

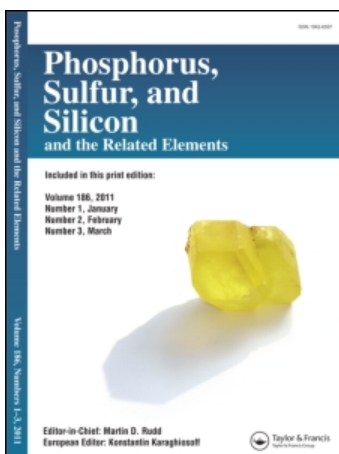
This article was downloaded by:

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>

NOUVEAUX YLURES DU PHOSPHORE A PARTIR DE TRIS(AMINO)IMINOPHOSPHANES ET D'ESTERS ACETYLENIQUES. ETUDE STRUCTURALE PAR RMN DE¹³C

J. Bellan^{ab}; M. R. Marre^b; M. Sanchez^b; R. Wolf^b

^a Laboratoire de Chimie Pharmaceutique, Université Paul Sabatier, TOULOUSE Cedex, France ^b ERA, CNRS n°926, Laboratoire des Hétérocycles de l'Azote et du Phosphore Université Paul Sabatier, TOULOUSE Cedex, France

To cite this Article Bellan, J. , Marre, M. R. , Sanchez, M. and Wolf, R.(1981) 'NOUVEAUX YLURES DU PHOSPHORE A PARTIR DE TRIS(AMINO)IMINOPHOSPHANES ET D'ESTERS ACETYLENIQUES. ETUDE STRUCTURALE PAR RMN DE¹³C', Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 12: 1, 11 – 18

To link to this Article: DOI: 10.1080/03086648108078285

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/03086648108078285>

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.

NOUVEAUX YLURES DU PHOSPHORE A PARTIR DE TRIS(AMINO)IMINOPHOSPHANES ET D'ESTERS ACETYLENIQUES. ETUDE STRUCTURALE PAR RMN DE ^{13}C

J. BELLAN,^{a,b} M. R. MARRE,^b M. SANCHEZ^b et R. WOLF^b

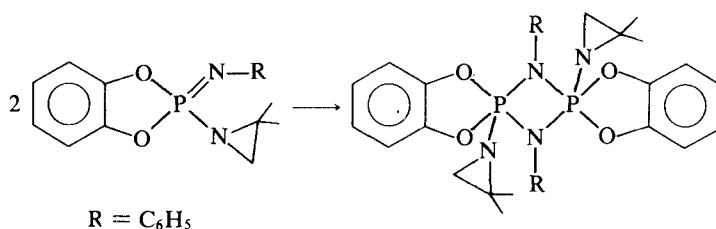
^aLaboratoire de Chimie Pharmaceutique ^bERA, CNRS n°926, Laboratoire des
Hétérocycles de l'Azote et du Phosphore
Université Paul Sabatier, 118 route de Narbonne,
31062, TOULOUSE Cedex France

(Received April 23, 1981)

The tris(amino)-iminophosphanes (**1** to **5**) react under mild conditions with acetylenic esters (**a**, **b**, **c**). Five new phosphorus ylides (**1a** to **3c**) with β carbonyl group have been obtained. The chemical behavior (unreactivity with methanol and acetone) and ^{13}C NMR study suggest that the phenyl imino group is involved in the delocalization of the carbanionic negative charge.

Les tris(amino)-iminophosphanes (**1** à **5**) réagissent sur trois esters acétyléniques (**a**, **b**, **c**) pour conduire à cinq nouveaux ylures du phosphore β carbonylés (**1a** à **3c**). Ces composés sont particulièrement stables, insensibles à l'addition de méthanol et sans action sur l'acétone. Ce comportement, ainsi que les résultats d'une étude par RMN de ^{13}C , nous amènent à leur attribuer une structure à caractère phosphonium, la charge négative étant délocalisée vers le groupement phénylimino.

La réactivité de la liaison phosphazène ($\geq\text{P}=\text{N}-$) apparait comme extrêmement subtile et dépendante de la nature des substituants présents sur les atomes d'azote et de phosphore.¹ Pour notre part, nous avons récemment observé que dans le cas de substituants favorisant une forte délocalisation des charges ($\text{P}^{\delta+}-\text{N}^{\delta-}$), le système $\geq\text{P}=\text{N}-$ réagit sur lui même en se dimérisant spontanément en diazadiphosphétines,² comme le montre l'exemple ci-dessous:



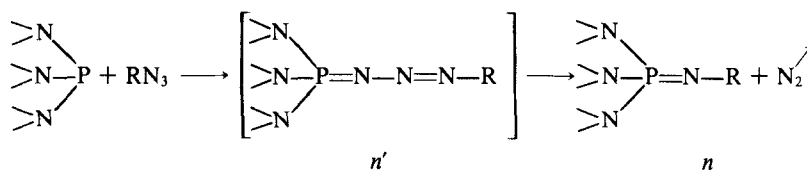
Par contre, pour des substituants conduisant à une séparation moins nette des charges, la forme monomère (iminophosphane) est stabilisée, ce qui permet alors d'étudier sa réactivité vis à vis d'autres systèmes polarisables. C'est ce que nous avons fait dans un premier temps en étudiant l'action des alcools sur la liaison phosphazène.³ Nous avons ainsi observé deux tendances, suivant l'environnement autour du phosphore:

- addition conduisant à une entité à phosphore pentacoordonné.
- interaction moléculaire (liaison hydrogène) conservant la tétracoordination du phosphore.

Poursuivant sur ce thème, nous avons étudié les réactions des iminophosphanes sur des systèmes déficients en électrons, de formule générale $R_1-C\equiv C-COOR_2$ ($R_1=H$, $R_2=CH_3$ ou C_2H_5 : propiolate de méthyle (a) ou d'éthyle (b) et $R_1=COOCH_3$, $R_2=CH_3$: acétylène dicarboxylate de méthyle, (ADM), (c)). D'après les quelques exemples relevés dans la littérature,⁴ les produits de ces réactions sont des ylures phosphorés. L'objet de ce travail est de présenter les résultats obtenus avec les tris(amino)iminophosphanes (1 à 7) appartenant à une famille bien homogène, dans laquelle le phosphore est toujours lié à quatre atomes d'azote. Cinq ylures phosphorés nouveaux ont été obtenus sur lesquels nous nous sommes intéressés plus particulièrement à l'étude de la liaison phosphore-carbone par RMN du ^{13}C .

RÉSULTATS ET DISCUSSION

Les iminophosphanes (Tableau I) ont été préparés en mettant en oeuvre la réaction de Staudinger et Meyer⁵ entre un azoture $R-N_3$ et le dérivé du phosphore tricoordonné correspondant:



L'adduit $\geq P=N-N=N-R$ (n') est un intermédiaire rarement stable, dont quelques exemples ont été décrits dans la littérature.⁶ Nous avons caractérisés **1'** et **6'** en solution, par RMN de ^{31}P (**1'** +42,2; **6'** +41,5), alors que le composé **7'**, obtenu par action de l'azido-4 coumarine sur le tris(diméthylamino)phosphane a été isolé (**7'** +43,5). La stabilité de ces triazodérivés, accrue par la présence sur l'atome d'azote de groupements électroattracteurs, nous a incités à tester leur réactivité propre sur l'acétylène dicarboxylate de méthyle. Nous avons observé qu'ils sont sans action à la température ambiante et qu'un chauffage prolongé à température élevée ($\approx 100^\circ$) conduit uniquement à leur décomposition en iminophosphanes: $[n'] \rightarrow n$.

Les iminophosphanes **1** à **5** réagissent sur les esters acétyléniques **a**, **b** et **c**, en solution dans le toluène. Cette réaction se traduit par une forte coloration du mélange réactionnel dont l'intensité augmente avec le temps. A la fin de la réaction, le spectre de RMN de ^{31}P du milieu réactionnel présente un signal unique dans la région du phosphore tétracoordonné ($+47 < \delta^{31}P < +61$, Tableau I). Les composés ainsi formés sont stables et ne subissent aucune transformation même après chauffage au reflux du toluène pendant douze heures. Nous avons constaté que la nature du substituant présent sur l'atome d'azote imino influence le déroulement de la réaction. Ainsi, pour $R=C_2H_5$, elle est pratiquement totale à la température ambiante alors que pour $R=C_6H_5$, il est nécessaire de chauffer au reflux du toluène pendant plusieurs heures pour obtenir une réaction complète. De plus, dans le cas où R est un groupement fortement électroattracteur tel que:

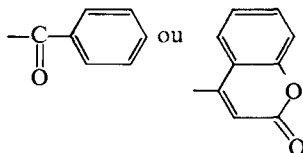
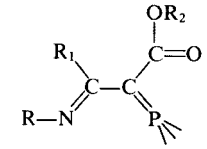
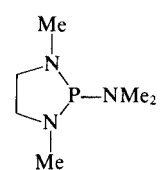
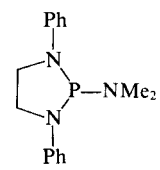
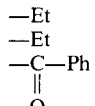
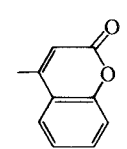


TABLEAU I

AZOTURE	PHOSPHORE TRICCOORDONNE	IMINOPHOSPHANE		YLURE			
$R-N_3$	$\geq P$	$\geq P=NR$	$\delta^{31}P$				$\delta^{31}P$
				R_1	R_2		
-Ph	$(Me_2N)_3P$	1	+16,8	H	CH ₃	1a	+58,1
-Ph	$(Me_2N)_3P$	1	+16,8	H	CH ₂ -CH ₃	1b	+60
-Ph	$(Me_2N)_3P$	1	+16,8	COOCH ₃	CH ₃	1c	+59
-Ph		2	+19,46	COOCH ₃	CH ₃	2c	+56,3
-Ph		3	+3	COOCH ₃	CH ₃	3c	+47,5
-Et	"	4	+15,1	COOCH ₃	CH ₃	4c	+47
-Et	$(Me_2N)_3P$	5	+21,3	COOCH ₃	CH ₃	5c	+60,7
	$(Me_2N)_3P$	6	+36,8				
	$(Me_2N)_3P$	7	+28,4				

la réaction est impossible, quelles que soient les conditions de température et de milieu.

Ce comportement suit l'ordre de nucléophilie de l'atome d'azote imino pour ces composés ($5 > 1 > 6$ et 7). De plus, ces observations confirment bien que l'addition des iminophosphanes sur les esters acétyléniques étudiés débute par une attaque nucléophile de l'azote sur le centre acide de l'acétylénique. La réaction conduit alors à un ylure stable, via un intermédiaire cyclique de type Wittig, selon un mécanisme (Figure 1) proposé par Bestmann⁸ dans le cas des alkylidène-triphénylphosphoranes.

Les déplacements chimiques observés en RMN de ^{31}P pour ces composés (Tableau I) correspondent bien à la forme ylure précisée ci-dessus (Figure 1). Ils sont d'ailleurs comparables aux déplacements chimiques observés récemment⁹ pour un produit analogue, tels que **8**.

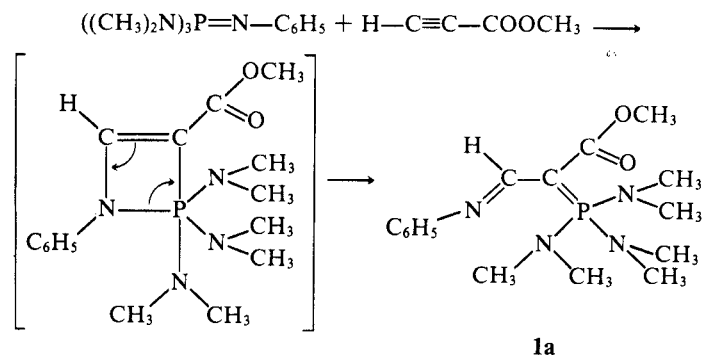
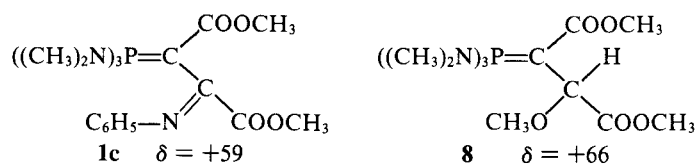
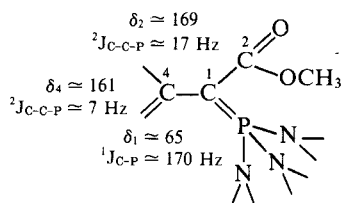


FIGURE 1 Mécanisme proposé dans le cas du composé **1a** et transposable aux autres ylures obtenus.

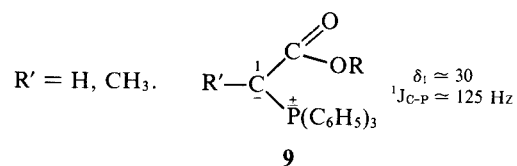


Mais alors que le méthanol s'additionne sur la liaison P—C de **8** pour conduire à un phosphorane, confirmant ainsi la structure ylure,¹⁰ une telle addition, même en présence de méthylate de sodium, ne se produit pas pour **1c** et les autres dérivés de ce travail qui sont également inactifs sur l'acétone. Le comportement vis à vis du méthanol démontre que la liaison P—C n'est pas de même nature dans **1c** et **8**.

Pour mieux définir la nature de cette liaison dans nos dérivés, nous avons fait appel à la RMN du ¹³C. L'ensemble des paramètres obtenus sont présentés dans le Tableau II dont la lecture montre que les trois atomes du fragment moléculaire C₄—C₁—C₂, communs à tous les composés étudiés, ont des déplacements chimiques et des constantes de couplage avec le phosphore du même ordre de grandeur, ce qui nous permet de présenter l'ensemble des données de façon condensée:



Par rapport aux valeurs décrites par Gray,¹¹ pour des dérivés β carbonylés comme **9**, il apparaît une différence fondamentale au niveau du déplacement chimique et de la constante de couplage avec le phosphore du carbone C₁.



NOUVEAUX YLURES DU PHOSPHORE

15

TABLEAU II

R'	R''	YLURE	CARBONE								
			1	2	3	4	5	6	7	8	
H	³ -CH ₃	1a	66.4 ^a (171) ^b	169.6 (17.2)	49.8	161.7 (6.8)	37.6 (4.9)	155.3	120.6	128.6	121.9
			² J _{C-H} =9.3		¹ J _{C-H} =144.3	¹ J _{C-H} =158.2					
H	³ -CH ₂ -CH ₃	1b	68 (175)	169 (17.5)	58.3	162 (6.8)	37.8 (5.8)	155.7	120.6	128.7	122
⁵ ⁶ -C(=O) CH ₃	-CH ₃	1c	64.5 (174.5)	169 (17.2)	50.2	161.5 (8.1)	37.9 (5.4)	152.4	120.6	128.2	122
⁵ ⁶ -C(=O) CH ₃	-CH ₃	2c^d	64.8 (170)	168.8 (17.6)	50.1	161.6 (8.8)	36.5 (4.9)	152	121.4	128.3	122
⁵ ⁶ -C(=O) CH ₃	-CH ₃	3c^e	62 (180.6)	168.3 (18.6)	50	160.2 (8.8)	38.3 (4.9)	152	122.4	128	123

^a Les déplacements chimiques (δ) sont mesurés en millionèmes (p.p.m.) et comptés positivement vers les champs faibles à partir du signal du T.M.S. pris comme origine.

^b Les constantes de couplage avec le phosphore sont données entre parenthèses.

^c $\delta(\text{CH}_3) = 15.1$.

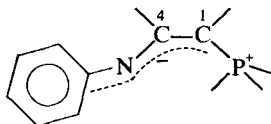
^d Paramètres des carbones du cycle: $\delta(\text{CH}_2) = 47.8$; J_{C-P} = 11.7; $\delta(\text{N}-\text{CH}_3) = 33$; J_{C-P} = 6.8.

^e Paramètres des carbones du cycle: $\delta(\text{CH}_2) = 44.6$; J_{C-P} = 10.7; $\delta(\text{N}-\text{CH}_3) = 141$; $\delta(\text{N}-\text{CH}_3) = 118$; $\delta(\text{N}-\text{CH}_3) = 129$; $\delta(\text{N}-\text{CH}_3) = 119$.

Le déblindage du signal appartenant au carbone C_1 ($\Delta\delta \approx 35$) et l'augmentation de la constante de couplage avec le phosphore ($\Delta J_{C-P} \approx 45 \text{ Hz}$) impliquent pour ce carbone un caractère sp^2 plus marqué. Ainsi, nous pensons que contrairement à **9** pour lequel Gray¹¹ propose une charge négative localisée sur le carbone C_1 , nos composés présentent une structure à charge délocalisée. Un déplacement vers les champs faibles et une augmentation de la constante de couplage du carbone lié au phosphore en passant des phosphonates à leurs anions¹² ont également été interprétés comme résultant d'une plus grande délocalisation de la charge dans l'espèce anionique. D'après la structure de nos composés, la charge négative peut être:

- 1) délocalisée vers le groupement carbométhoxy,
- 2) stabilisée par interaction $p_\pi-d_\pi$ avec les orbitales d de l'atome de phosphore,¹³
- 3) répartie vers le fragment phénylimino.

Le fait que les paramètres du carbone C_2 (δ et J) soient comparables dans **9** et dans nos dérivés, indique que la délocalisation de la charge ne se produit pas vers cet atome. De plus la stabilisation de la charge par retour vers les orbitales d de l'atome de phosphore nous paraît peu probable à cause de la présence des trois groupes méthylamino électrodonneurs. La délocalisation de la charge ne peut donc s'effectuer que vers le groupe phénylimino. Cette affirmation se trouve renforcée par le fait que les ylures du phosphore **4c** et **5c** dans lesquels un groupe éthylimino remplace le groupe phénylimino sont très peu stables et n'ont pu être caractérisés en solution que par RMN de ^{31}P .



Il est cependant surprenant de noter que le déplacement chimique du carbone C_4 reste identique qu'il soit substitué par un atome d'hydrogène (**1a**) ou par un groupement carbométhoxy (**1c**), alors que la constante de couplage subit une variation de l'ordre de 25%.

En conclusion, la délocalisation que nous proposons, à l'appui des paramètres de RMN de ^{13}C , vers le groupement phénylimino rend bien compte de la stabilité de nos composés et de leur comportement différent vis à vis du méthanol par rapport aux ylures de phosphore β carbonyles connus.

PARTIE EXPERIMENTALE

La structure des différents composés a été confirmée par:

—leurs spectres RMN de ^{31}P enregistrés sur un appareil Perkin Elmer R 32 (36,4 MHz) à transformée de Fourier. Les déplacements chimiques sont comptés positivement vers les champs faibles par rapport à H_3PO_4 à 85%, comme référence externe.

—leurs spectres de RMN ^1H effectués sur un appareil Varian T 60 (60MHz) et pour les composés **1a** et **1c** sur un appareil Bruker WH 90 (90MHz) à transformée de Fourier. L'échantillon est en solution dans CDCl_3 , le TMS servant de référence interne.

—leurs spectres de RMN de ^{13}C enregistrés en solution dans CDCl_3 sur un appareil Bruker WHP 60 (15,08MHz) pour les composés **1a**, **1b**, **1c**, **2c** et **3c** et sur un appareil CAMECA (62,86MHz) pour les composés **1a** et **1c**. Les principaux paramètres correspondants aux spectres de ^{13}C figurent dans le Tableau II.

Synthèse des azotures et des réactifs phosphorés

Nous avons préparé en suivant les modes opératoires décrits dans la littérature, le phényl azoture,¹⁴ l'éthyl azoture,¹⁵ le benzoyl azoture et l' α benzopyronyl azoture.⁷

Les deux diazaphospholanes ont été préparés par réaction de transamination entre le tris(diméthylamino)phosphane (produit commercial) et la diamine convenable.^{3,16}

Synthèse de l' α benzopyronyl 3-tris(diméthylamino)phosphoranylidènetriazène, 7'

Dans un ballon tricol, muni d'un agitateur magnétique, d'une ampoule à addition et d'un réfrigérant relié à un débitmètre, on place 1,77g (0,01 mole) de tris(diméthylamino)phosphane en solution dans 50 ccm de toluène. On ajoute alors goutte à goutte et à la température de la glace 2,03g (0,01 mole) de l'azido-4coumarine également en solution dans le toluène (100 ccm). A cette température nous n'observons pas de dégagement d'azote. Après évaporation d'une partie du solvant, on isole un produit solide de couleur orange qui après lavage à l'éther présente les caractéristiques suivantes: $F = 148^{\circ}\text{C}$; RMN ^{31}P , (CDCl₃), $\delta = +43,5$; RMN ^1H , (CDCl₃), 2,8 (18H, d, $J = 10\text{Hz}$), 6,8 (4H, m), 8,5 (1H, d, $J = 7\text{Hz}$).

Analyses: C₁₅H₂₃N₆O₂P. Calc. (%): C, 51,48; H, 6,57; O, 9,14; N, 24,0; P, 8,86.

Tr. (%): C, 51,22; H, 6,47; N, 23,63; P, 8,85.

Synthèse des iminophosphanes

Les iminophosphanes (**1** à **7**) ont tous été préparés en suivant une technique opératoire identique, selon la réaction de Staudinger et Meyer.⁵ Les différences dans les conditions expérimentales proviennent des temps de chauffage qui varient selon le type d'azoture utilisé. A titre d'exemple, nous décrivons la préparation du composé **2**.

Synthèse du diméthylamino-2, diméthyl-1,3, phénylimino-2, diazaphospholane-3,2. (2).

En utilisant un montage identique à celui décrit précédemment et en opérant à la température ambiante, nous avons ajouté goutte à goutte 1,19g (10^{-2} mole) de phényl azoture en solution dans 10 ccm de toluène à 1,61g (10^{-2} mole) de diazaphospholane dissous dans 50 ccm de toluène. Dès l'addition des premières gouttes de phényl azoture on observe un dégagement d'azote et on obtient les 2/3 du volume attendu à la température ambiante. On termine la réaction en portant le mélange à 80°C pendant 2 heures. Après extraction du solvant, le produit brut se présente comme un liquide visqueux orange. On le purifie par distillation fractionnée: $E_{b_{10}} - E_{b_{10^{-1}\text{mmHg}}} = 3 = 40^{\circ}\text{C}$. RMN ^{31}P : $\delta = +19,6$ (toluène).

Analyses: C₁₂H₂₁N₄P. Calc. (%): C, 57,19; H, 8,33; N, 22,23; P, 12,29

Tr. (%): C, 57,83; H, 8,23; N, 19,22; P, 12,82.

La préparation des six autres iminophosphanes est décrite dans la littérature.^{3,6}

Synthèse des ylures du phosphore β carbonylés

Adduit entre le tris(diméthylamino), Nphényliminophosphane (**1**) et l'acétylènedicarboxylate de méthyle: composé **1c**.

Dans un ballon tricol, muni d'un agitateur magnétique, d'une ampoule à addition et d'un réfrigérant, on place 3,43g ($1,35 \cdot 10^{-2}$ mole) de **1**, en solution dans 50 ccm de toluène. On ajoute alors goutte à goutte à la température de la glace et sous atmosphère inerte (azote) une solution dans le toluène (15 ccm) de 1,92g ($1,35 \cdot 10^{-2}$ mole) d'acétylène dicarboxylate de méthyle. Après addition complète de l'acétylénique, on laisse revenir à la température ambiante. Le milieu réactionnel prend une coloration marron foncée et on identifie par RMN de ^{31}P , un seul composé phosphoré ($\delta = +59$). Le dérivé **1c** est ensuite purifié par chromatographie sur colonne (support = gel de silice 60, solvant = CH₃COOC₂H₅, $R_f = 0,55$). $F = 82^{\circ}\text{C}$. RMN ^{31}P (CDCl₃): $\delta = +59$; RMN ^1H (CDCl₃): 2,85 (18H, d, $J = 10\text{Hz}$), 3,47 (3H, s), 3,62 (3H, s), 7,1 (5H, m). RMN ^{13}C (Tableau II).

Analyses: C₁₈H₂₉N₄O₄P. Calc. (%): C, 54,55; H, 7,32; O, 16,16; N, 14,14; P, 7,83.

Tr. (%): C, 54,38; H, 7,46; O, 16,29; N, 13,9; P, 7,81.

Selon le même mode opératoire, nous avons obtenu:

1a—Adduit entre le tris(diméthylamino)Nphényliminophosphane, **1** et le propiolate de méthyle:

1a a été purifié par distillation fractionnée. $E_{b_{10^{-2}\text{mmHg}}} = 165^{\circ}\text{C}$. RMN ^{31}P (sans solvant), $\delta = +58,1$; RMN ^1H (CDCl₃), 2,7 (18H, d, $J = 10\text{Hz}$), 3,65 (3H, s), 7,2 (5H, m), 8,65 (1H, d, $J = 30\text{Hz}$).

1b—Adduit entre le tris(diméthylamino)Nphényliminophosphane, **1** et le propiolate d'éthyle: RMN ^{31}P (toluène), $\delta = +60$; RMN ^1H (CDCl_3), 1,25 (3H, t, $J = 7,5\text{Hz}$), 2,6 (18H, d, $J = 10\text{Hz}$), 4,15 (2H, q, $J = 7,5\text{Hz}$), 7 (5H, m), 8,75 (1H, d, $J = 30\text{Hz}$).

2c—Adduit entre le diméthylamino -2,diméthyl-1,3,phénylimino-2,diazaphospholane-1,3,2 (**2**) et l'acétylènedicarboxylate de méthyle:

Recristallisation dans un mélange éther, chloroforme et hexane.

F = 59°C ; RMN ^{31}P (toluène), $\delta = +56,3$; RMN ^1H (CDCl_3), 2,7 (12H, d, $J = 10\text{Hz}$) 3,12 (2H, d, $J = 3\text{Hz}$), 3,28 (2H, s), 3,48 (3H, s), 3,6 (3H, s), 7 (5H, m).

Analyses: $\text{C}_{18}\text{H}_{27}\text{N}_4\text{O}_4\text{P}$. Calc. (%): C, 54,82; H, 6,85; O, 16,24; N, 14,21; P, 7,87.

Tr. (%): C, 54,84; H, 6,97; O, 16,27; N, 14,07; P, 7,85.

3c—Adduit entre le diméthylamino-2,diphényl-1,3,phénylimino-2,diazaphospholane-1,3,2 (**3**) et l'acétylènedicarboxylate de méthyle:

Recristallisation dans l'acétate d'éthyle. F = 130°C ; RMN ^{31}P (CDCl_3), $\delta = +47,5$; RMN ^1H (CDCl_3), 2,85 (18H,d, $J = 10\text{Hz}$),3,4 (3H,s), 3,5 (3H,s), 3,8 (2H,m), 3,9 (2H,s), 7 (15H,m).

Analyses: $\text{C}_{38}\text{H}_{51}\text{N}_4\text{O}_4\text{P}$. Calc. (%): C,64,86; H,5,98; N,10,81; O,12,36; P,5,98.

Tr. (%): C,63,6; H,5,9; N,10,6; O,14,9; P,5,44.

Les deux adduits suivants, **4c** et **5c**, obtenus à partir de l'éthylazoture sont moins stables que les précédents, synthétisés à partir du phénylazoture. Ils ont été caractérisés en solution à partir de leurs spectres en RMN de ^{31}P et n'ont pas été purifiés.

4c—Adduit entre le diméthylamino-2,diphényl-1,3,éthylimino-2,diazaphospholane-1,3,2 (**4**) et l'acétylènedicarboxylate de méthyle.

RMN ^{31}P (CDCl_3), $\delta = +48,3$.

5c—Adduit entre le tris(diméthylamino)N-éthyliminophosphane, (**5**), et l'acétylènedicarboxylate de méthyle. RMN ^{31}P (toluène), $\delta = +60,7$.

REMERCIEMENTS

Les auteurs adressent leurs remerciements à M. Bon, J. P. Bêteille et Tran Le Trang pour la réalisation des spectres de RMN de ^{13}C .

BIBLIOGRAPHIE

1. T. A. Albright, W. J. Freeman et E. E. Schweizer, *J. Org. Chem.*, **41**, (16), 2716, (1976).
Y. Y. Borovikov, *Zh. Obsch. Khim.*, **49**, (12), 2649, (1979).
K. A. Ostoja Starzewski et H. Tom Dieck, *Inorg. Chem.*, **18**, (12), 3307, (1979).
P. Merot, C. Gadreau et A. Foucaud, *Tetrahedron*, **37**, (15), 2595, (1981).
2. J. Bellan, J. F. Brazier, N. Zenati et M. Sanchez, *C. R. Acad. Sc. Paris*, t.289, série C, 449, (1979).
V. P. Kukhar, E. V. Grishkun, V. P. Rudavskii et V. A. Gilyarov, *Zh. Obsch. Khim.*, **50**, (7), 1477, (1980).
3. M. R. Marre, M. Sanchez, J. F. Brazier, J. Bellan et R. Wolf, *Canad. J. Chem.*, soumis à publication.
4. G. W. Brown, R. C. Cookson et I. D. R. Stevens, *Tetrahedron Letters*, 1263, (1964).
H. J. Bestmann et J. P. Snyder, *J. Amer. Chem. Soc.*, **89**, (15), 3936, (1967).
G. W. Brown, *J. Chem. Soc.*, (C), 2018, (1967).
5. H. Staudinger et J. Meyer, *Helv. Chim. Acta*, **2**, 619, (1919).
6. H. Goldwhite, P. Gysegem, S. Schow et C. Swyke, *J. C. S. Dalton*, 16, (1975).
R. D. Kroshefsky et J. G. Verkade, *Inorg. Chem.*, **14**, 3090, (1975).
7. M. Payard, J. Couquelet et A. Paturet, *C. R. Acad. Sc. Paris*, t.276, série C, 1603, (1973).
8. H. J. Bestmann et O. Rothe, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **3**, (7), 512, (1964).
9. R. Burgada, Y. Leroux et Y. O. El Khoshnieh, *Tetrahedron Letters*, **21**, 925, (1980).
10. H. Schmidbaur et H. Stuhler, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **11**, (2), 145, (1972).
11. G. A. Gray, *J. Amer. Chem. Soc.*, **95**, (23), 7736, (1973).
12. T. Bottin-Strzalko, J. Seyden-Penne et M. P. Simonnin, *J. C. S., Chem. Comm.*, 22, 905, (1976).
T. Bottin-Strzalko, J. Seyden-Penne, M. J. Pouet et M. P. Simonnin, *J. Org. Chem.*, **43**, (22), 4346, (1978).
13. F. Bernardi, H. B. Schlegel, M. H. Whangbo et S. Wolfe, *J. Amer. Chem. Soc.*, **99**, 5633, (1977).
14. O. Dimroth, *Ber. Deuts. Chem. Ges.*, **35**, 1034, (1902).
15. O. E. Oliveri, Mandala et G. Garonna, *Gazz. Chim. Ital.*, **71**, 182, (1941).
16. R. Burgada, *Bull. Soc. Chim.*, (France), (1), 136, (1973).