

Is the Previously Described N-Phenyl 4,5-Benzo 1,3,2-Diazaphosphole a Dicoordinated Phosphorus Compound ?

Serge Kaji Nitcheu and Christian Malavaud*

Laboratoire de Synthèse, Structure et Réactivité de Molécules Phosphorées,
Université Paul Sabatier, 118 Route de Narbonne,
31062 TOULOUSE Cedex - FRANCE

(Received in Belgium 11 March 1993)

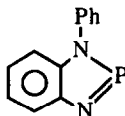
Key words : Dicoordinated Phosphorus; 1,3,2-Diazaphospholes; Cyclotetraphosphazanes.

Abstract : The N-phenyl 4,5-benzo 1,3,2-diazaphosphole 1 cannot be isolated free but can be identified in complexed form. It polymerizes and gives first a cyclotetraphosphazane, then quickly a polymer. It is depolymerized by a Lewis acid $AlCl_3$; this complex reacts as a dicoordinated phosphorus compound.

Résumé : Le N-phényl 4,5-benzo 1,3,2 diazaphosphole 1 n'est pas isolable sous sa forme libre mais peut être identifié sous forme complexée. Il s'oligomérisé en un cyclotétraphosphazane qui se polymérise rapidement. Ce complexe réagit comme un composé du phosphore dicoordonné.

INTRODUCTION

In 1963, Pilgram et Korte ont étudié l'action du triphénylphosphite $P(OPh)_3$ et du triphénylborate $B(OPh)_3$ sur des diamines aromatiques (1). Par réaction du triphénylphosphite sur le N-phényl 1,2-diaminobenzène, ils ont obtenu, avec un rendement de 78% en produit pur, un composé du phosphore insoluble et infusible se décomposant au-dessus de 350 °C. Les propriétés physiques du solide ne permettant pas d'autres investigations, c'est seulement à partir des résultats d'analyse élémentaire (2) qu'ils lui attribuèrent la formule du 1-phényl 4,5-benzo 1,3,2-diazaphosphole 1, premier composé du phosphore dicoordonné. Il eut été préférable qu'ils donnent la formule $(C_{12}H_9N_2P)_n$.



1

Effectivement les premiers composés du phosphore dicoordonné dont la structure a été établie sans ambiguïté ont été obtenus plus tard (3,4) et on a montré que les composés du phosphore dicoordonné à liaison N-P=N pouvaient s'oligomériser en fonction de leurs substituants. Ces oligomères sont très souvent des tétramères, les cyclotétraphosphazanes $(>N-P-N-)_4$ (3,4), et quelquefois des dimères: les diazadiphosphétidines (5,6) ou des

trimères, les cyclotriphosphazanes (7).

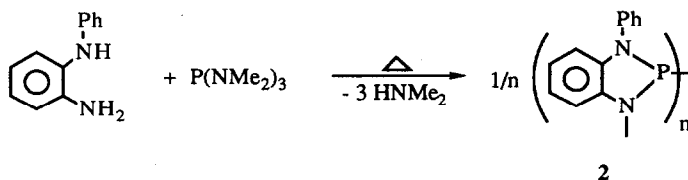
Les cyclotétraposphazanes se présentent sous forme d'une couronne (4) susceptible de complexer des cations métalliques; en choisissant des substituants aromatiques, on peut espérer obtenir des composés présentant des analogies de structure avec les calix(4)arènes: le cycle phosphazane correspondant à la tête polaire et les restes aromatiques à la partie hydrophobe. Comme les calix(4)arènes sont d'excellents cryptands on peut attendre des propriétés intéressantes de ces cyclotétraposphazanes.

Nous avons montré que les N-alkyl 4,5-benzodiazaphospholes résultant d'une réaction de transamination entre la tris(diméthylamino)phosphine et les N-alkyl 1,2-diaminobenzènes sont en équilibre avec leurs tétramères alors que les 1,2-diamines conduisent seulement aux cyclotétraposphazanes correspondants(4).

Nous avons repris les travaux de Pilgram et Korte pour essayer de préparer des oligomères de 1.

RESULTATS ET DISCUSSION

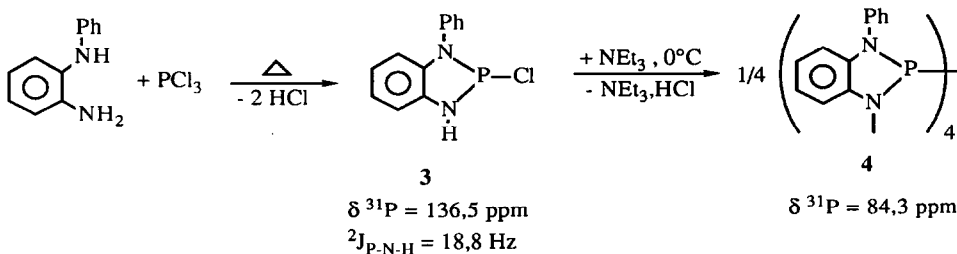
En appliquant au N-phényl 1,2-diaminobenzène, la réaction générale de transamination :



nous avons obtenu, dans le xylène à ébullition, un composé insoluble de point de fusion très élevé (supérieur à 350°C) dont l'analyse élémentaire est en accord avec la formule de 1 ou celle de son polymère 2. Toutefois le spectre de masse par impact électronique à 70 eV de 2 montre un pic moléculaire correspondant seulement au monomère; l'insolubilité du produit n'a pas permis de confirmer cette structure par spectrométrie de RMN de ^{31}P ou par spectrométrie de masse par désorption.

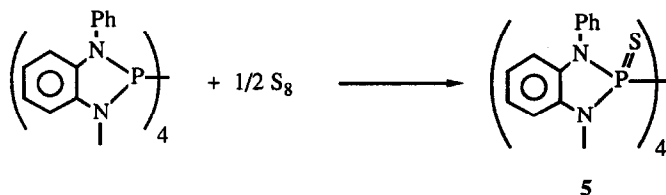
Ce composé semble être le même que celui de Pilgram et Korte, cependant le point de fusion élevé et la grande insolubilité du produit obtenu font supposer qu'il ne s'agit pas du N-phényl benzodiazaphosphole 1 mais d'un polymère.

Nous avons donc recherché des conditions plus douces d'obtention de 1 (ou de 2). L'action du trichlorure de phosphore sur le N-phényl 1,2-diaminobenzène conduit à la 1-phényl 2-chloro 1,3,2-diazaphospholine 3; cet hétérocycle, déhydrohalogéné dans des conditions douces par action de la triéthylamine à 0°C , donne un composé 4 dont le déplacement chimique en RMN de ^{31}P est du même ordre de grandeur ($80\text{-}90 \text{ ppm}$) que celui des N-alkyl cyclotétraposphazanes(3,4) et qu' on peut considérer comme un homologue de 2 :



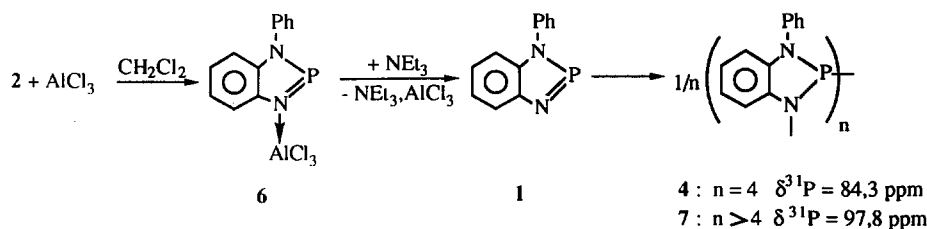
Le composé **4** chauffé au reflux de la pyridine donne un composé de point de fusion supérieur à 350°C et d'insolubilité remarquable qui semble être à nouveau le produit obtenu par Pilgram et Korte.

La spectrométrie de masse par ionisation chimique de **4** donnant seulement les masses du monomère et du dimère, probablement à cause de la fragilité des liaisons P - N, nous avons soufré ce composé **4**; la spectrométrie de masse par ionisation chimique au méthane indique alors que le dérivé soufré **5** est un tétramère.

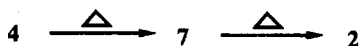


On observe un courant d'ionisation pour le monomère, le dimère, le trimère et le tétramère mais il n'apparaît aucun courant d'ionisation correspondant à des oligomères de degré supérieur.

Les composés **2** et **4** sont dépolymérisés par les acides de Lewis comme on l'a déjà observé dans d'autres cas (4,8). Avec le trichlorure d'aluminium, **2** donne un complexe dont les spectres de RMN de ^{31}P , ^{27}Al , ^{15}N correspondent à **6**. Notons que les signaux de RMN de ^{15}N des noyaux d'azote de **6** sont à champ beaucoup plus fort que ceux des azotes des triazaphospholes complexés en **4** ($\Delta\delta = 60$ ppm) alors que les constantes de couplage $^1J_{\text{P-N}}$ sont voisines: $\Delta J = 4\text{Hz}$ (9). Traité par la triéthylamine, ce complexe est détruit ce qui permet l'observation par RMN de ^{31}P pendant une quinzaine de minutes du N-phényl 4,5-benzo 1,3,2-diazaphosphole **1** ($\delta^{31}\text{P} = 229$ ppm). Puis apparaissent, sur le spectre de RMN de ^{31}P , deux pics à 84,3 et 97,8 ppm que nous attribuons au cyclotétraphosphazane **4** et à un oligomère d'ordre supérieur non identifié **7**. Ajoutons que ces composés se transforment au cours du temps en un composé très insoluble correspondant à **2**.

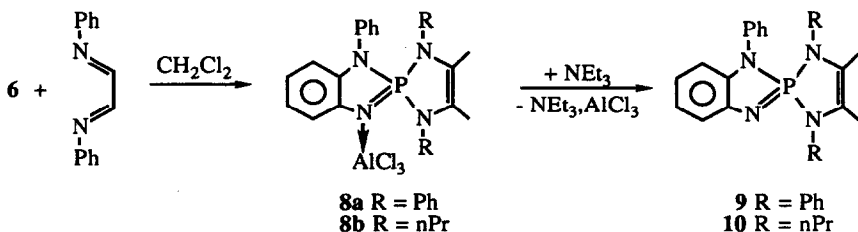


Nous avons suivi par RMN de ^{31}P à température variable, l'évolution du composé **4** en solution dans la pyridine. Par élévation de température jusqu'à 102 °C, on observe la disparition progressive de ce composé au profit de **7**; le retour à la température ambiante ne redonne pas le signal initial à 84,3 ppm (il ne s'agit donc pas d'un équilibre), mais deux signaux à 98 et 84 ppm dans le rapport 80/20. Une lente évolution amène la disparition du signal à 84 ppm, puis au bout de 48h, celle du signal à 98 ppm, tandis qu'apparaît un volumineux précipité insoluble **2**.

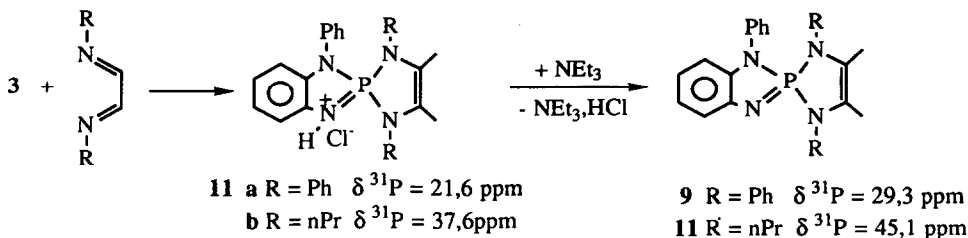


Le composé **4** est donc thermiquement instable. Par élévation de température il ne donne pas comme les N-alkyl benzodiazaphospholes un équilibre monomère - oligomère mais plutôt le polymère **2**.

En outre le complexe **6** réagit instantanément sur le 1,4-diphényl 2,3-diméthyl 1,4-diaza 1,3-diène pour donner le dérivé spirannique complexé **8a** ($\delta^{31}\text{P} = 18,4$ ppm), qui décomplexé par la triéthylamine, conduit au dérivé spirannique libre **9** ($\delta^{31}\text{P} = 29,3$ ppm). De même, **6** réagit sur le 1,4-dipropyl 2,3-diméthyl 1,4-diaza 1,3-diène pour donner **8b** ($\delta^{31}\text{P} = 38,8$ ppm), dérivé spirannique analogue de **8a**; **8b** décomplexé par la triéthylamine donne le dérivé spirannique libre **10** ($\delta^{31}\text{P} = 45,1$ ppm).



Nous n'avons pas pu séparer totalement les dérivés spiraniques **9** et **10** du trichloruro aluminato de triéthylamine cependant, nous avons pu comparer leurs spectres de RMN ^{31}P , ^1H , ^{13}C , IR et de masse avec des échantillons authentiques obtenus par réaction du 1,4-diphényl 2,3-diméthyl 1,4-diaza 1,3-diène et du 1,4- dipropyl 2,3-diméthyl 1,4-diaza 1,3-diène sur la 1-phényl 2-chloro 1,3,2-diazaphospholine **3** puis action de la triéthylamine.



Les spectres RMN ^{31}P de **9** et de **11** sont tout à fait comparables à ceux déjà observés pour les dérivés de ce type obtenus par réaction de composés du phosphore dicoordonné sur les diazadiènes (10,11).

	δ (ppm) (J Hz) N ¹	N ²	N ³	N ⁴	P
	-271,3	-277,3 (43,1)	-295,3 (27,0)	-295,3 (27,0)	45,1
	-169,0 (74,4)	-199,3 (75,6)			200,9

Déplacements chimiques en RMN ³¹P, ¹⁵N et constantes de couplage ¹J_{P-N} (Hz).

Nous avons donc montré que le composé du phosphore dicoordonné **1** peut être identifié seulement sous forme complexée dans laquelle les propriétés de l'atome de phosphore dicoordonné sont conservées.

Ainsi le produit isolé par Pilgram et Korte n'est en aucun cas le N-phényl benzodiazaphosphole **1**, mais son polymère **2**.

PARTIE EXPERIMENTALE

Toutes les manipulations ont été effectuées en atmosphère d'argon. Les solvants ont été distillés sur sodium avant utilisation.

Les analyses élémentaires (C, H, N, P, S, Cl) ont été effectuées au laboratoire central de microanalyse du CNRS et à l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Toulouse.

Les spectres IR ont été réalisés sur un spectromètre Perkin Elmer à transformée de Fourier modèle 1760X.

Les spectres de masse ont été effectués sur un spectromètre de masse Varian Mat 311A par désorption de champ (D.C.I. CH₄) et par impact électronique à 70eV.

Les spectres de RMN de ³¹P ont été obtenus sur un spectromètre Bruker AC80; les déplacements chimiques, donnés en ppm, sont comptés positivement vers les champs faibles à partir de l'acide phosphorique à 85% utilisé en référence externe.

Les spectres de RMN de ¹H et de ¹³C ont été réalisés sur des spectromètres Bruker AC80 et AC200; les déplacements chimiques sont donnés en ppm par rapport au tétraméthylsilane.

Les spectres RMN ¹⁵N ont été obtenus sur des spectromètres Bruker AM 300 WB; les déplacements chimiques sont donnés en ppm par rapport au nitrométhane.

Synthèse du N-phényl cyclophosphazane **2**

Un mélange de 5,67g (0,035mole) de tris(diméthylamino)phosphine et de 6,41g (0,035 mole) de N-phényl 1,2-diaminobenzène est chauffé sous argon au reflux du xylène pendant 37 heures. La diméthylamine formée est

entraînée par courant d'argon et titrée par une solution aqueuse normale de chlorure d'hydrogène. Le précipité obtenu est filtré sous argon, lavé à l'hexane et séché sous vide.

Rdt: >95% ; P.F. >350 °C ; Calc. pour $(C_{12}H_9N_2P)_n$ % : C67,92; H4,24; N13,21; P14,62 . Tr.%: C67,16; H4,54; N13,20; P15,10.

Synthèse de la 1-phényl 2-chloro 4,5-benzo1,3,2-diazaphospholine 3

A une suspension de 7,37g (0,040 mole) de N-phényl 1,2-diaminobenzène dans 25 cm³ d'acétonitrile, on ajoute 5,80g (0,042 mole) de trichlorure de phosphore. Le mélange réactionnel est chauffé à une température inférieure à 70 °C sous un courant d'argon sec. Le chlorure d'hydrogène formé est entraîné et titré par une solution de soude 1M; 95% de la quantité théorique de HCl se dégage en 3 heures. Après évaporation du solvant sous vide, on reprend le résidu par 40 cm³ de pentane. Le composé 3, qui précipite, est filtré sous argon et séché sous vide.

Rdt 92%; P.F. 124-129 °C; RMN ³¹P (32,44 MHz, CH₂Cl₂) δ = 136,5 (²J_{P-N-H} = 18,8Hz). RMN ¹H (250 MHz, CDCl₃) δ = 6,50 (s large, NH); 7,08 (m, C₆H₄); 7,49 (m, C₆H₅). RMN ¹³C (62,9 MHz, CDCl₃) δ = 110-140 C aromatiques. I.R. (ν_{cm-1}, CH₂Cl₂) 3408 (N-H); 3004 (C-H); 1596 (C=C); Calc. pour C₁₂H₁₀N₂PCl % : C57,95; H4,01; N11,27; P12,47; Cl14,28. Tr. % : C57,53; H4,36; N11,32; P11,57; Cl13,57.

Synthèse du N-phényl cyclotétraphosphazane 4

A 3,98g (0,016 mole) de 1-phényl 2-chloro 1,3,2-diazaphosphole 3 mis en suspension dans 40 cm³ de toluène et refroidi à 0 °C, on ajoute goutte à goutte 1,63g (0,016 mole) de triéthylamine. Après retour à la température ambiante, le mélange réactionnel est laissé sous agitation magnétique pendant 3 heures puis filtré sous argon. On évapore le solvant sous vide et on reprend le résidu avec 50 cm³ de toluène pour précipiter tout le chlorhydrate de triéthylamine. Après filtration sous argon et évaporation du solvant sous vide, le composé 4 est repris par 25 cm³ de pentane. Le précipité obtenu est filtré sous argon et séché sous vide.

Rdt 55%; P.F. 96 °C; RMN ³¹P (32,44 MHz, Toluène) δ = 84,3 (large); RMN ¹H (250 MHz, CDCl₃) δ = 6,88 (m, C₆H₄); 7,46 (m, C₆H₅); RMN ¹³C (62,9 MHz, CDCl₃) δ = 108-130 C aromatiques; Calc. pour $(C_{12}H_9N_2P)_4$ % : C67,92; H4,24; N13,21. Tr. % : C67,58; H4,86; N13,02.

Sulfuration du N-phényl cyclotétraphosphazane 4

A 1g (0,047 mole) de 4 dissous dans 15 cm³ de toluène, on ajoute 0,15g (0,047 mole) de soufre élémentaire et on chauffe le mélange à 50 °C pendant 1 heure. On note la disparition totale du soufre puis on élimine le toluène sous vide et on reprend le résidu dans 25 cm³ de pentane; le précipité obtenu est filtré sous argon, repris une seconde fois au cyclohexane, filtré sous argon et séché sous vide.

5: Rdt 80%; P.F. 132 °C; RMN ³¹P (32,44 MHz, Toluène) Systèmes AAXX' δ_A = 61,6 et δ_X = 50,7 (J_{N-P-N} + J'_{N-P-N} = 43,2 Hz); δ_{A'} = 60,1 et δ_{X'} = 49,3 (J_{N-P-N} + J'_{N-P-N} = 59,8 Hz) RMN ¹H (80 MHz, CDCl₃) δ = 6,86 (m, C₆H₄); 7,40 (m, C₆H₅). S.M. (D.C.I. CH₄) m/e (int. rel.) 978 (M⁺ +2; 0,04); 977 (M⁺ +1; 0,04); 733(3/4M⁺ +1; 0,15); 489 (1/2M⁺ +1; 1,63); 245 (1/4M⁺ +1; 36,10). Calc. pour $(C_{12}H_9N_2PS)_4$ % : C59,01; H3,69; N11,47. Tr. % : C58,04; H3,98; N11,20.

Synthèse du N-phenyl 1,2-benzo 1,3,2-diazaphosphole complexé 6

On mélange 1,50g (0,007mole) de 2 et 0,94g (0,007mole) de trichlorure d'aluminium dans 15 cm³ de dichlorométhane. Le mélange est laissé sous agitation magnétique pendant 12 heures; on observe une coloration rouge progressive du mélange réactionnel. Le complexe 6 est identifié en solution.

RMN ³¹P (32,44 MHz, CH₂Cl₂) δ = 200,9 ; RMN ²⁷Al (20,88 MHz, CH₂Cl₂) δ = 99,4 ; RMN ¹⁵N (30,43 MHz, CD₂Cl₂) δ = -169,0 (d, ¹J_{P-N} = 74,4 Hz, N¹) ; -199,3 (d, ¹J_{P-N} = 75,6 Hz, N²).

Synthèse du 1,4,9 -triphényl 2,3-diméthyl 7,8-benzo 1,4,6,9-tétraza 5-phospha^{IV} spiro [4,4] 2,6-nonadiène 9

A partir de 6 : A une solution de chlorure de méthylène contenant 1,25 g (0,003 mole) de 6, on ajoute 0,85 g (0,003 mole) de 1,4-diphényl 2,3-diméthyl 1,4-diaza 1,3-diène. La réaction est instantanée, totale et donne 8a. RMN ³¹P (32,44 MHz, CH₂Cl₂) δ = 18,4. Le traitement de la solution contenant 8a par 0,36 g (0,003 mole) de triéthylamine conduit au composé 9 qui n'a pas pu être totalement séparé du trichloruro aluminat de triéthylamine. RMN ³¹P (CH₂Cl₂, 32,44 MHz) δ = 29,3. RMN ¹H (250 MHz, C₆D₆) δ = 1,59 (s, CH₃-C=C); 6,62 (m, C₆H₄); 7,25 (m, C₆H₅). RMN ¹³C (62,9 MHz C₆D₆) δ = 11,0 (d, ³J_{C-P} = 5,41 Hz, CH₃-C=C-); 115,7 (d, ²J_{C-P} = 3,71 Hz, -C=C-); 109,7-145,6 C aromatiques. I.R. (ν_{cm-1}, KBr) 2918 (C-H); 1594, 1491 (C=C). S.M. (I.E.) m/e (int. rel.) 466 (M⁺ + H₂O; 6,79); 448 (M⁺; 0,14); 230 (C₁₂H₉N₂P, H₂O⁺; 2,66); 208 (C₁₀H₁₅N₃P⁺; 3,26); 184 (C₁₂H₉P⁺; 2,69); 118 (C₆H₄N₃⁺; 7,13); 93 (Ph-NH₂⁺; 36,58); 39 (CH₃-C=C⁺; 15,65).

A partir de 3 : A une suspension de 1,50g (0,006 mole) de 3 dans 15 cm³ de toluène sous agitation magnétique, on ajoute goutte à goutte 1,43g (0,006 mole) de 1,4-diphényl 2,3-diméthyl 1,4-diaza 1,3-diène dissous dans 2 cm³ de toluène. Au bout d'une heure d'agitation, il y a dissolution totale des réactants puis apparition au bout de 6 heures d'agitation magnétique d'un précipité 11a qui est filtré sous argon, lavé au pentane et séché sous vide.

11a : Rdt 72% ; P.F. 156-158 °C ; RMN ³¹P (32,44 MHz, CH₂Cl₂) δ = 21,6; RMN ¹H (250 MHz, CDCl₃) δ = 1,86 (s, CH₃-C=C); 6,72 (m, C₆H₄); 7,21 (m, C₆H₅); 12,92 (d, ²J_{P-N-H} = 19,6Hz, N-H). RMN ¹³C (62,9 MHz CDCl₃) δ = 11,0 (d, ³J_{C-P} = 5,53 Hz, CH₃-C=C-); 116,7 (d, ²J_{C-P} = 4,78 Hz, -C=C-). 110,2-133,4 C aromatiques. I.R. (ν_{cm-1}, KBr) 3639 (N-H); 3023 (C-H); 1592, 1491 (C=C). Calc. pour C₂₈H₂₆N₄PCl % : C69,35; H5,37; N11,56. Tr. % : C67,24; H5,45; N11,41.

A 1g (0,002 mole) de 11a dissous dans 30 cm³ de tétrahydrofurane, on ajoute goutte à goutte 0,21 g (0,002 mole) de triéthylamine. Le mélange réactionnel est laissé sous agitation magnétique pendant 3 heures puis filtré sous argon. On évapore le solvant sous vide et on reprend le résidu avec 25 cm³ de pentane; le précipité obtenu est filtré sous argon, séché sous vide et sous P₂O₅.

Rdt 90 %. P.F. 112-115 °C; Calc. pour C₂₈H₂₅N₄P % : C75,00; H5,58; N12,5. Tr. % : C74,04; H5,68; N11,82. Mêmes spectres que 9.

Synthèse du 9-phényl 2,3-diméthyl 1,4-dipropyl 2,3-diméthyl 7,8-benzo 1,4,6,9-tétraza 5-phospha^{IV} spiro [4,4] 2,6- nonadiène 10

A partir de **6** : Même mode opératoire que pour **9**. RMN ^{31}P (32,44 MHz, CH_2Cl_2) $\delta = 45,1$; RMN ^1H (250 MHz, CDCl_3) $\delta = 0,77$ (t, $^3J_{\text{H-H}} = 7,40$ Hz, $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-C}$); 1,46 (m, $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$); 1,84 (s, $\text{CH}_3\text{-C=C-}$); 3,05 (m, $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$); 6,78 (m, C_6H_4); 7,44 (m, C_6H_5). RMN ^{13}C (62,9 MHz, CDCl_3) $\delta = 10,0$ (d, $^3J_{\text{C-P}} = 6,60$ Hz, $\text{CH}_3\text{-C=C-}$); 11,3 (s, $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-C}$); 24,4 (s, $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$); 43,1 (d, $^2J_{\text{C-P}} = 5,30$ Hz, $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$); 113,3 (d, $^2J_{\text{C-P}} = 14,3$ Hz, -C=C-); 108,4-140,3 C aromatiques. RMN ^{15}N (30,43 MHz, CD_2Cl_2) $\delta = -271,3$ (N^1); -277,7 (d, $^1J_{\text{P-N}} = 43,1$, N^2); -295,3 (d, $^1J_{\text{P-N}} = 27,0$, N^3 et N^4). I.R. ($\nu_{\text{cm}^{-1}}$, KBr) 2961 (N-H); 1591,1493 (C=C). S.M. (I.E.) m/e (int. rel.) 380 (M^+ ; 16,5); 338 ($\text{M}^+ - \text{CH}_3\text{CH=CH}_2$; 14,71); 208 ($\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{P}^+$; 54,08); 139 ($\text{C}_7\text{H}_{13}\text{N}_3^+$; 20,75); 43 ($\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2^+$; 91,01).

A partir de **3**. Même mode opératoire que pour **11 a**. On obtient **11 b**.

Rdt 69 %. P.F. 107-111 °C. RMN ^{31}P (32,44MHz, CH_2Cl_2) $\delta = 37,6$; RMN ^1H (250 MHz, CDCl_3) $\delta = 0,84$ (t, $^3J_{\text{H-H}} = 7,50$ Hz, $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-C}$); 1,54 (m, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2$); 1,87 (s, $\text{CH}_3\text{-C=C}$); 3,20 (m, $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$); 6,95 (m, C_6H_4); 7,49 (m, C_6H_5); 8,30 (s large, N-H). RMN ^{13}C (62,9 MHz, CDCl_3) $\delta = 9,90$ (d, $^3J_{\text{C-P}} = 7,30$ Hz $\text{CH}_3\text{-C=C}$); 11,4 (s, $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-C}$); 24,1 (s, $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$); 44,1 (d, $^2J_{\text{C-P}} = 4,30$ Hz, $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-C}$); 115,1 (d, $^2J_{\text{C-P}} = 17,3$ Hz, -C=C-); 110,1-140,5 C aromatiques. I.R. ($\nu_{\text{cm}^{-1}}$, KBr) 3405 (N-H); 2976 (C-H); 1581, 1663 (C=C). Calc. pour $\text{C}_{22}\text{H}_{30}\text{N}_4\text{P}$ % C63,36; H7,21; N13,44. Tr. % : C61,98; H7,31; N13,40.

On libère le dérivé spirannique **10** par la triéthylamine en utilisant la même méthode que **9**.

Rdt 88 % (Huile visqueuse); Calc. pour $\text{C}_{22}\text{H}_{29}\text{N}_4\text{P}$ % : C69,47; H7,63; N14,74. Tr. % : C67,25; H7,71; N14,04.

Références

1. Pilgram, K.; Korte, F. *Tetrahedron*, **1963**, *19*, 137-141.
2. $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{N}_2\text{P}$ calc. : C67,79 ; H4,24 ; N13,19 ; P14,62.
Tr. : C66,59 ; H4,44 ; N12,90 ; P14,40 .

Certains composés phosphorés donnent des résultats d'analyse élémentaire sur le carbone inférieurs aux valeurs théoriques

3. Malavaud, C.; Boisdon, M. T.; Charbonnel, Y.; and Barrans, J. *Tetrahedron Lett.*, **1979**, *20*, 447-449.
4. Malavaud, C.; N'Gando M'Pondo, T.; Lopez, L.; Barrans, J.; and Legros, J. P. *Can. J. Chem.*, **1984**, *62*, 43-50.
5. Scherer, O. J.; and Glassel W.; *Chem. Ber.*, **1977**, *110*, 3874-3877.
6. Lehoussé, C.; Haddad, M.; and Barrans, J. *Tetrahedron Lett.*, **1982**, *23*, 4171-4174
7. Nifant'ev, E. E.; Zabalishina, A. I.; Dogotovtsev, S. S.; Orzhkovskaya, E. I.; Bekker, A. R.; Sirotinkin, S. P.; and Nevskii, N. N. *Doklady Akademii Nauk SSSR*, **1990**, *312*, 372-376.
8. Malavaud, C.; Lopez, L.; N'Gando M'Pondo, T.; Boisdon, M. T.; Charbonnel, Y.; and Barrans, J. A.C.S. *Symposium Series.*, n°171 *Phosphorus Chemistry*, **1981**, 413-416.
9. Haddad, M.; and alü. *J. Chem. Research (M)*, **1989**, 1815-1845.
10. Diallo, O.; Boisdon, M. T.; Lopez, L.; Malavaud, C.; Barrans, J. *Tetrahedron Lett.*, **1986**, *26*, 2971-2974.
11. Kandri, Y.; Thèse de Doctorat de l'Université Paul Sabatier n° 834, **1991**, Toulouse France.