

This article was downloaded by:

On: 30 January 2011

Access details: *Access Details: Free Access*

Publisher *Taylor & Francis*

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713618290>

HETEROCYCLES CONTENANT DU PHOSPHORE. XXXIII. Etude de la Réactivité des Chlorophosphorhydrazides

Jean-Pierre Majoral^a; Monique Revel^a; Jacques Navech^a

^a Laboratoire des Hétérocycles du Phosphore et de l'Azote, Université Paul Sabatier, Toulouse Cédex, France

To cite this Article Majoral, Jean-Pierre , Revel, Monique and Navech, Jacques(1978) 'HETEROCYCLES CONTENANT DU PHOSPHORE. XXXIII. Etude de la Réactivité des Chlorophosphorhydrazides', *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 4: 3, 317 — 324

To link to this Article: DOI: 10.1080/03086647808069845

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/03086647808069845>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

HETEROCYCLES CONTENANT DU PHOSPHORE. XXXIII. Etude de la Réactivité des Chlorophosphorhydrazides

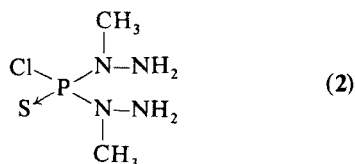
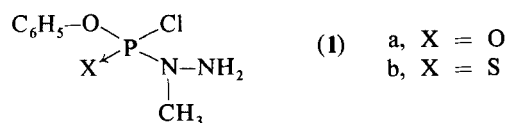
JEAN-PIERRE MAJORAL, MONIQUE REVEL et JACQUES NAVECH

Laboratoire des Hétérocycles du Phosphore et de l'Azote, Université Paul Sabatier, 118 route de Narbonne, 31077 Toulouse Cédex (France)

(Received December 21, 1977)

L'action des chlorophosphorhydrazides sur différents réactifs est étudiée: elle conduit à de nouvelles familles d'hétérocycles phosphorés.
The reaction of phosphorhydrazidic chlorides with different reagents provides new types of phosphorus heterocyclic compounds.

Dans de précédentes publications,¹⁻³ nous avons décrit la synthèse et la réactivité de phosphorhydrazides dans lesquels les groupes hydrazino étaient soit identiques, soit différents. Nous avons ainsi pu préparer de nouvelles familles d'hétérocycles phosphorés. Nous décrirons ici quelques réactions des chlorophosphorhydrazides (1) et (2), c'est-à-dire de composés possédant à la fois l'enchaînement P-N-N et un groupe P-Cl. Cette étude nous a permis d'isoler un certain nombre de nouveaux hétérocycles.



Nous avons déjà vu que les chlorophosphorhydrazides (1) et (2) pouvaient être obtenus à une température plus ou moins basse et utilisés in situ.^{2,4} Ces composés possèdent deux types de centre réactif: un (ou deux) centre (s) très nucléophile (s), le (ou les) atome (s) d'azote en β du phosphore; un centre électrophile, l'atome de phosphore, certainement moins réactif dans le cas du phosphorhydrazide (2) par suite de la présence de deux azotes en α du phosphore et du retour des électrons du doublet de ces azotes sur le phosphore. Leur comportement

va dépendre de la nature des composés sur lesquels on va les faire réagir. Nous allons étudier les trois possibilités suivant que les substrats possèdent un centre électrophile, un centre nucléophile ou les deux à la fois.

Réaction des chlorophosphorhydrazides sur des composés possédant un centre électrophile

Le mécanisme de réaction ne peut différer, à priori de celui que nous avons observé dans le cas de l'action de phosphorhydrazides sans groupe P-Cl sur de tels composés:¹⁻³ il va y avoir attaque nucléophile de l'azote (ou des azotes) en β du phosphore.

Effectivement, dans le cas de l'action du composé (1b) sur l'orthobenzoate de triéthyle et d'une façon analogue à celle que nous avons décrite précédemment,³ il y a tout d'abord formation du phosphorhydrazonate (3) (voir schéma 1)

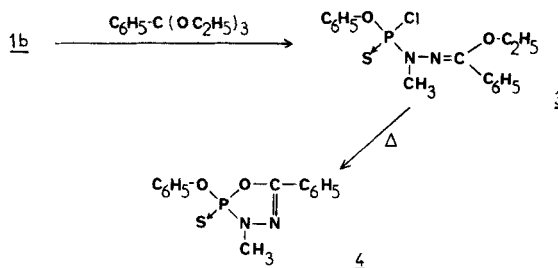


SCHÉMA 1

Il n'a pas été possible d'isoler ce chlorophosphorhydrazonate (3). Cependant, nous avons pu reconstituer son spectre de résonance magnétique protonique à partir de celui du mélange réactionnel:

TABLEAU I
Résultats concernant le chlorophosphorhydrazonate (3) et l'oxadiazaphospholine-1,3,4,2,4 (4)

Composé	(3)	(4)
$\delta^{31}\text{P}$	(dans l'éther) +73	(dans CHCl_3) +70
$\delta^1\text{H}$	(dans C_6D_6)	(dans CDCl_3)
$\text{CH}_3(\text{N})$	2,8	3,2
CH_3 (du reste)	4,3	
CH_2 (éthyle)	1,2	
$J(\text{Hz})$		
$\text{P}-\text{N}-\text{CH}_3$	19,9	9,25
$\text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{H}$ (du reste éthyle)	7,2	

on trouve bien alors dans des proportions correctes, les protons des restes phényle, éthyle et méthyle (voir tableau I). Il faut noter la valeur assez forte du couplage $^3J_{\text{P}-\text{N}-\text{CH}_3}$ (quadruplet bien résolu en RMN ^{31}P) qui est vraisemblablement due à la présence simultanée du chlore et du reste hydrazonate.

Cependant, l'oxygène de ce chlorophosphorhydrazonate (3) est alors suffisamment nucléophile pour attaquer le phosphore: rapidement si l'on chauffe ou lentement à la température ordinaire, il y a départ de chlorure d'éthyle et formation de l'oxadiazaphospholine-1,3,4,2,4 (4) (voir schéma 1).

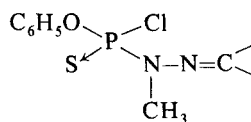
Le spectre de résonance magnétique protonique de ce composé (4) (voir tableau I) fait bien apparaître à côté du massif dû aux protons phényles, un seul doublet correspondant au groupement méthyle fixé sur l'azote. Le déplacement chimique de ce doublet et la valeur du couplage $^3J_{\text{P}-\text{N}-\text{CH}_3}$ sont en faveur d'un groupement méthyle fixé sur un azote en α d'une double liaison $\text{N}=\text{C}$.³ Cette structure est confirmée par la spectrométrie de masse.

Cette réaction semble donc une méthode très pratique pour la synthèse d'oxadiazaphospholine-1,3,4,2,4 possédant différents substituants sur l'atome de phosphore et sur le carbone cyclique.

L'action de ce même chlorophosphorhydrazide (1b) sur la chloroacétone conduit à la chlorophosphorhydrazone (5) selon la réaction habituelle des hydrazines sur les cétones (voir schéma 2). Lorsque la réaction est effectuée à partir du chlorophosphodihydrazide (2), on observe la réaction de cyclisation que nous avons décrite à propos des phosphodihydrazides ne comportant pas de groupe $\text{P}-\text{Cl}$.^{1,2}

Le composé (5), non isolé, a été mis en évidence par son déplacement chimique en résonance mag-

nétique du phosphore ($\delta = +70$ ppm dans l'éther) analogue à celui des composés (3), (16b) et (16c) (voir tableaux I et III) qui possèdent le même environnement



Ce signal se présente comme un quadruplet bien résolu correspondant à un couplage compris entre 15 et 20 Hz selon les composés, comme dans le cas des trois composés précédents.

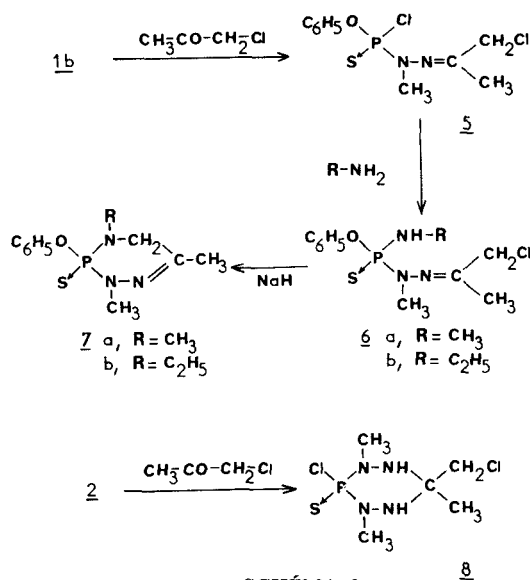


SCHÉMA 2

La résonance magnétique protonique a montré que l'action du chlorophosphodihydrazide (2) sur la chloroacétone conduit à un mélange de deux isomères dans la proportion 60/40 (voir tableau II). Il n'a pas été possible de préciser lequel était l'isomère cis. Le spectre de chacun des isomères est en bon accord avec la structure d'une perhydro tétrazaphosphorine-1,2,4,5,3. Notons que les groupes méthyle fixés sur les azotes ont le même déplacement chimique et le même couplage avec le phosphore dans les deux isomères. La valeur assez grande de ce couplage $J_{\text{P}-\text{N}-\text{CH}_3}$ s'explique par la présence d'un substituant très électronégatif sur le phosphore (Cl).

La chlorophosphorhydrazone (5) possède deux centres électrophiles. L'attaque d'un nucléophile, comme une amine primaire, est donc susceptible de conduire à une cyclisation. Effectivement, l'action de

TABLEAU 2
Résultats concernant les perhydro tétrazaphosphorines-1,2,4,5,3 (8), (14) et (17)

Composés	(8)		(14)		(17)	
Pourcentage des isomères	60	40	60	40	50	50
$\delta^{31}\text{P}$	(dans C_6H_6) +76,5 +76,5		(dans CHCl_3) +82,5 +85		(dans l'éther) +77 +77	
$\delta^1\text{H}$ (dans CDCl_3)						
$\text{CH}_3(\text{N})$ { cyclique exocyclique	2,84	2,84	2,70 3,04	2,73 3,03	2,85	2,85
$\text{CH}_3(\text{C})$	1,28	1,48	1,19	1,23	1,25	1,37
$\text{CH}_2(\text{C})$	3,62	3,8	3,46	3,39	3,61	3,75
$\text{H}(\text{N})$	(vers 4,4)		(vers 3,4 (cycliq.) et 4,6 (exocycl.))		(vers 3,7)	
$J(\text{Hz})$						
$\text{P}-\text{N}-\text{CH}_3$ { cyclique exocyclique	18	18	12 9,5	12 9,8	18,2	18,4

la méthylamine ou de l'éthylamine conduit tout d'abord à l'amidophosphorhydrazone (6) puis, en présence d'hydruure de sodium, à la tétrahydro-2,3,4,5 triazaphosphorine-1,2,4,3 (7) (voir schéma 2).

Les composés (6a) et (6b) ont été décelés par résonance magnétique du phosphore ($\delta^{31}\text{P} = +74$ ppm pour les deux, en solution étherée). Compte tenu des déplacements chimiques de ^{31}P trouvés pour les amidophosphorhydrazones (12) et (14)

(voir plus loin; $\delta^{31}\text{P}$ respectivement de +70 et +72 ppm en solution alcoolique), les composés (6a) et (6b) doivent donc posséder une structure analogue.

La structure de la nouvelle famille d'hétérocycles (7) a été prouvée par résonance magnétique protonique dans le cas du composé (7a) (voir tableau III). On retrouve bien deux doublets différents pour les protons des groupes méthyle fixés sur les azotes: celui qui est situé vers les champs les plus faibles et qui fait apparaître le plus petit couplage $^3J_{\text{P}-\text{N}-\text{CH}_3}$

TABLEAU 3
Résultats concernant les tétrahydro-2,3,4,5 triazaphosphorines-1,2,4,3 (7) et les tétrahydro-1,2,3,6 oxadiazaphosphorines-1,3,4,2 (16)

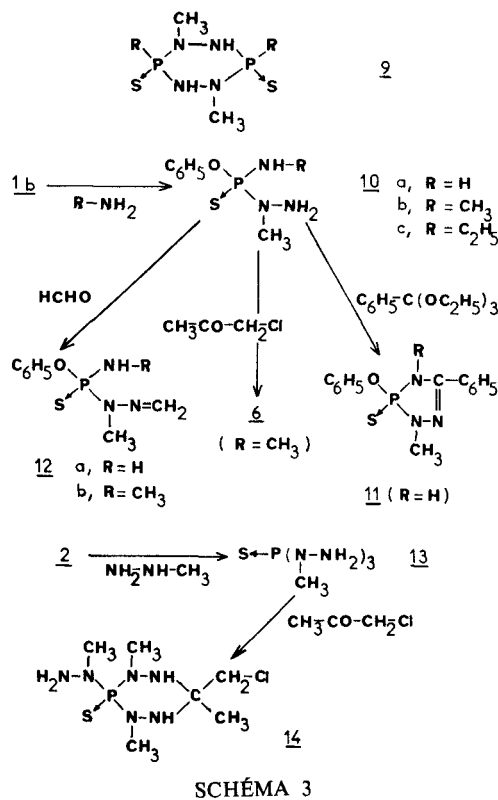
Composés	(7a)	(7b)	(16a)	(16b)	(16c)
$\delta^{31}\text{P}$	(dans CHCl_3) +58,5	(dans CHCl_3) +58,5	(dans l'éther) -14	(dans l'éther) +52	(dans l'éther) +52
$\delta^1\text{H}$ (dans CDCl_3)					
$\text{CH}_3(\text{N}-\text{N}=\text{N})$	3,18		3,05	3,18	3,16
$\text{CH}_3(\text{N}-\text{CH}_2)$	2,9				
$\text{CH}_3(\text{C})$	1,85		1,84		1,91
CH_2	{ 4,8(A) 5(B)		4,8	{ 4,90(A) 4,75(B) 6,84	{ 4,78(A) 4,70(B)
$\text{H}(\text{C})$					
$J(\text{Hz})$					
$\text{P}-\text{N}(-\text{N}=\text{N})-\text{CH}_3$	9,8		7,6	9,5	9,5
$\text{P}-\text{N}(-\text{CH}_2-)-\text{CH}_3$	11,5				
$\text{P}-\text{O}-\text{CH}_2$			11	{ 6,47(A) 18,53(B)	{ 3,2(A) 20,2(B)
$\text{P}-\text{N}-\text{CH}_2$	{ 5,8(A) 18,1(B)				
$\text{H}-\text{C}-\text{CH}_2$				{ 1,1(A) 2,5(B)	
$\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_3$	{ 0,9(A) 2,2(B)				
$\text{H}_\text{A}-\text{C}-\text{H}_\text{B}$	-16,5			-17	-16,5

correspond bien à un groupe méthyle fixé sur un azote en α d'une double liaison $N=C$.³ Le signal dû au groupement méthyle fixé en 6 présente bien le blindage auquel on s'attendait. Les protons du groupe méthylénique fixés en 5 sont bien différenciés. Alors que le proton B est fortement couplé avec le phosphore, l'autre présente un couplage beaucoup plus petit. On peut penser que B occupe préférentiellement une position équatoriale et que A est axial. Notons que, contrairement à ce que l'on observe généralement dans des hétérocycles présentant l'enchaînement $P-N-CH_2$,⁵⁻⁷ c'est le proton axial qui est le plus blindé: ceci est certainement dû à la proximité de la double liaison. C'est également la même raison qui doit permettre d'expliquer la forte valeur du couplage H_A-C-H_B .

Réaction des chlorophosphorhydrazides sur des composés possédant un centre nucléophile

Nous avons vu précédemment que le résultat de l'action de l'hydrazine sur un chlorophosphorhydrazide (1) dépendait du mode opératoire:² si la solution d'hydrazine était ajoutée goutte à goutte à celle du chlorophosphorhydrazide, il se produisait une condensation intermoléculaire qui conduisait à une perhydro tétrazadiphosphorine-1,2,4,5,3,6 (9); si le mélange des réactifs était effectué d'un seul coup, il y avait simplement phosphorylation de l'hydrazine.

L'utilisation du deuxième mode opératoire au cours de l'action d'une amine ou de la monométhylhydrazine sur les chlorophosphorhydrazides nous a permis d'observer uniquement la phosphorylation de la base (voir schéma 3). Nous avons ainsi obtenu des résultats analogues à ceux de Blair et Tolkmith⁸ et pu isoler les amidophosphorhydrazides (10) et le



phosphotrihydrazide (13) déjà isolé par une autre voie.¹

Le spectre de résonance magnétique protonique des composés (10a) et (10b) est en bon accord avec la structure d'un amidophosphorhydrazide (voir tableau IV). La structure de (10c) a été prouvée par comparaison de son déplacement chimique de ³¹P avec ceux des autres amidophosphorhydrazides. La masse moléculaire trouvée pour le composé (10a)

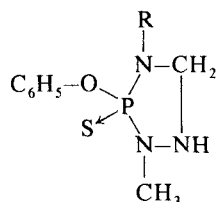
TABLEAU 4
Résultats concernant les amidophosphorhydrazides (10) et les amidophosphorhydrazones (12)

Composés	(10a)	(10b)	(10c)	(12a)	(12b)
$\delta^{31}P$	(dans l'éther) + 69	(dans l'éther) + 69	(dans l'éther) + 69	(dans l'alcool) + 70	(dans l'alcool) + 72
δ^1H (dans $CDCl_3$)					
$CH_3(N)$	2,90	{ 2,8(hydrazido) 2,6(amido)		3,05	{ 3,0 (hydrazido) 2,7(amido)
$CH_2(=N)$				6,42	6,40
$H(N)$	3,5	3,47		3,60	vers 3,5
$J(Hz)$					
$P-N-GH_3$	12,9	{ 12,9(hydrazido) 13,5(amido)		9,75	{ 9,6(hydrazido) 15(amido)
$H-N-CH_3$		5,7			5

par spectrométrie de masse correspond bien à la formule proposée ($M^+ = 217$).

Il nous a paru intéressant de faire réagir certains des composés ainsi obtenus sur différents agents électrophiles (voir schéma 3). L'action de l'amidophosphorhydrazide (**10a**) sur l'orthobenzoate de triéthyle conduit, avec un très mauvais rendement (10%), à la triazaphospholine-1,2,4,3,5 (**11**) qui a pu être identifiée par comparaison avec le composé préparé par Chabane.⁹ Le mauvais rendement s'explique certainement par la faible nucléophilie de l'azote du groupe $P-NH_2$.

C'est la même explication qui justifie la formation d'une phosphorhydrazone (**12**) au cours de l'action de ce même composé (**10a**) et de son analogue (**10b**) sur le formaldéhyde et non de la triazaphospholine-1,2,4,3



à laquelle on pouvait s'attendre (voir schéma 3).

Le déplacement chimique du groupement méthyle et la valeur de la constante de couplage $^3J_{P-N-CH_3}$ observés dans les composés (**12a**) et (**12b**) (voir tableau IV) sont en faveur de la structure d'une phosphorhydrazone.¹⁻³ Le groupe méthylénique se présente pratiquement sous forme d'un système A_2 ; ceci doit pouvoir s'expliquer par l'inversion rapide de l'azote. La présence du (ou des) groupe(s) NH est attestée par un signal très large qui disparaît par échange isotopique. La spectrographie infrarouge (deux bandes de vibration de valence ν_{NH} à 3400 et 3290 cm^{-1} dans le cas du composé (**12a**)) et la spectrométrie de masse ($M^+ = 229$ pour ce même composé (**12a**); première fragmentation importante correspondant à la rupture du reste $-N-N=CH_2$) corroborent cette structure.

L'action de l'amidophosphorhydrazone (**10a**) sur la chloroacétone conduit au phosphorhydrazonate (**6a**) déjà obtenu (voir schéma 3). Enfin l'action du phosphotrihydrazide (**13**) sur cette même cétone permet d'obtenir la perhydro tétrazaphosphorine-1,2,4,5,3 (**14**). Dans ce dernier composé, le carbone du groupe $-CH_2-Cl$ n'est pas assez électrophile pour permettre une attaque par l'azote du groupe hydrazino libre, attaque qui aurait pu conduire à un

composé bicyclique dans le cas du dérivé trans (CH_2-Cl et reste hydrazino en cis).

L'étude par résonance magnétique protonique de ce composé (**14**) a montré qu'il s'agissait bien d'un mélange de deux isomères cis et trans dans la proportion 60/40 (voir tableau II). Rien n'a permis de préciser lequel était prépondérant. Les données spectrographiques sont très voisines de celles qui ont été obtenues dans le cas d'une perhydro tétrazaphosphorine-1,2,4,5,3 analogue (CH_3 à la place du reste CH_2Cl).¹

Réaction des chlorophosphorhydrazides sur des composés possédant à la fois un centre électrophile et un centre nucléophile

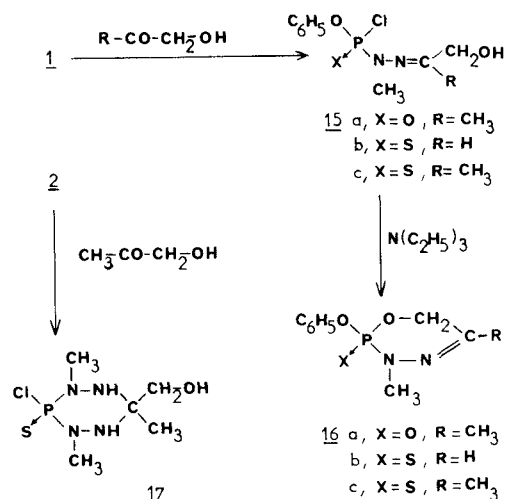


SCHÉMA 4

Compte tenu de la plus grande réactivité de l'azote en β du phosphore, c'est cet atome qui va réagir en premier sur le substrat difonctionnel. Ainsi, quand on fait agir le chlorophosphorhydrazide (**1**) sur l'hydroxyacétone ou l'hydroxyacétaldéhyde, il y a formation dans un premier temps, de la phosphorhydrazone (**15**) (voir schéma 4). Ce n'est qu'ensuite que l'oxygène du groupe hydroxyle attaque le phosphore: il y a alors formation de la nouvelle famille d'hétérocycle (**16**). Si l'on fait agir le dérivé (**2**) sur cette même hydroxycétone, il y a cyclisation et formation de la perhydro tétrazaphosphorine-1,2,4,5,3 (**17**). Cependant, dans ce dernier cas, nous n'avons pas pu isoler de composé correspondant à une deuxième cyclisation.

Les chlorophosphorhydrazones (**15**) ont été décelées par résonance magnétique de ^{31}P ($\delta^{31}P$ en

solution étherée: -6 pour (15a); +70 pour (15b) et +72 pour (15c). Ce n'est que dans le cas du dérivé (15a) que nous avons pu isoler une très petite quantité de produit pur: la spectrométrie de masse donne un pic de masse correspondant à la structure proposée. Le fait que les deux autres intermédiaires (15b) et (15c) aient sensiblement le même déplacement chimique de ^{31}P que le composé (3) étudié plus haut (voir tableau I) plaide également en faveur de la structure chlorophosphorhydrazone.

Le spectre de résonance magnétique protonique des hétérocycles (16a), (16b) et (16c) (voir tableau III) est en bon accord avec la structure d'une tétrahydro-1,2,3,6 oxadiazaphosphorine-1,3,4,2. On retrouve bien une valeur du couplage $J_{\text{P-N-CH}_3}$ correspondant à un groupe méthyle fixé sur un azote voisin d'une double liaison $\text{N}=\text{C}$ (voir plus haut). Dans les deux composés (16b) et (16c), les deux protons fixés sur le carbone en 6 ont des déplacements chimiques et des couplages avec le phosphore différents: compte tenu des résultats trouvés dans le cas des dioxaphosphorinanes-1,3,2,¹⁰ il semble que ces deux hétérocycles aient une conformation chaise plus ou moins déformée et que l'un des conformères soit prépondérant. Le proton résonnant vers les champs les plus forts serait alors équatorial. Il faut noter la valeur forte du couplage entre les deux protons géminés due sans doute à la proximité de la double liaison, comme dans le cas de l'hétérocycle (7a). Le troisième oxadiazaphosphorine-1,3,4,2 (16a) se présenterait sous forme d'un équilibre équilibré.

Le composé (17) a été identifié par comparaison de son déplacement chimique de ^{31}P avec celui du perhydro tétrazaphosphorine-1,2,4,5,3 (8) (voir tableau II). Son spectre de résonance magnétique protonique présente également de grandes analogies avec celui de l'autre hétérocycle: présence de deux isomères; déplacements chimiques et couplages très voisins; même valeur du déplacement chimique des groupes méthyle fixés sur les azotes et du couplage $J_{\text{P-N-CH}_3}$ dans les deux isomères. La spectrométrie de masse confirme ce résultat.

PARTIE EXPERIMENTALE

Les spectres RMN ^1H ont été enregistrés à 100 MHz sur un spectromètre Varian HA 100 opérant en balayage de fréquence. Le verrouillage champ-fréquence était réalisé sur le signal de TMS puis comme référence interne. Les spectres de RMN ^{31}P à 24,3 MHz ont été obtenus sur un appareil Perkin-Elmer R 10. Les déplacements chimiques de ^{31}P sont comptés positivement vers les champs faibles à partir de H_3PO_4 85% pris comme référence externe. Les spectres IR ont été enregistrés par un

appareil Perkin-Elmer modèle 125 (solvant: chloroforme). Les spectres de masse ont été réalisés sur un spectromètre quadripolaire Riber à 70 eV.

Action du phénoxychlorothiophosphorhydrazide (1b) sur l'ortho-benzoate de triéthyle

A une solution dans 100 cm^3 d'éther de 1,18 g du phénoxy-chlorophosphorhydrazide (1b) fraîchement préparé² (1/200 mole), sont ajoutés 1,4 g d'orthobenzoate de triéthyle (léger excès) et quelques gouttes d'acide acétique. On agite à la température ordinaire pendant 20 heures. Le spectre de RMN ^{31}P de la solution étherée légèrement concentrée fait apparaître un signal à +73 ppm. Il est alors possible de réaliser un spectre de RMN ^1H qui permet d'identifier le phénoxychlorothiophosphorhydrazonate (3) (rendement: 75%).

A la solution étherée précédente, on ajoute 50 cm^3 de benzène. On chauffe à reflux pendant 3 à 4 heures. La solution est concentrée. Le résidu est recristallisé dans l'hexane. On obtient ainsi le thio-2 phénoxy-2 méthyl-3 phényl-5 oxadiazaphosphorine-1,3,4,2,5 (4). Rendement: 60%. $F = 57-8^\circ\text{C}$. Pic de masse: 304. Analyse: calc. pour $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{O}_2\text{PS}$, C, 55,26; H, 4,31; N, 9,21; P, 10,18; tr., C, 55,17; H, 4,39; N, 9,15; P, 10,25.

Synthèse de la tétrahydro-2,3,4,5 triméthyl-2,4,6 thio-3 phénoxy-3 triazaphosphorine-1,2,4,3 (7a)

A une solution dans 200 cm^3 d'éther de 11,8 g du phénoxy-chlorothiophosphorhydrazide (1b) fraîchement préparé (1/20 mole), on ajoute 4,6 g de chloroacétone (1/20 mole). On agite à la température ordinaire pendant une douzaine d'heures. Le spectre de RMN ^{31}P de la solution étherée légèrement concentrée fait alors apparaître un signal à +70 ppm (rendement: 70%). La solution étherée est séchée sur sulfate de magnésium pendant 12 heures. On ajoute alors goutte à goutte 30 g d'une solution benzénique de monométhylamine à 10% (en poids) (1/10 mole). On agite ensuite pendant 3 hr. La solution est concentrée partiellement: le spectre de RMN ^{31}P montre un pic à +74 (rendement 70%). On ajoute alors, goutte à goutte et en agitant vigoureusement, 2,4 g d'une suspension de l'hydruide de sodium dans l'huile à 50% (léger excès). Le mélange est ensuite porté à 60°C pendant $1\frac{1}{2}$ hr. On filtre. On concentre. Le résidu est lavé plusieurs fois à l'hexane. On obtient une huile qui est la tétrahydro-2,3,4,5 triméthyl-2,4,6 thio-3 phénoxy-3 triazaphosphorine-1,2,4,3 (7a). Rendement: 20%. Analyse: calc. pour $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{N}_3\text{OPS}$, C, 49,06; H, 5,99; N, 15,60; P, 11,50; tr., C, 49,27; H, 6,15; N, 15,45; P, 11,39.

L'utilisation de la monoéthylamine dans les mêmes conditions expérimentales permet d'obtenir une huile dont le spectre de RMN ^{31}P est analogue à celui du précédent.

Synthèse de la perhydro triméthyl-2,4,6 thio-3 chloro-3 chlorométhyl-6 tétrazaphosphorine-1,2,4,5,3 (8)

A une solution dans 200 cm^3 d'éther de 9,8 g du chlorothiophosphodihydrazide (2) fraîchement préparé² (1/20 mole), on ajoute 4,6 g de chloroacétone (1/20 mole). Le mode opératoire est ensuite identique au précédent. On obtient finalement une huile qui est un mélange de deux isomères (rendement: 80%). Analyse: calc. pour $\text{C}_5\text{H}_{13}\text{N}_4\text{PSCl}$, C, 26,38; H, 5,76; N, 24,61; P, 13,60; tr., C, 26,55; H, 6,01; N, 24,49; P, 13,49.

Synthèse des phénoxyamidothiophosphorhydrazides (10)

Une solution dans 100 cm³ d'éther de 4 g de phénylchlorothiophosphorhydrazide (**1b**) fraîchement préparé est refroidie à 0°C. On fait barboter de l'ammoniac pendant 1½ hr. Le précipité blanc est essoré. La solution éthérée est concentrée puis séchée sous vide. Du résidu, on extrait à l'alcool le composé (**10a**). Rendement 95%. F = 71–2°C. Pic de masse: 217. Analyse: calc. pour C₇H₁₂N₃OPS, C, 38,70; H, 5,57; N, 19,34; P, 14,26; tr., C, 38,77; H, 5,46; N, 19,36; P, 14,17.

Le composé (**10b**) est obtenu d'une façon tout à fait analogue en ajoutant en bloc un gros excès d'une solution benzénique de monométhylamine à 10% dans la solution éthérée du phénylchlorothiophosphorhydrazide (**1b**) fraîchement préparée et refroidie à –20°C et en agitant pendant 18 hr. On obtient une huile. Rendement 80%. Analyse: calc. pour C₈H₁₄N₃OPS, C, 41,55; H, 6,10; N, 18,17; P, 13,39; tr., C, 41,40; H, 5,96; N, 18,03; P, 13,51.

En utilisant la monoéthylamine, on obtient par la même méthode une huile dont le spectre de RMN ³¹P fait apparaître un signal dont le déplacement chimique est identique à celui du composé précédent.

Action du phénoxyamidothiophosphorhydrazide (10a) sur l'orthobenzoate de triéthyle

1,08 g (1/200 mole) de l'amidophosphorhydrazide (**10a**) et 1,4 g d'orthobenzoate de triéthyle (léger excès) sont dissous dans 100 cm³ de benzène. On ajoute quelques gouttes d'acide acétique. On agite et on chauffe à reflux pendant 18 hr. La solution est légèrement concentrée. Un spectre de RMN ³¹P fait apparaître un pic à +65 ppm (littérature: +65 ppm)⁹ (proportion par rapport à l'ensemble du mélange: 10%). La solution est concentrée sous vide. Un précipité apparaît lentement. Il est recristallisé dans l'hexane. On obtient ainsi la triazaphospholine-1,2,4,3,5 (**11**). F = 136–7°C (littérature: 138°C).⁹

Action du phénoxyamidothiophosphorhydrazide (10b) sur la chloroacétone

1,15 g du composé (**10b**) (1/200 mole) et 0,4 g de chloroacétone (1/200 mole) sont dissous dans 50 cm³ de benzène. On agite à la température ordinaire pendant 18 heures. Le spectre RMN ³¹P de la solution légèrement concentrée fait apparaître un signal à +74 ppm. La réaction peut être poursuivie comme plus haut et on obtient la triazaphosphorine-1,2,4,3 (**7a**).

Action des amidophosphorhydrazides (10) sur le formaldéhyde

1,08 g de l'amidophosphorhydrazide (**10a**) est dissous dans 150 cm³ de benzène. On refroidit vers 0°C. On ajoute 3 cm³ de solution aqueuse de formaldéhyde à 30% (large excès); on laisse revenir à la température ordinaire et on agite pendant 18 hr. On décante les deux phases. La solution benzénique est concentrée. Le résidu est recristallisé dans l'alcool. C'est la phénoxyamidothiophosphorhydrazone (**12a**). Rendement: 60%. F = 130–1°C. ν_{NH} = 3290 cm^{–1}. Pic de masse 229. Analyse: calc. pour C₈H₁₂N₃OPS, C, 41,92; H, 5,28; N, 18,33; P, 13,51; tr., C, 41,85; H, 5,55; N, 18,17; P, 13,48.

Le composé (**12b**) est obtenu d'une manière tout à fait identique. On obtient une huile. Rendement: 90%. Analyse: calc. pour C₉H₁₄N₃OPS, C, 44,44; H, 5,80; N, 17,27; P, 12,73; tr., C, 44,67; H, 5,57; N, 17,12; P, 12,88.

Action de la méthylhydrazine sur le chlorothiophosphorhydrazides (2)

Le mode opératoire est celui qui a été décrit dans un précédent mémoire.²

Synthèse de la perhydro triméthyl-2,4,6 thio-3 (N-méthyl hydrazino)-3 chlorométhyl-6 tétrazaphosphorine-1,2,4,5,3 (14)

9,9 g du thiophosphotrihydrazide (**13**) (1/20 mole) et 4,35 g de chloroacétone (1/20 mole) sont dissous dans 250 cm³ de chloroforme. On agite à la température ordinaire pendant 18 heures. On ajoute 0,5 cm³ de chloroacétone et on chauffe à environ 30°C pendant 3 heures. On concentre. Le résidu est traité à chaud par le minimum du mélange hexane-chloroforme. Après évaporation, on obtient une huile qui est composée d'un mélange de deux isomères. Rendement: 90%. Analyse: calc. pour C₆H₁₈N₆PSCl, C, 26,42; H, 6,65; N, 30,81; P, 11,36; tr., C, 26,22; H, 6,46; N, 30,72; P, 11,02.

Action du phénoxychlorophosphorhydrazide (1a) sur l'hydroxyacétone ou l'hydroxyaldéhyde

A une solution dans 200 cm³ d'éther de 5,5 g du phénoxychlorophosphorhydrazide (**1a**) fraîchement préparé (1/40 mole), est ajouté 1,8 g d'hydroxyacétone (1/40 mole). On agite à la température ordinaire pendant une demi-heure. Une masse assez visqueuse précipite. Elle est séparée de la solution éthérée, séchée sous vide et lavée avec le minimum d'alcool. Les cristaux ainsi obtenus se subliment vers 278°C. $\delta^{31}\text{P}$ = –6 dans l'alcool. Pic de masse: 277.

Un spectre de RMN ³¹P de la solution éthérée fait apparaître deux signaux à –6 (60%) et –14 ppm (40%). Cette solution est séchée sur sulfate de magnésium pendant 12 heures. On ajoute ensuite assez rapidement une solution de 2,5 g de triéthylamine dans 20 cm³ d'éther. On agite pendant 6 heures, le précipité de chlorhydrate obtenu est essoré. La solution est concentrée. On obtient une huile marron qui est identifiée avec le composé (**16a**). Rendement: 70%. Analyse: calc. pour C₁₀H₁₃N₃P₃, C, 50,00; H, 5,46; N, 11,66; P, 12,89; tr., C, 49,57; H, 5,33; N, 11,47; P, 12,71.

Les composés (**16b**) et (**16c**) sont obtenus d'une manière identique. Composé (**16b**). Rendement: 60%. F = 57–8°C. $\nu_{\text{C=N}}$ = 1590 cm^{–1}. Pic de masse: 242. Analyse: calc. pour C₉H₁₁N₂O₂PS, C, 44,63; H, 4,58; N, 11,56; P, 12,79; tr., C, 44,71; H, 4,52; N, 11,47; P, 12,69. Composé (**16c**). Rendement: 70%. F = 67–8°C. Analyse: calc. pour C₁₀H₁₃N₂O₂PS, C, 46,87; H, 5,11; N, 10,93; P, 12,09; tr., C, 46,81; H, 5,05; N, 10,85; P, 11,95.

Synthèse de la perhydro triméthyl-2,4,6 thio-3 chloro-3 hydroxyméthyl-6 tétrazaphosphorine-1,2,4,5,3 (17)

A une solution dans 200 cm³ d'éther de 9,8 g du chlorothiophosphodihydrazide (**2**) fraîchement préparé (1/20 mole) sont ajoutés 3,7 g d'hydroxyacétone (1/20 mole). On agite pendant 4 heures. La solution est ensuite concentrée. Le composé obtenu est recristallisé dans le mélange benzène-hexane (1/1). Rendement: 80%. Analyse: calc. pour C₅H₁₄N₄OPSCl, C, 24,54; H, 5,77; N, 22,90; P, 12,66; tr., C, 24,44; H, 5,59; N, 22,81; P, 12,60.

BIBLIOGRAPHIE

1. J. P. Majoral, R. Kraemer, J. Navech et F. Mathis, *Tetrahedron* **32**, 2623 (1976).
2. J. P. Majoral, R. Kraemer, J. Navech et F. Mathis, *J. Chem. Soc., Perkin I* 2093 (1976).
3. J. P. Majoral, M. Revel, H. Germa, R. Kraemer et J. Navech, *J. Heterocyclic Chem.* **14**, 749 (1977).
4. J. P. Majoral, R. Kraemer, J. Navech et F. Mathis, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 2367 (1975).
5. R. Kraemer et J. Navech, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 3580 (1971).
6. J. Durrieu, R. Kraemer et J. Navech, *Org. Magn. Reson.* **4**, 709 (1972).
7. J. Durrieu, R. Kraemer et J. Navech, *Org. Magn. Reson.* **5**, 407 (1973).
8. E. H. Blair et H. Tolkmith, *J. Org. Chem.* **25**, 1620 (1960).
9. A. Chabane, Thèse Toulouse, 1974.
10. J. P. Majoral et J. Navech, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 95 (1971).