinaire la forme hexacoordinée, est thermodynamiquement la plus stable. Ainsi huit composés hexacoordinés (9-11, 13, 14, 18-20; Tableau 2 et 3) ont été isolés. Dans certains cas, en solution, les composés restent sous forme pentacoordinée (15-17, 24). Les différents facteurs régissant l'équilibre dans cette complexation intramoléculaire sont envisagés.

**Abstract**—An equilibrium occurs between penta- and hexacoordinated phosphorus when a basic function is located at the end of a branched ligand on pentacoordinate phosphorus. Generally the hexacoordinated form are thermodynamic stable species in solution at room temperature. Eight hexacoordinated compounds (9-11, 13, 14, 18-20, Tables 2 and 3) have been isolated. In few cases, in solution, the pentacoordinated form (15-17, 24) can be observed. The parameters from these equilibria are discussed.

L'intérêt porté par les chimistes à la catalyse par complexes de métaux de transition a contribué sans doute à l'utilisation fréquente des composés organiques du phosphore tricoordiné comme ligands.<sup>2a</sup> Cependant, les propriétés d'acide de Lewis que l'atome de phosphore peut présenter dans la coordinance V et ses facultés d'atteindre la coordinance VI, le rapprochent des atomes métalliques et rendent possible une chimie de coordination avec le phosphore comme atome central et non plus comme ligand. Dans cette optique les travaux sur les composés à phosphore hexacoordiné ont connu un développement important ces huit dernières années.<sup>3</sup> Dans ce travail, nous envisagerons uniquement les composés où l'atome de phosphore atteint la coordinance maximale par formation d'une liaison dative  $\bar{P}-X^+$ . Les premiers travaux dans ce domaine datent probablement de 1954. Ils concernent l'étude des adduits  $PCl_3 + \text{pyridine}$ . Ils ont été récemment repris et approfondis (4 et références incluses). En 1966, un complexe avec l'acétylacétone, était décrit.<sup>3</sup> En 1974, des composés fluorés du phosphore hexacoordiné à liaison intramoléculaire  $\bar{P}-N^+$  étaient préparés à partir de la 8-hydroxyquinoléine.<sup>6</sup> La même année, nous décrivions des complexations intermoléculaires entre des spiro-

phosphoranes et des amines tertiaires.<sup>7</sup> D'autres auteurs ont rapporté des phénomènes du même type.<sup>8-10</sup>

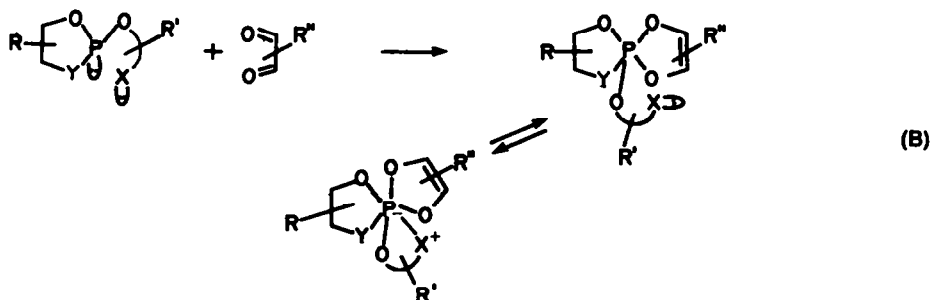
Nous nous proposons ici de jeter les bases d'une étude systématique des complexations intramoléculaires entre des phosphoranes et des atomes donneurs (éq A).

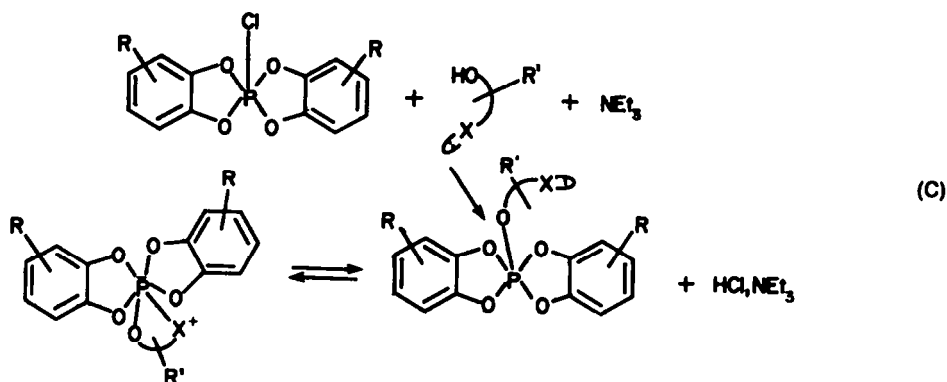


### REACTIONS DE PREPARATION ET RESULTATS

Le problème consistera à préparer des phosphoranes contenant une chaîne susceptible de se refermer sur l'atome de phosphore par formation d'une liaison dative  $\bar{P}-X^+$ , X étant un atome porteur de doublets électroniques disponibles.

Deux voies de synthèse ont été envisagées. Addition oxydative d'une  $\alpha$  dicétone sur un phosphite présentant des possibilités de formation d'une liaison  $\bar{P}-X^+$  (réactions B). On sait, effectivement que les dérivés du phosphore tricoordiné réagissent avec les  $\alpha$  dicétones pour donner des phosphoranes.<sup>2b</sup>

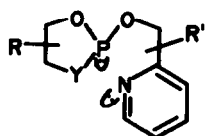


Préparation à partir de phosphoranes (réaction C).<sup>11</sup>

## Application du Schéma B

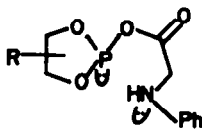
Dans un travail antérieur, nous avons décrit la synthèse d'espèces chimiques à phosphore hexacoordiné par action d' $\alpha$  dicétones sur des phosphites hétérocycliques contenant une chaîne anionique susceptible de se refermer, après addition de la dicétone, sur l'atome de phosphore pentacoordiné.<sup>12</sup> Le Schéma B relève d'une idée analogue. Pour la mettre en pratique, nous avons choisis les composés 1-6 et 7, 8 (Tableau 1).

Les composés 1-6 ont été préparés suivant la méthode de synthèse des alcoxy-2 dioxaphospholanes-1,3,2, ou oxazaphospholanes-1,3,2, alors que les dérivés 7, 8 ont été synthétisés d'après les réactions de spiroposphoranylation des  $\alpha$ -aminoacides mises au point au laboratoire.<sup>14</sup>



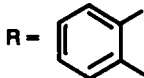
Composés 1-6

y = O, N-Me

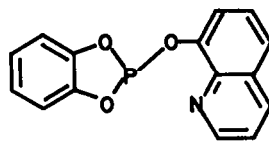


Composés 7-8

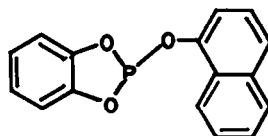
R = sans substituants



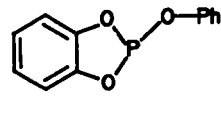
Il est intéressant de souligner que le problème de la coordinance de l'atome de phosphore se pose déjà pour toutes ces entités. En ce qui concerne les composés 1-6, si le spectre de RMN de <sup>31</sup>P présente un signal compatible avec une structure aryloxy-2 dioxaphospholane-1,3,2 (ou oxazaphospholane-1,3,2), à la température ambiante,<sup>16a</sup> le  $\delta^{31}\text{P}$  de ce signal est susceptible de varier de façon non négligeable en fonction de la température. C'est ainsi que dans le cas du composé 1, un glissement de 3.6 ppm vers les champs forts a été observé, entre +25° et -80° ( $\delta = +125$  à +25° et +121.4 à -80°). Dans les mêmes conditions, le  $\delta^{31}\text{P}$  des composés isologues sans atome donneur 23 et 24, ne varie respectivement que de 0.9 et 0.8 ppm ( $\delta = +128.5$  à +25° et +127.6 à -80° pour 23;  $\delta = +127$  à +25° et  $\delta = +126.2$  à -80° pour 24).



1

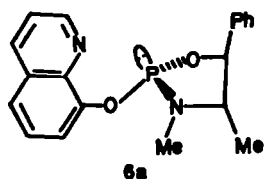


23

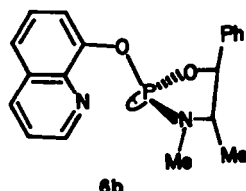


24

En ce qui concerne le composé 6 contenant un ligand (+) pseudo-éphédrine (1*S*, 2*S*), la synthèse conduit au mélange des deux diastéréoisomères possibles 6a et 6b, l'un des deux étant nettement majoritaire (85-90%). Ce résultat est comparable à celui de la synthèse de *N,N*-diméthyl-2-oxazaphospholanes à partir de la (+) pseudo-éphédrine.<sup>15</sup> La proportion des deux isomères a été sensiblement modifiée lors des opérations de purification (45%, 55%), qui nécessitent un chauffage pour éliminer les dernières traces de solvant.



6a

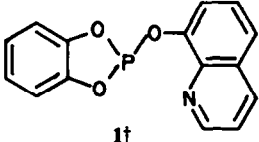
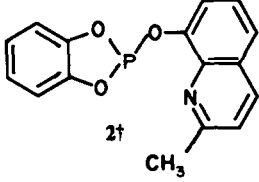
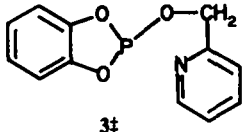
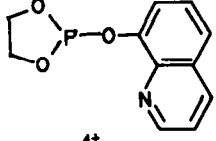
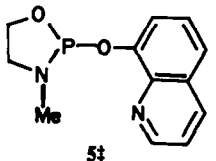
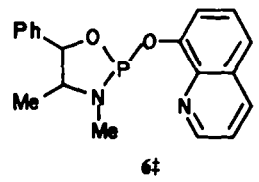
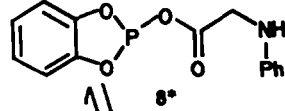
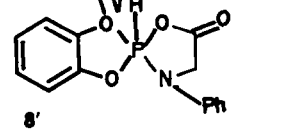


6b

Ce phénomène pourrait s'expliquer par l'existence de l'équilibre D. L'échange entre les deux formes P<sup>III</sup>, P<sup>IV</sup> serait rapide par rapport à l'échelle de temps de la RMN, de telle sorte que le pic observé aurait un  $\delta^{31}\text{P}$  compris entre celui des deux espèces 1 et 1' en équilibre.

La valeur de ce paramètre, très proche à la température ambiante, de celui des composés 23 et 24 sans atome donneur, montrerait que dans ces conditions, l'équilibre est complètement déplacé vers la forme phosphite 1. En revanche, à basse température, le blindage observé, peut être l'indice d'un déplacement de l'équilibre vers la forme 1'. La modestie du blindage (3.6 ppm à -80°) montrerait que ce déplacement est faible. Toutefois, avant de conclure dans ce sens, il serait nécessaire de connaître le  $\delta^{31}\text{P}$  de l'espèce chimique 1'. Or, les composés de ce type ne sont pas décrits, à notre connaissance. Quoi qu'il en soit, les phénomènes préc-

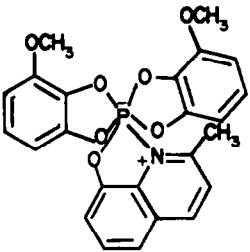
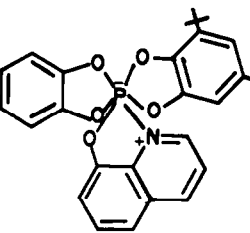
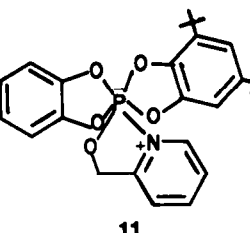
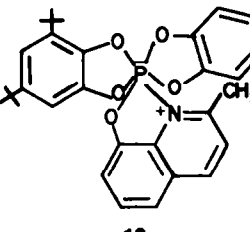
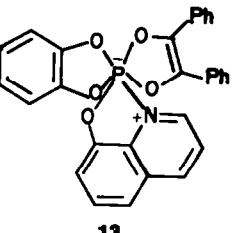
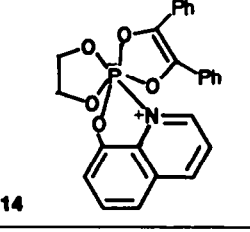
Tableau I. Composés a phosphore tricoordiné

Composés	RMN <sup>1</sup> H (sol. CDCl <sub>3</sub> , TMS)		RMN <sup>31</sup> P	Analyses	
	δ ppm	Attributions	(sol. CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ) ref. H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	Calc.	Trov.
	7 et 10	m: protons aromatiques	+ 125.1	C 63.66 H 3.55 N 4.95 P 10.97	C 63.45 H 3.60 N 4.93 P 11.04
	7 et 9.9 3	m: protons aromatiques S: protons CH <sub>3</sub>	+ 124	C 64.70 H 4.07 N 4.72 P 10.45	C 64.31 H 4.23 N 4.68 P 10.47
	6.8 et 8.5 4.7	m: protons aromatiques d: protons CH <sub>2</sub> : <sup>3</sup> J = 6 Hz	+ 129	C 58.35 H 4.08 N 5.67 P 12.56	C 58.37 H 4.23 N 6.36 P 12.18
	9.1 et 7.5 4.4	m: protons aromatiques m: protons CH <sub>2</sub>	+ 130		
	9.9 et 7.5 4.6-3.2 3	m: protons aromatiques m: protons CH <sub>2</sub> d: protons N-CH <sub>3</sub>	+ 136.5		
	9.4-7.5 5.4 4.9 3 3 1.25 1.20	m: protons aromatiques m: OCl-Ph m: O-CH-Me d: N-CH <sub>3</sub> , J = 6 Hz d: N-CH <sub>3</sub> , J = 7.5 d: C-CH <sub>3</sub> , J = 3 Hz d: C-CH <sub>3</sub>	+ 146 + 142		
			+ 130	C 58.18 H 4.19 N 4.85 P 10.74	C 57.89 H 4.20 N 4.92 P 10.52
			- 47, J <sub>P-H</sub> = 900 Hz		

†Cristaux

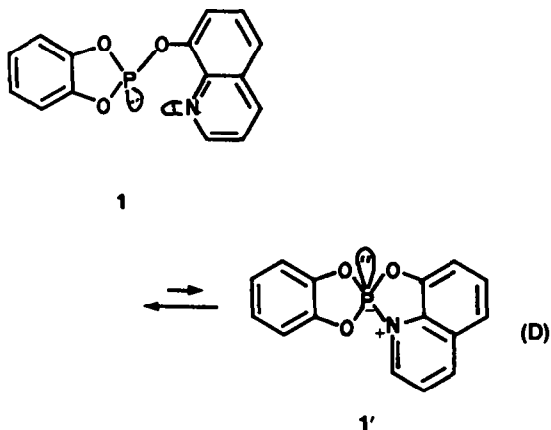
‡Huiles.

Tableau 2. Composés a phosphore penta ou hexacoordiné

Composés	RMN <sup>1</sup> H (réf. in. TMS)		RMN <sup>31</sup> P (CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ) réf. H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	Analyses <sup>a</sup>	
	δ ppm	Attributions		Calc.	Trov.
 <p>9</p>	6.8-9 4 2.8	m: protons aromatiques s: protons OCH <sub>3</sub> s: protons CH <sub>3</sub> (Solvant CDCl <sub>3</sub> )	-78	C 61.93 H 4.20 N 3.01 P 6.66	C 59.21 H 4.50 N 3.05 P 6.54
 <p>10</p>	6.8-9 1.25	m: protons aromatiques d: protons CH <sub>3</sub> (Solvant CDCl <sub>3</sub> )	-88	C 69.18 H 5.92 N 2.76 P 6.12	C 66.77 H 5.95 N 2.66 P 5.95
 <p>11</p>	6.7-8 5.2 1.20	m: protons aromatiques d: protons CH <sub>2</sub> d: protons CH <sub>3</sub> (Solvant DMSO d 6)	-86	C 66.80 H 6.42 N 2.99 P 6.63	C 59.96 H 5.44 N 2.81 P 6.32
 <p>12</p>	6.9-8 2.8 1.25	m: protons aromatiques s: protons CH <sub>3</sub> d: C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (Solvant CD <sub>3</sub> CN, DMSO d 6)	-77		
 <p>13</p>	7.5-9.5	m: protons aromatiques (Solvant: CD <sub>2</sub> Cl)	-94	C 70.58 H 4.05 N 2.83 P 6.28	C 68.48 H 4.39 N 2.74 P 6.41
 <p>14</p>	7.3-8.3 4.2	m: protons aromatiques m: protons CH <sub>2</sub> (Solvant: CDCl <sub>3</sub> )	-85	C 69.93 H 4.66 N 3.25 P 7.22	C 67.18 H 4.55 N 3.07 P 7.08

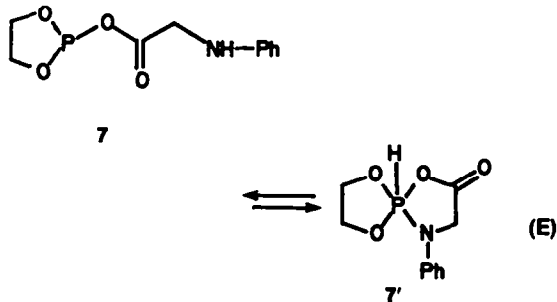
<sup>a</sup>Pour la plupart de ces composés, nous constatons que les pourcentages en carbone sont généralement faibles.

édents doivent être considérés comme une présomption en faveur de l'équilibre D plutôt que comme une preuve.



Si la manifestation de l'équilibre précédant est timide, elle permet de prévoir cependant, un retour plus net de l'atome d'azote vers l'atome de phosphore pour peu que ce dernier présente une coordinance supérieure. Ainsi, dans la structure spirophosphoranique le caractère d'acide de Lewis de l'atome de phosphore doit se trouver suffisamment exalté par la présence de deux atomes électronégatifs supplémentaires, (O, O ou O, N) pour que la liaison P-N se forme effectivement.

Le composé 7 existe à l'état d'équilibre tautomère avec le spirophosphorane 7' (éqn E).



A +33° et en solution dans le chlorure de méthylène, la forme P<sup>III</sup> 7 prédomine largement (70% pour 30% de forme P<sup>V</sup>).<sup>14</sup>

Dans le cas du composé 8, le remplacement du cycle dioxaphospholane-1,3,2 par un cycle benzo-4,5-dioxaphospholane-1,3,2 a pour résultat de déplacer presque complètement l'équilibre E vers la forme pentacoordinée (90% de forme P<sup>V</sup> pour 10% de forme P<sup>III</sup>, à +33° et en solution dans le chlorure de méthylène). Ce renversement n'est pas surprenant: on sait que la présence du motif orthophénylène constitue un facteur de stabilisation des composés P<sup>V</sup>-H par rapport à la forme P<sup>III</sup> tautomère.<sup>17</sup>

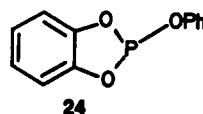
Si les composés 7 et 8 n'existent pas exclusivement à l'état de phosphites c'est tout de même cette entité qui réagira sur les  $\alpha$ -dicétones.

**Réaction des composés (1-6) avec les  $\alpha$  dicétones (ou orthoquinones)**

Les  $\alpha$  dicétones utilisées (benzil, orthophenantrènequinone, 3,5-ditertiobutyl-1,2-benzoquinone) réagissent à la température ambiante avec les composés 1-6.

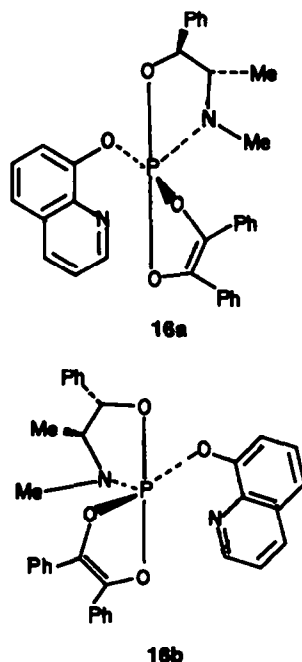
La durée de la réaction varie, suivant la dicétone et le substrat phosphoré, de 1 h à 6 jours (Tableau 4). Pour un même phosphite, le dérivé 1, la réaction est nettement plus rapide avec la 3,5-ditertiobutyl-1,2-benzoquinone qu'avec le benzil (3 h pour 3 jours, en solution dans CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> et à +33°).

Pour une même  $\alpha$  dicétone, le benzil, la réaction est beaucoup plus rapide avec le composé 1 qu'avec le composé 24 dépourvu d'atome d'azote (trois jours pour plus de trois mois<sup>18</sup>). Le stade déterminant de la réaction des composés du phosphore tricoordiné sur les  $\alpha$ -dicétones étant l'attaque nucléophile du doublet de l'atome de phosphore sur l'atome de carbone d'un des groupements carbonyle,<sup>19</sup> l'observation précédente montre que le dérivé 1 est plus nucléophile que le composé 24, ce qui est en faveur de l'interaction P...N représentée par l'éqn (D).



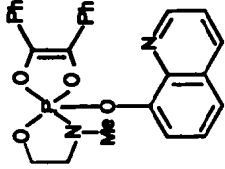
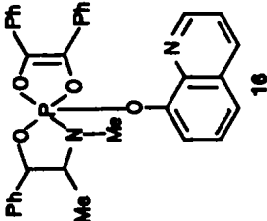
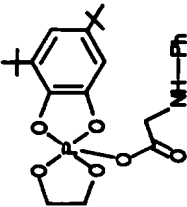
Les  $\delta^{31}\text{P}$  des composés obtenus sont généralement compatibles avec des espèces chimiques à phosphore hexacoordiné (Tableau 2).<sup>20</sup> Cependant, dans le cas des produits 15, 16, 17 et 21, ce paramètre est cohérent avec un spirophosphorane (Tableau 2).<sup>16b,18</sup>

Le composé 16 a été obtenu sous forme de deux diastéréoisomères dans les mêmes proportions que le substrat à phosphore tricoordiné 6 ayant servi à sa préparation (45/55). Ce résultat s'explique par la stéréosélectivité de la réaction des  $\alpha$  dicétones sur les composés du phosphore tricoordiné.<sup>15,21</sup>



**Evolution des spectres de RMN de <sup>31</sup>P en fonction de la température.** L'enregistrement des spectres de RMN de <sup>31</sup>P des composés 14-16, à différentes températures a permis d'observer les phénomènes suivants: (a) Pour le composé 14, le signal se déplace de 10 ppm vers les

Tableau 3. Composés a phosphore penta ou hexacoordiné

Composés	RMN <sup>1</sup> H (réf. in. TMS)		RMN <sup>31</sup> P (réf. H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> )	Analyses	
	δ ppm	Attributions		Calc.	Trov.
			-43.7		
		m: protons aromatiques m: protons CH-Ph m: N-CH <sub>2</sub> 2d: N-CH <sub>3</sub> 2d: C-CH <sub>3</sub>	-44.8 -46.1	C 71.64 H 5.41 N 5.22 P 5.78	C 70.46 H 5.48 N 4.60 P 5.53
	7 3.9 1.3	m: protons aromatiques m: protons CH <sub>2</sub> m: C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (Solvant CD <sub>2</sub> Cl)	-28	C 62.52 H 7.00 N 3.04 P 6.73	C 60.77 H 7.33 N 2.79 P 6.69

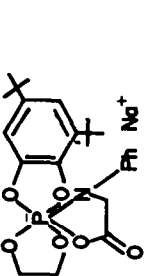
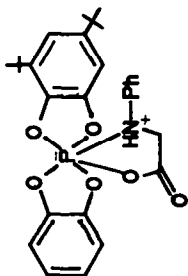
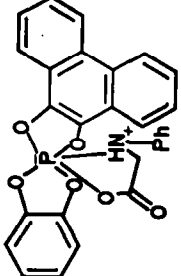
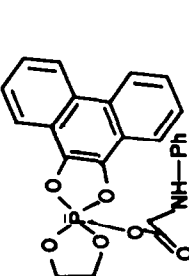
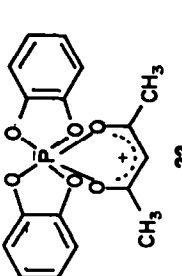
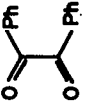
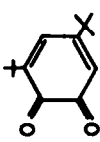
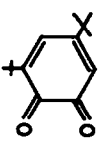
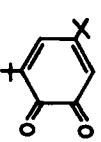
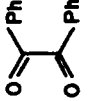
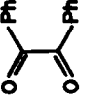
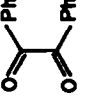
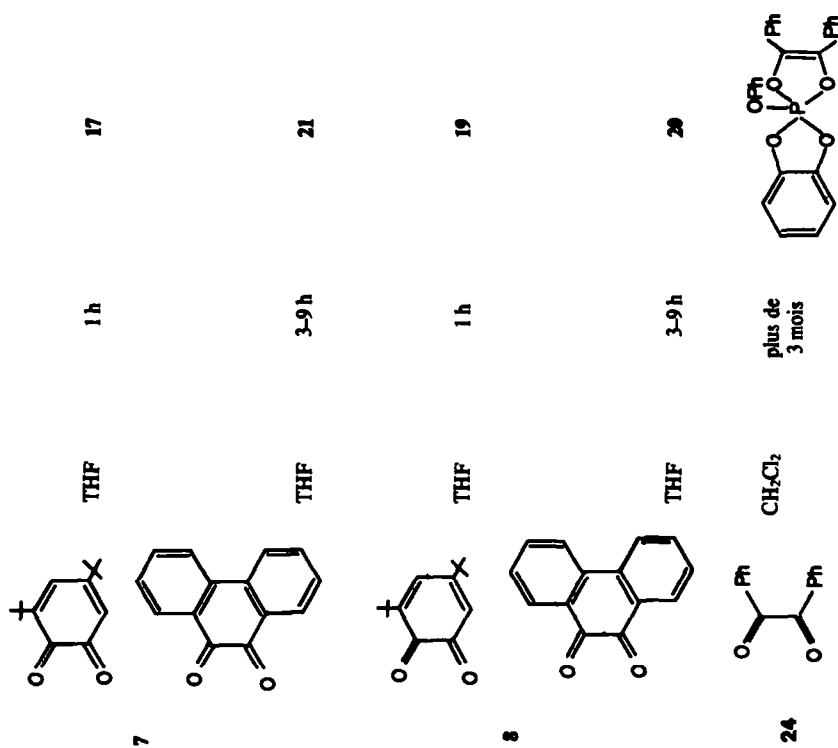
	7 3.9 1.3	m: protons aromatiques m: protons CH <sub>2</sub> m: C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (Solvant DMSO D <sub>6</sub> )	N 2.90 N 2.39 P 6.43 P 6.56	-83
	7.1 3.85 1.3	m: protons aromatiques m: CH <sub>2</sub> m: C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (Solvant C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> )	C 66.07 C 66.34 H 6.34 H 6.66 N 2.75 N 2.78 P 6.10 P 5.88	-90
	7.1 4.2-3.9	m: protons aromatiques m: CH <sub>2</sub> (Solvant C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> )	C 67.66 C 67.42 H 4.05 H 4.16 N 2.82 N 2.79 P 6.24 P 6.43	-89
	7.1 4.2-3.9	m: protons aromatiques m: protons N-CH <sub>2</sub> et OCH <sub>2</sub> (C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> )	C 64.20 C 63.30 H 4.93 H 4.98 N 3.12 N 2.72 P 6.91 P 6.47	-24
	-104			

Tableau 4.

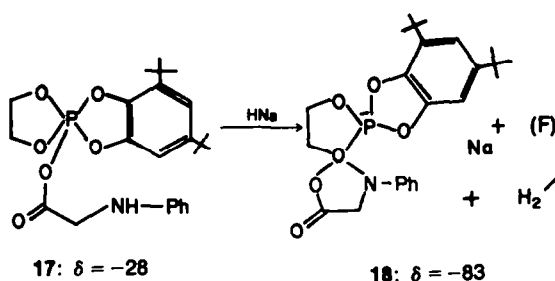
Produit de départ	$\alpha$ Diketone O-quinone	Solvant	Durée de la réaction à +33°C	Composé obtenu	Rendement %
1		CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	3 jours	13	70
2		CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	Instantanée	10	70
3		C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	1 h	12	
4		C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	1 h	11	60
5		C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	6 jours 3 jours	14 14	55 30
6		CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	1 h	15	
		CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	1 h	16	40





champs faibles, entre  $+20^\circ$  et  $+150^\circ$  ( $\delta -85$  à  $+20^\circ$ ,  $-75$  à  $+150^\circ$ ) et de 3 ppm vers les champs forts entre  $+20^\circ$  et  $-90^\circ$  ( $\delta -85$  à  $+20^\circ$ ,  $-88.7$  et  $-90.6$  à  $-90^\circ$ ). A cette température extrême, un pic supplémentaire apparaît à champ fort ( $\delta -90.6$ ) puis disparaît lors du retour à température plus élevée; (b) Le signal du composé 15 subit un déplacement vers les champs forts de 3.6 ppm entre  $+20^\circ$  et  $-90^\circ$  ( $\delta = -43.7$  à  $+20^\circ$ ,  $-47.3$  à  $-90^\circ$ ); (c) Enfin, dans le cas du composé 16, les deux pics des deux diastéréoisomères évoluent de façon différente: l'un des deux se déplace vers les champs forts de 13.4 ppm entre  $+20^\circ$  et  $-80^\circ$  ( $\delta -46.1$  à  $+20^\circ$ ,  $-59.5$  à  $-80^\circ$ ), et l'autre seulement de 2.1 ppm, dans les mêmes conditions ( $\delta -45.7$  à  $+20^\circ$  et  $-46.9$  à  $-80^\circ$ ).

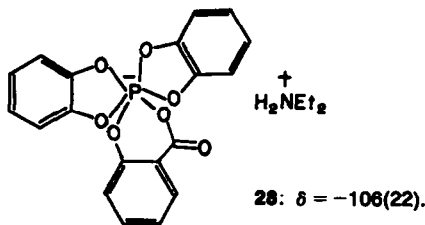
En revanche, le spectre RMN de  $^{31}\text{P}$  du composé 17 ne subit pas d'évolution notable dans les mêmes domaines de température. Toutefois, ce dérivé, traité par l'hydruure de sodium conduit à un composé dont le  $\delta^{31}\text{P}$  est compatible avec une espèce chimique à phosphore hexacoordiné et dont l'analyse élémentaire correspond au composé 18 (réaction F).



#### Application du Schéma C

Les chlorures d'acide 26 et 27 ont été préparés en faisant réagir deux molécules de l'orthodiphénol approprié sur une molécule de pentachlorure de phosphore conformément aux méthodes décrites.<sup>11</sup> La condensation, en présence de triéthylamine d'un équivalent de 2-méthyl-8-hydroxyquinoléine sur 27 conduit au composé 9. Dans des conditions similaires, un équivalent d'acétylacétone réagissant sous la forme énolique sur 26 permet d'obtenir le composé 22 (éqn G).

Les déplacements chimiques de  $^{31}\text{P}$  des deux composés sont compatibles avec des entités à phosphore hexacoordiné. Il convient de signaler la valeur particulièrement élevée, observée pour le dérivé 22 ( $\delta = -104$ ), très proche de celle du composé 28 contenant, comme 22, un cycle hexagonal.<sup>22</sup>



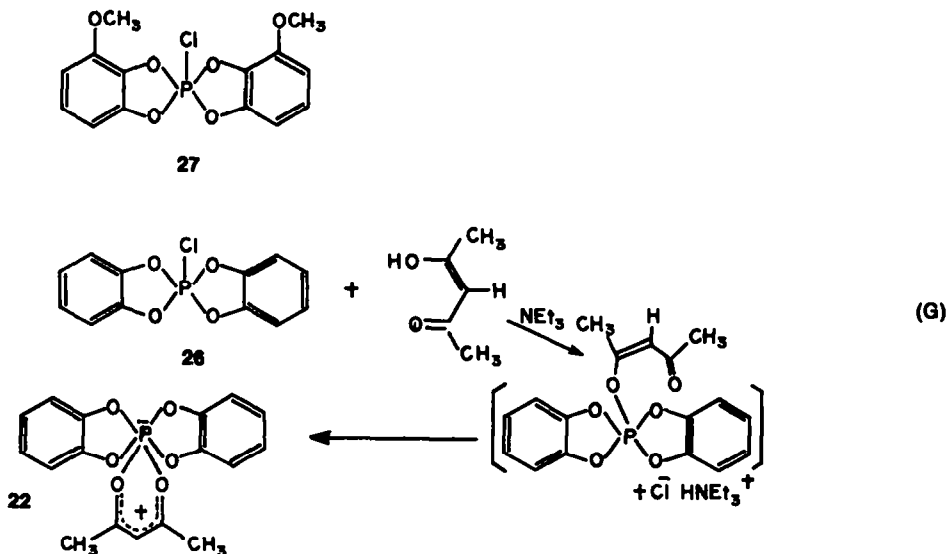
Obtenus dans un premier temps à l'exclusion de tout autre composé organophosphoré, le composé 9 a même été isolé analytiquement pur, les dérivés 9 et 22 ne tardent pas à se dégrader. L'étude de cette décomposition est en cours.

#### DISCUSSION

Pour la plupart des composés (dérivés 9-14 et 19, 20, 22), les déplacements chimiques sont compatibles avec des entités à phosphore hexacoordiné. En revanche les  $\delta^{31}\text{P}$  des composés 15, 16, 17 et 21 sont cohérents avec des structures à phosphore pentacoordiné. Ce contraste montrerait que nous avons atteint l'espèce chimique complexée dans la première catégorie de composés, alors que la complexation n'a pas lieu dans la seconde. En fait les variations des  $\delta^{31}\text{P}$  en fonction de la température doivent nuancer cette conclusion.

Le signal du composé 14, pourtant situé dans le champ de résonance des entités à phosphore hexacoordiné est susceptible de se déplacer encore vers les champs forts à basse température. A  $-90^\circ$  un signal supplémentaire apparaît.

Nous pensons qu'à cette température la complexation intramoléculaire est enfin totale et que nous avons réellement affaire au composé du phosphore hexacoordiné 14, lequel existe, en fait, sous forme de 2 dias-



téréoisomères 14a et 14b. Au-dessus de  $-70^{\circ}$ , les augmentations des constantes de vitesse régissant l'équilibre sont telles que les signaux des deux diastéréoisomères hexacoordinés et du spirophosphorane non complexé sont moyennés. D'ailleurs, à haute température, le signal composite se déplace vers le champ de résonance des composés du phosphore pentacoordiné.

Nous concluons que dans le cas des composés à déplacement chimique élevé, nous avons affaire à un équilibre  $P^V \rightleftharpoons P^{VI}$  très fortement déplacé vers la forme  $P^{VI}$ .

A l'opposé, ce même équilibre est déplacé de façon pratiquement totale vers la forme  $P^V$ , en ce qui concerne les dérivés 15, 16, 17 et 21, à la température ambiante. L'abaissement de température modifie peu cette situation exception faite pour l'un des deux diastéréoisomères du composé 16 dont le signal se déplace de façon significative vers les champs forts à partir de  $-60^{\circ}$ . Ce dérivé occupe donc une situation intermédiaire entre les deux groupes de phosphoranes étudiés.

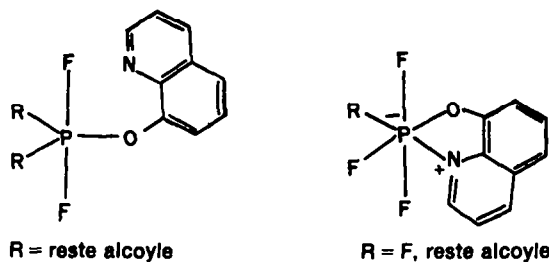
Comme dans le cas des complexations phosphoranes-bases de Lewis déjà décrites, la présence d'un seul signal pour les deux formes  $P^V$  et  $P^{VI}$  en équilibre, montre que l'échange entre celles-ci est rapide par rapport à l'échelle de temps de la RMN.

L'existence de l'équilibre  $P^V \rightleftharpoons P^{VI}$  étant clairement démontrée, la question importante qui se pose est d'avoir une idée sur la force de l'acide et de la base de Lewis en présence. Dans tous les cas, la base est tout au plus de force moyenne. Le problème consistera donc à savoir dans quelle catégorie acides forts, moyens ou faibles se range l'atome de phosphore des molécules 9-22 non complexées.

L'étude de l'équilibre  $P^V \rightleftharpoons P^{VI}$  en fonction de la température présenté par le composé 14 a permis de déterminer l'enthalpie  $\Delta H_0$  de l'interaction  $P \dots N$  (travail en cours). La valeur trouvée ( $\Delta H_0 -5.5 \text{ kcal mol}^{-1}$ ) est très inférieure, en valeur absolue, aux valeurs correspondant aux complexations acides forts, bases moyennes, ou faibles, telles que les systèmes  $\text{PCl}_5 + \text{pyridine}$  ( $\Delta H_0 -25.5 \text{ kcal mol}^{-1}$ ).<sup>23</sup>

Elle serait plutôt compatible avec un couple acide faible, base moyenne (ou faible).

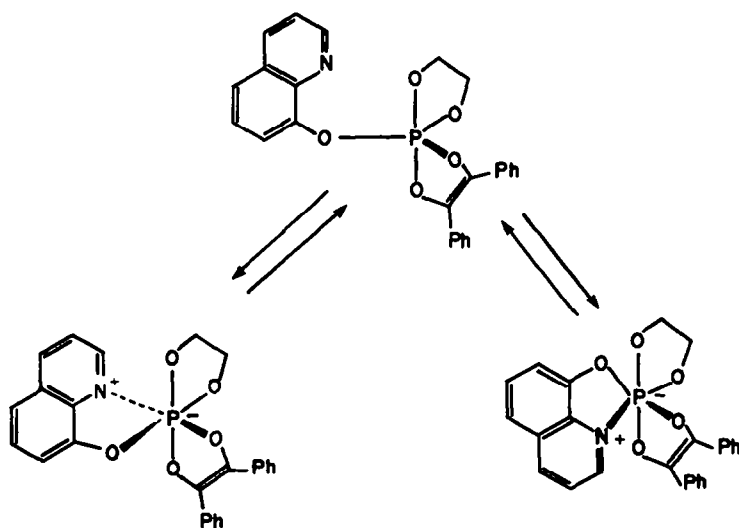
A ce point de vue, les composés étudiés se différencient des fluorophosphoranes 29. Dans ces derniers l'effet inductif des atomes de fluor, est nettement plus puissant que celui des atomes d'oxygène et rend l'atome de phosphore beaucoup plus acide que dans les spirophosphoranes 9-22. Entre tous les facteurs qui commandent la refermeture du reste quinolinol, l'effet inductif des atomes de fluor prédomine largement et on peut considérer à première approximation qu'il commande seul cette refermeture: les composés 29 existent exclusivement sous forme pentacoordinée dans le cas des difluorophosphoranes et sous forme hexacoordinée pour les tri et tétra fluorophosphoranes.<sup>6</sup>



29

Dans notre cas, nous ne pouvons pas négliger les autres facteurs (substituants, entropie et délocalisation) qui régissent, comme l'effet inductif, l'équilibre  $P^V \rightleftharpoons P^{VI}$ . Nous allons examiner leur influence sur le sens des équilibres en discutant séparément de leur contribution, tout en étant conscients, cependant, qu'ils s'interpénètrent étroitement.

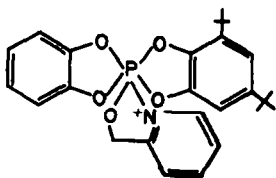
**Influence de l'entropie.** L'équilibre  $P^V \rightleftharpoons P^{VI}$  est donc fortement déplacé vers la forme  $P^{VI}$  dans la plupart des composés étudiés, où l'atome de phosphore atteint l'hexacoordination par complexation intramoléculaire. En revanche, dans le cas des complexations intermoléculaires, et pour un environnement comparable autour de l'atome de phosphore, l'équilibre est nettement déplacé vers la forme  $P^V$ . Ainsi le  $\delta^{31}\text{P}$  du composé 11 à  $+33^{\circ}$  est compatible avec un complexe du phosphore



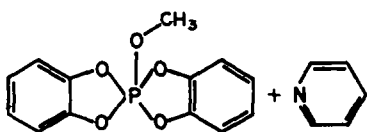
14a

14b

hexacoordiné, alors que ce paramètre ne subit pas de variation notable, dans les mêmes conditions, quand on mélange le phosphorane **30** avec la pyridine.<sup>24</sup>



11:  $\delta = -86$



30:  $\delta = -26$

Ce contraste doit être attribué à une variation d'entropie plus importante dans les complexations intermoléculaires que dans les complexations intramoléculaires.

Cette constatation est d'ailleurs confirmée par l'étude des équilibres  $P^V \rightleftharpoons P^{VI}$  en fonction de la température: la valeur de  $\Delta S_0$  est nettement plus importante ( $-30 \pm 5$  ue) dans le cas des systèmes intermoléculaires que dans celui des systèmes intramoléculaires ( $-10 \pm 2$  ue) (travail en cours).

#### Influence de l'effet inductif et de l'effet de cycle

Dans les phosphoranes halogénés **29** l'acidité élevée de l'atome de phosphore est due à l'effet inductif des halogènes. Quand ces derniers sont remplacés par l'oxygène, l'effet inductif est moins important, l'acidité de l'atome de phosphore diminue et les complexations deviennent plus difficiles: ainsi, les pentaoxyphosphoranes ne donnent pas des adduits avec la pyridine.<sup>9</sup> Toutefois, cette défaillance de l'effet inductif peut être compensée, en partie, par l'effet de cycle.

On sait que dans les composés du phosphore tricoordiné contenant le cycle dioxaphospholane-1,3,2 le caractère acide de Lewis de l'atome de phosphore est fortement exalté par rapport aux dérivés isologues acycliques.<sup>25</sup> Un phénomène analogue intervient dans le cas des oxyphosphoranes.

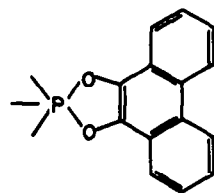
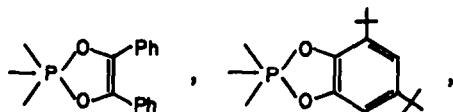
Si la présence d'un seul cycle dioxaphospholane ne rend pas l'atome de phosphore assez électrophile pour se complexer avec la pyridine,<sup>9</sup> deux de ces hétérocycles renforcent les propriétés d'acide de Lewis de cet atome au point que des adduits pentaoxyphosphorane, pyridine se forment.<sup>7b,9</sup>

Dans les composés étudiés, l'effet inductif intervient à l'intérieur d'un cycle: le remplacement dans le dérivé **14**, d'un atome d'oxygène du cycle dioxaphospholane-1,3,2 par un atome d'azote moins électronégatif, (composé **15**) déplace complètement l'équilibre en faveur de la forme  $P^V$  non complexée.

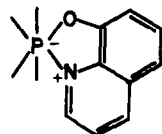
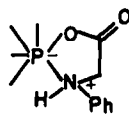
#### Influence de la délocalisation

La comparaison entre les  $\delta^{31}P$  des composés **17** et **21** d'une part et du composé **14** de l'autre, met en évidence un contraste aussi frappant que celui existant entre les dérivés **14** et **15**. Alors que ce paramètre correspond à

une entité  $P^V$  pour **17** et **21**, il est compatible avec un complexe  $P^{VI}$  dans le cas de **14** (Tableau 2). Cette divergence doit être attribuée selon nous à la stabilisation du complexe  $P^{VI}$  par délocalisation, plus grande dans le cas du composé **14** que dans celui des composés **17** et **21**. A ce point de vue les deux catégories de dérivés se différencient essentiellement par les chaînes portant l'atome donneur (reste N-phénylglycine pour **17** et **21**, reste 8-hydroxyquinoléine pour **14**). Nous pouvons, effectivement considérer que les possibilités de délocalisation sont semblables dans les cycles à systèmes  $\pi$ .

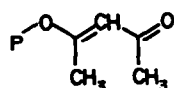


En revanche, elles sont bien différentes dans les cycles résultant de la refermeture des chaînes.



En effet le cycle formé à partir du quinolinol étant plan, son aromaticité doit être supérieure à celle du cycle N-phénylglycine.

Le cas du composé **22** mérite également d'être détaillé: la chaîne devant se refermer sur l'atome de phosphore V est un reste acétylacétonate



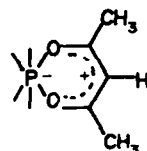
terminé par une fonction cétonique

qui est une base faible.

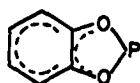
Là encore la refermeture est due aux possibilités de délocalisation existant dans le cycle dioxaphosphorinane.

Toutefois celle-ci est limitée à l'intérieur du motif acétylacétonate ce qui doit se traduire par des possibilités de déformation autour de l'axe O-O.

Cela explique peut être l'instabilité relative du composé **22**.



Une délocalisation partielle du même type intervient à l'intérieur des cycles benzo-4,5 dioxaphospholane-1,3,2. Quoique ne couvrant pas la totalité du périmètre de l'hétérocycle, elle est toutefois suffisante pour stabiliser une structure cycle au détriment de la structure chaîne tautomère.



Cet effet a été signalé à plusieurs reprises au sujet des spirophosphoranes.<sup>11,17,26,27</sup>

#### Influence des substituants

Suivant leur emplacement, les substituants peuvent avoir des effets opposés: ainsi, la substitution d'atomes d'hydrogène du cycle 3-méthyl-oxazaphospholane-1,3,2 de 15 par un groupement méthyle et phényle stabilise suffisamment la forme complexée de l'un des deux diastéréoisomères du composé 16, pour que l'équilibre se déplace vers l'hexacoordination à basse température.

En revanche, la présence d'un groupement méthyle en position 2 du reste quinolinol paraît contrarier la complexation dans les composés 9 et 12. En effet, le  $\delta^{31}\text{P}$  de ces deux entités ( $\delta -77$  et  $-78$ ) est plus faible que celui du composé 10 ayant la même structure que 12, au substituant méthyle près ( $\delta -88$ ). Comme à la température ordinaire les deux espèces chimiques  $\text{P}^{\text{V}}$  et  $\text{P}^{\text{VI}}$  sont représentées par un signal composite, nous pouvons considérer que cette diminution du  $\delta^{31}\text{P}$  traduit un déplacement de l'équilibre  $\text{P}^{\text{V}} \rightleftharpoons \text{P}^{\text{VI}}$  vers la forme  $\text{P}^{\text{V}}$ .

Ce résultat peut s'expliquer par l'interaction entre le groupement méthyle du noyau quinoléique et de l'atome d'oxygène le plus proche, qui aura pour effet d'ouvrir l'angle  $\text{O}_3\text{PN}$  et de gêner la structure octaédrique à phosphore hexacoordiné (Fig. 1).

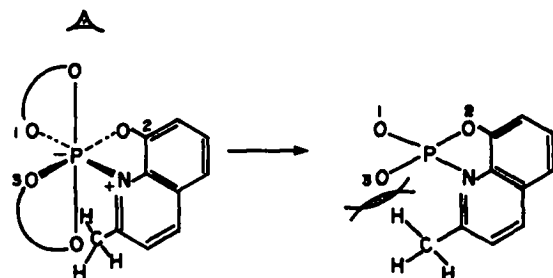


Fig. 1.

#### CONCLUSION

La structure spirophosphoranique des composés étudiés nous a permis de contrôler la complexation intramoléculaire grâce à deux facteurs supplémentaires, par rapport aux fluorophosphoranes contenant le motif 8-hydroxyquinoléine: l'effet de cycle et la délocalisation.

Cet avantage a rendu possible la mise en évidence de l'équilibre  $\text{P}^{\text{V}} \rightleftharpoons \text{P}^{\text{VI}}$ , alors que le passage entre ces deux coordinances est irréversible dans le cas des fluorophosphoranes.

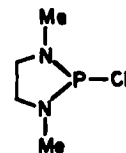
L'effet inductif peut intervenir quand on remplace les atomes d'oxygène voisins de l'atome de phosphore par des atomes moins électro-négatifs. Ainsi dans le cas de spirophosphoranes contenant 1 cycle éthanolamine, l'équilibre  $\text{P}^{\text{V}} \rightleftharpoons \text{P}^{\text{VI}}$  a pu être complètement déplacé vers la forme  $\text{P}^{\text{V}}$  à la température ambiante.

De plus, en remplaçant le reste 8-hydroxyquinoléine par un reste N-phénylglycine, nous avons observé également les phénomènes de complexation. Ce résultat ouvre la porte à des progrès intéressants dans la synthèse de nouvelles entités à phosphore hexacoordiné. Ainsi les composés 18, 19 et 20 sont sans doute les premiers de ces composés contenant un ligand  $\alpha$ -aminoacide.

#### PARTIE EXPERIMENTALE

##### Préparation des composés $\text{P}^{\text{III}}$ 1 à 8 et 23

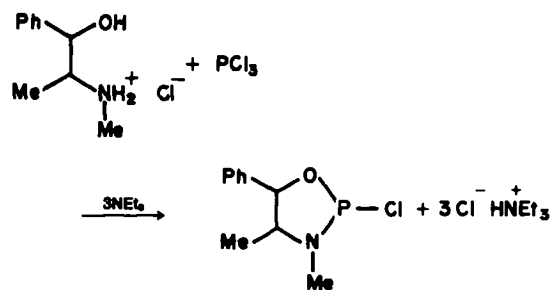
Les chlorures d'acide ont été préparés conformément aux méthodes décrites pour le chloro-2 benzo-4,5 dioxaphospholane-1,3,2<sup>28</sup> chloro-2 dioxaphospholane-1,3,2.<sup>13</sup> Le chloro-2-méthyl-3 oxo aza-phospholane-1,3,2 a été préparé de la même façon que le composé ci-après, en remplaçant le N,N-tétraméthyl diamino-éthane-1,2 par la N-méthyl éthanolamine.  $\delta^{31}\text{P} + 173$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )<sup>29</sup> Rdt 60%.



Le chloro-2 méthyl-3- méthyl-4 phényl-5 oxazaphospholane-1,3,2 a été synthétisé en améliorant la méthode déjà décrite.<sup>30</sup>

Le chlorhydrate de (+) pseudo éphédrine (2.01 g; 0.01 mole) est dispersé dans 20 ml de THF. La triéthylamine (3.03 g; 0.03 mole) est ajouté. La suspension de chlorhydrate est agitée énergiquement,  $\text{PCl}_3$  (1.37 g; 0.01 mole) est ajouté d'un seul coup. on laisse sous agitation pendant 24 h. Le précipité est alors filtré et lavé au THF (4.03 g pour 4.13 g attendu de chlorhydrate de triéthylamine).

Le filtrat est débarrassé du solvant sous  $10^{-2}$  torr. Il reste une huile  $\delta^{31}\text{P} + 176$  (90%) et  $\delta + 166$  (10%); (lit.<sup>30</sup>  $\delta + 177$  et 167). La réaction peut s'écrire:



Composés 1-6 et 23. Le même mode opératoire a été utilisé pour ces composés. Un mélange de 0.01 mole de dérivé monohydroxylé et de 0.01 mole de triéthylamine sont ajoutés à 0.01 mole chlorure d'acide dissous dans 20 à 30 ml de benzène ou de THF, préalablement refroidi dans le glace. Le chlorhydrate, qui précipite, est filtré et lavé à l'éther. Le filtrat, débarrassé du solvant, fournit les composés 1-6 bruts attendus.

Les composés 1 et 2 sont cristallisés. Ils ont été purifiés par recristallisation dans le cyclohexane. Les composés 3-6 se présentent sous forme d'huiles incolores (3) ou colorées en jaune (4, 5 et 6). Ils ont été purifiés par dissolution dans 10 ml de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  et reprécipitation par 20 ml d'hexane. Composé 6: la réaction a été menée en solution dans le THF. Elle est plus lente que dans le cas des autres composés; il est nécessaire de laisser les réactifs en contact pendant 2 ou 3 h pour que la précipitation du chlorhydrate soit totale. Ce dernier est filtré et lavé au benzène. Le filtrat, débarrassé du solvant laisse une huile jaune dorée ( $\delta^{31}\text{P} + 146$  (90%),  $+142$  (10%),  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ), qui est séchée sous  $10^{-2}$  torr. Le spectre RMN  $^1\text{H}$  présente les signaux des solvants (THF et  $\text{C}_6\text{H}_6$ ). L'huile est alors séchée sous  $10^{-2}$  torr et à  $80^\circ$  pendant 1 h. Spectre RMN  $^{31}\text{P}$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta + 146$  (55%),  $+142$  (45%). Disparition des signaux des solvants sur le spectre de RMN  $^1\text{H}$ .

##### Préparation du composé (8-8)

Le chloro-2 benzo-4,5 dioxaphospholane-1,3,2 (1.75 g; 0.01 mole) dissous dans 20 ml de THF est ajouté à une suspension de 1.73 g de sel de sodium de la N-phénylglycine, dans 30 ml de THF. Une agitation magnétique est assurée pendant 12 h. Un précipité blanc d'aspect colloïdal de ClNa est centrifugé puis lavé deux fois au THF. La solution obtenue est débarrassé du solvant sous pression

réduite: une poudre marron est obtenue que l'on purifie par dissolution dans 10 ml de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  et reprécipitation par 20 ml d'hexane. Rendement 60%. Spectre RMN de  $^{31}\text{P}$  et analyses (Tableau 1).

#### Préparation des composés 9-17

Le phosphite (0.01 mole) est dissous dans 10-20 ml de solvant (Tableau 5). 0.01 mole d'orthodicénone ou quinone (Tableau 4), dissous dans 10 ml de solvant sont ajoutés rapidement. Dans le cas de la 3,5-ditertibutylorthoquinone, un léger échauffement est observé. Une partie aliquote de la solution, concentrée, est spectrographiée en RMN de  $^{31}\text{P}$  à  $+33^\circ$ . La réaction a été considérée comme terminée lorsque le signal du phosphite de départ n'est plus visible. A sa place le signal des composés attendus 7-17 apparaît intense à champ fort. Il est souvent accompagné de deux signaux faibles à  $\delta +12$  et  $\delta -83$ , pour les composés préparés à partir des phosphites 1, 2 ou 3. Pour le composé 12, il convient de noter la présence de deux signaux secondaires à  $\delta +9$  et  $-30$ .

Les composés sont généralement purifiés par dissolution dans 10 ou 15 ml de chlorure de méthylène et reprécipitation par 20 ml d'éther (composés 9 et 11) ou d'hexane (composé 8). Les phosphoranes (ou les  $\text{P}^{\text{VI}}$ ) attendus, se séparent sous forme de cristaux fins plus ou moins colorés en jaune. Ils sont généralement solubles dans le chlorure de méthylène, le chloroforme, le DMF, moyennement solubles dans le benzène et peu solubles dans l'éther et l'hexane. Le composé 10 n'a pas été isolé pur.

#### Cas particuliers

**Composé 14.** Ce composé se présente sous forme de petits cristaux orangés. Il est peu soluble dans les solvants usuels,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ou benzène et précipite au fur et à mesure de sa formation. Sa solubilité croît rapidement à chaud. C'est ainsi qu'il peut être recristallisé dans le DMF. Toutefois, il reste accompagné d'impuretés phosphorées provenant d'une légère décomposition thermique. Le meilleur mode de purification consiste à laver le produit brut avec du benzène ou avec du chlorure de méthylène porté à basse température.

Le spectre de RMN de  $^{31}\text{P}$  a été enregistré sur des solutions saturées dans le chloroforme ou le DMF.

**Composé 16.** Le phosphorane brut se présente sous forme d'une huile épaisse jaune. Elle est redissoute dans 10 ml de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  et reprécipitée par 15 ml d'hexane. L'insoluble est lavé par 10 ml d'éther. Cet éther de lavage fournit une huile qui se transforme, après évaporation du solvant à  $10^{-2}$  torr, en poudre jaune hygroscopique. Il s'agit du phosphorane 16 pur. Rdt 50%.

**Composé 17.** Le produit brut se présente sous forme d'une poudre marron qui est reprise par 10 ml de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Une substance insoluble brune est filtrée. Le filtrat est repris par 50 ml d'hexane. Le phosphorane précipite sous forme d'une poudre marron.

**Composés 20 et 21.** La réaction est conduite en solution saturée dans le THF. La phénathrène quinone étant peu soluble dans ce solvant, le milieu réactionnel est agité magnétiquement pendant toute la durée de la réaction.

#### Action de l'hydrure de sodium sur le composé 17. Préparation du sel 18

Composé 17 (0.01 mole) est dissous dans 10 ml de THF. HNa (1 g) est ajouté d'un seul coup. La solution est agitée, à l'abri de l'humidité pendant trois jours. Le précipité restant est filtré, lavé au THF. Le filtrat, débarrassé du solvant laisse une poudre marron qui est le composé à phosphore hexacoordiné 18.

#### Préparation des composés 9 et 22

**Préparation des chlorophosphoranes 26 et 27.** Nous avons adapté la réaction décrite dans la littérature.<sup>11</sup>  $\text{PCl}_5$  (31.75 g; 0.15 moles) sont dispersés dans 100 ml de benzène, dans un ballon à trois tubulures muni d'un réfrigérant ascendant. Le solvant est porté à l'ébullition. Une partie du pentachlorure se dissout. Pyrocatechol 26 (0.2 mole) ou de méthoxy-3-pyrocatechol 27 sont ajoutés à l'abri de l'humidité par petites portions (0.2 mole) pendant 1.5 h. Un dégagement très abondant d'acide chlorhydrique a lieu. Le chauffage, au reflux du solvant, est maintenu pendant 6 h. Après retour à la température ambiante, les

phosphorane 26 reprécipite. Il est filtré, lavé à l'hexane et séché. Rdt 50%.  $\delta^{31}\text{P} = -10$ . Le phosphorane 27 est isolé après évaporation du benzène: une huile tendant à cristalliser est obtenue. Elle est purifiée par dissolution dans 30-40 ml de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  et reprécipitation par 100 ml d'hexane. Des cristaux fins et hygroscopiques sont finalement obtenus. Rdt 50%.  $\delta^{31}\text{P}(\text{CH}_2\text{Cl}_2) = -10$ . Analyses:  $\text{PO}_6\text{Cl}_4\text{H}_{12}$ . Calc.: P, 9.06; Cl, 10.35; C, 49.09; H, 3.54. Trouvé: P, 9.07; Cl, 10.84; C, 49.06; H, 3.59%.

**Préparation du composé 9.** A 3.44 g de chlorophosphorane 27 (0.01 mole), en solution dans 50 ml de benzène, sont ajoutés 1.59 g (0.01 mole) de 2-méthyl-8-hydroxyquinoléine dissous dans 10 ml de benzène. 1.01 g (0.01 mole) de triéthylamine sont ajoutés rapidement en refroidissant. Le chlorhydrate de triéthylamine est filtré et lavé à l'éther. Le filtrat, débarrassé du solvant sous pression réduite, laisse déposer une poudre cristalline jaune qui est purifiée par dissolution dans 15 ml de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  et reprécipitation par 50 ml d'hexane. De menus cristaux jaune clair hygroscopiques sont finalement obtenus. Rdt 40%. Caractérisé à l'état brut comme entité à phosphore hexacoordiné unique, ( $\delta -78$ ), le composé 9 isolé à l'état cristallin et remis en solution dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , présente en plus du pic principal, deux signaux à  $\delta +11$  et  $\delta -81$  dont l'intensité croît en fonction du temps au détriment du pic à  $\delta -78$ .

**Préparation du composé 22.** A une solution benzénique (30 ml) contenant 1 g d'acétylacétone (0.01 mole) et 1.01 g de triéthylamine sont ajoutés 2.81 g de chlorophosphorane 26 (0.01 mole), préalablement dissous dans 40 ml de benzène. Un échauffement est observé que l'on contrôle en refroidissant dans un mélange glace, sel. Le chlorhydrate de triéthylamine qui précipite, est filtré, lavé à l'éther. Le filtrat et l'éther de lavage réunis sont débarrassés des solvants sous vide. Une poudre très hygroscopique est obtenue. Spectre RMN  $^{31}\text{P}$  (en solution dans le DMF):  $\delta -104$ . Le spectre évolue rapidement; deux autres signaux apparaissent à  $\delta +10$  et  $\delta -83$ .

#### Spectroscopie

Les spectres de RMN  $^1\text{H}$  ont été enregistrés sur un spectrographe Varian T60 (60 MHz, référence interne TMS). Les spectres de RMN  $^{31}\text{P}$  ont été enregistrés sur un spectrographe Perkin-Elmer R10 (24.3 MHz, référence externe  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ). Les spectres à température variable ont été enregistrés sur un appareil Brüker WH 90 (36.43 MHz, lock deutérium, précision sur les  $\delta \pm 0.2$  ppm; référence externe  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ). Les déplacements chimiques ont été comptés positivement à champ faible par rapport à l'acide phosphorique pris comme référence, et négativement à champ fort.

**Remerciements**—Nous remercions vivement MM Tran et Dall'ava pour leur précieuse collaboration technique.

#### BIBLIOGRAPHIE

- <sup>1</sup>Ce travail constitue une partie des Doctorats de spécialité de MM Georges, Gence et Chanh Bui Cong (No. 1741 et No. 2004, Toulouse, 1975 et 1977).
- <sup>2</sup>G. M. Kosolapoff et L. Maier, *Organic Phosphorous Compounds*, Vol. 2, p. 1. Wiley, New York, (1973); <sup>3</sup>*Ibid.* 3, 191 (1973).
- <sup>3</sup>*Organophosphorus Chemistry*. Specialist Periodical Report, *Chem. Soc.*, 5-8, (1972-1977).
- <sup>4</sup>K. B. Dillon, R. N. Reeve et T. C. Waddington, *J. Chem. Soc., Dalton* 1410, (1977); *Ibid.* 1318, (1978); 1465 (1978).
- <sup>5</sup>N. M. D. Brown et P. Bladon, *J. C. S. Chem. Comm.* 304 (1966).
- <sup>6</sup>K. P. John, R. Schmutzler et W. S. Sheldrick, *J. Chem. Soc., Dalton* 1841 (1974).
- <sup>7</sup>A. Munoz, M. Sanchez, M. Koenig et R. Wolf, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 2193 (1974); <sup>8</sup>A. Munoz, G. Gence, M. Koenig et R. Wolf, *C.R. Acad. Sci. série C* 280, 395 (1975); <sup>9</sup>*Ibid.* 485 (1975).
- <sup>8</sup>D. Bernard, Thèse, No. A.O. 1960, Paris (1974).
- <sup>9</sup>F. Ramirez, V. Prasad et J. Marecek, *J. Am. Chem. Soc.* 96, 7269 (1974).
- <sup>10</sup>A. Schmidpeter, T. Griegern et K. Blauk, *Z. Naturforsch.* 31b, 1058 (1976).

- <sup>11</sup>F. Ramirez, A. J. Bigler et C. P. Smith, *Tetrahedron* **24**, 5041 (1968); et références incluses.
- <sup>12</sup>M. Koenig, A. Munoz, D. Houalla et R. Wolf, *J. C. S. Chem. Comm.* 182 (1974).
- <sup>13</sup>H. J. Lucas, F. W. Mitchell, C. N. Scully, *J. Am. Chem. Soc.* **72**, 5491 (1950).
- <sup>14</sup>Communication privée.
- <sup>15</sup>A. Kláčbė, Thèse No. 737, Toulouse, (1976); et références incluses.
- <sup>16</sup>V. Mark, C. Dungan, M. Crutchfield et J. Van Wazer, *Topics in Phosphorus Chemistry*, Vol. 5, p. 264. Wiley Interscience, New York (1967); <sup>17</sup>*Ibid.* **5**, 444 (1967).
- <sup>17</sup>C. Laurenço et R. Burgada, *C.R. Acad. Sci. série C* **275** (1972); R. Burgada et C. Laurenço, *J. Organometal. Chem.* **66**, 255 (1974).
- <sup>18</sup>D. Bernard et R. Burgada, *Phosphorus* **5**, 285 (1975).
- <sup>19</sup>Y. Ogata, M. Yamashita, *J. Chem. Soc., Perkin II* 493 (1972); et références incluses.
- <sup>20</sup>D. Hellwinkel et H. J. Wilfinger, *Chem. Ber.* **103**, 1056 (1970).
- <sup>21</sup>D. Bernard et R. Burgada, *Phosphorus*, **1**, 187 (1974).
- <sup>22</sup>A. Munoz, G. Gence, M. Koenig et R. Wolf, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1433 (1975).
- <sup>23</sup>R. H. Holmes, W. P. Gallagher et R. P. Carter, *Inorg. Chem.* **2**, 437 (1963).
- <sup>24</sup>G. Gence, Thèse No. 1741, Toulouse (1975).
- <sup>25</sup>R. F. Hudson et C. Brown, *Acc. Chem. Res.* **5**, 204 (1972).
- <sup>26</sup>H. Gross et J. Gloede, *Chem. Ber.* **96**, 1387 (1963); H. Gross et J. Gloede, *Z. Chem.* **5**, 178 (1965).
- <sup>27</sup>G. O. Doak et R. Schmutzler, *J. C. S. Chem. Comm.* 476 (1970); M. Eisenhut et R. Schmutzler, *Ibid.* 1452 (1971).
- <sup>28</sup>P. C. Crofts, J. H. H. Markes et H. N. Rydon, *J. Chem. Soc.* 4250 (1950).
- <sup>29</sup>F. Ramirez, A. V. Patwarden, H. J. Kugler et C. P. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 6276 (1967).
- <sup>30</sup>J. Ferekh, Thèse No. 277, Toulouse, (1971).