

Hétérocycles contenant du phosphore. XXXII. Etude de l'action des phosphorhydrazides sur les orthoesters, l'anhydride acétique et l'acide formique.

Jean Pierre Majoral, Monique Revel, Raymond Kraemer, Hélène Germa et Jacques Navech*

Laboratoire des Hétérocycles du Phosphore et de l'Azote, Université Paul Sabatier, 118, route de Narbonne, 31 077 Toulouse Cedex, France

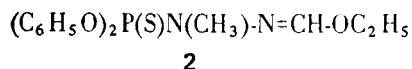
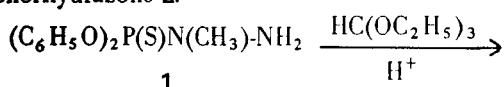
Reçu le 16 juin 1976

L'action des phosphodi- ou trihydrazides sur les orthoesters permet, en général, d'obtenir des tétrahydro-2,3,4,5 tétrazaphosphorines-1,2,4,5,3. Cependant, dans certains cas, il y a formation de amino-4 triazaphospholidines-1,2,4,3. Les tétrazaphosphorines-1,2,4,5,3 obtenues présentent parfois une prototropie. La présence de cette prototropie se traduit par une orientation de la réaction de certains de ces composés avec le formaldéhyde ou l'acétone. La structure des différents hétérocycles obtenus est établie par rmn.

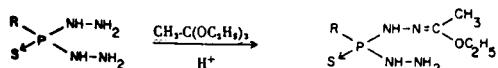
J. Heterocyclic Chem., 14, 749 (1977)

Les phosphorhydrazides sont de bons réactifs nucléophiles, ainsi que le prouve leur action sur les aldéhydes et les cétones (1 à 4). Cette réactivité a été mise à profit pour synthétiser de nouveaux hétérocycles en utilisant des composés possédant un centre électrophile: les orthoesters, l'anhydride acétique et l'acide formique.

C'est une réaction analogue à celle des arylhydrazines (5) que l'on semble observer quand on fait réagir le phosphomonohydrazide 1 sur l'orthoformate d'éthyle: il y a formation d'un composé qui n'a pas pu être isolé et identifié avec certitude mais dont le déplacement chimique de ^{31}P (-65) paraît en bon accord avec la structure de la phosphorhydrazone 2.

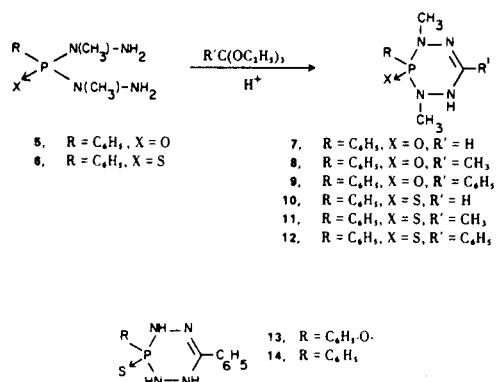


De même, au cours de l'action du phosphodihydrazide 3 ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5\text{-O}$) (3) sur l'orthoacétate d'éthyle, la résonance magnétique de ^{31}P permet de mettre en évidence un composé intermédiaire ($\delta^{31}\text{P} = -72$) qui pourrait être la phosphorhydrazone 4 ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5\text{-O}$).



Cependant des phosphorhydrazones analogues à 4 n'ont jamais pu être isolées: au cours de l'action des phosphodihydrazides 5 et 6 sur les orthoesters, il y a départ d'une molécule supplémentaire d'éthanol, comme, par exemple, au cours de l'action de la *N,N*-diphénylhydrazine sur l'orthoformate d'éthyle (6), et cyclisation. Le seul composé isolé dans tous les cas est une tétrahydro-2,3,4,5 tétrazaphosphorine-1,2,4,5,3 (composés 7 à 12).

L'action des phosphorhydrazides 3 ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5\text{-O}$ ou C_6H_5) sur l'orthobenzoate d'éthyle nous a également conduit à des hétérocycles analogues, 13 et 14.



On pouvait s'attendre à ce que l'action du phosphotrihydrazide 15 (3) sur un orthoester permette d'obtenir un composé bicyclique. En fait, il n'y a eu formation que d'une tétrahydro-2,3,4,5 tétrazaphosphorine-1,2,4,5,3 possédant un reste hydrazino libre (composés 16, 17 et 18). Le chauffage de 18 en présence d'un excès d'orthobenzoate d'éthyle n'a permis d'obtenir qu'une tétrahydro-2,3,4,5 tétrazaphosphorine-1,2,4,5,3 possédant un reste hydrazono libre 19. Par ailleurs, l'action du phosphotrihydrazide mixte 20 (4) sur l'orthobenzoate d'éthyle conduit à un composé monocyclique 21.

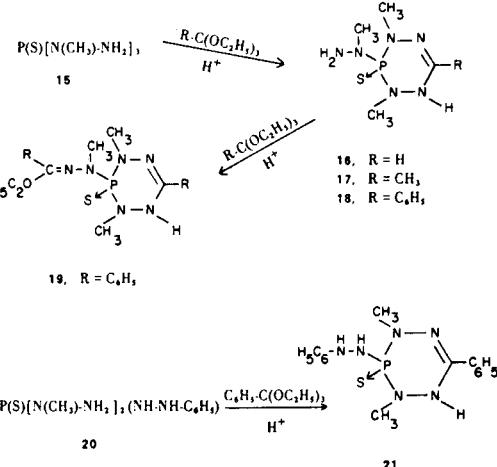


Tableau 1

Résultats concernant les tétrahydro-2,3,4,5 tétrazaphosphorines-1,2,4,5,3

No.	$\delta^{31}\text{P}$ (chloroforme) (a)	(N) CH_3 cycl.	$\delta^{1}\text{H}$ (deuteriochloroforme) (a)	(N) H en β cycl.	C (H) en 6	(C) CH_3 en 6	Divers	$P\text{-N}\text{-CH}_3$ cyclique	$P\text{-N}\text{-H}$ cyclique	J (Hz)	Divers
7	-12	2,85	6,6		6,48				9,8	0	$P\text{-N}\text{-C}\text{H}$ 0
8	-12	2,8	(b)			1,47			7,1	(b)	
9	-12,8	2,82 (c) 3,16 (d)	6,8						10,8 (c) 6,1 (d)	7,8	
10	-62	3,16	5,4	6,44					10,7	0	$P\text{-N}\text{-N}\text{-C}\text{H}$ 2,8
11	-62	3,14	(e)			1,7			10,5	(e)	
12	-62	3,03 (c) 3,42 (d)	4,03						13,6 (c) 8,1 (d)	4,4	
13	-47	(f) { 7,12 9,06	8,40					(g) { 22,3 29	3		
14	-41		(h)								
16	-65	3,10	~4,1	6,70			(N) CH ₃ exo. 2,72 (N) H exo. 4,1	11,1	0	$P\text{-N}\text{-C}\text{H}$ 1,7	
17	-65	3,04	~3,9			1,87	(N) CH ₃ exo. 2,7 (N) H exo. 3,9	10,9	0	$P\text{-N}\text{-CH}_3$ exo. 12,8	
18	-65	3,0 (c) 3,30 (d)	(e)				(N) CH ₃ exo. 2,7 (N) H exo. (e)	12,2 (c) 7,6 (d)	(e)	$P\text{-N}\text{-CH}_3$ exo. 12	
19	-62	2,9 (c) 3,2 (d)	5,2				(N) CH ₃ exo. 2,6 (CH ₂)CH ₃ 1,3 CH ₂ 4,3	12,5 (c) 8 (d)	0	$P\text{-N}\text{-CH}_3$ exo. 16 CH ₂ -CH ₃ 6	
21	-60	2,93 (c) 3,20 (d)	5,6				(N) H en α exo. 4,8 (N) H en β exo. 6	13,4 (c) 8,6 (d)	0	$P\text{-N}\text{-H}$ 29 $P\text{-N}\text{-N}\text{-H}$ exo. 6	

(a) Sauf 13 et 14 dans DMSO. (b) Signal caché par les protons phényles à température ordinaire. (c) CH₃ sur N en α de NH-C. (d) CH₃ sur N en α de N=C. (e) Signal très aplati. (f) (N) H cycliques en α du phosphore. (g) J(P,N-H cyclique). (h) Signal des trois (N) H très aplati.

(a) Signal très aplati. (f) (N) H cycliques en α du phosphore. (g) J(P,N-H cyclique). (h) Signal des trois (N) H très aplati.

Tableau 2

Température de coalescence et résultats de rmn obtenus en dessous de cette température
(dans le deuterochloroforme)

No.	T _c (°C)	δ (N) CH ₃ cyclique en α de N = C	δ (N) CH ₃ cyclique en α de NH-C	J (P-N-CH ₃) cyclique (Hz) en α de N = C	J (P-N-CH ₃) cyclique (Hz) en α de NH-C	Divers
7	-75	(a)	(a)	(a)	(a)	
8	+10	2,90	2,64	6,3	10,6	δ (N)H en β du phosphore 8,0 J P-N-N-H 11,5
11	-15	3,40	3,06	8,6	13,2	
16	-60	3,25	2,95	8,5	14	

(a) Il n'a pas été possible pour des raisons techniques de descendre suffisamment bas pour affiner les signaux.

Tableau 3

Résultats concernant les 4-amino triazaphospholines-1,2,4,3

No.	δ ³¹ P (alcool)	CH ₃	δ ¹ H (deuterochloroforme) (N) H en α du P	(N) H en β du P	P-N-CH ₃	J (Hz) P-N-H	P-N-N-H		
24	-58	3,18	5,0	4,7	5,3	8,6	14	1,4	2,8
25	-68,5	3,16	5,08	5,15	5,9	9,25	44,4	2	0

Tableau 4

Action du formaldéhyde ou de l'acétone sur les hétérocycles 16 à 18

Réaction	Température de la réaction (°)	Composés obtenus	Pourcentage relatif	δ ³¹ P (dans chloroforme)
16 + HCHO	0	26 30	60 40	-61 -58
17 + HCHO	0	27 31	40 60	-61 -57
18 + HCHO	0	28 32	0 100	-57 (a)
18 + CH ₃ -CO-CH ₃	30	29 33	40 60	-61 -59

(a) Dans le chloroforme + alcool).

Il faut noter que ces diverses réactions n'ont lieu qu'en présence de traces d'acide acétique: les ions H⁺ provoquent sans doute à tous les stades de la réaction la formation d'ions oxonium.

La structure de ces tétrahydro-2,3,4,5 tétrazaphosphorines-1,2,4,5,3 a été établie par une étude spectroscopique. L'ultraviolet montre la présence d'une bande à 241 nm pour le composé 11 et à 248 nm pour le composé 18 qui, compte tenu de l'effet bathochrome du groupe amino voisin, peut être attribuée au groupement > C = N-.

En résonance magnétique protonique (voir tableau 1), on retrouve bien les signaux correspondant aux différents

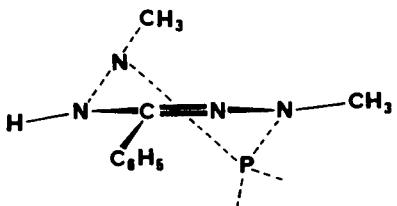
groupes. Dans le cas des hétérocycles 9, 12 et 21 et à température ordinaire, le signal des groupes méthyles fixés sur les azotes en α du phosphore est un doublet de doublets, ce qui s'explique bien par la présence de la double liaison N=C<. On remarque alors que les deux couplages ³J (P-N-CH₃) sont différents. Ceci permet d'attribuer chaque doublet au groupement méthyle correspondant. En effet, compte tenu de résultats antérieurs (3), le couplage dont la valeur est comprise entre 10 et 14 Hz est celui du groupement méthyle fixé sur l'azote voisin du NH: dans tous les cas, c'est ici le couplage le plus grand.

Tableau 5

Résultats concernant les hexaza-1,3,4,6,7,9 phospho-5 bicyclo[3.3.1]nonènes-2

No.	δ ^{31}P	CH ₃ en 4	δ ^1H (deuteriochloroforme)	CH ₃ en 6	(N) H	CH ₂ en 8	$P\text{-N-CH}_3$ en 4	$P\text{-N-CH}_3$ en 6	J (Hz)	$P\text{-N-CH}_3$ en 9	H-CH en 8	Divers
32	-57 (chloroforme + alcool)	3,30	2,7	2,5	(en β du P) 4,0	4,05 4,30	7,6	10,6	14	-13	$P\text{-N-NH}_2$ 0	$P\text{-N-NCH}_2$ 0
34	-47 (alcool)	3,30		2,60	(en α du P) 5,1	4,64 5,11	8		15	-13	$P\text{-N-H}$ 26	$P\text{-N-N-CH}_2$ 0,8 1,5

Il est probable que ces composés possèdent une conformation demi-chaise.



Une telle structure est asymétrique même s'il y a interconversion du cycle.

Le cas du composé **13** est tout à fait analogue, le signal des protons fixés sur les azotes en α du phosphore est un doublet de doublets. Comme nous avions déjà observé un couplage ^2J ($P\text{-N-H}$) de 29 à 31 Hz dans des phosphorhydrazides cycliques ou acycliques ne possédant pas de double liaison (3) et que la valeur de ce même couplage est de 23,8 Hz dans la phosphodi(hydrazone)



on peut penser que le couplage de 22,3 Hz observé dans ce hétérocycle **13** concerne le proton fixé sur l'azote voisin de la double liaison.

Dans le cas des composés **7**, **8**, **10**, **11**, **16** et **17**, le signal de ces groupements méthyle se réduit à un doublet à la température ordinaire: il faut donc que la molécule possède alors un plan moyen de symétrie. Ceci conduit à envisager l'existence d'une prototropie.

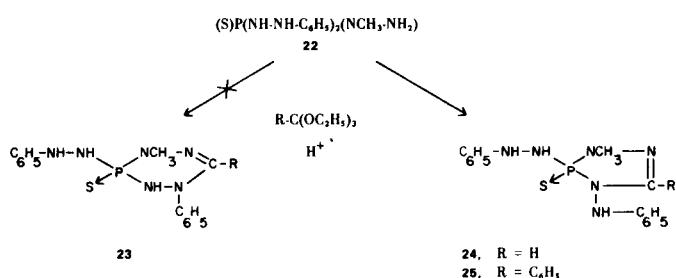
Il faut abaisser la température pour ralentir suffisamment les échanges et pour observer un dédoublement des signaux (voir tableau 2). La coalescence a lieu à 8° pour l'hétérocycle **18**.

Notons que cette étude rmn a été réalisée dans le chloroforme dans lequel se trouvent des traces d'ions H⁺ qui peuvent accélérer les échanges. L'étude en température variable et en l'absence de traces d'ions H⁺ de l'hétérocycle **8** a montré que la coalescence est alors observée aux environs de + 80°. Ce résultat est bien en faveur d'une prototropie.

On observe un couplage ^3J ($P\text{-N-N-H}$) de 3 à 8 Hz avec les tétrazaphosphorines **9**, **12** et **13**. Ce couplage n'est pas visible avec les composés **7**, **10**, **16** et **17** qui présentent une prototropie. Ceci est le signe d'un échange intermoléculaire qui vient confirmer la conclusion précédente.

On pouvait s'attendre à ce que l'action d'un orthoester sur le phosphotrihydrazide mixte **22** conduise à une tétrahydro-2,3,4,5tétrazaphosphorine-1,2,4,5,3 **23**. En fait, cette réaction a permis d'obtenir anilino-4 triazaphospholine-1,2,4,3 (composés **24** et **25**).

Le choix entre ces deux structures a pu être effectué grâce à la résonance magnétique protonique (voir tableau 3). Sur les trois signaux correspondant aux trois groupes

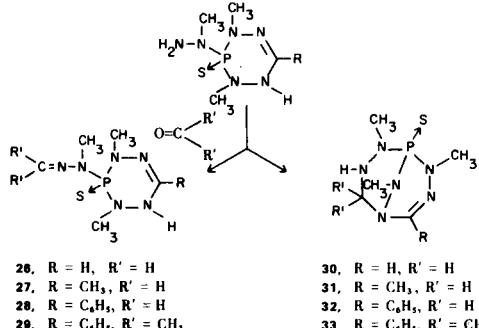


NH, un seul présente un couplage 2J ($P-N-H$) ce qui élimine la structure 23.

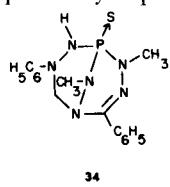
Nous avons donc eu ici une réaction sur un azote en α du phosphore, ce qui rappelle une observation antérieure analogue (4). Il paraît difficile d'expliquer l'orientation prise par la réaction.

Il faut souligner ici l'intérêt de ce genre de réaction permettant d'obtenir des amino-4 triazaphospholines-1,2,4,3 qui n'auraient pu être préparés autrement (7 et 8).

Les aldéhydes et les cétones peuvent réagir sur les tétrahydro-2,3,4,5 tétrazaphosphorines-1,2,4,5,3 16 à 18 pour conduire soit à un composé cyclique possédant un reste hydrazone libre (composés 26 à 28, soit à un hexaza-1,3,4,6,7,9phospha-5 bicyclo[3.3.1]nonène-2 (composés 30 à 33) (voir tableau 4).



C'est effectivement à une compétition entre ces deux réactions que l'on assiste quand on fait réagir le formaldéhyde sur les composés 16 et 17 qui présentent une prototropie. En revanche, dans le cas du composé 18 où les échanges ne sont visibles qu'en dessus de 8° , il n'y a formation dans les conditions expérimentales que du composé bicyclique 32 (voir tableau 4). Pour observer une réaction de cet hétérocycle 18 sur l'acétone qui possède une réactivité moindre, il faut chauffer légèrement, ce qui revient à faire apparaître la prototropie: on obtient un mélange des deux composés 29 et 33. L'action du formaldéhyde sur la tétrazaphosphorine 21 conduit uniquement au composé bicyclique 34. L'orientation de

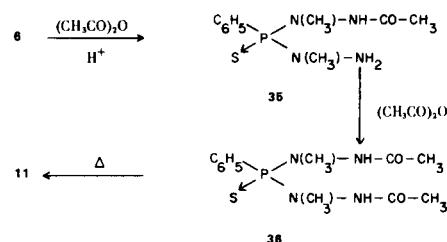


34

la réaction est donc liée à la prototropie.

Nous n'avons isolé que les composés bicycliques 32 et 34. Leur structure a été établie par résonance magnétique protonique. En particulier, dans le cas du bicyclo[3.3.1]nonène 32 on trouve bien trois doublets correspondant à chacun des groupes méthyle et l'un deux fait apparaître un couplage de 10,6 Hz (méthyle fixé sur l'azote en 6) de même valeur que celui qui a pu être obtenu dans des perhydro tétrazaphosphorines-1,2,4,5,3 (3).

Nous avons également étudié l'action du phosphodihydrazide 6 sur l'anhydride acétique. La réaction paraît tout d'abord analogue à celle que l'on observe avec une hydrazine (9 à 11): la résonance magnétique de ^{31}P permet de mettre en évidence deux intermédiaires ($\delta^{31}P = -81$ et -71) dont la présence peut s'expliquer par l'acylation de l'un puis des deux restes hydrazino. Le chauffage provoque alors une cyclisation qui conduit au composé 11 déjà obtenu.



De même, l'action de l'acide formique sur le phosphodihydrazide 6 a permis d'obtenir la tétrahydro-2,3,4,5 tétrazaphosphorine-1,2,4,5,3 10.

L'ensemble de ces réactions met une fois de plus en évidence l'intérêt des phosphorhydrazides; il permet en outre d'observer des réactions différentes de celles qui auraient lieu avec des hydrazines non phosphorylées (5, 9 à 11).

PARTIE EXPERIMENTALE

Les spectres ir ont été enregistrés avec un appareil Perkin-Elmer, modèle 125 (solvant: chloroforme); les spectres uv avec un appareil Beckman, modèle DB (même solvant). Les spectres rmn 1H ont été obtenus à 100 MHz sur un spectromètre Varian HA 100 opérant en balayage de fréquence. Le verrouillage champ-fréquence était réalisé sur le signal du TMS pris comme référence interne. Les spectres de rmn 1H à 60 MHz et ^{31}P à 24,3 MHz ont été enregistrés sur un appareil Perkin-Elmer R 10. Les déplacements chimiques de ^{31}P sont comptés positivement vers les champs forts à partir de l'acide phosphorique 85% pris comme référence externe. Les spectres de masse ont été réalisés sur un spectromètre quadrupolaire Riber à 70 eV.

Synthèse des tétrahydro-2,3,4,5 tétrazaphosphorines-1,2,4,5,3.

Le phosphorhydrazide (3) (5, 6 et 15) (1/100 mole) et l'orthoester (léger excès) sont dissous dans 100 cm³ de benzène ou de chloroforme. On ajoute 2 ou 3 gouttes d'acide acétique. On chauffe à reflux pendant 10 à 12 heures. Le solvant est ensuite éliminé. Le résidu est lavé par de l'hexane bouillant puis

recristallisé soit dans le mélange hexane-chloroforme (2/1), soit dans l'alcool.

Dans le cas des phosphodihydrazides **3**, le mélange est effectué comme précédemment dans 300 cm³ de chloroforme. On chauffe pendant 15 à 18 heures. Le précipité obtenu est essoré et recristallisé dans le benzène. Au cours de l'action de l'ortho-acétate d'éthyle sur le phénoxythiophosphodi(méthylhydrazide) **3** (R = C₆H₅-O), le spectre de résonance magnétique de ³¹P du mélange réactionnel, après un chauffage à reflux de 4 heures, fait apparaître 4 pics: -72 (40%), -69 (10%), -67 (35%), -44 (15%).

Le composé **17** n'a pas pu être isolé pur. Cependant il a été identifié grâce à son déplacement chimique de ³¹P et son étude par rm protonique a pu être réalisée.

Deux g de l'hétérocycle **18** (1/200 mole) sont dissous dans 100 cm³ de chloroforme. On ajoute un large excès d'orthobenzoate d'éthyle et 3 gouttes d'acide acétique. On chauffe à reflux pendant 12 heures. Le solvant est éliminé. Le résidu est lavé à l'hexane bouillant. Il n'a pas été possible de purifier ce composé mais sa pureté est suffisante pour l'identifier grâce à la rm protonique: **19**.

Diméthyl-2,4 oxo-3 phényl-3 tétrahydro-2,3,4,5 tétrazaphosphorine-1,2,4,5,3 (**7**).

Ce composé est obtenu avec un rendement de 60%, F = 137-139°.

Anal. Calculé pour C₉H₁₃N₄OP: C, 48,22; H, 5,84; N, 24,99; P, 13,82. Trouvé: C, 48,15; H, 6,01; N, 24,82; P, 13,66.

Triméthyl-2,4,6 oxo-3 phényl-3 tétrahydro-2,3,4,5 tétrazaphosphorine-1,2,4,5,3 (**8**).

Ce composé est obtenu avec un rendement de 40%, F = 130-132°.

Anal. Calculé pour C₁₀H₁₅N₄OP: C, 50,42; H, 6,35; N, 23,52; P, 13,0. Trouvé: C, 50,33; H, 6,45; N, 23,48; P, 12,85.

Diméthyl-2,4 oxo-3 diphenyl-3,6 tétrahydro-2,3,4,5 tétrazaphosphorine-1,2,4,5,3 (**9**).

Ce composé a été obtenu avec un rendement de 70%, F = 156-157°.

Anal. Calculé pour C₁₅H₁₇N₄OP: C, 60,0; H, 5,71; N, 18,66; P, 10,31. Trouvé: C, 60,21; H, 5,53; N, 18,79; P, 10,47.

Diméthyl-2,4 thio-3 phényl-3 tétrahydro-2,3,4,5 tétrazaphosphorine-1,2,4,5,3 (**10**).

Ce composé a été obtenu avec un rendement de 30%, F = 96-97°.

Anal. Calculé pour C₉H₁₃N₄PS: C, 44,99; H, 5,45; N, 23,32; P, 12,89. Trouvé: C, 44,85; H, 5,67; N, 23,22; P, 12,86.

Triméthyl-2,4,6 thio-3 phényl-3 tétrahydro-2,3,4,5 tétrazaphosphorine-1,2,4,5,3 (**11**).

Ce composé a été obtenu avec un rendement de 20%, F = 68-69°, λ M = 241 nm, ϵ M = 1200.

Anal. Calculé pour C₁₀H₁₅N₄PS: C, 47,23; H, 5,95; N, 22,03; P, 12,18. Trouvé: C, 47,39; H, 5,64; N, 22,32; P, 12,41.

Diméthyl-2,4 thio-3 diphenyl-3,6 tétrahydro-2,3,4,5 tétrazaphosphorine-1,2,4,5,3 (**12**).

Ce composé a été obtenu avec un rendement de 70%, F = 94-95°.

Anal. Calculé pour C₁₅H₁₇N₄PS: C, 56,95; H, 5,42; N, 17,71; P, 9,79. Trouvé: C, 56,79; H, 5,37; N, 17,62; P, 9,85.

Thio-3 phénoxy-3 phényl-6 tétrahydro-2,3,4,5 tétrazaphosphorine-1,2,4,5,3 (**13**).

Ce composé a été obtenu avec un rendement de 60%, F = 204-205°; ν NH = 3230, 3290, 3380 cm⁻¹ (en pastille dans bromure de potasse): 3344, 3361, 3435 cm⁻¹ (dans tétrachlorure de carbone); Pic de masse: 304.

Anal. Calculé pour C₁₃H₁₃N₄OPS: C, 51,31; H, 4,31; N, 18,41; P, 10,18. Trouvé: C, 51,44; H, 4,25; N, 18,35; P, 10,12. Thio-3 diphenyl-3,6 tétrahydro-2,3,4,5 tétrazaphosphorine-1,2,4,5,3 (**14**).

Ce composé a été obtenu avec un rendement de 60%, F = 214-215°.

Anal. Calculé pour C₁₃H₁₃N₄PS: C, 54,16; H, 4,54; N, 19,43; P, 10,74. Trouvé: C, 54,22; H, 4,49; N, 19,60; P, 10,67.

Diméthyl-2,4 thio-3 (N-méthyl hydrazino)-3 tétrahydro-2,3,4,5 tétrazaphosphorine-1,2,4,5,3 (**16**).

Ce composé a été obtenu avec un rendement de 60%, F = 79-80°.

Anal. Calculé pour C₄H₁₃N₆PS: C, 23,07; H, 6,29; N, 40,36; P, 14,88. Trouvé: C, 22,98; H, 6,39; N, 40,28; P, 14,85.

Triméthyl-2,4,6 thio-3 (N-méthyl hydrazino)-3 tétrahydro-2,3,4,5 tétrazaphosphorine-1,2,4,5,3 (**17**).

Ce composé a été obtenu sous forme d'une huile avec un rendement de 20%.

Diméthyl-2,4 thio-3 (N-méthyl hydrazino)-3 phényl-6 tétrahydro-2,3,4,5 tétrazaphosphorine-1,2,4,5,3 (**18**).

Ce composé a été obtenu avec un rendement de 60%, F = 99-100°; λ M = 248 nm; ϵ M = 1500.

Anal. Calculé pour C₁₀H₁₇N₆PS: C, 42,24; H, 6,03; N, 29,56; P, 10,89. Trouvé: C, 42,38; H, 5,92; N, 29,61; P, 10,95.

N'-Méthyl N'-(diméthyl-2,4 thio-3 phényl-6 tétrahydro-2,3,4,5 tétrazaphosphorinyl-1,2,4,5,3) benzohydronate d'éthyle (**19**).

Ce composé a été obtenu sous forme d'une huile avec un rendement de 20%.

Diméthyl-2,4 thio-3 (N'-phényl hydrazino)-3 phényl-6 tétrahydro-2,3,4,5 tétrazaphosphorine-1,2,4,5,3 (**21**).

Ce composé a été obtenu avec un rendement de 70%, F = 156-157°.

Anal. Calculé pour C₁₅H₁₉N₆PS: C, 52,01; H, 5,53; N, 24,26; P, 8,94. Trouvé: C, 51,95; H, 5,49; N, 24,07; P, 9,01.

Synthèse des anilino-4 triazaphospholines-1,2,4,3.

Le mode opératoire est le même que précédemment. On élimine ensuite tout le solvant. On reprend par 10 cm³ d'alcool. Le résidu est recristallisé dans l'alcool.

Méthyl-2 thio-3 (N'-phényl hydrazino)-3 anilino-4 triazaphospholine-1,2,4,3 (**24**).

Ce composé a été obtenu avec un rendement de 60%, F = 153-155°.

Anal. Calculé pour C₁₄H₁₇N₆PS: C, 50,59; H, 5,16; N, 25,29; P, 9,32. Trouvé: C, 50,66; H, 5,22; N, 25,12; P, 9,27.

Méthyl-2 thio-3 (N'-phényl hydrazino)-3 anilino-4 phényl-5 triazaphospholine-1,2,4,3 (**25**).

Ce composé a été obtenu avec un rendement de 60%, F = 171-173°; Pic de masse: 408.

Anal. Calculé pour C₂₀H₂₁N₆PS: C, 58,81; H, 5,18; N, 20,57; P, 7,58. Trouvé: C, 58,80; H, 5,08; N, 20,64; P, 7,67.

Action du formaldéhyde ou de l'acétone sur les tétrahydro-2,3,4,5 tétrazaphosphorines-1,2,4,5,3 (**16**, **17**, **18** et **21**).

La tétrazaphosphorine-1,2,4,5,3 (1/100 mole) est dissoute

dans 50 cm³ d'alcool. La température de la solution est maintenue entre 0 et 5°. On ajoute goutte à goutte un léger excès de formaldéhyde, en agitant. Au bout de 2 heures, le solvant est éliminé en partie.

Dans le cas où la réaction est effectuée à partir des hétérocycles **18** et **21**, le spectre de rmn de ³¹P de la solution restante fait apparaître un seul pic (voir tableau 5). On finit de chasser le solvant. Le résidu est recristallisé dans le mélange hexane-benzène (2/1).

Dans les autres cas, le spectre de rmn de ³¹P fait apparaître 2 signaux (voir tableau 4): les composés correspondants ont été identifiés en comparant leur déplacement chimique de ³¹P soit à celui du composé **19** (voir tableau 1), soit à celui du bicyclette **32** (voir tableau 5).

Thio-1 triméthyl-2,8,9 phényl-4 hexaza-2,3,5,7,8,9 phospha-1 bicyclo[3.3.1]nonène-3 (**32**).

Ce composé a été obtenu avec un rendement de 80%, F = 230-231°.

Anal. Calculé pour C₁₁H₁₇N₆PS: C, 44,59; H, 5,78; N, 28,36; P, 10,45. Trouvé: C, 44,48; H, 5,62; N, 28,23; P, 10,55.

Thio-1 diméthyl-2,9 diphenyl-4,7 hexaza-2,3,5,7,8,9 phospha-1 bicyclo[3.3.1]nonène-3 (**34**).

Ce composé a été obtenu avec un rendement de 50%, F = 175-176°.

Anal. Calculé pour C₁₆H₁₉N₆PS: C, 53,62; H, 5,34; N, 23,45; P, 8,64. Trouvé: C, 53,66; H, 5,27; N, 24,56; P, 8,57.

Action de l'anhydride acétique sur le phosphorhydrazide **6**.

Le phosphorhydrazide (1/100 mole) et l'anhydride acétique (léger excès) sont dissous dans 100 cm³ de chloroforme. On ajoute 3 gouttes d'acétique acétique. On chauffe à reflux pendant 12 heures. Des cristaux se déposent. On les essore et les recristallise dans le mélange hexane-chloroforme (2/1). Il s'agit du composé **11**. La solution est concentrée puis laissée quelques heures à -5°. Une nouvelle quantité de **11** précipite. On filtre la solution: le spectre de rm de ³¹P fait apparaître 2 signaux (-81 et -71 ppm). Rendement total en **11**: 30%.

Action de l'acide formique sur le phosphorhydrazide **6**

Le phosphorhydrazide (1,15 g, 1/200 mole) est dissous dans 100 cm³ de chloroforme. On ajoute lentement un léger excès d'acide formique dans 30 cm³ de chloroforme en agitant et en maintenant la température à 0°. Au bout de 4 heures, on concentre. La masse visqueuse obtenue est reprise par le mélange hexane-benzène (2/3) bouillant. Après refroidissement de la solution, on obtient des cristaux qui ont été identifiés: c'est le le composé **10** (rendement: 15%).

BIBLIOGRAPHIE ET NOTES

- (1) J. P. Majoral, R. Kraemer, J. Navech et F. Mathis, *Tetrahedron Letters*, 148 (1975).
- (2) J. P. Majoral, R. Kraemer, J. Navech et F. Mathis, *Bull. Soc. Chim. France*, 2367 (1975).
- (3) J. P. Majoral, R. Kraemer, J. Navech et F. Mathis, *Tetrahedron*, **32**, 2633 (1976).
- (4) J. P. Majoral, R. Kraemer, J. Navech et F. Mathis, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I*, 2093 (1976).
- (5) C. Runti et C. Nisi, *J. Med. Chem.*, **7**, 814, (1964).
- (6) F. A. Neugebauer et H. Trischamn, *Monatsh. Chem.*, **97**, 554 (1966).
- (7) P. Hormuth et M. Becke-Goerhing, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **372**, 280 (1970).
- (8) Y. Charbonnel, thèse, Toulouse (1975).
- (9) R. Stolle, *Ber.*, **32**, 796 (1899); *J. Prakt. Chem.*, **2**, 69, 145 (1904).
- (10) R. L. Hinman et D. Fulton, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 1895 (1958).
- (11) W. J. Theuer et J. A. Moore, *J. Org. Chem.*, **29**, 3734 (1964).

English Summary.

The reaction of phosphodi- or trihydrazides with orthoesters affords mainly 2,3,4,5-tetrahydro-1,2,4,5,3-tetrazaphosphorines and sometimes 4-amino-1,2,4,3-triazaphospholidines. These 1,2,4,5,3-tetrazaphosphorines present a prototropy which explains different pathways of the reaction of these derivatives with formaldehyde or acetone. The structure of all heterocycles which were obtained was established by nmr spectra.