REACTIONS DE LA DICHLOROPHENYLPHOSPHINE AVEC LES IMINES : SYNTHESE DES DIHYDRO-1,2 λ^3 -AZAPHOSPHININES-1,2 ET DES OXO-2 AZAPHOSPHOLENES-1,2,4.

Wai Hé-Line Wai Tan, Catherine Bourdieu, André Foucaud* Groupe de Chimie Structurale, Unité associée au C.N.R.S., Université de Rennes, 35042 Rennes, FRANCE.

(Received in Belgium 10 July 1990)

Résumé - La réaction d'un équivalent de dichlorophénylphosphine avec deux équivalents d'imines aliphatiques donne un mélange de dihydro-1,2 λ^3 -azaphosphinine-1,2 2 et d'oxo-2 azaphospholène-1,2,4 3. Les composés 2 sont prépondérants lorsque les imines dérivent d'amines encombrées. La proportion d'azaphospholène 3 est augmentée lorsqu'un excès de dichlorophénylphosphine est utilisé. Les azaphosphinines sont oxydées par l'eau oxygénée en oxo-2 azaphosphinines-1,2 4.

Abstract - The reaction of one equivalent of dichlorophenylphosphine with two equivalents of aliphatic imines gives a mixture of 1,2-dihydro 1,2 λ^3 -azaphosphinines 2 and 2-oxo 1,2,4-azaphospholenes 3. Compounds 2 are the major product when the imines are prepared from amines with bulky group. The yield of azaphospholenes 3 is enhanced when the dichlorophenylphosphine is used in excess. Oxidation of azaphosphinines 2 with hydrogen peroxide gives 2-oxo 1,2-azaphosphinines 4.

Les azaphosphinines et leurs dérivés sont encore très peu étudiés ¹. Les dihydro-1,4 λ^3 -azaphosphinines-1,4 ^{2,3} et leurs oxydes ^{2,3,5-12} sont connus depuis longtemps. Plus récemment, la synthèse d'une dihydro-2,3 λ^3 -azaphosphinine-1,3 a été décrite ⁴. Quelques dihydro-1,2 oxo-2 λ^5 -azaphosphinines-1,2 ont aussi été préparées ^{13,14}. On ne connaissait pas, au début de ce travail ¹⁵, les dihydro-1,2 λ^3 -azaphosphinines-1,2 2. Ces composés 2 sont intéressants. Ils sont, en effet, des précurseurs des λ^3 -azaphosphinines-1,2 ¹⁶. Ce sont des diènes qui peuvent être engagés dans des réactions de cycloaddition [2 + 4]. L'alcoylation de l'atome de phosphore doit permettre de préparer des λ^5 -azaphosphinines-1,2.

Nous décrivons ici une méthode de synthèse d'une série de dihydro-1,2 λ^3 -azaphosphinines-1,2 et de leurs oxydes.

Résultats

Nurdinov et al. ont préparé des 0x0-2 azaphospholènes-1,2,4 3 en traitant quelques N-butylimines aliphatiques par les dichlorophosphines ¹⁷.

Nous avons observé que la réaction de deux équivalents d'imine **1a-1** en solution dans le benzène sec avec un équivalent de dichlorophénylphosphine donnait, après addition de triéthylamine et de méthanol, un mélange de dihydro-1,2 λ^3 -azaphosphinines-1,2 2 et d'oxo-2 azaphospholènes 3. Ces composés sont séparés

par distillation sous vide. Les composés 3 peuvent aussi être éliminés simplement par un lavage du mélange réactionnel avec une solution aqueuse d'acide chlorhydrique 1.5 M. Les structures sont établies à partir des données spectroscopiques (spectres de RMN et de masse). L'attribution des signaux aux protons H-4 et H-6 de l'azaphosphinine 2a est faite en irradiant les méthyles en 3 et 5. En effet, le proton H-4 présente un couplage allylique avec Me-3. Ce couplage est supprimé par irradiation du méthyle. De même, l'irradiation du Me-5 supprime le couplage allylique de H-6 (tableau I). Les données RMN des oxo-2 azaphospholènes 3 (diastéréoisomère le plus abondant) figurent dans le tableau I. Le deuxième isomère (moins de 5 %) n'a pas été isolé.



Les azaphosphinines 2 s'oxydent en composés 4 en présence de l'oxygène de l'air. Cette oxydation est lente lorsque R^1 est encombrant (R^1 = tert-butyle ou tert-octyle). L'oxydation peut être réalisée rapidement par l'eau oxygénée. Les oxydes 4 sont ainsi préparés avec de bons rendements. La structure 4 est en accord avec les spectres de RMN. Les signaux des protons 4 et 6 sont attribués après irradiation des méthyles en 3 et 5 pour supprimer les couplages allyliques (tableau II).

Traitées par le soufre en présence de N-méthylimidazole ¹⁸, les azaphosphinines **2a** et **2d** ont été transformées en sulfures **5a** et **5d**. En sulfurant **2a**, on a pu détecter la présence d'un produit secondaire de la réaction de l'imine **1a** avec PhPCl₂ : l'azadiphospholène $2 \lambda^5 3 \lambda^3 6$ qui accompagne, en faible quantité (moins de 5%) les composés **2a** et **3a**. Le composé **6** est sulfuré en **7** lorsque **2a** est transformé en **5a**. Les composés **7** et **5a** sont séparés par cristallisation fractionnée. Un seul isomère **7** est isolé.



La structure du composé 6 est confirmée en préparant les complexes 8 et 9. Le mélange réactionnel brut contenant 6 et l'azaphosphinine 2a est traité par $W(CO)_5$, THF. On isole, après chromatographie sur gel de silice, les complexes 8 et 9.

2.8								
2.a			H-4/H-3c	H-6/H-5d	C-3	C-4	C-5	C-6
5	25	4.4	6.39 (9.6)	6.12	122.9 (3.0)	127.1 (10.0)	114.1	132.2 (1
2 b	5	20.8	6.39 (10.4)	5.78	122.9	130.8 (11.7)	111.9 (2.0)	132.6 (2
2c	70	5.1	6.31 (11.0)	6.11	122.2 (3.0)	127.4 (10.0)	113.7 (1.0)	132.3
5d	42	15.9	6.38 (10.0)	5.93	123.1	127.4 (11.0)	112.4	132.7 (2)
2e	25	5.4	6.44 (11.2)	5.77				
2 f	6	22.5	6.37 (11.0)	5.80	122.9	130.3 (11.0)	111.7 (2.0)	132.5 (2)
2 8	60	3.0	6.41 (10.5)	6.12	127.4 (5.2)	126.8 (10.2)	121.4 (1.8)	129.8 (1
2 h	œ	21.0	6.42 (11.0)	5.72				
2 i	68	3.0	6.34 (10.4)	6.09	127.0 (5.6)	128.0 (10.8)	119.9 (1.9)	131.3
2j	10e		6.41 (11.0)	5.72				
2 k	63	3.1	6.34 (11.2)	6.07	127.3 (5.0)	127.7 (9.9)	120.2 (4.0)	131.2
21	%		6.42 (11.0)	5.75				
3a	c,	47.7	2.38	6.13 (24.0)				
3 b	41	50.7b	2.50	5.97 (24.0)	46.7 (85.0)	110.9 (5.3)	131.2 (18.9)	
3c	3e	47.0	2.37	6.10 (24.8)				
P (10	48.8	2.37	6.05 (24.0)				
3e	30	46.0	2.56	5.87 (24.0)				
3f	40		2.50	5.97 (24.0)				
g	10	48.6	2.60	6.15 (24.0)	44.7 (85.0)	116.8 (4.0)	126.6 (19.0)	
4	45	50.7b	2.72	5.94 (24.0)	43.6 (85.0)	117.0 (4.4)	129.5 (18.6)	
3j	70	50.4b	2.60	5.92 (24.0)	43.6 (85.0)	115.3 (4.8)	130.6(19.2)	
31	82	50.8b	3.36	5.95 (24.0)	43.7 (85.0)	115.6 (4.8)	130.3 (18.9)	

Tableau I. Rendements et spectres de RMN des azaphosphinines 2 et azaphospholènes 3.

Réactions de la dichlorophénylphosphine

	δ ³¹ Ρ	() H ¹ 8	PH, Hz)	1	§ 13C (J _{PC} , Hz)	
		H-4	9-H	C-3	C-4	C-5	C-6
4a	18.0	6.49 (32.0)	6.53 (20.0)	120.1 (116)	138.6 (4.0)	106.7 (14.0)	128.9 (2.0)
4b	20.0	6.70 (32.0)	6.26 (17.6)	118.1 (118)	140.8 (5.0)	107.1 (13.0)	132.0 (1.0)
4c	20.0	6.46 (31.0)	6.48 (19.0)	120.1 (116)	138.7 (4.0)	106.1 (13.0)	129.6 (2.0)
4d	19.9	6.65 (32.0)	6.42 (18.4)	117.9 (118)	140.6 (4.0)	107.7 (13.0)	126.2 (2.0)
4e	20.1	6.66 (32.0)	6.16 (16.8)				•
4 f	20.3	6.67 (32.0)	6.28 (18.0)	117.4 (120)	140.7 (7.0)	107.5 (13.0)	128.3 (0.0)
4 90	19.3	6.56 (32.0)	6.52 (20.0)	126.1 (116)	135.9 (3.7)	113.1 (13.7)	131.1 (2.8)
4ha		6.74 (33.0)	6.27 (18.0)				
4i	19.3	6.55 (32.0)	6.52 (20.0)	124.2 (116)	137.1(4.3)	111.3 (13.5)	131.1 (2.8)
4ja		6.71 (33.6)	6.25 (18.0)			•	~
4 K	18.8	6.52 (32.0)	6.50 (20.0)	124.4 (115)	136.9 (4.0)	111.4 (13.8)	131.1 (2.7)
4]a		6.71 (34.0)	6.25 (18.0)				
13 ª		6.60 (38.0)	6.48 (21.6)				
12	33.2	6.30 (30.6)	6.23 (20.0)				
14	1.8	6.69 (29.6)	6.40 (16.8)	117.7 (114)	126.8 (7.0)	108.4 (16.0)	141.8 (4.0)

Tableau II. Spectres de RMN des oxydes 4, 12, 13 et 14.

a composé non isolé à l'état pur.



Le spectre de RMN ¹³C de 8 indique une constante de couplage ¹J_{C4-P3} relativement faible (32 Hz), ce qui est en accord avec le couplage du carbone avec l'atome de phosphore complexé avec W(CO)₅, comme dans l'azaphosphinine 9 (¹J_{C3-P} = 39 Hz). Dans les oxydes 4, le couplage ¹J_{C-P=0} est supérieur à 100 Hz. La structure du produit secondaire est donc bien 6 et la structure où le groupement P=O serait en position 3 est donc exclue. Les constantes de couplage J_{PP} sont relativement faibles (J_{PP} = 82 Hz pour 7 et J_{PP} = 56 Hz pour 8).

Pour chacun de ces composés 7 et 8, un seul isomère a été isolé. Cependant, le spectre de RMN ³¹P de 8 montre la présence probable d'un second isomère en très faible quantité ($\delta^{31}P$: 7.7 et 50.0, J_{PP} = 29.2 Hz).

La réaction de 1a avec PhCH₂PCl₂ conduit à une dihydroazaphosphinine 10 qui n'a pas été isolée. Elle s'oxyde très rapidement à l'air pour donner 12. De la même façon, la réaction de 1a avec MeOPCl₂ donne une dihydroazaphosphinine 11 qui n'a pas été isolée à l'état pur. Elle s'oxyde rapidement à l'air pour conduire à l'oxyde 13. Traité par l'eau acide, 11 est hydrolysé en oxo-2 azaphosphinine 14.



Discussion

Les résultats expérimentaux suggèrent le mécanisme suivant (schéma 1). Dans une première étape, l'attaque nucléophile de l'imine sur l'atome de phosphore de PhPCl₂ conduit à l'énamine 15. La réaction de 15 avec une seconde mole d'imine 1 conduit à l'intermédiaire 16 qui est transformé en 17 par élimination d'amine R¹NH₂. Les formations de 16 et 17 sont comparables à la réaction connue de condensation de 2 moles d'imine suivie de l'élimination d'amine ¹⁹.

L'intermédiaire 17 peut évoluer selon la voie (a), par déprotonation et formation d'une diénamine 18 qui se cyclise en azaphosphinine 2. Si l'amine R^1NH_2 est rapidement consommée par PhPCl₂ qui n'a pas encore réagi, 17 n'est pas transformé en 18. Cet intermédiaire évolue selon la voie (b) : l'attaque nucléophile de l'atome de phosphore sur le carbone électrophile 4 conduit au sel de phosphonium 19 qui se transforme en composé 3. L'orientation selon les voies (a) et (b) dépendra de la basicité de l'amine R^1NH_2 (la tert-butylamine est plus basique que la butylamine) et de l'encombrement du groupement R^1 .

Lorsque R¹ est encombrant, R¹NH₂ réagit lentement avec PhPCl₂ et la transformation de **17** en **18** est rapide : l'azaphosphinine est prédominante. On observe, en effet, que le rapport 2/3 est d'autant plus grand que R¹ est plus encombrant (tableau I). Lorsqu'un excès de PhPCl₂ est utilisé, la quantité de R¹NH₂ disponible est plus faible et la proportion de **3** est sensiblement augmentée : en traitant 2 équivalents d'imine **1g** par un équivalent de PhPCl₂, le rapport **2g** : **3g** est 6 ; en utilisant 2 équivalents de PhPCl₂, **2g** : **3g** = 0.26.



Une petite quantité de 15 peut réagir avec PhPCl₂ pour conduire à 20, qui évolue vers 6 selon une attaque nucléophile de l'atome de phosphore fixé sur l'azote sur le second atome de phosphore (schéma 2). Cependant, une très faible proportion de 15 réagit avec PhPCl₂, même lorsque la dichlorophénylphosphine est utilisée en excès : 15 réagit beaucoup plus rapidement avec 1 qu'avec la dichlorophénylphosphine.



Schéma 2

En conclusion, les dihydro-1,2 azaphosphinines-1,2 et les oxo-2 azaphospholènes-1,2,4 sont accessibles par la réaction des imines aliphatiques avec la dichlorophénylphosphine.

Partie expérimentale

Les points de fusion ont été pris sur un banc Kofler et ne sont pas corrigés. Les microanalyses ont été réalisées par le Service Central de Microanalyse du Centre National de la Recherche Scientifique (Vernaison, France). Les spectres de résonance magnétique nucléaire ont été enregistrés avec des spectromètres Bruker WP 80 et AM 300. Les composés sont en solution dans CDCl₃ (Me₄Si est la référence interne pour ¹H et ¹³C, H₃PO₄ à 85 % est la référence pour ³¹P). Les déplacements chimiques δ sont en ppm et les constantes de couplage J en Hz. Les spectres de masse ont été obtenus avec un spectromètre Varian MAT 311 (énergie du faisceau électronique 70 eV), par le Centre de Mesures Physiques de l'Ouest (Université de Rennes).

Les imines 1 sont préparées selon la littérature ²⁰.

1a. $E_{760} = 104^{\circ}$ C. Rdt 55 %. RMN ¹H δ : 1.10 (t, 3H, J = 7.2), 1.25 (s, 9H), 2.27 (m, 2H), 7.59 (t, 1H, J = 6).

1b. $E_{760} = 114-116^{\circ}$ C. Rdt 65 %. RMN ¹H δ : 0.93 (d, 6H, J = 6.4), 1.10 (t, 3H, J = 10), 1.91 (m, 1H), 2.30 (m, 2H), 3.20 (d, 2H, J = 7.2), 7.60 (t, 1H, J = 4.8).

1c. $E_{20} = 80^{\circ}$ C. Rdt 71 %. RMN ¹H δ : 1.00 (s, 9H), 1.09 (t, 3H, J = 7.2), 1.23 (s, 6H), 1.65 (s, 2H), 2.25 (m, 2H), 7.55 (t, 1H, J = 4).

1d. $E_{760} = 86^{\circ}$ C. Rdt 55 %. RMN ¹H δ : 1.12 (t, 3H, J = 6.4), 1.20 (d, 6H, J = 7.2), 2.23 (m, 2H), 3.30 (m, 1H), 7.62 (t, 1H, J = 5).

1e. $E_{20} = 100^{\circ}$ C. RMN ¹H δ : 1.10 (t, 3H, J = 8), 2.25 (m, 2H), 4.47 (s, 2H), 7.20 (m, 5H), 7.65 (m, 1H).

1f. $E_{760} = 124^{\circ}$ C. Rdt 62 %. RMN ¹H δ : 0.87 (t, 3H, J = 6), 1.05 (t, 3H, J = 6), 1.45 (m, 4H), 2.20 (m, 2H), 3.32 (m, 2H), 7.60 (m, 1H).

1g. $E_{760} = 126^{\circ}$ C. Rdt 63 %. RMN ¹H δ : 0.90 (t, 3H, J = 6), 1.12 (s, 9H), 1.52 (qt, 2H, J = 6, J = 6), 2.20 (dt, 2H, J = 5, J = 6), 7.58 (t, 1H, J = 5).

1h. $E_{760} = 146^{\circ}$ C. Rdt 70 %. RMN ¹H δ : 0.87 (d, 6H, J = 7), 0.90 (t, 3H, J = 7), 1.52 (m, 2H), 1.85 (m, 1H), 2.17 (m, 2H), 3.15 (m, 2H), 7.57 (t, 1H).

1i. $E_{15} = 48^{\circ}$ C. Rdt 56 %. RMN ¹H δ : 0.89 (t, 3H, J = 6), 1.12 (s, 9H), 1.44 (m, 4H), 2.20 (m, 2H), 7.60 (t, 1H, J = 5).

1j. $E_{12} = 50^{\circ}$ C. Rdt 53 %. RMN ¹H δ : 0.86 (d, 6H, J = 6), 0.90 (t, 3H, J = 6), 1.45 (m, 4H), 1.85 (m, 1H), 2.22 (m, 2H), 3.17 (m, 2H), 7.57 (m, 1H).

1k. $E_{15} = 60^{\circ}$ C. Rdt 67 %. RMN ¹H δ : 0.82 (t, 3H, J = 6), 1.10 (s, 9H), 1.32 (m, 6H), 2.20 (m, 2H), 7.57 (t, 1H, J = 5).

11. $E_{12} = 64^{\circ}C$. Rdt 71 %. RMN ¹H δ : 0.85 (d, 6H, J = 7), 0.88 (t, 3H, J = 6), 1.37 (m, 6H), 2.12 (m, 1H), 2.22 (m, 2H), 3.17 (m, 2H), 7.57 (m, 1H).

Synthèse des composés 2 et 3

A 30 mmoles d'imine 1 dans 20 ml de benzène anhydre sont ajoutés, à la température ambiante et sous atmosphère d'azote, en 20 min., 15 mmoles de PhPCl₂ dans 10 ml de benzène anhydre. Après 5 h d'agitation, on ajoute une solution de 30 mmoles (3.1 g) de NEt₃ et 30 mmoles (1 g) de méthanol dans 15 ml de benzène. Le précipité de chlorure de triéthylammonium qui précipite est filtré, le solvant est évaporé et le résidu est distillé sous vide. Pour séparer 2 et 3, l'oxo-2 azaphospholène 3 peut être éliminé simplement en lavant le mélange réactionnel par 3 x 40 ml d'une solution aqueuse de HCl 1.5 M, puis par 30 ml d'eau. La phase organique est séchée sur sulfate de sodium, le solvant est évaporé et l'azaphosphinine 2 est distillée sous vide.

tert-Butyl-1 diméthyl-3,5 phényl-2 dihydro-1,2 azaphosphinine-1,2 2a

 $E_{0.02} = 120^{\circ}$ C. RMN ¹H δ (J_{PH}) : 1.45 (s, 9H), 1.81 (s, 3H), 2.11 (16) (d, 3H), 6.12 (s, 1H), 6.39 (9) (d, 1H), 7.30 (m, 5H).

RMN ${}^{13}C \delta$ (JPC) : 19.20, 22.60 (47), 30.90 (9), 56.35 (21), 114.10, 122.9 (3), 127.10 (10), 127.70 (5), 128.20, 130.20 (19), 132.20, 141.10.

SM : m/z (intensité) 259 (M⁺, 31), 202 (54), 203 (28), 126 (100), 182 (16).

SMHR M⁺ 259.1478 (calc. pour C₁₆H₂₂NP 259,1489).

Isobutyl-1 diméthyl-3,5 phényl-2 dihydro-1,2 azaphosphinine-1,2 2b

 $E_{0.01} = 120-130^{\circ}C. RMN {}^{1}H \delta (J_{PH}) : 0.87 (d, 6H), 1.80 (s, 3H), 1.85 (m, 1H), 2.06 (16) (d, 3H), 3.12 (12) (m, 2H), 5.78 (s, 1H), 6.39 (10.4) (d, 1H), 7.3 (m, 5H).$

RMN ${}^{13}C$ δ (J_{PC}) : 18.78, 19.68, 20.10, 22.34 (44), 30.29 (4), 67.70 (31), 114.10, 122.93 (3), 127.93 (5.4), 128.92, 130.55 (20), 130.85 (11.7), 132.61 (2), 140.41 (31).

SM : m/z (intensité) 259 (M⁺, 39), 182 (100), 126 (70).

SMHR M⁺ 259.1490 (calc. pour C₁₆H₂₂NP 259.1489).

tert-Octyl-1 diméthyl-3,5 phényl-2 dihydro-1,2 azaphosphinine-1,2 2c

 $E_{0.02} = 125^{\circ}$ C. RMN ¹H δ (J_{PH}) : 0.93 (s, 9H), 1.40 (s, 3H), 1.62 (s, 2H), 1.63 (s, 3H), 1.83 (s, 3H), 2.07 (16) (d, 3H), 6.12 (s, 1H), 6.31 (9.6) (d, 1H), 7.30 (m, 5H).

RMN ${}^{13}C \delta$ (J_{PC}) : 19.25, 22.90 (47), 30.63, 30.96, 31.27, 31.40, 54.60 (4), 60.10 (21), 113.70 (1), 122.16 (3), 127.40 (10), 127.80 (5), 128.30, 130.50 (20), 132.30, 141.10 (27).

SM : m/z (intensité) 315 (M⁺, 38), 262 (22), 203 (20), 126 (31), 57 (100).

SMHR M⁺ 315.2109 (calc. pour C₂₀H₂₀NP 315.2115).

Isopropyl-1 diméthyl-3,5 phényl-2 dihydro-1,2 azaphosphinine-1,2 2d

 $E_{0.02} = 115^{\circ}C. RMN {}^{1}H \delta (J_{PH}) : 1.25 (d, 3H), 1.31 (d, 3H), 1.80 (s, 3H), 2.10 (10) (d, 3H), 3.62 (m, 1H), 5.93 (s, 1H), 6.38 (10) (d, 1H), 7.32 (m, 5H).$

RMN ${}^{13}C$ δ (J_{PC}) : 19.00, 22.31 (44), 22.86 (5), 24.05 (10), 56.50 (34), 112.44, 123.13, 127.40 (11), 127.95 (6), 128.80, 130.50 (20), 132.70 (2), 141.05 (34).

SM : m/z (intensité) 245 (M⁺, 34), 168 (100), 126 (87).

SMHR M⁺ 245.2890 (calc. pour C₁₅H₂₀NP 245.2930).

Benzyl-1 diméthyl-3,5 phényl-2 dihydro-1,2 azaphosphinine-1,2 2e

 $E_{0.02} = 130^{\circ}$ C. RMN ¹H δ (J_{PH}) : 1.73 (s, 3H), 2.04 (14) (d, 3H), 4.43 (7.2) (m, 2H), 5.77 (s, 1H), 6.44 (11.2) (d, 1H), 7.32 (m, 10H).

Butyl-1 diméthyl-3,5 phényl-2 dihydro-1,2 azaphosphinine-1,2 2f

 $E_{0.01} = 120^{\circ}$ C. RMN ¹H δ (J_{PH}) : 0.85 (t, 3H), 1.22 (m, 4H), 1.72 (s, 3H), 2.00 (16) (d, 3H), 3.30 (m, 2H), 5.80 (s, 1H), 6.37 (11) (d, 1H), 7.30 (m, 5H).

RMN ${}^{13}C \delta (J_{PC})$: 13.86, 18.81, 19.79, 22.32 (43.6), 33.69 (4.5), 56.41 (33), 111.73 (2), 122.89, 127.96 (5.5), 128.96, 130.26 (11), 130.50 (20), 132.47 (2.2), 140.42 (35).

tert-Butyl-1 diéthyl-3,5 phényl-2 dihydro-1,2 azaphosphinine-1,2 2g

 $E_{0.02} = 120^{\circ}$ C. RMN ¹H δ (J_{PH}) : 1.40 (s, 9H), 2.16 (q, 2H), 2.50 (7.5) (m, 2H), 6.12 (s, 1H), 6.41(10.5) (d, 1H), 7.30 (m, 5H).

 $\begin{array}{c} \text{RMN} \ \ ^{13}\text{C} \ \delta \ (\text{J}_{\text{PC}}) \ : \ 14.23 \ (10.2), \ 15.65, \ 27.28, \ 29.83 \ (42.8), \ 30.82 \ (10.9), \ 56.50 \ (21.7), \\ 121.44 \ (1.8), \ 126.81 \ (10.2), \ 127.40 \ (5.2), \ 128.14, \ 129.0 \ (4.8), \ 129.8 \ (1), \ 130.74 \ (19.6), \ 140.81 \ (28). \end{array}$

SM : m/z (intensité) 287 (M⁺, 34), 230 (69), 210 (24), 154 (100).

SMHR M⁺ 287.1814 (calc. pour C₁₈H₂₆NP 287.18028).

Isobutyl-1 diéthyl-3,5 phényl-2 dihydro-1,2 azaphosphinine-1,2 2h

 $E_{0.01} = 120^{\circ}$ C et chromatographie sur gel de silice, éluant benzène. RMN ¹H δ (J_{PH}) : 0.70-1.20 (m, 12H), 1.50-2.50 (m, 4H), 3.07 (m, 2H), 5.72 (s, 1H), 6.42(11) (d, 1H), 7.30 (m, 5H).

tert-Butyl-1 dipropyl-3,5 phényl-2 dihydro-1,2 azaphosphinine 2i

 $E_{0.01} = 120^{\circ}$ C. RMN ¹H δ (J_{PH}) : 0.62 (t, 3H), 0.88 (t, 3H), 1.35 (s, 9H), 1.40 (m, 4H), 1.90-2.40 (m, 4H), 6.09 (s, 1H), 6.34 (11) (d, 1H), 7.30 (m, 5H).

RMN ${}^{13}C$ δ (J_{PC}) : 13.24, 13.89, 23.22 (8.7), 23.87, 30.86 (10.9), 36.39, 39.36 (40), 56.24 (22), 119.87 (1.9), 127.02 (5.6), 127.40 (5.3), 127.97 (10.8), 127.98, 130.49 (18.8), 131.27, 141.40 (26.8).

tert-Butyl-1 dibutyl-3,5 phényl-2 dihydro-1,2 azaphosphinine-1,2 2k

 $E_{0.01} = 130^{\circ}$ C. RMN ¹H δ (J_{PH}) : 0.70-1.40 (m, 14H), 1.35 (s, 9H), 1.90-2.60 (m, 4H), 6.07 (s, 1H), 6.34 (11.2) (d, 1H), 7.30 (m, 5H).

RMN ${}^{13}C \delta$ (J_{PC}) : 13.94, 21.74, 22.46, 30.84 (11), 32.20 (8.2), 33.05, 33.95, 36.90 (40.2), 56.47 (22), 120.16 (4), 127.29 (5), 127.33 (5.2), 127.73 (9.9), 128.00, 130.43 (19), 131.17, 141.50 (26.3).

tert-Butyl-1 éthyl-3 méthyl-4 phényl-2 oxo-2 azaphospholène-1,2,4 3a

Chromatographié sur gel de silice. Eluant éther. Huile incolore.

RMN ¹H δ (J_{PH}) : 0.97 (t, 3H), 1.22 (s, 9H), 1.67 (s, 3H), 1.50-2.10 (m, 2H), 2.38 (m, 1H), 6.13 (24) (d, 1H), 7.45 (m, 3H), 7.75 (m, 2H).

Isobutyl-1 éthyl-3 méthyl-4 phényl-2 oxo-2 azaphospholène-1,2,4 3b

 $E_{0.01} = 140^{\circ}$ C. RMN ¹H δ (J_{PH}) : 0.60-1.25 (m, 9H), 1.80-2.10 (m, 6H), 2.50 (m, 1H), 2.80 (m, 2H), 5.97 (24) (d, 1H), 7.50 (m, 3H), 7.80 (m, 2H).

RMN ${}^{13}C$ δ (J_{PH}) : 13.03 (2.8), 14.04 (8.8), 19.27 (4), 20.15, 20.23, 29.00, 46.73 (85), 52.02, 110.89 (5.3), 128.47 (12.6), 131.19 (18.9), 131.49 (10), 131.84 (2.5), 133.72 (120).

SM, m/z (intensité) : 277 (M⁺, 31), 262 (1), 248 (24), 234 (100), 220 (2), 125 (2), 96 (2), 77 (3), 28 (3), 18 (3).

SMHR M⁺, 277.1594 (calc. pour C₁₆H₂₄NOP 277.1595).

tert-Octyl-1 éthyl-3 méthyl-4 phényl-2 oxo-2 azaphospholène-1,2,4 3c

RMN ¹H δ (J_{PH}) : 1.00 (s, 9H), 1.05 (t, 3H), 1.25 (s, 3H), 1.35 (s, 3H), 1.60 (2) (d, 2H), 1.80 (s, 3H), 1.90 (m, 2H), 2.37 (m, 1H), 6.10 (24.8) (d, 1H).

Isopropyl-1 éthyl-3 méthyl-4 phényl-2 oxo-2 azaphospholène-1,2,4 3d

RMN ¹H δ (J_{PH}) : 1.15 (m, 9H), 1.70 (s, 3H), 1.95 (m, 2H), 2.37 (m, 1H), 3.45 (m, 1H), 6.05 (24) (d, 1H), 7.40 (m, 3H), 7.80 (m, 2H).

Benzyl-1 éthyl-3 méthyl-4 phényl-2 oxo-2 azaphospholène-1,2,4 3e

RMN 1 H δ (J_{PH}) : 1.09 (t, 3H), 1.66 (s, 3H), 1.75 (m, 2H), 2.56 (m, 1H), 4.14 (6.4) (d, 2H), 5.87 (24) (d, 1H), 7.20-7.80 (m, 10H).

Butyl-1 éthyl-3 méthyl-4 phényl-2 oxo-2 azaphospholène-1,2,4 3f

 $E_{0.01} = 180^{\circ}$ C. RMN ¹H δ (J_{PH}) : 0.67-2.12 (m, 12H), 1.75 (s, 3H), 2.50 (m, 1H), 2.95 (m, 2H), 5.77 (24) (d, 1H), 7.45 (m, 3H), 7.75 (m, 2H).

SM, m/z (intensité) : 277 (M⁺, 74), 262 (14), 249 (21), 248 (100), 234 (91), 220 (8), 177 (2), 153 (4), 125 (8), 124 (6), 96 (12), 81 (6), 77 (13), 67 (2), 57 (6), 43 (31), 28 (13), 18 (9), 15 (3).

SMHR M⁺, 277.1604 (calc. pour C₁₆H₂₄NOP 277.1595).

tert-Butyl-1 propyl-3 éthyl-4 phényl-2 oxo-2 azaphospholène-1,2,4 3g

 $F = 126^{\circ}C \text{ (AcOEt). RMN } {}^{1}\text{H } \delta \text{ (J}_{PH}\text{)} : 0.95 \text{ (t, 3H), 1.11 (t, 3H), 1.30 (s, 9H), 1.55 (m, 4H), 2.17 (q, 2H), 2.60 (m, 1H), 6.15 (24) (d, 1H), 7.60 (m, 5H).}$

RMN ${}^{13}C \delta (J_{PC})$: 12.73, 14.20, 21.65 (8), 21.90 (2.3), 28.20 (4), 29.91 (2.6), 44.70 (85), 54.45, 116.80 (4), 126.60 (19), 128.30 (12), 131.10 (10), 131.31 (2), 137.20 (120).

SM : m/z (intensité) 305 (M⁺, 39), 290 (30), 249 (94), 234 (62), 220 (32), 206 (100).

SMHR M⁺ 305.1883 (calc. pour C₁₈H₂₈NOP 305.1908).

Isobutyl-1 éthyl-4 phényl-2 propyl-3 oxo-2 azaphospholène-1,2,4 3h

 $E_{0.01} = 150^{\circ}$ C. RMN ¹H δ (J_{PH}) : 0.75-1.10 (m, 12H), 1.37-2.30 (m, 7H), 2.72 (m, 3H), 5.90 (24) (d, 1H), 7.45 (m, 3H), 7.75 (m, 2H).

RMN ${}^{13}C$ δ (J_{PC}) : 12.52, 14.23, 20.11, 20.19, 21.38 (8.3), 21.98 (2.8), 28.04 (4.2), 28.86 (2.7), 43.62 (85), 51.84, 117.01 (4.4), 128.46 (12.5), 129.47 (18.6), 131.42 (9.9), 131.93 (2.7), 133.07 (120.8).

SM, m/z (intensité) : 305 (M⁺, 30), 276 (4), 263 (18), 262 (100), 248 (2), 234 (5), 220 (5), 125 (5), 110 (2), 96 (2), 78 (2), 77 (1), 57 (2), 42 (2), 28 (5).

SMHR M⁺, 305.1928 (calc. pour C₁₈H₂₈NOP 305.1908).

Isobutyl-1 butyl-3 phényl-2 propyl-4 oxo-2 azaphospholène-1,2,4 3j

 $E_{0.01} = 160^{\circ}C. RMN {}^{1}H \ \delta \ (J_{PH}) : 0.70\text{-}1.00 \ (m, \ 12H), \ 1.10\text{-}2.20 \ (m, \ 9H), \ 2.60 \ (m, \ 1H), \ 2.75 \ (m, \ 2H), \ 5.94 \ (24) \ (d, \ 1H), \ 7.45 \ (m, \ 3H), \ 7.75 \ (m, \ 2H).$

RMN 13 C δ (J_{PC}) : 13.82, 13.85, 20.16, 20.24, 21.17, 22.85, 25.72 (4), 28.99 (2.5), 30.44 (8.3), 30.83 (1.9), 43.56 (85), 51.95, 115.28 (4.8), 128.44 (12.6), 130.58 (19.2), 131.43 (9.8), 131.80 (2.2), 133.88 (120).

SM, m/z (intensité) : 333 (M⁺, 45), 290 (100), 276 (24), 234 (6), 209 (2), 166 (8), 152 (10), 125 (4), 124 (4), 77 (2), 57 (6), 43 (5), 42 (2), 28 (4), 18 (2).

SMHR M⁺, 333.2225 (calc. pour C₂₀H₃₂NOP 333.2221).

Isobutyl-1 butyl-4 pentyl-3 phényl-2 oxo-2 azaphospholène-1,2,4 31

 $E_{0.01} = 170^{\circ}C. \text{ RMN }^{1}H \ \delta \ (J_{PH}) : 0.70\text{-}1.10 \ (m, \ 12H), \ 1.10\text{-}2.25 \ (m, \ 15H), \ 2.36 \ (m, \ 1H), \ 2.79 \ (m, \ 2H), \ 5.94 \ (24.5) \ (d, \ 1H), \ 7.45 \ (m, \ 3H), \ 7.76 \ (m, \ 2H).$

RMN ${}^{13}C$ δ (J_{PH}) : 13.96, 20.16, 20.23, 22.43, 22.45, 27.98 (8), 28.32, 28.36, 28.96, 30.13, 31.92, 43.66 (85), 51.94, 115.58 (4.8), 128.47 (12.6), 130.20 (18.9), 131.46 (9.9), 131.87 (2), 133.42 (120).

SM, m/z (intensité) : 361 (M⁺, 24), 318 (100), 290 (17), 237 (6), 234 (7), 194 (27), 138 (3), 125 (4), 110 (1), 77 (1), 57 (8), 43 (4), 28 (4), 18 (3).

SMHR M⁺, 361.2534 (calc. pour C₂₂H₃₆NOP 361.2534).

Dihydro-1,2 oxo-2 azaphosphinines-1,2 4

On ajoute à une solution de 10 mmoles de 2 dans 10 ml de benzène, à la température ambiante, l'eau oxygénée à 110 volumes (20 mmoles, 2 ml). Après 10 min. d'agitation, la solution organique est lavée à l'eau, séchée et le solvant, évaporé abandonne les oxo-2 azaphosphinines pures (RMN).

tert-Butyl-1 diméthyl-3,5 oxo-2 phényl-2 dihydro-1,2 azaphosphinine-1,2 4a

 $F = 142^{\circ}C \text{ (AcOEt). Rdt 83 \%. RMN }^{1}H \delta (J_{PH}) : 1.39 \text{ (s, 9H), } 1.76 \text{ (13.6) (d, 3H), } 1.92 \text{ (s, 3H), } 6.53 \text{ (20) (d, 1H), } 6.49 \text{ (30) (d, 1H), } 7.60 \text{ (m, 5H).}$

RMN ${}^{13}C \delta (J_{PC})$: 16.80 (13), 19.35, 30.79, 56.90, 106.70 (14), 120.10 (116), 128.10 (10), 128.90 (2), 131.93 (10), 137.30 (135), 138.65 (4).

Anal. calc. pour $C_{16}H_{22}NOP$: C, 69.62 ; H, 8.05 ; N, 5.08 ; P, 11.25. Tr. : C, 69.53 ; H, 8.03 ; N, 4.85 ; P, 10.85.

Isobutyl-1 diméthyl-3,5 oxo-2 phényl-2 dihydro-1,2 azaphosphinine-1,2 4b

Huile. Rdt 78 %. RMN ¹H δ (J_{PH}) : 0.75 (d, 3H), 0.87 (d, 3H), 1.82 (m, 1H), 1.91 (14.4) (d, 3H), 1.92 (s, 3H), 2.97 (8) (m, 2H), 6.26 (17.6) (d, 1H), 6.70 (32) (d, 1H), 7.60 (m, 5H).

RMN ${}^{13}C \delta (J_{PC})$: 17.20 (12), 18.70, 20.10, 28.97, 56.60, 107.15 (13), 118.10 (118), 128.31 (13), 131.80 (3), 132.05 (1), 132.20 (135), 132.73 (10), 140.80 (5).

tert-Octyl-1 diméthyl-3,5 oxo-2 phényl-2 dihydro-1,2 azaphosphinine-1,2 4c

 $F = 130^{\circ}C \text{ (AcOEt). Rdt 86 \%. RMN } ^{1}H \delta (J_{PH}) : 1.02 \text{ (s, 9H), } 1.36 \text{ (s, 3H), } 1.50 \text{ (s, 3H), } 1.65 \text{ (s, 2H), } 1.74 \text{ (14.4) (d, 3H), } 1.92 \text{ (s, 3H), } 6.48 \text{ (19) (d, 1H), } 6.46 \text{ (31) (d, 1H), } 7.60 \text{ (m, 5H).}$

RMN ¹³C δ (J_{PC}) : 16.90 (13), 19.35, 29.40 (2), 31.10 (2), 31.36, 31.90, 55.36, 63.60, 106.10 (13), 120.15 (116), 128.00 (13), 129.63 (2), 131.10 (3), 131.80 (16), 137.60 (134), 138.70 (4).

Isopropyl-1 diméthyl-3,5 oxo-2 phényl-2 dihydro-1,2 azaphosphinine-1,2 4d

 $F = 120^{\circ}C \text{ (AcOEt). Rdt 75 \%. RMN } ^{1}H \delta (J_{PH}) : 1.05 \text{ (d, 3H), } 1.42 \text{ (d, 3H), } 1.88 \text{ (12) (d, 3H), } 1.96 \text{ (s, 3H), } 3.82 \text{ (m, 1H), } 6.43 \text{ (17.6) (d, 1H), } 6.72 \text{ (32) (d, 1H), } 7.50 \text{ (m, 3H), } 7.70 \text{ (m, 2H).}$

RMN ${}^{13}C \delta (J_{PC})$: 17.30, 19.00, 21.70, 23.80, 47.70 (3), 107.70 (13), 117.90 (118), 126.20 (2), 128.20 (13), 131.70 (3), 132.20 (137), 132.90 (10), 140.60 (4).

Anal. calc. pour $C_{15}H_{20}NOP$: C, 68.96 ; H, 7.66 ; N, 5.36 ; P, 11.88. Tr. : C, 68.72 ; H, 7.85 ; N, 5.30 ; P, 11.71.

Benzyl-1 diméthyl-3,5 oxo-2 phényl-2 dihydro-1,2 azaphosphinine-1,2 4e

Huile. Rdt 70 %. RMN ¹H δ (J_{PH}) : 1.82 (s, 3H), 1.91 (15) (d, 3H), 4.32 (m, 2H), 6.16 (17) (d, 1H), 6.66 (32) (d, 1H), 7.25 (s, 5H), 7.60 (m, 5H).

Butyl-1 diméthyl-3,5 oxo-2 phényl-2 dihydro-1,2 azaphosphinine-1,2 4f

RMN ¹H δ (J_{PH}) : 0.72 (t, 3H), 1.22 (m, 4H), 1.84 (14) (d, 3H), 1.86 (s, 3H), 3.12 (m, 2H), 6.28 (18) (d, 1H), 6.67 (32) (d, 1H), 7.47 (m, 3H), 7.70 (m, 2H).

RMN ${}^{13}C \delta$ (J_{PC}) : 13.57, 17.36 (13), 19.90, 29.70, 32.90, 48.72 (3), 107.50 (12.8), 117.40 (120), 127.70 (132), 128.30 (13.2), 128.31, 131.40 (2), 132.70 (10.5), 140.75 (7.5).

tert-Butyl-1 diéthyl-3,5 oxo-2 phényl-2 dihydro-1,2 azaphosphinine-1,2 4g

RMN ¹H δ (J_{PH}) : 0.90 (t, 3H), 1.05 (t, 3H), 1.32 (s, 9H), 2.12 (m, 4H), 6.52 (20) (d, 1H), 6.54 (32) (d, 1H), 7.40 (m, 3H), 7.70 (m, 2H).

RMN ¹³C δ (J_{PC}) : 14.20, 15.34, 23.40 (13), 27.20, 30.70, 59.60, 113.00 (13.7), 126.10 (115), 128.30 (2), 129.80 (9.8), 131.00 (3), 131.90 (10.4), 135.80 (4), 138.02 (134).

tert-Butyl-1 dipropyl-3,5 oxo-2 phényl-2 dihydro-1,2 azaphosphinine-1,2 4i

RMN ¹H δ (J_{PH}) : 0.70 (t, 3H), 0.89 (t, 3H), 1.30 (s, 9H), 1.40 (m, 4H), 2.07 (m, 4H), 6.51 (19) (d, 1H), 6.52 (32) (d, 1H), 7.40 (m, 3H), 7.70 (m, 2H).

RMN ${}^{13}C \delta (J_{PC})$: 13.44, 13.68, 23.06 (4.5), 23.77, 30.75 (1.7), 32.69 (12), 36.18, 59.67, 111.32 (13.5), 124.25 (116), 128.03 (13.3), 129.39 (1.5), 131.88 (10.1), 131.09 (2.8), 137.14 (4.3), 138.06 (13.5).

tert-Butyl-1 dibutyl-3,5 oxo-2 phényl-2 dihydro-1,2 azaphosphinine-1,2 4k

RMN ¹H δ (J_{PH}) : 0.71 (t, 3H), 0.91 (t, 3H), 1.28 (m, 8H), 1.33 (s, 9H), 2.12 (m, 4H), 6.50 (20) (d, 1H), 6.52 (32) (d, 1H), 7.40 (m, 3H), 7.75 (m, 2H).

RMN ${}^{13}C \delta (J_{PC})$: 13.72, 13.96, 21.99, 22.19, 30.30 (12.4), 30.67 (2.3), 32.15 (4.4), 32.90, 33.73, 59.53 (3.7), 111.37 (13.8), 124.39 (115), 127.98 (13.2), 129.09 (1.4), 131.05 (2.7), 131.77 (10.3), 136.95 (4), 137.97 (134.4).

tert-Butyl-1 benzyl-2 diméthyl-3,5 oxo-2 dihydro-1,2 azaphosphinine-1,2 12

 $F = 124^{\circ}C \text{ (AcOEt). Rdt 50 \%. RMN }^{1}H \delta (J_{PH}) : 1.50 \text{ (s, 9H), } 1.73 \text{ (s, 3H), } 1.80 \text{ (11.2)} (d, 3H), 3.17, 3.12 \text{ (17.6)} (2H, J_{HH} = 15 \text{ et } 17.6), 6.23 \text{ (20) } (d, 1H), 6.30 \text{ (30.6)} (d, 1H), 7.16 \text{ (s, 5H)}.$

SM : m/z (intensité) 289 (M⁺, 9), 230 (70), 140 (100).

SMHR M⁺ 289.1597 (calc. pour C₁₇H₂₄NPO 289.1594).

tert-Butyl-1 diméthyl-3,5 méthoxy-2 oxo-2 dihydro-1,2 azaphosphinine-1,2 13

Huile. RMN 1 H : 1.52 (s, 9H), 1.81 (s, 3H), 2.02 (14.4) (d, 3H), 3.42 (12) (d, 3H), 6.48 (21.6) (d, 1H), 6.58 (30.4) (d, 1H).

SM : m/z (intensité) 229 (M⁺, 8), 173 (68), 142 (19), 95 (31), 94 (24).

tert-Butyl-1 diméthyl-3,5 oxo-2 dihydro-1,2 azaphosphinine-1,2 14

Huile. RMN 1 H : 1.50 (s, 9H), 1.86 (s, 3H), 2.10 (16) (d, 3H), 6.48 (21.6) (d, 1H), 6.50 (30.4) (d, 1H), 8.14 (56.2) (d, 1H).

SM : m/z (intensité) 199 (M⁺, 12), 143 (100).

Dihydro-1,2 thioxo-2 azaphosphinines-1,2 5 et azadiphospholène 7

Les composés 5 sont obtenus par sulfuration de 2 dans le mélange réactionnel brut. A 20 mmoles d'imine 1 dans 15 ml de benzène anhydre sont ajoutés 10 mmoles de PhPCl₂ dans 10 ml de benzène. Après 3 h d'agitation, on ajoute 15 mmoles de NEt₃ et 15 mmoles de méthanol dans 10 ml de benzène, puis 2 mmoles de soufre et 100 mg de N-méthylimidazole. Le mélange est agité pendant 3 h puis filtré. La solution organique est lavée par 15 ml de HCl (1.5 M), séchée sur sulfate de sodium puis concentrée sous vide. Le résidu, repris par un mélange éther-éther de pétrole cristallise.

Lorsque l'imine de départ est la, le premier précipité est le sulfure 7.

tert-Butyl-1 diméthyl-3,5 phényl-2 thioxo-2 dihydro-1,2 azaphosphinine-1,2 5a

 $F = 130^{\circ}C \text{ (AcOEt-EtOH). Rdt } 49 \text{ \%. RMN } ^{1}\text{H} \delta \text{ (J}_{PH}\text{)} : 1.45 \text{ (s, 9H), } 1.65 \text{ (16) (d, 3H), } 1.90 \text{ (s, 3H), } 6.30 \text{ (32) (d, 1H), } 6.40 \text{ (d, 1H), } 7.50\text{-}8.00 \text{ (m, 5H).}$

RMN ${}^{31}P\delta$: 51.3.

RMN ${}^{13}C \delta (J_{PC})$: 16.95 (16), 19.40, 30.6 (2), 60.65, 107.40 (15), 119.75 (94), 127.90 (2), 128.00 (13), 131.10 (3), 132.20 (12), 135.70 (2), 138.46 (107).

SM, m/z (intensité) : 291 (M⁺, 26), 235 (71), 202 (100).

SMHR M⁺ 291.1222 (calc. pour C₁₆H₂₂NPS 291.12105).

Anal. : C, 66.23 ; H, 7.40 ; N, 4.72 ; P, 10.41. Calc. pour $C_{16}H_{22}NPS$: C, 66.00 ; H, 7.61 ; N, 4.81 ; P, 10.63.

Isopropyl-1 diméthyl-3,5 phényl-2 thioxo-2 dihydro-1,2 azaphosphinine-1,2 5d

 $F = 120^{\circ}C (AcOEt-EtOH). Rdt 44 \%. RMN {}^{1}H \delta (J_{PH}) : 1.00 (d, 3H), 1.44 (d, 3H), 1.75 (s, 3H), 1.80 (16) (d, 3H), 3.80 (m, 1H), 6.30 (18) (d, 1H), 6.50 (32) (d, 1H), 7.50-8.00 (m, 5H).$

RMN ${}^{13}C \delta (J_{PC})$: 17.52 (15), 19.05, 21.70 (4), 23.06, 47.95 (5), 107.60 (13), 117.00 (95), 125.60 (5), 128.05 (14), 131.70 (3), 132.66 (12), 134.30 (104), 138.30 (3).

SM, m/z (intensité) : 277 (M⁺, 100), 235 (10), 202 (71), 244 (47).

SMHR M⁺ 277.1057 (calc. pour C₁₅H₂₀NPS 277.1054).

tert-Butyl-1 diphényl-2,3 méthyl-4 oxo-2 thioxo-3 azadiphospholène-1,2,3 7

 $F = 220^{\circ}C \text{ (MeOH). Rdt 5 \%. RMN }^{1}H \delta (J_{PH}) : 1.50 \text{ (s, 9H), } 1.87 \text{ (12.8) (d, 3H), } 7.03 \text{ (23.2 et} 30.4) \text{ (dd, 1H), } 7.50\text{-}7.80 \text{ (m, 5H).}$

RMN ${}^{13}C \delta (J_{PC})$: 11.40 (6 et 4), 30.05 (2), 58.57 (2 et 3), 102.35 (27, 66) (C₄), 125.32 (12, 72), 128.10 (14), 128.18 (24, 118); 128.70 (12), 132.41 (2), 132.66 (12), 133.07 (3), 133.39 (10), 142.02 (9.9) (C₅).

RMN ³¹P δ : 29.0, 33.5 (J_{PP} = 82 Hz).

SM, m/z (intensité) : 375 (M⁺, 100), 343 (25), 319 (90), 287 (90), 272 (20), 256 (20), 242 (20), 210 (37.5), 202 (78).

SMHR M⁺ 375.0982 (calc. pour C₁₉H₂₃NOP₂S 375.09755).

Préparation des complexes 8 et 9

3 mmoles (1 g) de W(CO)₆ dans 100 ml de THF sec sont irradiés avec une lampe Phillips HPK 125 W pendant 10 h à la température ambiante sous atmosphère d'azote, puis on ajoute à cette solution le mélange de 2a et 6 (environ 3 mmoles). Après 3 h d'agitation, le solvant est évaporé. Le résidu est repris par l'éther. Le complexe W(CO)₆ non transformé est filtré. L'huile résiduelle est chromatographiée sur silica gel, l'éluant est le mélange benzène : hexane (1 : 3). Une seconde chromatographie sur silica gel donne 9 par élution avec l'éther de pétrole, puis 8 par élution avec l'éther.

8, F = 180°C. RMN ¹H δ (J_{PH}) : 1.25 (s, 9H), 2.15 (12) (d, 3H), 6.96 (36.8 et 15.2) (dd, 1H), 7.70 (m, 10H).

RMN ³¹P δ : 15.6 et 50.8, JPP = 56, ¹JWP = 240, ²JWP = 8.8.

RMN ¹³C δ (J_{PC}) : 17.38 (5 et 11), 30.00 (2.5), 58.16 (2), 100.95 (11.32) (C₄), 128.35, 128.75, 128.83 (8), 129.09 (14), 129.8 (27), 132.15 (11), 132.20 (12), 133.20 (26, 113), 133.36 (3), 140.70 (15) (C₅), 195.50 (2.7).

SM, m/z (intensité) : 667 (M⁺, W¹⁸⁴, 44), 665 (M⁺, W¹⁸², 21), 639 (4), 637 (17), 611 (9), 609 (6), 593 (99), 581 (68), 555 (52), 553 (28), 527 (75), 525 (54), 431 (8), 429 (9), 343 (21), 287 (100).

SMHR M⁺ (W¹⁸⁴) 667.0489 (calc. pour $C_{24}H_{23}NO_6P_2W^{184}$ 667.0508).

SMHR M⁺ (W¹⁸²) 665.0489 (calc. pour $C_{24}H_{23}NO_6P_2W^{182}$ 665.0482).

Dihydroazaphosphinine 9

 $F = 118-119^{\circ}C \text{ (MeOH). Rdt 50 \%. RMN }^{1}H \delta (J_{PH}) : 1.16 \text{ (s, 9H), } 1.30 \text{ (13.6) (d, 3H), } 1.75 \text{ (s, 3H), } 5.82 \text{ (24) (d, 1H), } 5.85 \text{ (13.6) (d, 1H), } 7.60 \text{ (m, 5H).}$

RMN ${}^{13}C \delta (J_{PC})$: 19.00 (1), 19.40, 30.97 (3.6), 58.92 (2.8), 108.74 (9.8), 120.09 (39.1), 127.38, 128.50 (11), 131.60 (9.7), 132.05, 133.56 (14.65), 140.08 (28.1), 197.90 (8.5).

RMN ³¹P δ : 72.3, J_{PW} = 272.

SM, m/z (intensité) : 585 (M⁺, W¹⁸⁶, 11), 583 (M⁺, W¹⁸⁴, 19), 529 (5), 527 (6), 501 (5.5), 499 (5), 473 (18), 471 (21), 445 (11), 443 (16), 417 (2), 415 (2), 389 (12), 387 (13), 259 (71), 203 (43), 202 (79), 126 (100).

SMHR M⁺ (W¹⁸⁴) 583.0743 (calc. pour C₂₁H₂₂NO₅PW¹⁸⁴ 583.0743).

Références

- Hewitt, D. dans Advances in Heterocyclic Chemistry (Ed. Katritzky, A.R.), vol. 43, p. 1, Academic Press, New York, 1988.
- 2 Märkl, G.; Matthes, D. Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1972, 11, 1019.
- 3 Barluenga, J.; Lopez, F.; Palacios, F. J. Chem. Soc. Chem. Comm. 1985, 1681.
- 4 Märkl, G.; Dorfmeister, G. Tetrahedron Lett. 1987, 28, 1093.
- 5 Williams, Jr. J.C., Kuczkowski, J.A.; Portnoy, N.A.; Yong, N.S.; Wander, J.D.; Aguiar, A.M. Tetrahedron Lett. 1971, 4749.
- 6 Skolimoski, J.; Simalty, M. Synthesis 1979, 109.
- 7 Fugnitto, R.; Mebazza, M.H.; Simalty, M. C.R. Acad. Sci. 1972, 274C, 2206.
- 8 Naaktgeboren, A.; Meijer, J.; Vermeer, P.; Brandsma, J. Recl. Trav. Chim. Pays Bas, 1975, 94, 92.
- 9 Skolimowski, J.; Showrouski, K. Phosphorus and Sulfur, 1984, 19, 159.
- 10 Moskalevskaya, L.S. Zh. Obshch. Khim. 1983, 53, 545.
- 11 Quin, L.D.; Henderson, C.C.; Rao, N.S., Kisalus, J.S. Synthesis, 1984, 1074.
- 12 Fedorova, G.K.; Tolmachev, A.A.; Feschenko, N.G. Zh. Obshch. Khim. 1981, 51, 1481.
- 13 Razumov, A.I.; Liorder, B.G.; Sokolov, M.P.; Zykova, T.V.; Salakhuktionov, R.A. Zh. Obshch. Khim. 1978, 48, 51.
- 14 Shabana, R.; El Barbary, A.A.; Ghattas, A.B.A.G.; Lawesson, S.O.; Roemming, C. Sulfur Lett. 1984, 223.
- 15 Bourdieu, C.; Foucaud, A. Tetrahedron Lett. 1986, 27, 4725.
- Bourdieu, C.; Foucaud, A. Tetrahedron Lett. 1987, 28, 4673.
 Bourdieu, C.; Foucaud, A. Phosphorus and Sulfur, 1987, 30, 365.
- 17 Nurtdinov, S. Kh., Tsivunina, I.V.; Savran, N.I., Ismagilova, N.M.; Zykova, T.V.; Tsivunin, V.S. Zh. Obshch. Khim. 1981, 51, 1549.
- Bartlett, P.D.; Cox, E.F.; Davis, R.E. J. Am. Chem. Soc. 1961, 83, 103.
 Marinetti, A.; Mathey, F.; Fischer, J.; Mitschler, A. J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1984, 45.
- 19 Layer, R.W. Chem. Rev. 1963, 63, 489; Pfau, M; Ughetto-Monfrin, J. Tetrahedron, 1979, 35, 1899.
- Tiollais, R. Bull. Soc. Chim. Fr. 1947, 708.
 Campbell, K.N.; Sommers, H.H.; Campbell, B.K. J. Am. Chem. Soc. 1944, 66, 82.