

Synthèse et propriétés de nouveaux triazaphospholes : les 5-méthylthio 1,2,4,3-triazaphospholes

YOUSSEF KANDRI RODI

Laboratoire de chimie organique hétérocyclique, Avenue Ibn Batouta Faculté des Sciences, Rabat, Maroc

LUCIEN LOPEZ,¹ CHRISTIAN MALAVAUD¹ ET MARIE-THÉRÈSE BOISDON

Synthèse, structure et réactivité de molécules phosphorées, Unité de recherche associée au Centre National de la recherche scientifique n° 454, Université Paul Sabatier, 118 Route de Narbonne, 31062 Toulouse Cédex, France

ET

JEAN-PIERRE FAYET

Laboratoire de chimie des matériaux inorganiques, Unité de recherche associée au Centre National de la recherche scientifique n° 1311, Université Paul Sabatier, 118 Route de Narbonne, 31062 Toulouse Cédex, France

Reçu le 23 juillet 1992²

YOUSSEF KANDRI RODI, LUCIEN LOPEZ, CHRISTIAN MALAVAUD, MARIE-THÉRÈSE BOISDON et JEAN-PIERRE FAYET. *Can. J. Chem.* **71**, 1200 (1993).

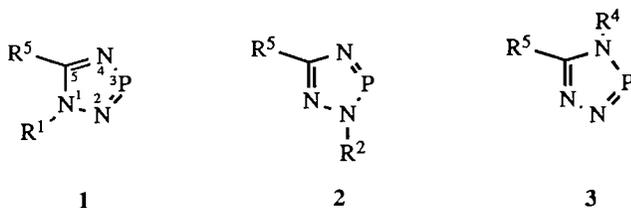
La synthèse de nouveaux 1,2,4,3-triazaphospholes est décrite : des 5-méthylthio 1,2,4,3-triazaphospholes substitués en 1, 2 ou 4. Le dérivé substitué en 1,5 **6** est stable tandis que les composés **14** et **16** substitués en position-2,5 sont en équilibre avec leurs tétramères [**14**]₄ et [**16**]₄. Les 5-méthylthio 4-alkyl 1,2,4,3-triazaphospholes n'existent que sous leurs formes tétramériques [**12**]₄ et [**13**]₄. La complexation dépolymérisante de [**12**]₄ par un acide de Lewis, conduit au triazaphosphole complexé **12**·BF₃. La position du reste triméthylsilyle du composé **16**, obtenu par silylation de **15**, a été confirmée par RMN de ¹⁵N. L'étude de la stabilité de ces systèmes par la méthode MNDO est en accord avec les résultats expérimentaux, comme l'action des 1,4-diaza-1,3-diènes avec les triazaphospholes qui conduit aux dérivés spiraniques du phosphore tétracoordonné : **21**–**25**.

YOUSSEF KANDRI RODI, LUCIEN LOPEZ, CHRISTIAN MALAVAUD, MARIE-THÉRÈSE BOISDON, and JEAN-PIERRE FAYET. *Can. J. Chem.* **71**, 1200 (1993).

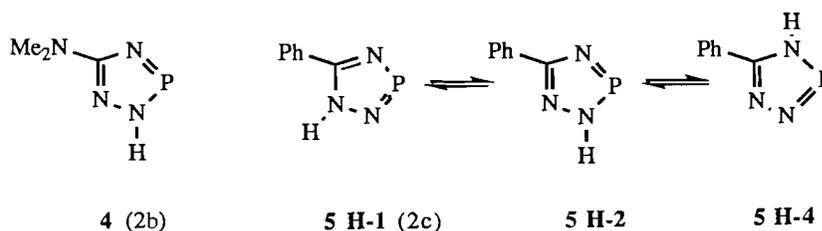
The synthesis of new 1,2,4,3-triazaphospholes is described: a number of 5-methylthio 1,2,4,3-triazaphospholes, substituted in the 1, 2, or 4 position. The 1,5-disubstituted compound **6** is stable, whereas 2,5-disubstituted compounds **14** and **16** undergo an equilibrium with their tetrameric form, the cyclotetraphosphazanes [**14**]₄ and [**16**]₄. 5-Methylthio 4-alkyl 1,2,4,3-triazaphospholes exist only in the tetrameric forms [**12**]₄ and [**13**]₄. [**12**]₄ can be depolymerized by complexation with a Lewis acid, giving the complexed triazaphosphole **12**·BF₃. The ¹⁵N NMR spectrum of compound **16**, the N-silylated derivative of **15**, allows us to confirm the position of the trimethylsilyl group. MNDO calculations are in good agreement with experimental results, such as the reaction of 1,4-diazadienes with triazaphospholes providing new tetracoordinated phosphorus spirocompounds **21**–**25**.

Introduction

Les 1,2,4,3-triazaphospholes peuvent exister sous trois formes isomères : **1**, **2**, **3**.

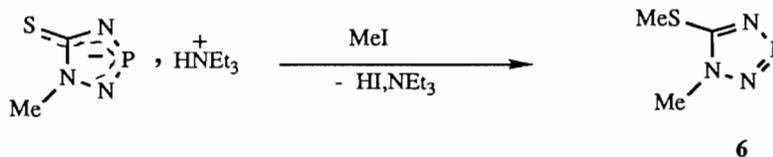


Seuls les dérivés disubstitués en 1,5 (**1**) et en 2,5 (**2**) par des groupements alkyles, dialkylamino- ou aryles sont stables (**1**, **2**). La complexation par un acide de Lewis (BF₃) en position 2 stabilise l'isomère **3**; elle a permis une détermination de la structure d'un isomère **3** (R = R' = iPr) par diffraction des rayons X, ainsi que l'observation par RMN de ³¹P d'isomères complexés par BF₃ (**3**), comme cela a déjà été signalé pour les 1,3,2-diazaphospholes (**4**). Les dérivés monosubstitués sont rares; seuls les composés **4** (**2b**) et **5** (**2c**) ont été décrits.



Nous avons récemment obtenu le 1-méthyl 5-méthylthio 1,2,4,3-triazaphosphole **6** par action de l'iodure de méthyle sur un sel de triazaphospholinium (**5**) :

1. Auteurs à qui adresser toute correspondance.
2. Revision reçue le 3 mai 1993.



6

La présence de l'atome de soufre en position 5 introduit un facteur de délocalisation électronique dans ces molécules et nous a incité à étudier la synthèse de triazaphospholes substitués par des groupements 5-méthylthio. Nous avons effectué des calculs MNDO sur divers 1,2,4,3-triazaphospholes pour essayer d'interpréter leurs différences de stabilité. Enfin nous avons étudié l'addition des 1,4-diaza 1,3-diènes sur ces 5-méthylthio triazaphospholes : la réaction dépend de l'électrophilie de l'atome de phosphore.

Résultats et discussion

1. Synthèse des iodhydrates de 3-méthylthio semicarbazides

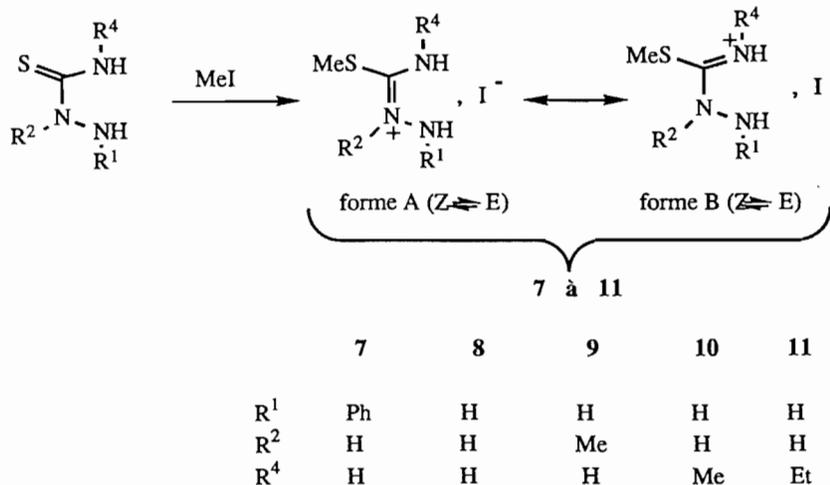
Les triazaphospholes **1**, **2**, **3** sont obtenus, le plus souvent, par action de la tris(diméthylamino)phosphine sur les chlorhydrates (ou iodhydrates) d'amidrazones correspondants (**1**, **2b**, **2d**, **3**), dont la synthèse nécessite plusieurs étapes (**3**, **6**).

Nous avons utilisé une réaction analogue à partir des iodhydrates de 3-méthylthio semicarbazides **7–11**, qui sont obtenus avec de bons rendements par addition de l'iodure de méthyle sur les thiosemicarbazides correspondantes (**7**).

2. Synthèse des 5-méthylthio 1,2,4,3-triazaphospholes

L'ensemble des réactions de la tris(diméthylamino)phosphine effectuées sur les iodhydrates des 3-méthylthio semicarbazides **7–11** est présenté dans le schéma 1.

Les 3-méthylthio semicarbazides conduisent, suivant la position et la nature du substituant sur l'azote, à trois types de dérivés : (i) des composés stables du phosphore dicoordonné **6** et **15**; (ii) des composés du phosphore dicoordonné **14** et **16** en équilibre thermique observable avec leurs tétramères : composés du phosphore tricoordonné [**14**]₄ et [**16**]₄; (iii) des tétramères [**12**]₄ et [**13**]₄.



Synthèse des tétramères [**12**]₄ et [**13**]₄

À partir des 3-méthylthio semicarbazides **10** et **11**, on obtient respectivement les tétramères [**12**]₄ et [**13**]₄, mis en évidence par RMN de ³¹P et par spectrométrie de masse par ionisation chimique, dans le méthane. Par chauffage de [**12**]₄ et de [**13**]₄, dans le toluène ou la pyridine à l'ébullition, on n'observe pas en RMN de ³¹P, d'équilibre tétramère ⇌ monomère, comme dans le cas de cyclotétraphosphazanes dérivant de 4,5-benzo 1,3,2-diazaphospholes (**4**). Le composé [**12**]₄ est facilement dépolymérisable par action du trifluorure de bore. Le monomère complexé **12**,BF₃ a été caractérisé par analyse et par spectrographie de RMN de ¹H, ³¹P, ¹³C, ¹¹B, par IR et par son spectre de masse. Ces données sont en faveur d'une complexation de BF₃ en position 2 (*J*_{PF} = 35 Hz), comme dans le 4,5-diisopropyl 1,2,4,3-triazaphosphole (**3**).

Synthèse des monomères **6** et **15**

Le composé **6** a déjà été préparé par action de l'iodure de

méthyle sur un sel de triazaphospholinium (**5**). Il s'obtient également à partir de l'iodhydrate de 3-méthylthio semicarbazide **9** et de la tris(diméthylamino)phosphine. Le dérivé **15**, obtenu à partir de la 3-méthylthio semicarbazide **8**, est solide à la température ordinaire. Ses caractéristiques physicochimiques (RMN ¹H, ¹³C, IR, spectre de masse) indiquent qu'il s'agit d'un dérivé du phosphore dicoordonné monomère; cependant il peut exister sous trois formes isomères selon la position du proton sur les azotes 1, 2 ou 4. Le spectre RMN de ³¹P du mélange réactionnel de **15** dans le toluène montre deux signaux P^{II} à 250 et 246 ppm et un massif bien résolu entre 71,15 et 63,8 ppm, alors que le spectre de **15** isolé puis dissous dans la pyridine présente, à température ambiante, un seul signal large entre 254 et 250 ppm. Ce signal pourrait correspondre à un échange rapide entre les trois isomères facilité par la basicité de la pyridine. Quand on chauffe la solution jusqu'à 90°C, l'allure du signal reste inchangée; par contre, quand on refroidit

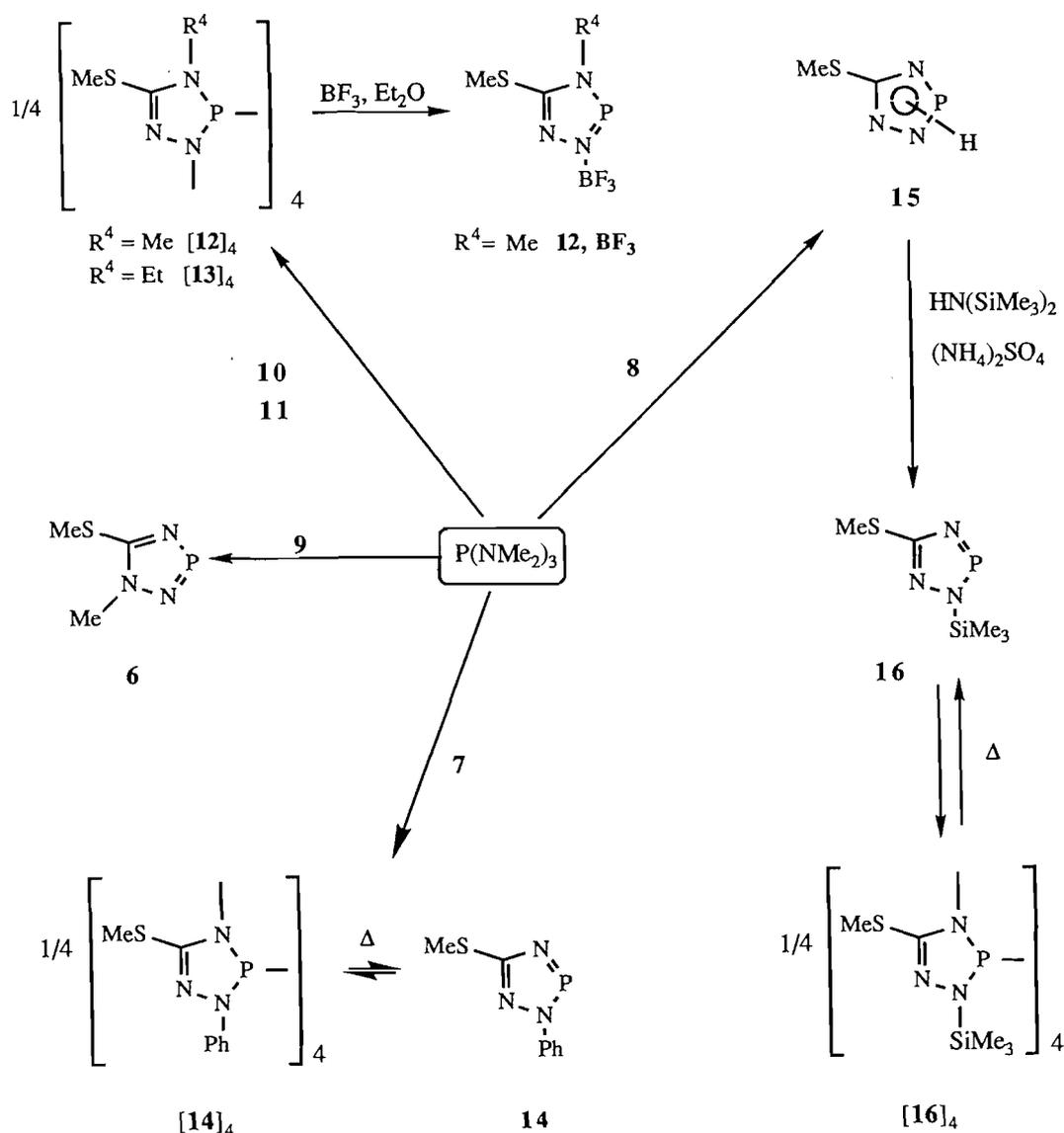


SCHÉMA 1. Synthèse des 5-méthylthio 1,2,4,3-triazaphospholes.

jusqu'à -35°C , on observe un affinement du signal vers 252 ppm et l'apparition de plusieurs signaux dans le domaine des composés du phosphore tricoordonné : un signal large vers 58 ppm, qui pourrait être l'oligomère du composé **15** H-2 et un système AA'XX' ($\delta = 74,1$ et $63,3$ ppm; $J_{\text{PNP}} + J'_{\text{PNP}} = 136$ Hz) analogue à ceux que l'on observe dans les 1,2,4,3-triazaphospholes 4,5-disubstitués (3); nous pensons donc que ce système est dû à la présence de l'oligomère de **15** H-4. Quand on revient à la température ordinaire, les signaux des composés du phosphore tricoordonné disparaissent, et on observe à nouveau le signal large vers 252 ppm, montrant qu'il s'agit d'un équilibre thermique.

À partir des composés du phosphore dicoordonné **15** et **6**, nous avons préparé les composés du phosphore tétracoordonné **17** et **18** par addition d'ammoniac en présence de soufre (schéma 2).

Cette addition d'ammoniac, en présence de soufre, a déjà été observés sur des 1,2,4,3-triazaphospholes disubstitués par des groupements aryles ou alkyles (8). Le composé **18** réagit lentement avec la pyridine. Au bout d'une heure, on ob-

serve la précipitation d'un nouveau produit **19**, forme salifiée de **18**.

Synthèse des tétramères $[\mathbf{14}]_4$ et $[\mathbf{16}]_4$ en équilibre avec leur forme monomère

Le dérivé $[\mathbf{14}]_4$ obtenu par action de la méthylthiosemicarbazide **7** sur la tris(diméthylamino)phosphine et le dérivé $[\mathbf{16}]_4$ est obtenu à partir de **15** (schéma 1). Leurs spectres de masse obtenus par ionisation chimique (CH_4), montrent qu'il s'agit de tétramères. À la température ordinaire, ces dérivés sont des oligomères de composés du phosphore dicoordonné; si on les chauffe en solution dans la pyridine, on observe en RMN de ^{31}P les signaux des monomères **14** et **16**. Les caractéristiques de ces équilibres sont rassemblées dans le tableau 1.

Lors de la silylation de **15** par action de l'hexaméthyl-disilazane (schéma 1), le groupement SiMe_3 pourrait se fixer en 1, 2 ou 4. Les spectres RMN de ^{15}N (9) permettent de distinguer les 1,2,4,3-triazaphospholes disubstitués en 1,5 ou en 2,5 (les monomères disubstitués en 4,5 ne sont pas stables). Nous n'avons pas enregistré le spectre de RMN de ^{15}N de **14**, sa solubilité étant insuffisante dans le toluène à

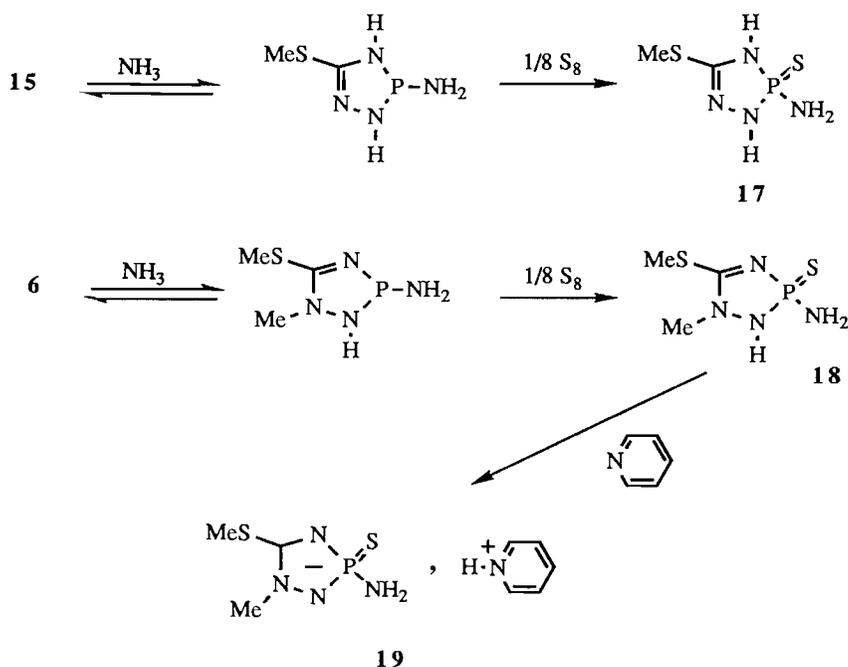


SCHÉMA 2. Synthèse des composés 17-19.

TABLEAU 1. RMN de ^{31}P à température variable des composés $[\mathbf{14}]_4$ et $[\mathbf{16}]_4$ dans $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$

	Tétramères		Monomères	
	$[\mathbf{14}]_4$	$[\mathbf{16}]_4$	$\mathbf{14}$	$\mathbf{16}$
$\delta^{31}\text{P}$ (ppm)	79,6	72	247	274
$T = 30^\circ\text{C}$	100%	75%	0%	25%
$T = 110^\circ\text{C}$	20%	0%	80%	100%

chaud. Dans le tableau 2, nous comparons les spectres RMN de ^{15}N de $\mathbf{6}$ et $\mathbf{16}$ à ceux de $\mathbf{1}$ ($\text{R}^1=\text{Me}$, $\text{R}=\text{Ph}$) et $\mathbf{2}$ ($\text{R}^2=\text{Me}$, $\text{R}=\text{Ph}$) (9).

La valeur de $\delta^{15}\text{N}^{\text{I}}$ (-165 ppm) du composé $\mathbf{6}$ est bien caractéristique d'un triazaphosphole disubstitué en 1,5; quant à la valeur de $\delta^{15}\text{N}^{\text{IP}}$ (-50 ppm) du dérivé $\mathbf{16}$, elle correspond bien à celle d'un isomère disubstitué en 2,5.

3. Etude de la stabilité relative des 1,2,4,3-triazaphospholes

Généralement les hétérocycles du phosphore dicoordonné présentent une bonne stabilité : phosphinines (17), 1,2,3-diazaphospholes (18), etc. Pourtant nous venons de voir que certains triazaphospholes à double liaison $\text{P}=\text{N}$ peuvent donner lieu à des équilibres monomère-oligomère ou s'oligomériser spontanément de façon irréversible. L'expérience montre que les dérivés des trois triazaphospholes isomères $\mathbf{1}$, $\mathbf{2}$, $\mathbf{3}$ ont des stabilités différentes : les plus stables sont les dérivés de l'isomère $\mathbf{2}$ alors que ceux de l'isomère $\mathbf{3}$ existent seulement sous forme complexée ou sous forme de tétramère (3); quant aux dérivés de l'isomère $\mathbf{1}$, leur stabilité dépend des substituants. Plusieurs études théoriques ont été consacrées à des composés du phosphore dicoordonné : $\text{HP}=\text{NH}$ (10, 11), $\text{HP}=\text{CH}_2$ (11), $\text{HP}=\text{O}$ (14); triazaphospholes (12), dérivés de phosphinines (15, 16), etc.

Nous avons essayé d'expliquer la stabilité relative des

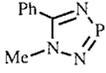
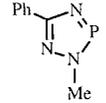
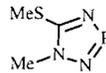
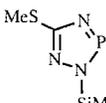
triazaphospholes et certains aspects de leur réactivité en utilisant la méthode MNDO (21, 22), moins rigoureuse que les méthodes employées dans les exemples précédents mais beaucoup plus simple et qui donne souvent des résultats intéressants. Les calculs théoriques ont été effectués pour l'ensemble des conformations des triazaphospholes. Les approximations de base dans la méthode MNDO utilisée incluent un modèle semi-empirique pour les intégrales à deux centres (21). Pour juger de la fiabilité de cette méthode, on peut comparer les valeurs calculées en MNDO pour les chaleurs de formation, les géométries moléculaires, les potentiels d'ionisation et les moments dipolaires aux valeurs expérimentales (22); on constate le bon accord, ce qui justifie l'utilisation de la méthode. Dans le tableau 3, sont rassemblées les énergies totales et les charges électroniques portées par les atomes de quelques 1,2,4,3-triazaphospholes : les trois isomères monosubstitués ($\text{R}-1 = \text{R}-2 = \text{R}-4 = \text{H}$, $\text{R}-5 = \text{SCH}_3$), leurs complexes et enfin une série d'isomères disubstitués ($\text{R}-1 = \text{R}-4 = \text{CH}_3$, $\text{R}-2 = \text{CH}_3$ ou $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$, $\text{R}-5 = \text{CH}_3$, SCH_3).

Les énergies totales sont voisines ($\Delta E = 3$ eV) dans les trois isomères non substitués. La monosubstitution en 5 ($\text{R}^5 = \text{SCH}_3$) stabilise fortement les formes monomères, puisque les valeurs des énergies électroniques totales diminuent de près de 400 eV. Dans la série des isomères disubstitués par des groupements CH_3 ($\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^4, \text{R}^5 = \text{CH}_3$), l'isomère 4,5-diméthyl 1,2,4,3-triazaphosphole a une énergie électronique totale très supérieure à celle des autres isomères (+150 eV). Ce résultat pourrait expliquer le fait que les triazaphospholes disubstitués en 4,5 monomères ne sont pas connus, contrairement aux dérivés substitués en 1,5 et 2,5. Enfin le calcul montre la très grande stabilisation des trois isomères par un acide de Lewis, le trifluorure de bore, les énergies passant de -1200 à -2400 eV.

Charges partielle

La liaison $\text{P}=\text{N}$ est fortement polarisée dans tous les dérivés étudiés, comme cela avait déjà été montré dans le cas

TABLEAU 2. Caractéristiques des spectres RMN de ^{15}N des 5-Ph 1-Me et 5-Ph 2-Me 1,2,4,3-triazaphospholes et des composés **6** et **16**

	δN^1	$^2J_{\text{NP}}$	δN^2	$^1J_{\text{NP}}$	δN^3	$^1J_{\text{NP}}$	Référence
	156,5(s)	0	-10,4(d)	85,6	-87(d)	85,6	9
	-42,7(d)	6	-117,8(d)	86,6	-99(d)	87,6	9
	-165(s)		-9,2(d)	85,3	-98,1(d)	87,5	5 ^a
	-50,4(s)	0	-97,8(d)	89,3	-95,6(d)	82,0	

^aCes valeurs remplacent celles données dans la référence 5.

TABLEAU 3. Calculs MNDO de 1,2,4,3-triazaphospholes **1**, **2**, **3** (charges des différents atomes, moment dipolaire et énergie totale de la molécule)

R-5	N-R	<i>E</i> totale (eV)	$\mu_{(D)}$	N-1	N-2	P-3	N-4	C-5
H	H-1	-934,015	4,13	-0,1754	-0,2596	+0,3455	-0,3709	+0,0708
CH ₃	CH ₃ -1	-1246,95	4,60	-0,1858	-0,2577	+0,3361	-0,606	+0,0377
SCH ₃	H-1	-1297,49	4,19	-0,1755	-0,2619	+0,3706	-0,334	+0,1713
H	H-1 BF ₃ 4	-2447,74	10,15	-0,1535	-0,2735	+0,6043	-0,3481	+0,1887
H	H-2	-934,272	2,08	-0,1234	-0,3156	+0,4204	-0,3700	+0,0082
CH ₃	CH ₃ -2	-1247,41	2,37	-0,1129	-0,3347	+0,4153	-0,3599	-0,0277
SCH ₃	H-2	-1328,66	3,54	-0,1387	-0,3151	+0,4444	-0,3470	-0,0104
SCH ₃	CH ₃ -2	-1485,10	3,99	-0,1392	-0,3353	+0,4418	-0,3474	-0,0098
SCH ₃	Si(CH ₃) ₃ -2	-1924,81	4,42	-0,1410	-0,4683	+0,4071	-0,3438	-0,0121
H	H-2 BF ₃ -4	-2447,95	10,21	-0,0910	-0,3309	+0,7213	-0,3271	+0,0867
H	H-4	-931,206	5,26	-0,1722	+0,1692	+0,1987	-0,2355	+0,0386
CH ₃	CH ₃ -4	-1087,40	5,75	-0,1748	-0,1696	+0,1941	-0,2607	+0,0413
SCH ₃	H-4	-1328,68	3,35	-0,1173	-0,2314	+0,3205	-0,3276	-0,076
H	H-4 BF ₃ -2	-2444,57	13,43	-0,0747	-0,1676	+0,5505	-0,2657	+0,0441

^aDans la colonne N-R, est indiquée la nature du reste R suivie du numéro de l'atome d'azote concerné, puis, le cas échéant, du site de complexation.

de HP=NH (11), avec une séquence décroissante : dérivés 2-substitués > dérivés 1-substitués > dérivés 4-substitués.

L'atome d'azote N-4 porte la charge négative la plus grande, ce que confirme l'expérience puisque la complexation avec BF₃ se fait bien sur cet azote pour les isomères disubstitués-1,5 (2f) et 2,5 (9). Dans l'isomère CH₃-4, la complexation avec BF₃ se fait en N-2 (3), sans doute à cause de la substitution de N-4, L'atome de phosphore, compte tenu de son électronégativité, est toujours polarisé positivement par rapport aux atomes d'azote. Cette charge varie en fonction des isomères selon la même séquence.

L'action des diazadiènes sur les 1,2,4,3-triazaphospholes illustre parfaitement ce résultat : ce sont les 1,2,4,3-triazaphospholes disubstitués en 2,5 qui sont les plus réactifs (13).

Moment dipolaire

Les moments expérimentaux sont en bon accord avec les moments calculés.³ Remarquons que les molécules les moins

polarisées sont H-2 et Me-2 (cf. tableau 3) dont les moments dipolaires respectifs sont 2,08 et 2,37 D. Les moments dipolaires théoriques sont ordonnés suivant la séquence : $\mu(\text{R}4) > \mu(\text{R}1) > \mu(\text{R}2)$.

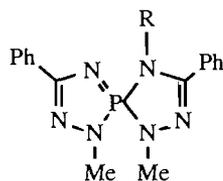
On remarque que les molécules qui ont tendance à s'oligomériser possèdent un moment dipolaire élevé : les dérivés substitués en 4,5.

4. Action des 1,4-diaza 1,3-diènes sur les 5-méthylthio 1,2,4,3-triazaphospholes

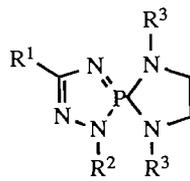
La caractérisation par voie chimique des composés du phosphore dicoordonné est un problème intéressant, puisque ces composés peuvent être en équilibre avec leurs oligomères quelquefois en quantité si faible que les méthodes spectroscopiques ne permettent pas leur détection. Donc nous avons proposé une méthode de caractérisation spécifique des hétérocycles à motif -N-P=N-, basée sur l'électrophilie du phosphore, en utilisant comme réactifs les diazadiènes (13) et non une cycloaddition [2 + 4] sur la double liaison P=N. On obtient des composés spiranniques du schéma 3. Ces composés spiranniques du phosphore tétracoordonné, possédant un environnement de quatre atomes d'azote, sont

3. Avec le 5-phényl 1-méthyl 1,2,4,3 triazaphosphole (μ_{exp} 5.66 D) et avec le 2-méthyl 5-isopropyl 1,2,4,3 triazaphosphole (μ_{exp} 2.28 D).

rares. À notre connaissance, seuls, deux dérivés de composés analogues, préparés par d'autres voies, sont décrits (19, 20) :



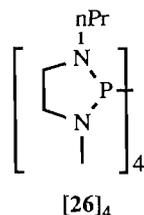
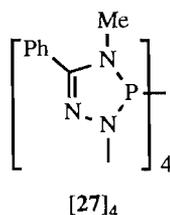
R = H, Me (19)



(20)

Il nous a paru intéressant d'étudier l'action des 1,4-diaza 1,3-diènes **20** sur les différents 5-méthylthio 1,2,4,3-triazaphospholes que nous avons synthétisés (schéma 3). Quand la réactivité du triazaphosphole est insuffisante, nous avons utilisé son complexe avec BF_3 , car la complexation augmente la charge positive de l'atome de phosphore et probablement son électrophilie (schéma 3).

Le diaza-4,5 diène-1,3 **20a** ($\text{R}=\text{nPr}$) est plus réactif, car plus nucléophile, que le diazadiène **20b** ($\text{R}=\text{Ph}$). On remarque aussi que les triazaphospholes disubstitués en 2,5 sont les dérivés qui réagissent le mieux. Par exemple **15** qui existe exclusivement sous forme monomère réagit totalement en un quart d'heure, à température ambiante. La réaction est plus lente (2–3 h) et nécessite une température plus élevée quand le triazaphosphole est en équilibre avec sa forme tétramère : c'est le cas des dérivés **14** et **16**. On a montré que l'étape initiale de cette réaction est une attaque nucléophile du doublet libre de l'un des atomes d'azote du diazadiène, sur l'atome de phosphore dicoordonné. Les tétramères P^{III} qui ne sont pas en équilibre avec la forme monomère P^{II} , ne réagissent pas; ce réactif peut donc constituer un test pour cet équilibre. D'autre part, les triazaphospholes disubstitués-2,5 réagissent en 1 h à la température ordinaire, tandis que les composés disubstitués-1,5 réagissent en 60 h à 80–100°C (13). Lorsque l'on chauffe **6** avec **20a** pendant 2 jours dans le benzène à 80°C, on obtient seulement 10% du dérivé spirannique **24a**, caractérisé par son déplacement chimique de RMN de ^{31}P . Dans les mêmes conditions, **20b** ne réagit pas avec **6**. Notons que **20a** n'a pas réagi sur $[\mathbf{12}]_4$ après 48 h à 100°C dans le toluène ou la pyridine. Nous avons déjà étudié l'action de **20a** sur les tétramères $[\mathbf{26}]_4$ et $[\mathbf{27}]_4$, dont la forme monomère P^{II} n'est pas observable par RMN de ^{31}P .

[26]₄[27]₄

$[\mathbf{26}]_4$ n'a pas réagi, même après chauffage pendant plusieurs jours à 100°C dans la pyridine (ou $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_5$), tandis que $[\mathbf{27}]_4$ réagit quand on le chauffe à 100°C pendant 2 h dans la pyridine (14). Il semble donc que $[\mathbf{12}]_4$ n'est pas en équilibre avec son monomère, le groupement SMe augmentant la stabilité de $[\mathbf{12}]_4$ qui devient alors comparable à celle de $[\mathbf{26}]_4$. On peut aussi supposer que l'électrophilie de l'atome de phosphore de **12** est réduite par la présence de SMe. Cette dernière hypothèse semble plus plausible, si la réaction se fait sous contrôle des charges, puisque la complexation de **6**

par BF_3 , en augmentant la charge positive sur P, entraîne une réaction instantanée de **20** pour donner les dérivés spiranniques **24**, BF_3 . De même la réaction entre **12**, BF_3 et **20** est instantanée (schéma 3). D'après les spectres RMN de ^1H , le spirophosphazène obtenu est probablement complexé sur l'azote N-2 du cycle triazaphospholique. La liaison azote-bore est très forte : en effet la décomplexation de **24**, BF_3 par addition d'une quantité stoechiométrique de DBU nécessite 2 jours à température ambiante.

Ainsi les diazadiènes **20** constituent non seulement des réactifs de détection du phosphore dicoordonné à enchaînement -N-P=N- mais aussi peuvent permettre une appréciation qualitative de son électrophilie.

Conclusion

La synthèse de ces nouveaux 1,2,4,3-triazaphospholes indique clairement que l'introduction d'un groupement thio-méthyle en position 5 conduit à une destabilisation par rapport aux triazaphospholes issus d'amidrazones. Les 5-méthylthio 1,2,4,3-triazaphospholes substitués en position 2 illustrent ce comportement. C'est ainsi que l'on a pu mettre en évidence, l'existence d'un équilibre thermique : phosphazane $\text{P}^{\text{III}} \rightleftharpoons$ phosphazène P^{II} . Il en est de même du 5-méthylthio 1,2,4,3-triazaphosphole **15** en solution dans la pyridine, mis en évidence à basse température.

Les résultats (énergie totale et charges) des calculs effectués par la méthode MNDO apportent un élément de prévision de la réactivité de ces hétérocycles; les résultats expérimentaux confirment ces prévisions : site de complexation, addition des diazadiènes ou observation de l'équilibre. Cependant la stabilité relative des trois isomères est conservée.

L'introduction d'un reste fonctionnel en position-5 ou -2 des groupements -SMe ou -SiMe₃ ouvre des possibilités de réaction très intéressantes.

Partie expérimentale

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

Les spectres de masse ont été effectués sur spectromètre Varian Mat 311 A, soit par impact électronique, soit par desorption de champ (NH_3 , CH_4).

Les spectres de RMN de ^{31}P (32,44 MHz) et de ^1H (80 MHz) ont été obtenus sur un spectromètre Bruker AC 80, ceux de ^{13}C sur spectromètres Bruker AC 80 (20,15 MHz), AC 200 (50,32 MHz), AC 250 (62,90 MHz).

Les spectres de RMN de ^{15}N et ^{19}F ont été réalisés sur un spectromètre Bruker AM 300 WB; les déplacements chimiques sont donnés par rapport à CH_3NO_2 pour l'azote ^{15}N et CF_3COOH pour le fluor ^{19}F (en réf. externe).

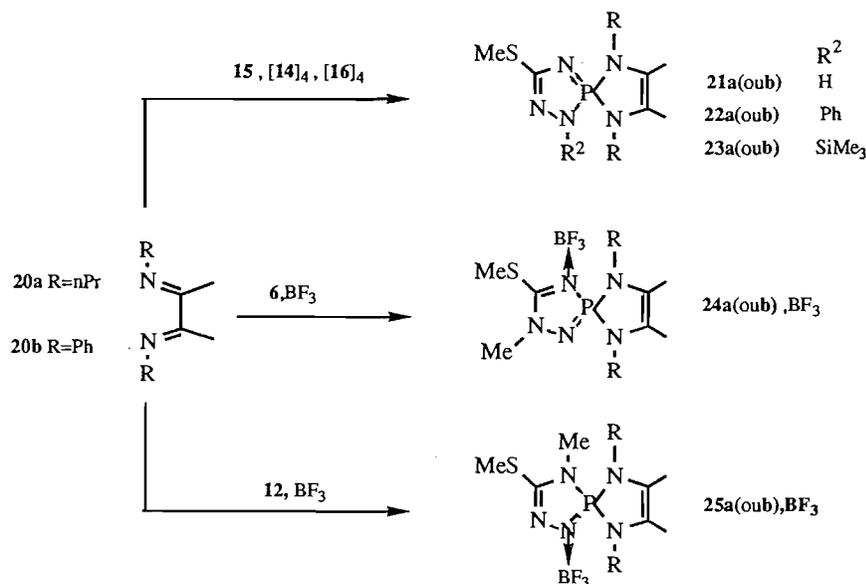
Les analyses élémentaires ont été effectuées par le service central de microanalyse de CNRS et par le laboratoire d'analyse de l'École Nationale Supérieure de Chimie de Toulouse.

Iodhydrates de 3-méthylthio semicarbazide 7–11

Ils ont été préparés selon la référence 7. Certains sont nouveaux.

1-Phényl 3-méthylthio semicarbazide 7 : (68%) F 183°C; δH (80 MHz; $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) : 2,81 (3H, s, CH_3), 6,8–7,2 (5H, m, Ph), 10,5 (4H, s, NH); δC (50,32 MHz; $\text{DMSO}-d_6$) : 13,60 (CH_3), 110–145 (m, CHPh), 170,50 ($>\text{C}=\text{N}$). Anal. calc. pour $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{IN}_3\text{S}$: C 31,17; H 3,90; N 13,64%. Tr. : C 31,06; H 3,97; N 14,09%.

3-Méthylthio semicarbazide 8 : (75%) F 137°C (lit. (7) F 136–140°C (7)); δH (80 MHz; $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) : 2,74 (3H, s, CH_3), 8,71 (4H, s, NH); δC (50,32 MHz; $\text{DMSO}-d_6$) : 13,63 (CH_3), 167,60 ($>\text{C}=\text{N}$).

SCHÉMA 3. Réaction des 1,4-diaza 1,3-diène **20** sur les 5-méthylthio 1,2,4,3-triazaphospholes.

2-Méthyl 3-méthylthio semicarbazide 9 : (79%) *F* 166°C; δ H (80 MHz; C_5D_5N) : 2,51 (3H, s, SCH₃), 3,35 (3H, s, NCH₃), 5,52 (2H, s, NH); 8,29 (2H, s, NH); δ C (50,32 MHz; DMSO-*d*₆) : 14,1 (SCH₃), 42,26 (N-CH₃), 171,0 (>C=N-). Anal. calc. pour C₃H₁₀N₃S : C 14,63; H 4,06; N 17,07%. Tr. : C 14,47; H 4,00; N 17,01%.

3-Méthylthio 4-méthyl semicarbazide 10 : (70%) *F* 170°C (lit. (7) *F* (163°C); δ H (80 MHz; C_5D_5N) : 2,44 (3H, s, SCH₃), 2,92 (3H, s, NCH₃), 8,1 (4H, s, NH); δ C (50,32 MHz; DMSO-*d*₆) : 12,96 (SCH₃), 30,24 (N-CH₃), 168,10 (>C=N-).

3-Méthylthio 4-éthyl semicarbazide 11 : (73%) *F* 174°C; δ H (80 MHz; C_5D_5N) : 1,07 (3H, t, *J* 7,1, CH₃-C-N), 2,42 (3H, s, SCH₃), 3,29 (2H, q, *J* 7,1, C-CH₂-N), 6,0 (4H, s, NH); δ C (50,3 MHz; DMSO-*d*₆) : 13,79 (CH₃-CN), 14,70 (S-CH₃), 38,80 (C-CH₂-N), 166,70 (<C=N-). Anal. calc. pour C₄H₁₂IN₃S : C 18,46; H 4,62; N 16,15%. Tr. : C 18,31; H 4,57; N 16,09%.

5-Méthylthio 1,2,4,3-triazaphosphole **6**, **15** et cyclotétraphosphazanes [**12**]₄, [**13**]₄

Un mélange équimoléculaire de tris(diméthylamino)phosphine et d'iodhydrate de méthylthiosemicarbazide (2×10^{-3} mol) dans 10 mL de toluène fraîchement distillé, est chauffé au reflux. La diméthylamine formée, entraînée par un courant d'azote sec, est titrée par une solution molaire d'acide chlorhydrique. On neutralise environ 90% de la quantité théorique d'amine en 3 heures. On décante très rapidement, à chaud sous argon, pour éliminer l'iodhydrate de diméthylamine.

Pour **6**, la solution obtenue est concentrée sous vide puis distillée sous pression réduite.

Pour **15**, [**12**]₄ et [**13**]₄ : dans le filtrat apparaît très rapidement, en refroidissant, un précipité que l'on recristallise dans le toluène. La précipité, lavé à l'hexane, est séché sous vide sur P₂O₅.

1-Méthyl 5-méthylthio 1,2,4,3-triazaphosphole 6 : (82%) *E*_b 45°C/0,5 Torr (1 Torr = 133,3 Pa); ν_{\max} , cm⁻¹ (CH₂Cl₂) : 1619 (C=N); δ P (32,44 MHz; C₆D₆) : 261 (s); δ H (80 MHz, CDCl₃) : 2,67 (3H, s, SCH₃), 3,86 (3H, d, *J* 0,9, NCH₃); δ C (50,32 MHz; C₆D₆) : 16,42 (SCH₃), 32,60 (d, *J* 3,6, NCH₃), 160,40 (d, *J* 15,9, >C=N-); SM (70 eV) *m/z* : 63 [12, (CH₃)₂ SH⁺], 74 (100, PN₃CH₃), 89 (34, M⁺-58), 102 (43, M⁺-PN), 119 (12, M⁺-28), 147 (35, M⁺). Anal. calc. pour C₃H₆N₃PS : C 24,49; H 4,08; N 28,60; P 21,08; S 21,67%. Tr. : C 24,45; H 4,17; N 28,87; P 20,66; S 21,68%.

5-Méthylthio 1,2,4,3-triazaphosphole 15 : (86%) *F* 101°C; ν_{\max} , cm⁻¹ (CH₂Cl₂) : 3325 (NH), 1625 (C=N); δ P (32,44 MHz;

C₆D₆) : 251,4 (s); δ H (80 MHz; C_5D_5N) : 2,42 (3H, s, SCH₃), 10,78 (1H, s, NH); δ C (50,32 MHz; C₆D₆) : 15,5 (SCH₃), 167 (>C=N-); SM (70 eV) *m/z* : 28 (57,5, N₂), 88 (100, M⁺ - PN), 105 (17,3, CH₃SCNP), 133 (61, M⁺). Anal. calc. pour C₂H₄N₃PS : C 18,05; H 3; N 31,58; P 23,31; S 24,06%. Tr. : C 18,03; H 3,04; N 32; P 22,83; S 24%.

[**12**]₄ : (68%) *F* 159°C; ν_{\max} , cm⁻¹ (CH₂Cl₂) : 1602 (C=N); δ P (32,44 MHz; C_5D_5N) : 70-82 (m); δ H (80 MHz; C_5D_5N) : 1,30 (3H, m, SCH₃), 2,45 (3H, m, NCH₃); SM (DCI, NH₃) *m/z* : 134 (21, M/4⁺ + 1 - N₂), 162 100, M/4⁺ + 1), 322 (58, M/2⁺), 353 (3, M/2⁺ + 31), 483 (2, 3M/4⁺), 644 (1, M⁺). Anal. calc. pour C₃H₆N₃PS : C 24,49; H 4,08; N 28,60; P 21,08; S 21,67%. Tr. : C 25,31; H 4,87; N 29,01; P 20,21; S 20,60%.

[**13**]₄ : (72%) *F* 166°C; ν_{\max} , cm⁻¹ (CH₂Cl₂) : 1595 (C=N); δ P (32,44 MHz; C_5D_5N) : 69-87 (m); δ H (80 MHz; C_5D_5N) : 1,25 (3H, m, N-CH₂-CH₃), 2,50 (3H, m, SCH₃), 3,25 (2H, m, N-CH₂-CH₃). Anal. calc. pour C₄H₈N₃PS : C 29,81; H 4,97; N 26,09; P 19,25; S 19,86%. Tr. : C 29,92; H 5,04; N 25,84; P 18,95; S 21,25%.

[**14**]₄ : (81%) *F* 198°C; δ P (32,44 MHz; C_5D_5N) : 76-81 équilibre observable 1/4 [**14**]₄ \rightleftharpoons **14** (cf. tableau 1); δ H (80 MHz; C_5D_5N ; 110°C) : 2,57 (3H, s, SCH₃), 7,0-8,0 (m, Ph); SM (DCI, NH₃) *m/z* : 104 (68,2 M/4⁺ - N₂Ph), 181 (100, M/4⁺ - N₂), 209 (95, M/4⁺), 388 (15, M/2⁺ - 30), 418 (12, M/2⁺), 836 (1, M⁺). Anal. calc. pour C₈H₈N₃PS : C 45,93; H 3,83; N 20,10; P 14,83; S 15,31%. Tr. : C 46,23; H 4,18; N 19,80; P 14,96; S 14,74%.

2-Triméthylsilyl 5-méthylthio 1,2,4,3-triazaphosphole **16**

À une suspension de 3 g de **15** ($2,25 \times 10^{-2}$ mol) dans 60 mL de dichloroéthane sont ajoutés 4,03 g ($2,5 \times 10^{-2}$ mol) d'hexaméthylidisilazane; on catalyse la réaction avec 20 mg de sulfate d'ammonium. Le mélange réactionnel est chauffé au reflux du solvant. L'ammoniac formé au cours de la réaction est dosé par une solution molaire d'acide chlorhydrique. Quand le dégagement est fini, on concentre la solution, et on distille le résidu obtenu. (75%). *E*_b 68°C/5 $\times 10^{-3}$ Torr; δ P (32,44 MHz; C_5D_5N ; cf. tableau 1) : 274 (25% **16**), 70-80 (75% [**16**]₄); δ H (80 MHz; C_5D_5N ; 110°C) : 0,49 (9H, d, *J* 0,52, Si(CH₃)₃), 2,48 (3H, s, SCH₃); δ C (50,3 MHz; C_5D_5N ; 92°C) : -0,38 (d, *J* 3,6, Si(CH₃)₃), 14,83 (SCH₃), 170,5 (d, *J* 21, >C=N); δ N (cf. tableau 2). SM (DCI, NH₃) *m/z* : 105 (100, C₂H₄SNP⁺), 134 (83, C₃H₁₁N₂PSi), 147 (32, C₃H₁₀N₃PSi), 206 (24, M/4⁺ + 1), 227 (15), 373 (11), 419 (3), 579 (3), 819 (3, M⁺ - 1). Anal. calc. pour C₃H₁₁N₃PSSi : C 29,27; H 5,87; N 20,49; P 15,12; S 15,61; Si 13,66%. Tr. : C 29,25; H 5,94; N 19,88; P 15,03; S 15,01; Si 13,49%.

2-Trifluoroborate 4-méthyl 5-méthylthio 1,2,4,3-triazaphosphole 12, BF₃

On met en suspension dans 50 mL de toluène 7.35 g (0,05 mol) de [12]_a, et on ajoute lentement, en agitant, 6.15 mL (0,05 mol) d'étherate de trifluorure de bore. Après 30 min d'agitation, on observe une dissolution complète, et après 6 h d'agitation, un précipité blanc apparaît. On filtre et on sèche sur P₂O₅ sous un vide de 10⁻³ Torr. (75%) *F* 140–142°C; δP (32,44 MHz; CD₂Cl₂): 2,59 (s); δH (80 MHz; CDCl₃): 2,89 (3H, s, SMe), 3,79 (3H, d, 7,8, NMe); δC (50,32 MHz; CD₂Cl₂): 16,1 (S-CH₃), 33,10 (d, *J* 14,6, N-CH₃), 166,00 (>C=N); δB (25,71 MHz, C₆D₆): -0,1 (q, *J*_{B-F} = *J*_{B-P} = 11); δF (282,39 MHz, C₆D₆): -71,30 (d, *J*_{F-B} = 11; *J*_{F-P} = 35). Anal. calc. pour C₃H₆BF₃N₃PS: C 16,74; H 2,79; N 19,53; P 14,42; S 14,81%. Tr.: C 16,69; H 3,25; N 18,26; P 13,96; S 15,21%.

3-Thio 3-amino 5-méthylthio 4H 1,2,4,3-triazaphospholine 17 et 3-thio 3-amino 5-méthylthio 1-méthyl 1,2,4,3-triazaphospholine 18

On ajoute 0,16 g (5 × 10⁻³) de soufre à 5 × 10⁻³ mol de **6** ou de **15** en solution dans 20 mL de benzène. On fait barboter 15 min, un courant d'ammoniac séché par passage sur potasse, dans le mélange précédent. On constate tout d'abord une dissolution complète, puis apparition d'un précipité blanc abondant.

17: (81%) *F* 173–175°C; *v*_{max}, cm⁻¹ (CH₂Cl₂): 3467 (NH₂ antisym), 3351 (NH₂ sym), 3301 (NH), 1601 (C=N); δP (32,44 MHz; C₅D₅N): 68; δH (80 MHz; C₅D₅N): 2,25 (3H, s, SCH₃), 9,5 (4H, s, NH). Anal. calc. pour C₂H₇N₄PS₂: C 13,19; H 3,85; N 30,77; P 17,03; S 35,16%. Tr.: C 13,74; H 4,02; N 30,47; P 16,79; S 35,52%.

18: (78%) *F* 119°C; *v*_{max}, cm⁻¹ (CH₂Cl₂): 3467 (NH₂ antisym), 3373 (NH₂ sym), 3307 (NH) 1605 (C=N); δP (32,44 MHz; C₅D₅N): 82; δH (80 MHz; C₅D₅N): 2,12 (3H, s, SCH₃), 2,35 (3H, s, NCH₃), 10,4 (3H, s, NH); δC (62,89 MHz; CDCl₃): 15,54 (S-CH₃), 37,89 (d, ³*J*_{P-C} 8,43, NCH₃), 169,12 (d, ²*J*_{PC} 5,16, C=N). Anal. calc. pour C₃H₉N₄PS₂: C 18,37; H 4,59; N 28,57; P 15,82; S 32,65%. Tr.: 18,99; H 4,57; N 27,83; P 15,47; S 32,41%.

Sel de pyridinium de l'3-amino 5-méthylthio 1,2,4,3-triazaphospholine 19

On dissout 0,1 g de **18** dans 3 mL de pyridine. Au bout d'une heure, se forme un précipité que l'on sépare par centrifugation. δP (32,44 MHz; D₂O): 75,7; δH (80 MHz; D₂O): 2,28 (3H, s, SCH₃) 2,75 (3H, s, NCH₃); δC (50,32; D₂O): 15,20 (SCH₃), 42,26 (NCH₃), 171,95 (C=N).

1,4-Dipropyl (ou diphényl) 2,3-diméthyl 1,4,6,8,9-penta-aza 6-méthylthio σ⁴λ₅ 5-phospha (4,4) spiro 2,5,7-nonatriène substitués 21–25

À une suspension de 2 g de **15** fraîchement préparé (1,55 × 10⁻²) mol) dans 20 mL de dichloroéthane, on ajoute (1,55 × 10⁻² mol) de **20a** ou **20b**. On observe un léger échauffement de la solution et la dissolution complète de **15**. On poursuit l'agitation 15 min.

Après évaporation du solvant, l'huile obtenue est séchée sous un vide de 10⁻² Torr pendant 2 h. Cependant les spectres RMN de ¹H montrent que l'élimination du solvant n'est pas totale; ces produits n'étant pas distillables sous cette pression, nous n'avons pas pu obtenir des analyses satisfaisantes.

Les autres dérivés ont été préparés selon la même méthode.

21a: (70%) 15 min, huile δP (32,44 MHz; C₆D₆): 50,0 (q, ³*J*_{PNC₂} 12,90); δH (80 MHz, C₆D₆): 0,67 (6H, t, 7,56, CH₃CH₂CH₂), 1,21 (4H, m, CH₃CH₂CH₂), 1,43 (6H, s, CH₃-C=C), 2,42, (3H, d, 0,9, SCH₃), 3,05 (4H, m, CH₃CH₂CH₂), 6,65 (1H, d, 24,7, NH); δC (50,32 MHz, C₆D₆): 10,11 (CH₃-C=C), 12,38 (CH₃CH₂CH₂), 16,18 (SCH₃), 24,8 (CH₃CH₂), 43,31 (N-CH₂CH₂CH₃), 112,52 (d, 14,10, C=C), 158,8 (d, 17,93, C=N). Anal. calc. pour C₁₂H₂₄N₅PS: C 47,29; H 7,97; N 23,26%. Tr.: C 46,92; H 7,5; N 22,10%.

21b: (75%) 15 min, *F* = 128°C; δP (32,44 MHz; CDCl₃): 43,6; δH (80 MHz, CDCl₃): 1,68 (6H, t, 3,87, CH₃-C=C), 2,17 (3H,

s, SCH₃), 6,7–7,5 (10H, m, N-Ph et NH); δC (50,32 MHz, CDCl₃): 10,98 (d, 5,04, CH₃-C=C), 13,64 (s, SCH₃), 114,57 (d, 23,0, C=C), 120–139 (m, N-Ph), 158,49 (d, 16,7, C=N).

22a: (69%) 3 h, *F* = 124–126°C; δ³¹P (32,44 MHz, CH₂Cl₂): 58,27 (q, ³*J*_{PNC₂} 13,10); δH (80 MHz, CDCl₃): 0,62 (6H, t, 7,24, CH₃CH₂CH₂), 1,17 (4H, m, CH₃CH₂CH₂), 1,33 (6H, s, CH₃-C=C), 2,54 (3H, d, 1,1, SCH₃) 2,87 (4H, m, CH₃CH₂CH₂), 7–7,6 (5H, m, NPh); δC (50,32 MHz, CDCl₃): 11,19 (CH₃-C=C), 12,46 (CH₃CH₂CH₂), 17,06 (SCH₃), 25,51 (CH₃CH₂), 42,9 (N-CH₂CH₂CH₃), 111,89 (d, 15,10, C=C), 120–141 (m, N-Ph), 157,2 (d, 16,40, C=N). Anal. calc. pour C₁₈H₂₈N₅PS: C 57,29; H 7,43; N 18,27; P 8,22; S 8,49%. Tr.: C 55,54; H 7,49; N 16,57; P 8,40; S 7,80%.

22b: (68%) 3 h; δ³¹P (32,44 MHz, CDCl₃): 54,27; δH (80 MHz, CDCl₃): 1,68 (6H, t, 3,87, CH₃-C=C), 2,17 (3H, s, SCH₃), 6,7–7,5 (10H, m, N-Ph et NH); δC (50,32 MHz, CDCl₃): 10,98 (d, 5,04, CH₃-C=C), 13,64 (s, SCH₃), 114,57 (d, 23,0, C=C), 120–139 (m, N-Ph), 158,49 (d, 16,7, C=N).

23a: (71%) 3 h, huile; δP (32,44 MHz, C₆D₆): 58,4 (quint., ³*J*_{PNC₂} 13,3); δH (80 MHz, C₆D₆): 0,22 (9H, s, N-Si(CH₃)₃, 0,70 (6H, t, 6,97, CH₃CH₂CH₂), 1,41 (4H, m, CH₃CH₂CH₂), 1,49 (6H, s, CH₃-C=C), 2,40 (3H, s, SCH₃), 2,90 (4H, m, N-CH₂CH₂); δC (50,32 MHz, C₆D₆): 0,65 (Si(CH₃)₃), 9,88 (d, 6,05, CH₃-C=C), 11,33 (CH₃CH₂CH₂), 12,35 (SCH₃), 24,68 (CH₃CH₂CH₂), 43,19 (d, 5,6, N-CH₂CH₂), 112,57 (d, 13,5, C=C), 161,27 (d, 19,2 C=N). Anal. calc. pour C₁₅H₃₂PSSi: C 48,26; H 8,58; N 18,77; P 8,31; S 8,58; Si 7,50%. Tr.: C 48,64; H 8,31; N 19,07; P 9,13; S 8,30; Si 7,46%.

23b: (69%) 2 jours, huile; δ³¹P (32,44 MHz, tol.): 54,28; δC (62,9 MHz, CDCl₃): -1,05 (s, Si(CH₃)₃), 11,42 (d, 5,0, CH₃-C=C), 15,40 (s, SCH₃), 114,71 (d, 13,0 C=C), 160,6 (d, 20, C=N). Anal. calc. pour C₂₁H₂₈N₅PSSi: C 57,14; H 6,35; N 15,87%. Tr.: C 58,07; H 6,34; N 14,48%.

24a, BF₃: (76%) 30 min; *F* = 96–98°C; *v*_{max}, cm⁻¹ (Nujol): 1632 (C=N). δP (32,44 MHz, CDCl₃): 46,5; δH (80 MHz, C₅D₅N): 0,35 (6H, t, 7,14, CH₃CH₂CH₂), 1,15 (4H, m, CH₃CH₂CH₂), 1,36 (6H, s, CH₃-C=C), 2,20 (3H, s, S-CH₃), 2,90 (4H, m, N-CH₂CH₂), 3,23 (3H, s, N-CH₃); δC (50,32 MHz, CDCl₃): 10,08 (d, 7,05, CH₃-C=C), 11,60 (s, CH₃CH₂CH₂), 15,70 (s, SCH₃), 24,59 (s, CH₃CH₂CH₂), 35,76 (s, NCH₃), 43,50 (d, 5,18, N-CH₂CH₂), 114,25 (d, 6,19, C=C), 160,75 (s, C=N). Anal. calc. pour C₁₃H₂₀BF₃N₃PS: C 40,73; H 6,79; N 18,28; P 8,09; F 14,88; S 8,36%. Tr.: C 38,74; H 7,00; N 16,72; P 6,95; F 14,19; S 6,70%.

24b, BF₃: (73% min, *F* = 185°C; *v*_{max}, cm⁻¹ (Nujol): 1655 (C=N). δP (32,44 MHz, C₆D₆) 38,8; δH (80 MHz, C₆D₆): 1,66 (6H, s, CH₃-C=C), 2,39 (3H, s, SCH₃), 3,16 (3H, d, 0,7, NCH₃), 7,35 (10H, m, N-Ph); δC (50,32 MHz, C₆D₆): 10,44 (d, 5,99, CH₃-C=C), 14,52 (s, SCH₃), 34,66 (d, 8,15, N-CH₃), 115,15 (d, 16,05, C=C), 120–140 (m, N-Ph), 160,46 (s, C=N). Anal. calc. pour C₁₉H₂₂BF₃N₃PS: C 50,55; H 4,88; N 15,52; P 6,87; F 12,64; S 7,10%. Tr.: C 49,62; H 5,02; N 14,87; P 6,54; F 13,32; S 6,52%.

25a, BF₃: (75%) 30 min, *F* = 101°C; δP (32,44 MHz, CDCl₃): 40,7; δH (80 MHz, CDCl₃): 0,82 (6H, t, CH₃-CH₂CH₂), 1,54 (4H, m, CH₃CH₂CH₂), 1,86 (6H, s, CH₃-C=C), 2,46 (3H, s, CH₃), 2,82 (3H, d, 8,60, N-CH₃), 3,00 (4H, m, N-CH₂CH₂); δC (50,32 MHz, CDCl₃): 9,7 (d, 6,9, CH₃-C=C), 10,94 (s, CH₃CH₂CH₂), 12,29 (s, CH₃), 27,34 (d, 6,1, NCH₃), 43,09 (d, 4,7, N-CH₂CH₂), 44,41 (s, N-CH₂CH₂), 114,57 (d, 2,16, C=C), 146,17 (d, 42,7, C=N). Anal. calc. pour C₁₃H₂₆N₃PSBF₃: C 40,73; H 6,79; N 18,28; P 8,09; F 14,88; S 8,36%. Tr.: C 40,31; H 6,47; N 17,98; P 8,39; F 14,48; S 7,96%.

25b, BF₃: (73%) 30 min, *F* = 198°C δP (32,44 MHz, C₅D₅N): 33,9; δH (80 Hz, CDCl₃): 1,66 (6H, s, CH₃-C=C), 2,18 (3H, s, SCH₃), 2,81 (3H, d, 9, N-CH₃), 7,22 (10H, m, N-Ph); δC (50,32 MHz, CDCl₃): 10,89 (d, 5,3, CH₃-C=C), 16,19 (s, SCH₃), 36,52 (d, 8, N-CH₃), 115,76 (d, 9,8, C=C), 129–140 (m, N-Ph), 146,1 (s, C=N). Anal. calc. pour C₁₉H₂₂BF₃N₃PS: C 50,55; H

4,88; N 15,52; P 6,87; F 12,64; S 7,10%. Tr. : C 48,92; H 5,03; N 15,08; P 6,54; F 13,05; S 6,52%.

1. Y. Charbonnel et J. Barrans. C.R. Acad. Sci. **278**, 35 (1974); Tetrahedron, **32**, 2039 (1976).
2. (a) A. Schmidpeter, J. Luber et H. Tautz. Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **16**, 546 (1977); (b) A. Schmidpeter et H. Tautz. Z. Naturforsch. **35B**, 1228 (1980); (c) L. Lopez, J.P. Majoral, A. Meriem, T. N'Gando M'Pondo, J. Navech et J. Barrans. J. Chem. Soc. Chem. Commun. 183 (1984); (d) T. N'Gando M'Pondo, C. Malavaud, L. Lopez et J. Barrans. Tetrahedron Lett. **28**, 6049 (1987); (e) C.K. Karaghiosoff et A. Schmidpeter. Phosphorus Sulfur, **36**, 217 (1988); (f) M. Haddad, J.P. Legros, L. Lopez, M.T. Boisdon et J. Barrans. Phosphorus Sulfur, **69**, 189 (1992); (g) A. Schmidpeter et K. Karaghiosoff. Multiple bonds and low coordination in phosphorus chemistry. *Editeurs* : M. Regitz et O.I. Scherrer. Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1990.
3. M. Haddad, F. Dahan, J.P. Legros, L. Lopez, M.T. Boisdon et J. Barrans. J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2, 671 (1992).
4. (a) C. Malavaud, M.T. Boisdon, Y. Charbonnel et J. Barrans. Tetrahedron Lett. **20**, 447 (1979); (b) C. Malavaud, T. N'Gando M'Pondo, L. Lopez, J. Barrans et J.P. Legros. Can. J. Chem. **62**, 43 (1984).
5. Y. Kandri Rodi, L. Lopez, C. Malavaud, M.T. Boisdon et J. Barrans. J. Chem. Soc. Chem. Commun. 23 (1991).
6. (a) A. Pinner. Die Iminoäther und ihre Derivate. Oppenheim, Berlin, 1892; (b) A. Pinner et F. Klein. Chem. Ber. **10**, 1877 (1889).
7. M. Frend et Th. Paradies. Chem. Ber. **34**, 3110 (1901).
8. M.T. Boisdon, L. Lopez, C. Malavaud, J. Barrans, A. Chabane et R. Mathis. Can. J. Chem. **64**, 1725 (1986).
9. M. Haddad, M.T. Boisdon, L. Lopez, C. Malavaud, G. Pelletier, J. Barrans, G. Pfister-Guillouzo et J.P. Legros. J. Chem. Res (M), 1815 (1989).
10. G. Trinquier. J. Am. Chem. Soc. **104**, 6969 (1982).
11. D. Gonbeau, G. Pfister-Guillouzo et J. Barrans. Can. J. Chem. **61**, 1371 (1983).
12. D. Gonbeau, G. Pfister-Guillouzo, J. Barrans et M.H. Palmer. Chem. Phys. **95**, 243 (1985).
13. O.S. Diallo, M.T. Boisdon, L. Lopez, C. Malavaud et J. Barrans. Tetrahedron Lett. 2971 (1986).
14. W.W. Schoeller et E. Niecke. J. Chem. Soc. Chem. Commun. 569 (1982).
15. M.H. Palmer, R.H. Findlay, W. Moyes et A.J. Gaskell. J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2, 841 (1975).
16. W. Schafer, A. Schweig, K. Dimroth et K. Kauter. J. Am. Chem. Soc. **98**, 4410 (1976).
17. (a) G. Märkl. Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **5**, 846 (1966); (b) A. Ashe. J. Am. Chem. Soc. **93**, 3293 (1971).
18. A.F. Vasil'ev, L.V. Vilkov, N.P. Ignatova, N.N. Mel'nikov, V.V. Negrebetski, N.I. Shvetsov-Shilovskii et L.S. Khaikin. Dokl. Chem. (Engl. Transl.), **183**, 945 (1968).
19. A. Schmidpeter, M. Nagibi, P. Mayer et H. Tautz. Chem. Ber. **116**, 1468 (1983).
20. O.S. Diallo, L. Lopez, Y. Kandri Rodi et J. Barrans. Phosphorus, Sulfur Relat. Elem. Silicon **56**, 17 (1991).
21. M.J. Dewar et W. Thiel. J. Am. Chem. Soc. **99**, 4899 (1977).
22. M.J. Dewar et W. Thiel. J. Am. Chem. Soc. **99**, 4907 (1977).