

TRIAZOLES-1,2,4,3 SUBSTITUES EN 1,5

M. HADDAD*, M-T. BOISDON**, J. BARRANS**

* Institut préparatoire aux études d'ingénieurs, 8000 Nabeul, Tunisie

** Université Paul-Sabatier URA CNRS 454, 118, route de Narbonne, 31062 Toulouse Cedex, France

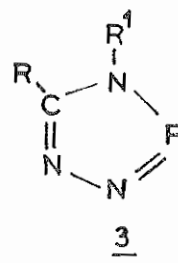
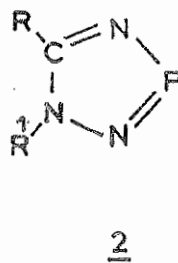
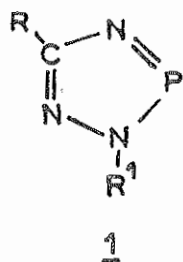
(Soumis en janvier 1990, accepté en janvier 1991)

RESUME

La synthèse des triazaphospholes-1,2,4,3 repose sur la réaction entre les triaza-1,2,4-butènes-3 substitués en 2,3 et 1,3 (amidrazones) et la tris(diméthyl-amino) phosphine. Ces amidrazones sont généralement préparées par action d'une hydrazine monosubstituée sur un imidate; on obtient surtout l'isomère substitué en 1,3. Nous avons mis au point une méthode permettant d'améliorer le rendement de formation de l'autre isomère et celui du triazaphosphole correspondant substitué en 1,5. Nous avons aussi étudié le comportement du diphenyl-1,5-triazaphosphole-1,2,4,3 et l'action des organomagnésiens sur les triazaphospholes substitués en 1,5-obtenus.

SUMMARY

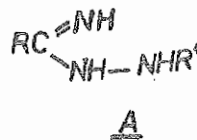
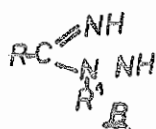
The derivatives of 1,2,4,3-triazaphospholes can exist in several different isomeric forms depending on the type of substitution.



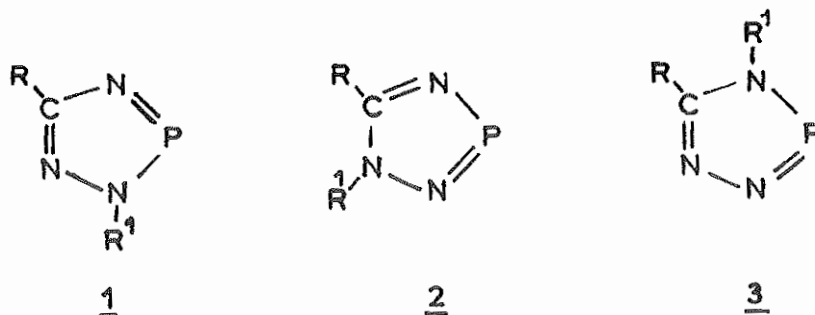
Forms 1 and 2 were prepared using methods described in the literature (1) (3) by action of hydrazine on imited where two forms of amidrazones A and B were obtained which react with tris (dimethyl-amino) phosphine to give an important quantity of 1 accompanied by quantity of 2 and some times only 1.

In this work, we are describing a new method giving a better quantity of 2 and particularly when the type of substitutions were Ph. Ph. We acced to the diphenyl-1,5 triazaphosphole-1,2,4,3 which couldn't be obtained by Y.Charbonnel methods (1) (3).

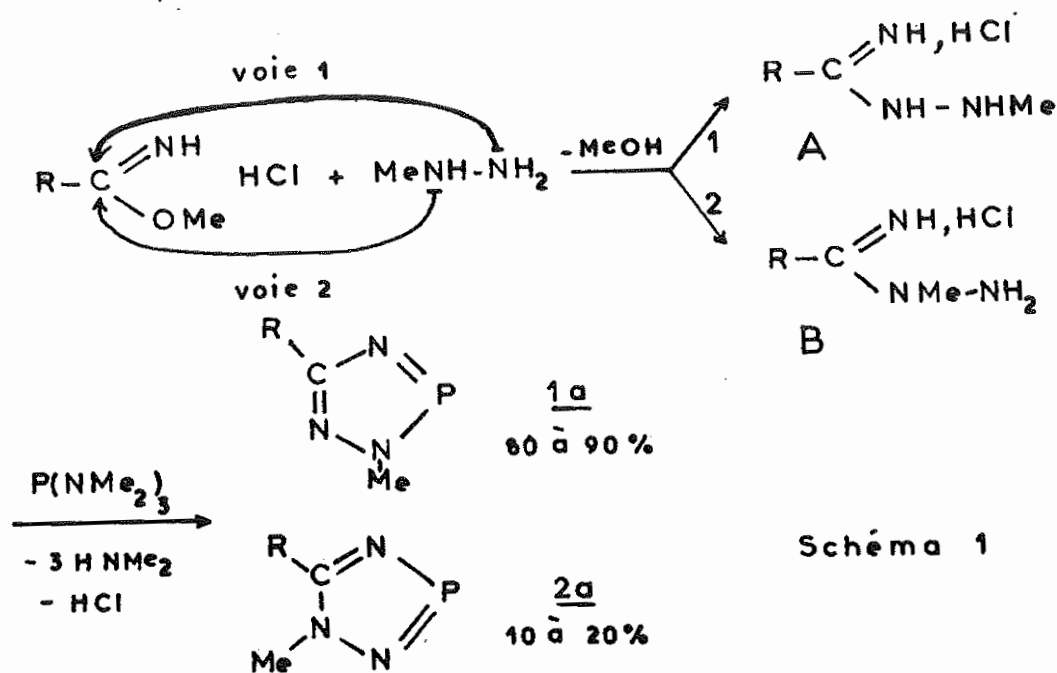
The 1,5 disubstituted-1,2,4,3-triazaphospholes react with organomagnesium halides like the 2,5 disubstituted homologues. We are giving here the results of this comparative study.



Les triazaphospholes -1,2,4,3 disubstitués existent sous les trois formes isomères suivantes (1) (3) :



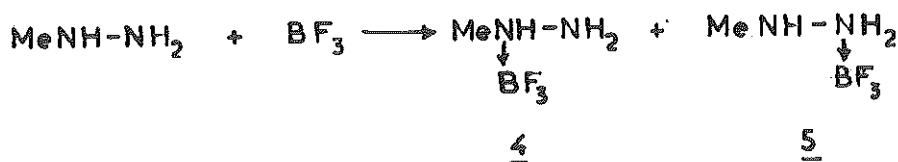
L'obtention de ces composés fait appel à l'action de la tris(diméthylamino) phosphine sur des amidrazones (1). Ces dernières sont issues de la réaction des hydrazines sur des imidates (schéma 1) ou, plus souvent, des chlorures d'imidates plus réactifs :



L'attaque nucléophile du carbone imidique par les azotes de la méthylhydrazine est plus rapide pour l'azote non substitué (moins encombré) que pour l'azote substitué (bien que celui-ci soit, à priori, plus basique) ; le pourcentage d'amidrazone B est toujours plus faible (1) ; ainsi on obtient sur tout 1a et une faible quantité de 2a (10 à 20 %).

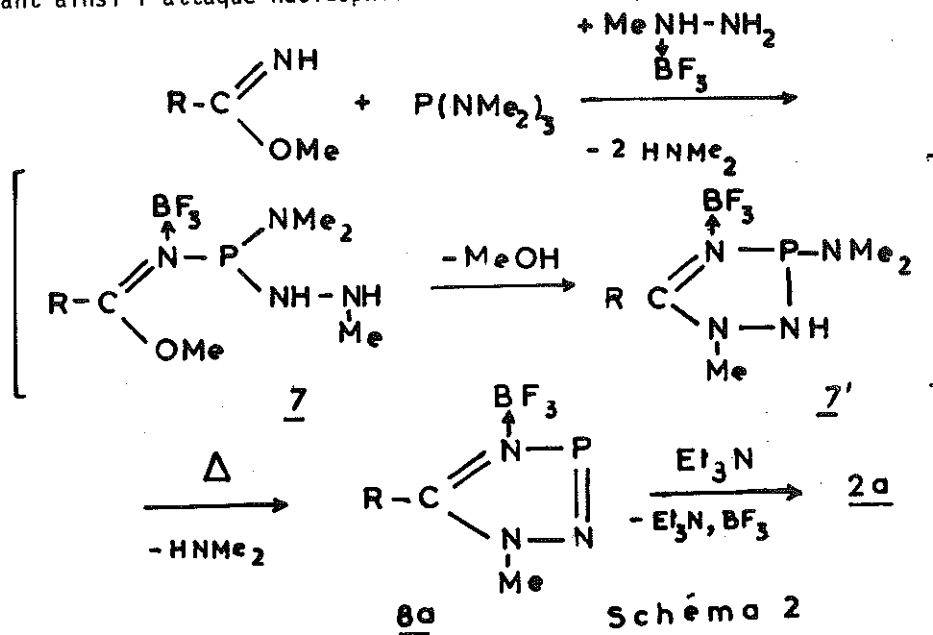
- Utilisation d'hydrazines complexées

Pour privilégier la voie 2, nous avons cherché à diminuer la réactivité du groupement (NH₂) de l'hydrazine. Nous avons, pour cela, complexé la méthylhydrazine par du trifluorure de bore. On obtient deux complexes isomères 4 et 5 :



L.K Peterson (2) a montré que 4 est environ cinq fois plus abondant que 5, donc cette complexation ne doit pas, a priori, améliorer la formation d'amidrazone B. Pourtant, le mélange : imidate, hydrazines complexées 4 et 5 et P(NMe)₃ conduit à 1a et 2a dans des proportions sensiblement égales. Le pourcentage plus élevé de 2a permet de supposer que ce dernier se forme aussi par intervention de 4.

L'étude par RMN protonique de la réaction montre qu'il n'y a pas substitution du groupement méthoxy de l'imidate avant l'intervention de la tri(diméthylamino) phosphine. La formation de 2a se déroulerait donc selon le schéma 2 par intervention de 4 (un chemin analogue conduirait à 1a, par intervention de 5) : formation d'un phosphonoimidate 7 analogue à ceux qui ont été observés au laboratoire (10e) ; ce dernier perdrait du méthanol par cyclisation intramoléculaire en donnant l'aminotriazaphospholène 7'. Par désamination 7' conduirait au triazaphosphole 8a. Des études ultérieures ont montré que le site de complexation sur 8a est l'azote 4(3). Ceci suppose un transfert de BF₃ avant la cyclisation permettant ainsi l'attaque nucléophile de l'azote méthylé sur le carbone imidique.



Le spectre de RMN de ^{31}P du mélange réactionnel montre aussi un signal vers 5 ppm avec une constante de couplage J_{PH} voisine de 600 Hz. Ce signal correspond au méthoxy -3-H-3-triazaphosphole-1,2,4,3 10a, produit résultant de l'addition du méthanol libéré dans le milieu sur le phosphore du triazaphosphole 2a.

Ce composé a déjà été obtenu au laboratoire (4) selon le schéma 3 :

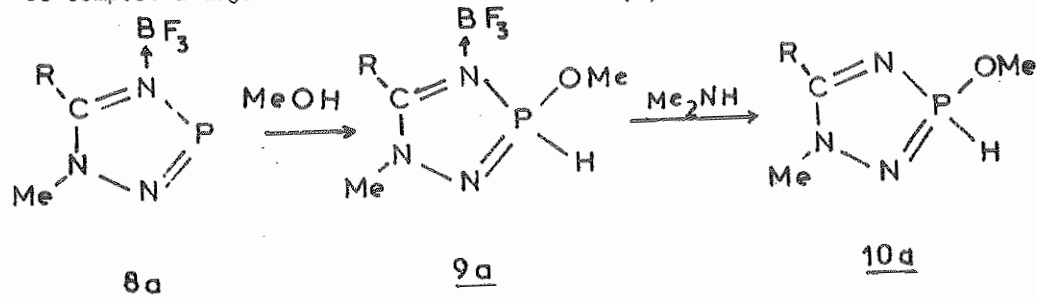
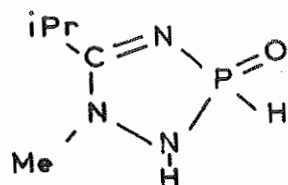


Schéma 3

10a (R=iPr) donne par hydrolyse ménagée le phosphonate cyclique :



$$\delta = 1,8 \text{ ppm}$$

$$^1J_{\text{PH}} = 643 \text{ Hz}$$

| | Ph | PhCH ₂ | iPr |
|--|-------|-------------------|------|
| <u>8a</u> $\delta^{31}\text{P}$ (ppm) | 236,7 | 234,6 | 236 |
| $\delta^{19}\text{F}$ (ppm) | 61,5 | 63,5 | 62 |
| $^3J_{\text{PF}}$ (Hz) | 27 | 29 | 29 |
| <u>9a</u> $\delta^{31}\text{P}$ (ppm) | 12,2 | 11,5 | 11,5 |
| $^1J_{\text{PH}}$ (Hz) | 740 | 775 | 760 |
| <u>10a</u> $\delta^{31}\text{P}$ (ppm) | 6 | 6,1 | 5,4 |
| $^1J_{\text{PH}}$ (Hz) | 609 | 602 | 611 |
| $^3J_{\text{PH}}$ (Hz) | 11,5 | 12,1 | 11,6 |

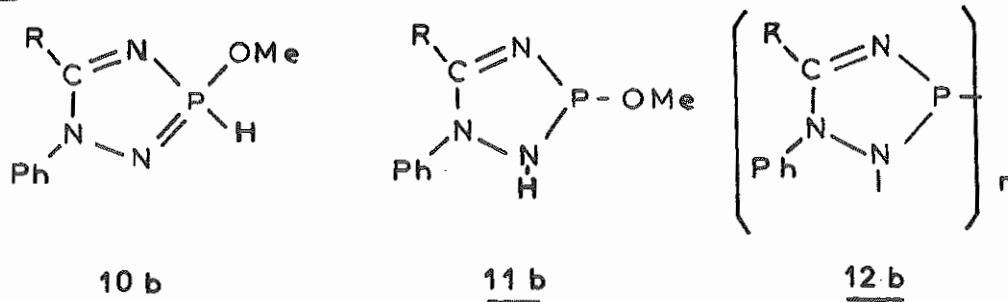
- Influence de la température

La compétition entre les réactions des schémas 1 et 2 nous a incité à abaisser la température du milieu réactionnel pour réduire la vitesse de la réaction 1 et favoriser la réaction 2 (5f). Nous avons effectivement obtenu un meilleur rendement en 2a en évitant de plus la réaction secondaire du schéma 3.

Cette façon de procéder a été appliquée au cas de la phénylhydrazine pour tenter d'accéder aux triazaphospholes 2b dont les homologues 2a ont été préparés par une autre voie (1).

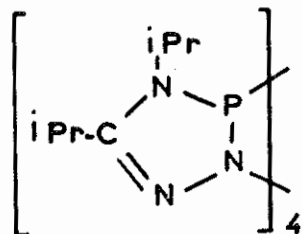
Les dérivés 2b se forment bien et sont observés par RMN de ^{31}P mais ils ne

sont pas stables et subissent deux réactions simultanées : oligomérisation en 12b et addition du méthanol formé au cours de la préparation en donnant 10b et 11b.



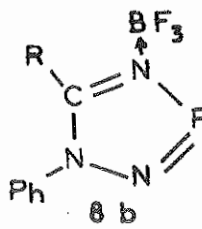
| | Ph | PhCH ₂ | iPr |
|--|------|-------------------|----------|
| <u>10b</u> | | | |
| $\delta^{31}\text{P}$ (ppm) | 5,5 | 5,3 | 4,5 |
| $^1J_{\text{PH}}$ (Hz) | 610 | 595 | 598 |
| $^3J_{\text{PH}}$ (Hz) | 12 | 12 | 13 |
| $\delta^1\text{H}(\text{OCH}_3)$ | 3,5 | 3,4 | 3,3 |
| <u>11b</u> | | | |
| $\delta^{31}\text{P}$ | 78,7 | 77,4 | 77,0 |
| $\delta^1\text{H}$ (NH) | 5,4 | 6,9 | 7,2 |
| $\delta^1\text{H}$ (OCH ₃) | 3 | 2,8 | - |
| $^2J_{\text{PH}}$ | 36 | 37 | 33 |
| <u>12b</u> | | | |
| $\delta^{31}\text{P}$ | 78,9 | 76 | 60 - 80* |

* massif correspondant à un système AA'BB' analogue à celui observé pour les tetramères

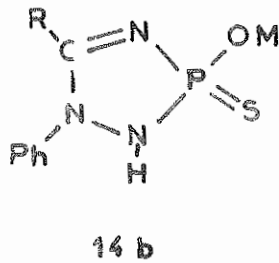


(réf. 7)

Les composés 11b sont transformés en complexes 8b par addition d'un excès de trifluorure de bore avec élimination de méthanol ; les oligomères analogues de 12b ont été préparés au laboratoire et l'on a montré qu'un acide de Lewis (BF₃, AlCl₃) les dépolymérise avec formation des monomères (composés du phosphore dicoordiné) complexés sur l'azote-4 par l'acide de Lewis (5b, 6).

| | | | | |
|---|-------------------------------|-------|-------------------|-------|
|  <p style="text-align: center;"><u>8 b</u></p> | | Ph | PhCH ₂ | iPr |
| | $\delta^{31}\text{P}$ | 234,7 | 239 | 238,9 |
| | $^3\text{J}_{\text{PF}}$ (Hz) | 37 | 33 | 30 |

L'action du soufre sur 11b conduit aux dérivés 14b :

| | | | | |
|--|--------------------------|------|-------------------|-----|
|  <p style="text-align: center;"><u>14 b</u></p> | | Ph | PhCH ₂ | iPr |
| | $\delta^{31}\text{P}$ | 63,7 | 62 | 63 |
| | $^3\text{J}_{\text{PH}}$ | 15 | 16 | 15 |

Le fait que 10b reste inactif vis à vis du soufre montre qu'il n'y a pas d'équilibre entre 10b et 11b.

Il y a lieu de noter un certain nombre de particularités rencontrées lors de l'utilisation de la phénylhydrazine.

- L'oligomère de 2a n'a pas été observé alors que l'oligomérisation de 2b conduisant à 12b est rapide et semble totale pour R=C₆H₅.

- L'alcoxytriazaphospholine 11a perd une molécule d'alcool par chauffage en donnant 2a, alors que 11b a pu être distillé sans décomposition.

- Les composés 10b sont formés directement sans qu'il soit nécessaire de complexer le triazaphosphole par BF₃ avant l'action de l'alcool.

- Utilisation d'amidines et de certains autres réactifs divers

Les réactions secondaires dues à la libération du méthanol dans les réactions (schéma 1 et schéma 2) ont pu être évitées en remplaçant les imidates par des amidines R-C(=NH)NH₂ (dérivés du diaza-1,3-propène-1). La méthylhydrazine conduit à un meilleur rendement en isomère 2a alors qu'avec la phénylhydrazine et P(NMe₂)₃ on obtient exclusivement l'oligomère 12b (R=iPr) qui est dépolymérisé par BF₃ en donnant 8b.

Dans d'autres essais qui n'ont pas amené à une amélioration des précédents résultats, nous avons utilisé :

- des chlorhydrates d'hydrazines
- des hydrazines silylées : RNH-NHSiMe₃
- des hydrazinoaminophosphines (RNH-NH)P(NMe₂)₂ (17) et (NH₂NR)P(NMe₂)₂ (18) (8) (9) (14).

- Actions des organomagnésiens mixtes sur les triazaphospholes-1,2,4,3, substitués en 1,5.

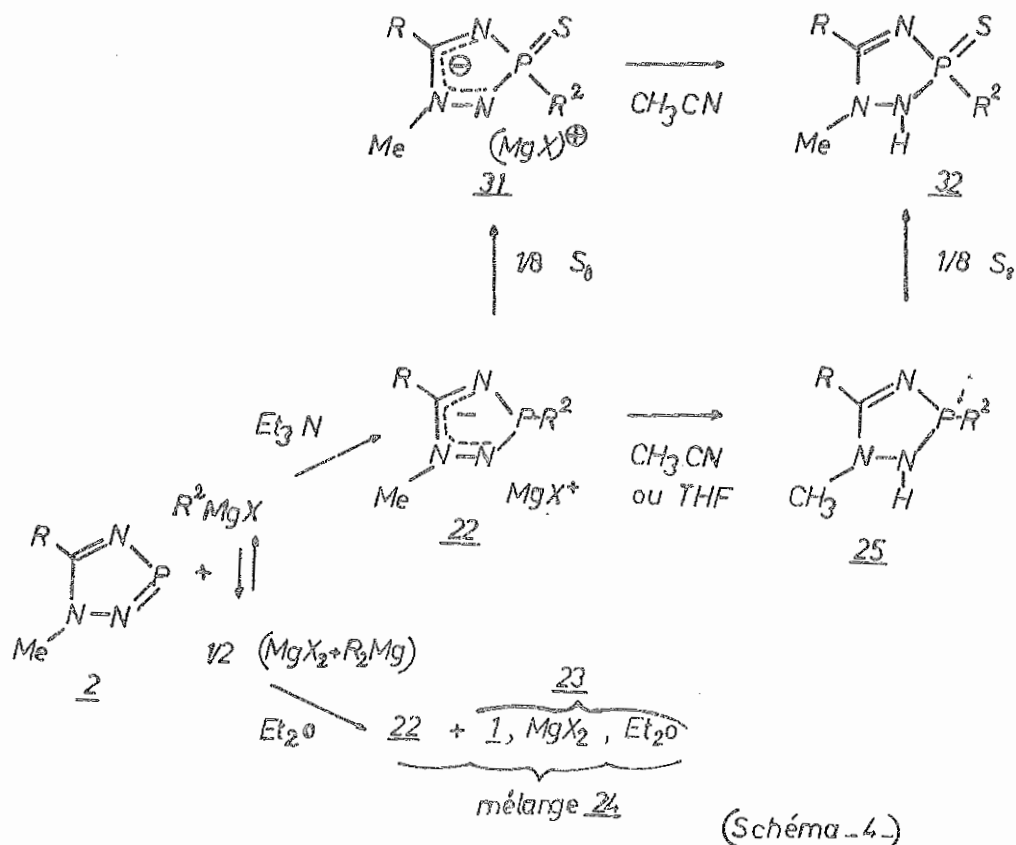
La comparaison des résultats de l'action d'organomagnésiens sur des mélanges d'isomères 1 et 2 à ceux déjà obtenus à partir des triazaphospholes 1 (10a), permet de tirer les conclusions particulières relatives aux triazaphospholes 2.

La comparaison a été facilitée, étant donné que les composés obtenus dérivant des triazaphospholes 1 et 2 ont des déplacements chimiques $\delta^{31}\text{P}$ différents d'un isomère à l'autre (15).

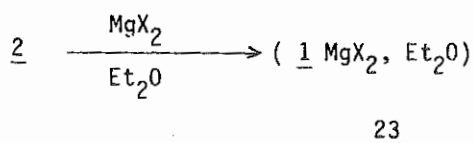
Les organomagnésiens mixtes réagissent avec les triazaphospholes 2 pour conduire :

- aux triazaphospholènes complexés 22, quand on utilise la triéthylamine comme solvant.

- aux mélanges 24 formés de 22 et des complexes 23 associant le triazaphosphole aux halogénures de magnésium, dans des solvants moins basiques tels que l'éther ou le tétrahydrofurane. L'halogénure de magnésium nécessaire à l'obtention de 23 étant issu du déplacement de l'équilibre de Schlenk (16).



Les complexes 23 ont pu être directement obtenus par action d'alogénures de magnésium (MgCl₂ ou Mg Br₂) sur 2 :



Il est en effet connu que les composés donneurs d'électrons peuvent conduire à des complexes insolubles avec les halogénures de magnésium (17).

Dans le cas de 2, l'obtention des triazaphospholènes complexés 22 nécessite un milieu très basique (solvant triéthylamine) qui déplace l'équilibre de Schlenk vers la formation de l'organomagnésien mixte.

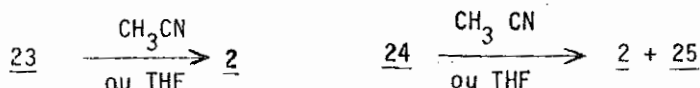
Les homologues de 22 issus du triazaphosphole 1 substitué en 2,5, sont obtenus dans l'éther (10a). Cette différence est due à une plus grande stabilité des triazaphospholes 2 provoquée par une meilleure délocalisation électronique π (18).

Les composés 22 insolubles dans l'éther, semblent se dissoudre dans un mélange éther acétonitrile ou tétrahydrofuranne.

Une fois le solvant chassé, on obtient un triazaphospholène 25 soluble dans l'éther. Ce dernier provient d'une réaction d'arrachement d'un hydrogène de l'acétonitrile ou du tétrahydrofuranne, réaction observée pour d'autres organomagnésiens (19).

| | R | Ph | Ph | Ph | PhCH ₂ | PhCH ₂ | PhCH ₂ | iPr |
|----------------------|-------------------------------|-----|------|------|-------------------|-------------------|-------------------|-----|
| <u>25</u> | R ² | Et | Ph | Me | Et | Ph | Me | Et |
| (CD ₃ CN) | $\delta^{31}\text{P}$ (pmm) | 102 | 84,5 | 96,2 | 98,5 | 81,5 | 93,5 | 98 |
| | $^2\text{J}_{\text{PH}}$ (Hz) | 20 | 26 | 20 | 24 | | 24 | |

Dans les mêmes conditions, le complexe 23 est détruit en régénérant le triazaphosphole de départ 2 et le mélange 24 donne à la fois 2 et 25.



Remarquons que les composés 22, 23 et le mélange 24 sont très peu solubles dans les solvants organiques. Ils ont été identifiés essentiellement par étude de leurs propriétés et particulièrement par comparaison des actions d'alcools, d'eau et de soufre.

-Action de MeOH et de H₂O (schéma 2).

L'action de méthanol en excès sur 2 et sur 23 conduit aux triméthylphosphites ($\delta^{31}\text{P} = 141$ ppm) ; la même réaction sur 22 donne des phosphonites 26 ($R^2 = \text{Me} : \delta^{31}\text{P} = 189$ ppm ; $R^2 = \text{Ph} : \delta^{31}\text{P}^* = 161$ ppm). Le mélange 24 traité de la même façon fournit à la fois de la triméthylphosphine et 26.

L'action de l'eau en excès, pour sa part, conduit à l'acide phosphonique 27 ($\delta^{31}\text{P} = -1$ ppm, $^1\text{J}_{\text{PH}} = 600$ Hz) à partir de 2 ou de 23, à l'acide phosphinique 28 ($R^2 = \text{Me} : \delta^{31}\text{P} = 35$ ppm ; $^1\text{J}_{\text{PH}} = 557$ Hz ; $R^2 = \text{Ph} : \delta^{31}\text{P} = 23$ ppm, $^1\text{J}_{\text{PH}} = 570$ Hz) à partir de 22 et au mélange de ces deux acides à partir de 24.

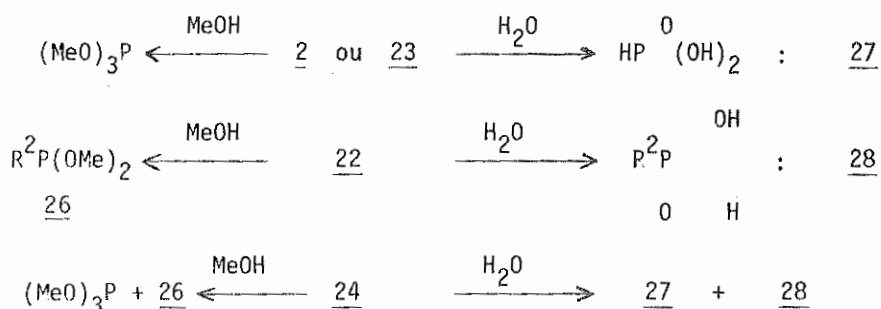
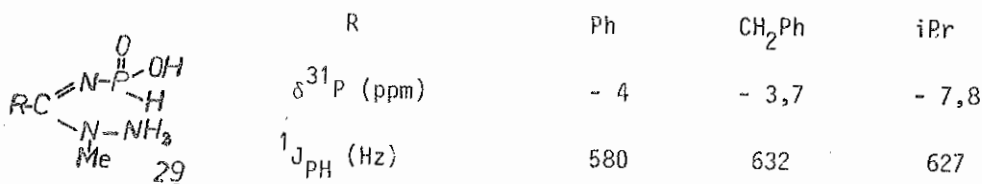


Schéma 6

Remarque :

L'action de l'eau sur 2 passe par les intermédiaires 29 dont l'un ($R = i\text{Pr}$) a été isolé et analysé (20) :



-Action du soufre

Les composés 2 et 23 ne réagissent pas avec le soufre, comme l'on pouvait s'y attendre (2a) alors que l'action de ce dernier sur les composés 22 ou 24 permet d'observer en RMN de ^{31}P un premier signal au voisinage de 75 ppm, sans aucun doute dû à 31, qui disparaît au profit d'un autre apparaissant vers 65 ppm dès que l'on ajoute de l'acétonitrile. Ce dernier signal est directement observé par addition du soufre sur les triazaphospholènes 25 (schéma (1)) ; il correspond alors au thiotriazaphospholène 32.

| | R | Ph | Ph | Ph | PhCH ₂ | PhCH ₂ | iPr |
|-----------|---|------|------|------|-------------------|-------------------|-------|
| <u>31</u> | R ² | Et | Ph | Me | Me | Ph | Et |
| | $\delta^{31}\text{P}$ (CD ₃ CN) | 82,8 | 74,8 | 80,7 | 78,6 | 71,8 | 69,1* |
| <u>32</u> | $\delta^{31}\text{P}$ (CD ₃ CN) | 73,4 | 58,5 | 65,2 | 62,4 | 54,8 | 56* |

* Solvant : Et₃N

CONCLUSION :

La méthode qui donne le pourcentage le plus élevé en triazaphosphole disubstitué en 1,5 avec peu de dérivés secondaires, est celle qui consiste à partir d'un mélange refroidi d'amidine et d'hydrazine sur lequel on fait agir la tris(diméthylamino)phosphine.

L'utilisation de la phénylhydrazine a montré que les triazaphospholes 2b s'oligomérisent rapidement (plus particulièrement lorsque R=C₆H₅).

Enfin une autre particularité des triazaphospholes 2b a été leur aptitude à additionner une molécule d'alcool en 1,1 sur l'atome de phosphore, sans avoir à les complexer au préalable par BF₃ (4). Ceci confirme que la délocalisation électronique de la double liaison PN est plus grande dans 2b que dans 1b (6).

Les triazaphospholes -1,2,4,3 substitués en 1,5 2, comme leurs homologues substitués en 2,5 1 sont de bons complexants des halogénures de magnésium, et l'on obtient dans l'éther ou les solvants peu basiques, des complexes du type (1 MgX₂, Et₂O).

Par contre, ils sont moins réactifs vis à vis des organomagnésiens mixtes.

- en milieu fortement basique, le RMgX s'additionne aux triazaphospholes 2 pour conduire aux magnésiens des triazaphospholènes 22 qui se transforment, en milieu protique (CH₃CN, THF), en triazaphospholène 25, comme c'est le cas pour 1.

- en milieu peu basique (éther) où l'équilibre de Schlenk est plus marqué, on obtient des mélanges de complexes de triazaphospholes et des magnésiens des triazaphospholènes instables et très peu solubles dans les solvants organiques. Ils ont été caractérisés essentiellement par leurs réactions avec le méthanol, l'eau et le soufre. Les produits obtenus ont été identifiés soit directement soit par comparaison avec les données de la littérature. La stoechiométrie du mélange de complexes reste toutefois imprécise (21).

PARTIE EXPERIMENTALE :

Les spectres de RMN de ^{31}P ont été obtenus à l'aide d'un spectromètre Perkin-Elmer R 32-FT ($\nu_0 = 36,43$ MHz) et ceux de RMN de ^1H à l'aide d'un spectromètre Varian T60. Les déplacements chimiques ont été comptés positivement vers les champs faibles, à partir d'une solution aqueuse de H_3PO_4 à 85 % en référence externe (pour ^{31}P) et du tétraméthylsilane en référence interne (pour ^1H).

Les résultats de RMN de ^{31}P des composés obtenus sont conformes aux résultats de la littérature (1,4,5,6,10).

Les imidates et les amidines ont été préparés selon (11) et (12) et les hydrazines silylées selon (13).

- Complexation des hydrazines : l'addition de la méthylhydrazine et de l'éthérate de trifluore de Bore à la température ordinaire donne rapidement une masse visqueuse qui est purifiée par lavages à l'éther ; les complexes 4 et 5 ne sont pas séparés.

- Action des complexes d'hydrazines 4 et 5 : dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant, d'une ampoule à brome et d'une entrée d'azote sec, on introduit successivement 100 ml de toluène, 0,1 mole d'imidate, 0,1 mole des complexes de la méthylhydrazine, 0,1 mole de tris(diméthylamino)phosphine. On porte à l'ébullition que l'on maintient pendant trois heures. On refroidit le mélange et on y ajoute 0,1 mole de triéthylamine pour décomplexer, puis on porte de nouveau à l'ébullition. Dix minutes après, on refroidit, on chasse le solvant sous vide puis on ajoute 150 ml d'éther anhydre. La phase étherée supérieure est concentrée sous vide et son résidu est distillé pour conduire à 1a et 2a.

La phase inférieure est lavée trois fois à l'éther anhydre, séchée sous vide et distillée pour donner 10a.

| | R | Ph | PhCH ₂ | iPr |
|------------|------------|-------|-------------------|-------|
| <u>10a</u> | Eb°C/ mmHg | 65/12 | 87/12 | 63/15 |

- Utilisation du mélange imidate-hydrazine : dans 100 ml de toluène refroidi à -10°C, on introduit 0,1 mole d'imidate puis 0,1 mole d'hydrazine et enfin 0,1 mole de tris(diméthylamino)phosphine. On augmente la température graduellement jusqu'à atteindre l'ébullition. L'amine libérée est entraînée par un courant d'azote qui vient barboter dans une solution aqueuse de H₂SO₄ (1N). La réaction terminée, on refroidit, on chasse le solvant sous vide et on ajoute 150 ml d'éther anhydre qui sépare le mélange réactionnel en deux phases.

La phase supérieure est concentrée sous vide puis distillée pour conduire à 1a et 2a (quand on utilise la méthylhydrazine) ou à 1b, 11b et 12b (quand on utilise la phénylhydrazine).

La phase inférieure est lavée trois fois à l'éther anhydre pour conduire, après distillation, soit à 10a soit 10b avec un rendement inférieur à 20 % .

| | R | Ph | PhCH ₂ | iPr |
|---|-----------------|--------|-------------------|--------|
| <u>11b</u> | Eb°C/mmHg | 90/0,3 | 103/0,3 | 87/0,3 |
| <u>12b</u> | Eb°C/mmHg | 93/0,3 | 104/0,3 | 91/9,3 |
| | | C | H | N |
| R=iPr : (C ₁₁ H ₁₆ N ₃ OP) | Calc. | 55,70 | 6,75 | 17,72 |
| <u>10b</u> | (M = 237) Tr. | 56,56 | 6,24 | 16,89 |

- Utilisation du mélange amidine - hydrazine : On procède de la même façon que précédemment . Lors de l'introduction des 150 ml d'éther, il n'y a pas séparation en deux phases mais dissolution de tout le mélange. On chasse le solvant puis on distille l'oligomère 12b avec un rendement de 70 % quand on utilise la phénylhydrazine (R=iPr, PhCH₂). Le mélange est constitué de 60 % de 2a et de 40 % de 1a quand on utilise la méthylhydrazine.

- Sulfuration des alkoxytriazaphospholines 11b : Dans 100 ml de benzène anhydre, on introduit 0,05 mole d'alkoxytriazaphospholine 11b et 0,05 mole d'atome de soufre. On porte à l'ébullition. On laisse refroidir, on filtre, on chasse la moitié du solvant sous vide et on abandonne le mélange dans un récipient fermé jusqu'à précipitation du dérivé soufré, 14b . Le rendement est voisin de 40 %

Analyse pour R = iPr C₁₁H₁₆N₃OPS (M = 269)

| | | | | | | | | |
|-----------|---|-------|---|------|---|-------|---|-------|
| Calc. % : | C | 49,97 | H | 5,95 | N | 15,61 | P | 11,52 |
| Tr. % : | | 47,37 | | 5,95 | | 15,34 | | 11,84 |

- Action des organomagnésiens : Toutes les manipulations sont identiques à celles déjà décrites lors de l'étude des trizaphospholes 1 (10a).

BIBLIOGRAPHIE

- 1 a-Y. Charbonnel et J. Barrans, *Tetrahedron*, 32, 2039 (1976)
b-Y. Charbonnel et J. Barrans, *C.R. Acad.Sc.Série C*, 266 1241 (1968)
c- *Ibid.*, 272, 1675 (1971)
d- *Ibid.*, 278, 355 (1974)
- 2 L.K. Paterson et G.L. Wilson, *Can. J.Chem.*, 49, 3171 (1971)
- 3 L. Lopez, M. Haddad, J. Barrans et J.P. Legros : communication au colloque sur la chimie du phosphore de Montpellier (1982)
- 4 M. Haddad, C. Malavaud et L. Lopez : Communication au colloque National sur la chimie du phosphore Montpellier (1982).
- 5 a- K.Pilgram et F. Korte, *Tetrahedron*, 19, 137 (1936)
b- C. Malavaud, Th. N'Gando M'Pondo, L. Lopez, J. Barrans et J.P. Legros, *Can. J. Chem.*, 62, 43 (1984)
c- E.W. Abel, D.A. Armitage et G.R. Willey, *J. Chem. Soc.* 57 (1965)
d- R. Jafferson, J.F. Nixon, J.M. Printer, R. Keat et L. Stobbo, *J. Chem.Soc. Dalton*, 1414 (1973)
e- H. Tautz et A. Schmidpeter, *Chem. Ber.*, 114, 825 (1981)
f- A. Schmidpeter, J. Lubert et H. Tautz, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 16, 546 (1977).
- 6 M. Haddad, M. Th. Boisdon, L. Lopez, C. Malavaud, G. Pelletier, J. Barrans, J.P. Legros et G. Pfister-Guillouzo, *J. Chem. Research (S)* 250 (1989), (M), 1815-45 (1989)
- 7 M. Haddad, L. Lopez, M.Th. Boisdon et J. Barrans : communication et affiche I.C.P.C. à Nice (1983).
- 8 L.K. Paterson, G.L. Wilson et K.I. Thé, *Can. J. Chem.*, 47, 1025 (1969)
- 9 a- L.K. Paterson et G.L. Wilson, *Can. J. Chem.*, 46, 685 (1968)
b- *Ibid.*, 47, 4281 (1969)
- 10 a- M. Haddad, Th. N'Gando, M'Pondo, C. Malavaud, L. Lopez et J. Barrans, *phosphorus and sulfur*, 20, 333 (1984).
b- O.Diallo, M.Th.Boisdon, C. Malavaud, L.Lopez, M. Haddad et J. Barrans *Tetrahedron Letters*, 25, 5521 (1984).
c- M. Haddad, Th.N'Gando M'Pondo, C.Malavaud et J. Barrans, *Annales de "International Conférence Phosphorus Chemistry " Nice (1983), Affiche N° 143*
d- M.R. Marre, M.Th. Boisdon et M. Sanchez, *Tetrahedron Letters*, 8, 853 (1982)
e- Y. Charbonnel, Thèse doctorat ès-Sciences, Toulouse, N° 656 (1975).
- 11 a- A. Pinner "Die Imidoather und ihre Derivate " Oppenheim, Berlin (1982)
b- A. Pinner et J. Klein, *Ber* 10, 1877 (1889)
c- A. Pinner et J. Klein, *Ann.* 287, 265 (1895)
- 12 B. Baccar, Thèse de Doctorat ès Sciences, Toulouse, N° 305 (1967)
- 13 U. Wannagat et W. Liehr, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 229, 341, (1959)

- 14 A. Chaabane, Thèse de spécialité Toulouse N° 1616 (1974).
15 Comparaison des $\delta^{13}\text{P}$ des dérivés 25 et 32 issus des trizaphospholes 2 à leurs homologues 25 bis et 32 bis issus des trizaphospholes 1 pour (R=Ph) :

| R^2 | <u>25</u> | <u>25 bis</u> | <u>32</u> | <u>32 bis</u> |
|--------------|-----------|---------------|-----------|---------------|
| Me | 96,3 | 95,1 | 65,2 | 74,5 |
| Et | 102,0 | 100,1 | 73 | 91 |
| Ph | 84,5 | 77 | 58,5 | 64 |

- 16 a- W. Schlenk et W. Schlenk, J.Chem. Ber, 62 920 (1929)
b- "Comprehensive Organometallic Chemistry" vol. 1 Ed. G. Wilkinson Pergamon Press, Oxford (1982), page 181 et réf. incluses
17 a- G.E. Parris et E. C. Ashley, J. Amer. Chem. Soc., 93, 1206 (1971)
b- E.C. Ashley, Bull. Soc. Chim., numéro spécial, 2133 (1972)
c- O.J. Scherer, R. Konrad, E. Guggolz et M.L. Zeiegler, Chem. Ber, 116, 2676 (1983)
d- J.H. Weinmaier, H. Tautz, A. Schmidpeter et S. Pohl, J. Organometal.Chem., 185, 53, (1980)
e- K.C. Dash, H. Schmidbaur et A. Schmidpeter, Inorg. Chem., Acta., 46, 167, (1980)
f- N. Jones "comprehensive organometallic chemistry" vol. 3 Ed. G. Wilkinson, Pergamon Press, Oxford (1982), 975
g- M. Sander, Chem.,Ber., 93, 1220 (1960)
18 J.P. Legros, Y. Charbonnel, J. Barrans, J. Galy, C.R. Acad. Sc. Paris, 286, C, 319 (1978)
19 C. Blomberg, Bull. Soc. Chim., numéro spécial 2143 (1972)
20 a- T.N'Gando M'Pondo, Thèse de Doctorat d'Etat N° 971, Université Paul-Sabatier, Toulouse, 1981
b- M. Haddad, Thèse de Doctorat d'Etat N° 1146, Université Paul-Sabatier, Toulouse 1984
21 A titre d'exemple le mélange 4 correspondant à R=Ph, $\text{R}^2 = \text{Ph}$, avec la stoechiométrie suivante : 0,65 de 2 et 1,35 de 3, conduit à la composition élémentaire suivante :

| | | | | | |
|-----|-----------|----------|-----------|----------|-----------|
| cal | C : 37,92 | H : 3,99 | N : 10,24 | P : 7,56 | Mg : 5,92 |
| Tr | 36,70 | 4,00 | 9,22 | 7,00 | 6,41 |