

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 PHOSPHORES DERIVANT DES AMIDOXIMES. II. COMPOSES DU PHOSPHORE PENTA ET HEXACOORDINE

Lucien Lopez^a; Claude Fabas^a; Jean Barrans^a

^a Hétérocycles du Phosphore et de l'Azote, Chimie PC IV, Université Paul Sabatier, Toulouse Cédex, France

To cite this Article Lopez, Lucien , Fabas, Claude and Barrans, Jean(1978) 'HETEROCYCLES PHOSPHORES DERIVANT DES AMIDOXIMES. II. COMPOSES DU PHOSPHORE PENTA ET HEXACOORDINE', Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 7: 1, 81 — 87

To link to this Article: DOI: 10.1080/03086647808069926

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/03086647808069926>

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 PHOSPHORES DERIVANT DES AMIDOXIMES. II. COMPOSES DU PHOSPHORE PENTA ET HEXACOORDINE

LUCIEN LOPEZ, CLAUDE FABAS et JEAN BARRANS

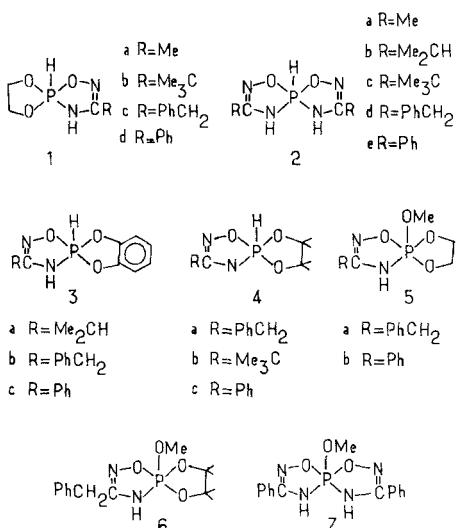
*Hétérocycles du Phosphore et de l'Azote, Chimie PC IV, Université Paul Sabatier,
118, Route de Narbonne 31077 Toulouse Cédex France*

(Received July 19, 1978)

On présente l'ensemble des réactions conduisant à des spirophosphoranes à liaison P-H (**1-4**) et à liaison P-OMe (**5-7**); ces derniers sont obtenus par une réaction d'oxydation à l'iode en milieu basique qui peut se faire par l'intermédiaire de phosphoranes monocycliques à liaison P-H. Les R-8 benzo-(2,3) trioxa-1,4,6 diaza-7,9 phospha^V-5 spiro [4.4]nonène-7(3) sont suffisamment électrophiles pour donner des adduits dans des solvants peu polaires, et en particulier, l'existence de composés du phosphore hexacoordiné à liaison P-OH (**16**) est discutée.

The reactions leading to spirophosphoranes containing a P-H bond (**1-4**) and a P-OMe bond (**5-7**) are presented; the latter obtained by an oxidation reaction with iodine in basic medium via perhaps a monocyclic phosphorane containing a P-H bond. The R-8 benzo-(2,3) trioxa-1,4,6 diaza-7,9 phospha^V-5 spiro [4.4]nonene-7(8) are electrophilic enough to give adducts in no polar solvents, in particular existence of hexacoordinated phosphorus compounds containing a P-OH bond (**16**) is discussed.

Poursuivant notre étude des réactions des amidoximes avec des composés phosphorés,¹ nous examinons ici celles qui conduisent à la formation de composés du phosphore penta et hexacoordiné. Dans des notes préliminaires² nous avons décrit la synthèse de spirophosphoranes à liaison P-H "dissymétriques" (**1**) et "symétriques" (**2**):



Nous décrivons ici nos résultats récents conduisant à de nouveaux spirophosphoranes à liaison P-H (**1d**) (R = Ph), (**3**) et (**4**) et à liaison P-OMe (**5-7**).

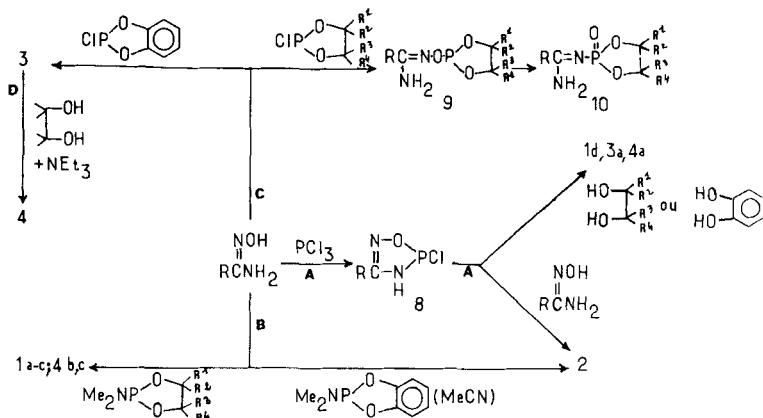
Nous examinons aussi l'addition de composés nucléophiles sur les spirophosphoranes (**3**), dérivant d'amidoximes et de pyrocatechine, que, dans certaines conditions, nous avons pu isoler; ce sont des composés du phosphore hexacoordiné à liaison P-H, et dans certains cas, à liaison P-OH.

RESULTATS ET DISCUSSION

Depuis la publication de Reetz et Powers³ et de Gretschkin et Coll.⁴ on a montré qu'un grand nombre de composés (**1**, **2**) difonctionnels du type HX \rightleftharpoons YH (X, Y = O, NH, NR) pouvaient donner des spirophosphoranes à liaison P-H.⁵ Ces dérivés sont souvent en équilibre avec une forme tautomère dans laquelle l'atome de phosphore est tricoordiné:⁶



TABLEAU I



Nous avons utilisé trois réactions de synthèse pour obtenir les spirophosphoranes à liaison P—H (**1–4**), dérivant des amidoximes [Tableau I]: une réaction générale de synthèse à partir de PCl_3 (réaction A) et trois réactions particulières, en utilisant les dimethylamino-2 ou les chloro-2 dioxaphospholanes-1,3,2 (réactions B et C), enfin en faisant réagir le pinacol en milieu basique sur les phosphoranes (**3**) (réaction D).

(A) L'action de PCl_3 sur les amidoximes conduit à des chloro-5 oxadiazaphospholines-1,2,4,5 (**8**). Ces composés non isolés, ont été caractérisés par RMN de ^{31}P ($\delta \approx 156$ – 161 ppm, $J_{\text{HNP}} \approx 24$ Hz); ils ne sont stables que quelques heures. Dans la littérature, il existe peu de composés cycliques du phosphore tricoordiné ayant le motif $-\text{N}=\text{P}-$.⁷ L'addition de



diols ou d'amidoximes “*in situ*” sur les composés (**8**) conduit aux spirophosphoranes correspondants.

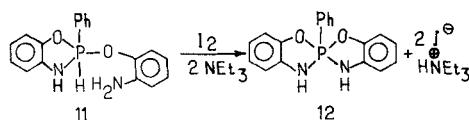
(B) L'action des dimethylamino-2 dioxaphospholanes-1,3,2 conduit aux spirophosphoranes dissymétriques (**1a/c**), (**4b,c**) ce qui est la réaction attendue; par cette méthode on ne peut pas préparer les phosphoranes (**3**), en effet l'action du dimethylamino-2 benzo(4,5) dioxaphospholane-1,3,2 dans l'acetonitrile conduit aux spirophosphoranes symétriques (**2**) et à des composés du phosphore hexacoordiné dérivant de la pyrocatechine que nous décrirons plus loin.

(C) L'action du chloro-2 benzo(4,5) dioxaphospholane-1,3,2 conduit aux spirophosphoranes dissymétriques (**3**), ce qui est la réaction attendue; cette réaction se fait immédiatement sans observer de P^{III} intermédiaire tandis qu'avec les autres chloro-2 dioxaphospholanes, on obtient des composés du phosphore tricoordiné (**9**), observ-

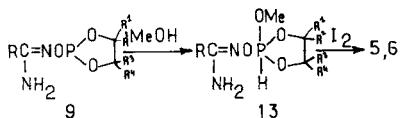
ables en RMN de ^{31}P ($\delta \approx 120$ ppm), qui principalement s'isomérisent, soit par chauffage, soit au cours du temps, par un mécanisme probablement radicalaire^{8,1} en composés du phosphore tétracoordiné (**10**); le composé (**9**) conduit également à de très petites quantités (moins de 5%) de spirophosphoranes dissymétriques (**1**).

(D) L'action du pinacol en présence de triéthylamine sur les spirophosphoranes (**3**) en solution dans le benzène conduit aux spirophosphoranes (**4**). La présence d'amine est indispensable pour que la réaction ait lieu: sans amine en 24 h à la température ordinaire, il n'y a pas formation des composés (**4**), alors que dans les mêmes conditions et en présence d'amine, la réaction se fait en une heure. Cette réaction peut s'interpréter en admettant la formation d'un dérivé du phosphore hexacoordiné instable,^{9,10} d'autant plus que les composés (**3**) donnent des adduits isolables avec certains composés nucléophiles en milieu basique que nous décrirons plus loin.

Nous avons préparé les spirophosphoranes à liaison P—OMe (**5–7**) par une réaction d'oxydation à l'iode en milieu basique; cette méthode a été mise au point au laboratoire dans la synthèse de spirophosphoranes à liaison P—R.¹¹ Un phosphorane monocyclique à liaison P—H (**11**) a été isolé.

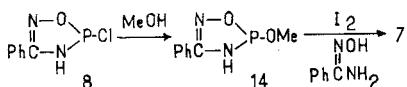


Par la suite d'autres spirophosphoranes ont été obtenus en utilisant différents agents d'oxydation.¹² Les spirophosphoranes (**5**) et (**6**) se font en ajoutant du méthanol à 0°C sur l'intermédiaire (**9**), obtenu



par action de chloro-2 dioxaphospholanes 1,3,2 sur une amidoxime (réaction C); on oxyde ensuite à l'iode. Comme lors de la synthèse des spirophosphoranes à liaison P—R,^{11b} cette réaction se fait probablement par l'intermédiaire d'un phosphorane à liaison P—H (13), dont la formation peut s'expliquer par le caractère électrophile du phosphore du cycle dioxaphospholane.¹³ Lors de la synthèse du composé (5b), on observe en RMN de ³¹P, à -30°C, quand on additionne le méthanol sur (9), deux signaux à 5,39 et à 4,44 ppm ($J_{HP} = 631$ Hz) attribuables à l'intermédiaire (13) de configuration Z ou E et qui disparaissent au cours de la formation de (5b).

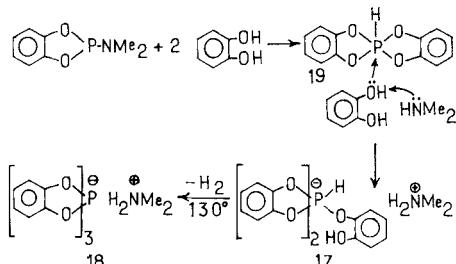
Le composé (7) est obtenu selon la réaction suivante:



La méthoxy-5 oxadiazaphospholine-1,2,4,5 (14), composé peu stable, observable cependant en RMN de ³¹P ($\delta = 107,5$ ppm) est obtenue par addition de méthanol sur (8). On ajoute ensuite à 0°C l'amidox-

ime, et on oxyde à l'iode. Les données spectrographiques de RMN des composés (1d, 3-7) sont en accord avec les structures proposées (Tableau II).

Nous avons déjà montré que l'action du diméthylamino-2 benzo(4,5) dioxaphospholane-1,3,2 sur les amidoximes était une réaction complexe qui dépendait du solvant utilisé.^{2b,c} Dans un solvant peu polaire: benzène-éther, nous avons isolé des composés (16), cristallisés avec de la diméthylamine et pour lesquels nous n'avions pas proposé de structure. Dans l'acetonitrile on avait obtenu les spirophosphoranes symétriques (2); dans le filtrat on a caractérisé des composés du phosphore hexacoordiné (17) et (18) dérivant de la pyrocatechine libérée par l'amidoxime. Nous avons isolé (17) et (18) selon la réaction:



Cette réaction a montré pour la première fois qu'un spirophosphorane avait un caractère suffisamment

TABLEAU II
Spectres RMN de ³¹P et de ¹H (100 MHz, CDCl₃) des composés (1d, 3-7)

No. Composé	$\delta^{31}\text{P}$ (ppm)	PH			NH			R	δ (ppm)
		δ (ppm)	$^1J_{HP}$ (Hz)	$^2J_{HNP}$ (Hz)	δ (ppm)	$^2J_{HNP}$ (Hz)	R		
(1d)	-28	7,89 ^a	800	8,80	18,4	Ph	7,3-8,0		
(3a)	-25,5	8,55	834	6,30	17,3	Me ₂ CH	1,25		
(3b)	-24,5	8,50	847	5,2	18	Me ₂ CH	2,75		
(3c)	-24	8,85	855	5,65	18,5	PhCH ₂	7,15		
(4a)	-35,5	7,86	795	5,12	18	PhCH ₂	3,66		
(4b)	-36	7,90	786	5,12	18,9	PhCH ₂	7,25-7,70		
(4c)	-35,5	8,05	792	5,85	18	tBu	7,20		
		P—OMe				Ph	3,64		
			δ (ppm) $^3J_{\text{CH}_3\text{OP}}$ (Hz)				1,16		
(5a)	-22,3	3,40 ^a	14,25	8,12	22	PhCH ₂	7,18		
(5b)	-20	3,53 ^a	14,0	6,85	21	PhCH ₂	3,54		
(6)	-29	3,42 ^a	14,0	7,92	22	Ph	7,3-8,1		
(7)	-17,7	3,56 ^a	14,3	8,92	21	PhCH ₂	7,2		
						PhCH ₂	3,52		
						Ph	7,24-7,92		

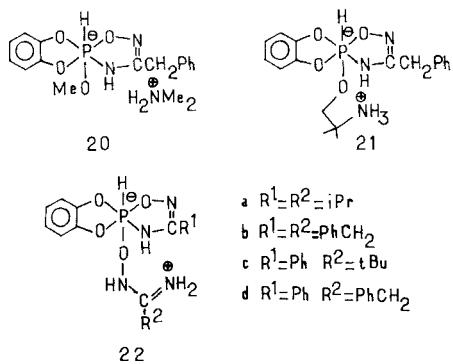
^a (CD₃)₂SO—CDCl₃(1-1).

électrophile pour donner un composé du phosphore hexacoordiné stable. D'autres chercheurs ont par la suite montré sur des spirophosphoranes dérivant d'orthodiphénols, ce caractère électrophile en additionnant des réactifs nucléophiles en milieu basique¹⁴ ou en ajoutant des quantités croissantes de pyridine ce qui a pour effet de déplacer les signaux de RMN de ^{31}P vers les champs forts, ce phénomène serait dû à un équilibre $\text{PV} \rightleftharpoons \text{PVI}$.¹⁵

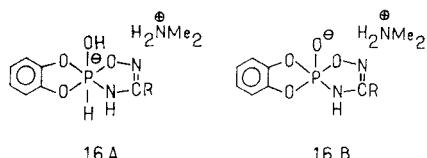
Les spirophosphoranes dérivant des amidoximes et de la pyrocatechine, présentent un caractère électrophile suffisamment marqué pour donner, en milieu basique, des complexes d'addition avec des réactifs nucléophiles. Il faut cependant remarquer qu'on n'observe pas avec la pyridine de déplacement des signaux de RMN ^{31}P .

Les adduits s'obtiennent dans des solvants peu polaires benzène-éther, la présence d'amine ou d'un groupement amino favorise l'attaque nucléophile du doublet de l'oxygène.

C'est ainsi que nous avons additionné du méthanol en présence de triéthylamine (composé 20), un aminoalcool (composé 21), des amidoximes (composés 22). Le caractère particulier de ces composés (insolubilité dans les solvants peu polaires, décomposition dans les solvants polaires) nous empêche d'utiliser les méthodes physico-chimiques classiques de détermination des structures (RMN, IR). Les résultats de la microanalyse élémentaire sont les principaux arguments dont nous disposons pour établir leur formule.

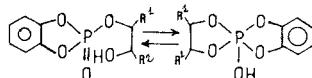


A partir des résultats d'analyse on peut proposer deux structures A ou B pour les dérivés (16), résultant de l'action du diméthylamino-2 benzo (4,5)

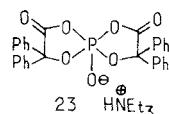


dioxaphospholane-1,3,2 sur les amidoximes en milieu benzène-éther.

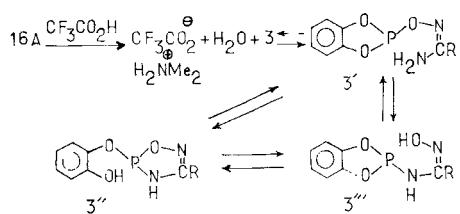
Récemment on a mis en évidence, en RMN de ^{31}P , des équilibres ester phosphorique \rightleftharpoons penta-oxyspirophosphorane à liaison P—OH:¹⁶



et un sel dérivant d'un spirophosphorane à liaison P—OH (23) a même été isolé.¹⁷

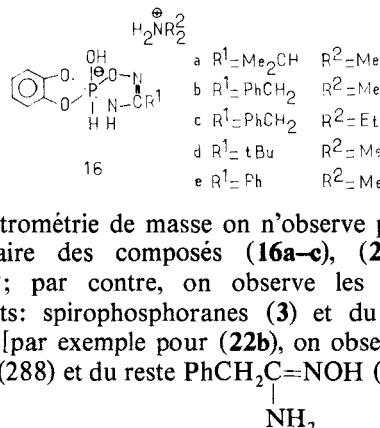


Quand on traite les composés (16) par l'acide trifluoroacétique en présence d'un excès de chlorure d'acyle, le produit principal de réaction est un composé du phosphore tricoordiné [δ ^{31}P 127,5 ppm (80%)]; on observe aussi un autre composé du phosphore tricoordiné [δ ^{31}P 120,5 ppm (10%)] et un composé du phosphore tétracoordiné [$(\delta$ ^{31}P 11 ppm (10%)]. On obtient les mêmes signaux en RMN de ^{31}P , dans le domaine des composés de phosphore tricoordiné, avec les mêmes proportions, quand on fait réagir CH₃C(O)Cl sur les spirophosphoranes (3). Ce résultat est en faveur de la structure A, en effet si on avait la structure B, en traitant avec CF₃CO₂H, on aurait le phosphorane à liaison P—OH, en équilibre avec la forme P^{IV}, et CH₃C(O)Cl devrait donner un mélange de composés du phosphore penta et tétracoordiné, comme cela a été montré avec des dérivés de la pyrocatechine.^{16b} On peut donc penser que CF₃CO₂H agit sur les composés du phosphore hexacoordiné (16A) en donnant les spirophosphoranes (3) et de l'eau, d'une façon analogue à la réaction de cet acide sur des composés du phosphore hexacoordiné dérivant de la pyrocatechine.^{14a}



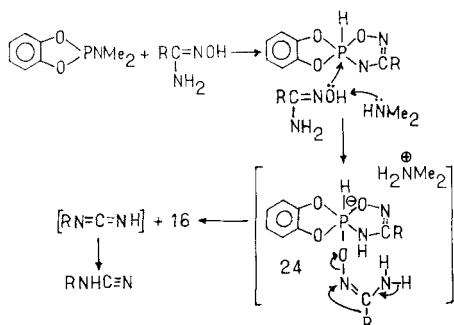
Le phosphorane (3) peut être en équilibre tautomère avec les trois composés du phosphore tricoordiné 3', 3'', 3''' sur lesquels CH₃C(O)Cl est susceptible de réagir. La valeur du déplacement chimique du produit principal et le fait que la

fonction = NOH s'acyle très facilement¹⁸ nous font penser que c'est la forme 3''' qui réagit essentiellement. Si on ajoute seulement $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ sur les composés (16), le produit de la réaction est un phosphonate ($J_{\text{PH}} = 666 \text{ Hz}$, $\delta^{31}\text{P} = 3,5 \text{ ppm}$), on retrouve le même phosphonate quand on fait réagir de l'eau sur les spirophosphoranes (3). L'ensemble de ces réactions nous semble en faveur de la structure (16A):



En spectrométrie de masse on n'observe pas le pic moléculaire des composés (16a-c), (20), (21), (22a,b)[†]; par contre, on observe les pics des fragments: spirophosphoranes (3) et du reste de l'adduit [par exemple pour (22b), on observe le pic de (3b) (288) et du reste $\text{PhCH}_2\overset{\text{NH}_2}{\underset{|}{\text{C}}}=\text{NOH}$ (150)]. La

formation des composés (16) peut s'expliquer par la décomposition d'un intermédiaire du phosphore hexacoordiné (24) dans lequel il y aurait rupture de la liaison N—O et formation de carbodimide qui



donnerait ensuite un dérivé N-substitué de la cyanamide. Cette réaction serait analogue à la décomposition en milieu basique de la benzamidoxime O-phosphorylée.¹⁹ Dans le filtrat de réaction du composé (16e), par chromatographie en phase gazeuse, nous observons les mêmes pics de décomposition que ceux de la N-phénylcyanamide.

Tous les adduits (16, 20–22) dérivant des amidox-

imes se décomposent dans les solvants polaires: CH_2Cl_2 , CH_3CN , DMF etc. par un mécanisme que nous n'avons pas élucidé en donnant les spirophosphoranes symétriques (2) avec un rendement de 40 à 50%. Dans le filtrat on observe, en RMN de ^{31}P , des signaux dûs à la formation de phosphonates et de P^{IV} non identifiés. Cette décomposition est inattendue, en particulier pour les composés (22a,b), pour lesquels on pourrait s'attendre à obtenir simplement les spirophosphoranes (3a,b) et de la pyrocatechine; or dans le filtrat de ces composés on observe deux phosphonates à 6,5 ppm ($J_{\text{PH}} = 638 \text{ Hz}$) et à 3 ppm ($J_{\text{PH}} = 645 \text{ Hz}$). Dans le filtrat de (16e) on observe les mêmes phosphonates, et deux composés du phosphore tetracoordiné à 12 et à -3,5 ppm.

PARTIE EXPERIMENTALE

Les points de fusion ont été pris avec un appareil Buccchi. Les spectres de RMN de ^{31}P à 33°C, ont été enregistrés avec un spectromètre Perkin-Elmer R10 (H_3PO_4 à 85% comme référence externe, déplacement chimique compté positivement vers les champs faibles); les spectres à basse température ont été enregistrés avec un Brucker WH-90. Les spectres de RMN ^1H ont été enregistrés avec un appareil Varian HA100 (Me_3Si comme référence interne). Les microanalyses ont été effectuées par le service central de Microanalyse du C.N.R.S., Thiais, France (Tableau III). Les amidoximes ont été préparées par des méthodes connues.¹⁸ Les synthèses des composés (1a-c) et (2) à partir de diméthylamino-2 dioxaphospholanes-1,3,2 (méthode B) ont déjà été décrites.^{2a,b}

Synthèse des spirophosphoranes (1d, 3a, 4c, 2e) (Méthode A)

—formation de (8) On ajoute rapidement, en agitant, 0,05 mole de benzamidoxime (6,8 g) dans 30 cm³ d'acetonitrile à une solution de 0,05 mole de PCl_3 (6,88 g) dans 30 cm³ d'acetonitrile, refroidie à (-10–15°C); puis en 30 minutes on ajoute 0,1 mole de triéthylamine (10,1 g) dans 20 cm³ de solvant.

—formation de (1d, 3a, 4c) On ajoute rapidement (au composé 8) 0,05 mole de diol dans 20 cm³ d'acetonitrile et ensuite en 20 minutes 0,05 mole de triéthylamine dans 20 cm³ de solvant. On laisse reposer quelques minutes, on filtre le chlorhydrate d'amine formé, puis on concentre sous vide sans chauffer. Quand le volume de la solution est réduit à 20 cm³ on ajoute 150 cm³ d'éther sec pour faciliter la précipitation du phosphorane. (1d) et (3a) sont recristallisés dans CH_2Cl_2 ; (4c) dans le benzène.

—formation de (2e) On filtre le chlorhydrate d'amine de la solution du composé (8); on ajoute rapidement 0,05 mole de benzamidoxime (6,8 g) dans 30 cm³ d'acetonitrile et ensuite en 20 minutes 0,05 mole de triéthylamine dans 20 cm³ d'acetonitrile. On filtre le précipité formé, on le lave plusieurs fois avec 50 cm³ de CH_2Cl_2 , jusqu'à obtenir un point de fusion constant.

[†] Ce phénomène a déjà été observé avec le composé stable (17) dont les données spectrographiques indiquent sans ambiguïté qu'il s'agit d'un composé du phosphore hexacoordonné.²⁶

TABLEAU III

No.	F°C	C%		H%		N%		P%		RDt (%)
		Calc.	Tr.	Calc.	Tr.	Calc.	Tr.	Calc.	Tr.	
(1d)	75	47,83	46,15	4,91	5,68	12,40	11,62	13,73	12,67	70
(3a)	79	50,04	48,74	5,46	5,85	11,07	10,81	12,93	12,39	65
(3b)	112	58,38	58,57	4,55	4,71	9,73	10,00	10,76	10,64	90
(3c)	90	56,98	56,99	4,05	4,76	10,22	9,31	11,32	11,09	80
(4a)	150	56,98	56,37	7,17	6,79	9,46	9,93	10,48	11,00	70
(4b)	151	50,42	50,23	8,85	8,88	10,69	10,55	11,84	11,56	75
(4c)	162	55,37	55,34	6,79	6,82	9,93	10,10	11,00	11,02	80
(5a)	136	48,88	49,27	5,55	5,76	10,37	10,38	11,48	11,34	50
(5b)	115	46,87	46,83	5,07	5,09	10,93	11,14	12,10	11,92	55
(6)	156	55,21	55,15	7,05	7,08	8,58	8,69	9,51	9,44	50
(7)	162	54,54	54,56	4,54	4,53	16,96	17,05	9,39	9,45	55
(16a)	78	47,50	47,35	7,25	6,63	13,85	13,61	10,22	9,99	65
(16b)	115	55,06	54,31	5,78	5,85	12,04	11,66	8,89	8,88	80
(16c)	125	57,39	57,97	6,85	6,04	11,15	12,70	8,17	8,06	70
(16d)	145	49,21	49,24	7,57	7,05	13,25	11,86	9,78	10,42	80
(16e)	100	53,45	55,13	5,92	5,60	12,45	11,58	9,20	9,07	85
(20)	60	59,91	57,64	7,66	6,83	9,98	9,20	7,37	8,33	60
(21)	125	57,34	58,36	6,42	6,22	11,15	11,17	8,23	8,39	65
(22a)	130	49,16	48,70	6,78	7,72	16,38	14,30	9,07	8,81	65
(22b)	132	60,32	57,93	5,29	5,68	12,79	13,47	7,09	7,20	75
(22c)	124	55,43	55,49	5,94	6,13	14,37	14,52	7,96	7,92	70
(22d)	118	59,48	59,92	4,99	5,14	13,22	12,23	7,32	7,11	80

Synthèse des Spirophosphoranes (4) (Méthode D)

On prépare 0,05 mole de composé (3) selon (1a) méthode C, on filtre le chlorhydrate de triéthylamine formé et on concentre sous vide jusqu'à ce que le volume de la solution soit réduit à 50 cm³. On ajoute 0,05 mole de pinacol et 0,05 mole de triéthylamine dans 20 cm³ de benzène. Au bout d'une heure on filtre le précipité formé. On dissout le produit dans le minimum de CH₂Cl₂ à froid, on filtre les impuretés. On évapore le solvant et on lave le précipité à l'éther, on recommence ces opérations jusqu'à obtenir un point de fusion constant.

Synthèse des Spirophosphoranes (5, 6)

On ajoute goutte à goutte, en agitant, 0,05 mole de chloro-2 dioxaphospholane-1,3,2 dans 50 cm³ de benzène à une solution de 0,05 mole d'amidoxime dans 50 cm³ de benzène, refroidie par un mélange eau-glace. On ajoute ensuite 0,05 mole de triéthylamine dans 20 cm³ de benzène. On filtre le précipité formé, on ajoute au filtrat 0,05 mole de méthanol et 0,1 mole de triéthylamine. On ajoute goutte à goutte, en agitant, 0,1 mole d'iode dans 200 cm³ d'éther; on arrête l'addition d'iode quand la solution se colore en jaune persistant (90% environ de la quantité théorique).

On filtre le précipité formé et on concentre le filtrat sous vide; on ajoute 100 cm³ d'éther et 100 cm³ d'hexane. Le produit obtenu est recristallisé dans le benzène.

Synthèse du Spirophosphorane (7)

On prépare 0,05 mole de composé (8) selon la méthode A, on ajoute, en agitant, 0,05 mole de méthanol dans 20 cm³ d'acetonitrile, puis en 15 minutes 0,05 mole de triéthylamine. On ajoute 0,05 mole de benzamidoxime et 0,1 mole de triéthylamine dans 20 cm³ d'acetonitrile. On ajoute, en agitant, 0,1 mole d'iode dans

200 cm³ d'éther jusqu'à ce que la solution se colore en jaune. On filtre le précipité formé, on concentre le filtrat. On ajoute 150 cm³ de benzène, filtre le précipité insoluble. Le filtrat est concentré sous vide, on ajoute 100 cm³ d'éther. Le précipité obtenu est recristallisé dans le benzène.

—formation des adduits (16) Dans un mélange benzène-éther de 100 cm³ on fait réagir 0,05 mole d'amidoxime sur 0,05 mole de diméthylamino-2 benzo(4,5)dioxaphospholane-1,3,2. On laisse reposer 48 heures, le précipité formé est filtré sous azote et lavé à l'éther.

—formation des adduits (20, 21, 22) On prépare 0,05 mole de composé (3) selon la méthode C, on filtre le chlorhydrate de triéthylamine formé et on concentre sous vide jusqu'à ce que le volume de la solution soit réduit à 50 cm³. Formation de (20): on ajoute 0,05 mole de méthanol et 0,05 mole de triéthylamine dans 20 cm³ de benzène. On filtre 24 heures après le précipité formé. Formation de (21): on ajoute 0,05 mole d'aminooalcool dans 20 cm³ de benzène; on filtre 24 heures après le précipité formé. Formation de (22): on ajoute 0,05 mole d'amidoxime dans 50 cm³ de benzène, on filtre 24 heures après le précipité formé.

BIBLIOGRAPHIE

- L. Lopez et J. Barrans, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* 1806 (1977).
- (a) L. Lopez et J. Barrans, *C.R. Acad. Sci., Paris* **273C**, 1540 (1971); (b) L. Lopez, M. T. Boisdon et J. Barrans, *C.R. Acad. Sci., Paris* **275C**, 295 (1972); (c) L. Lopez et J. Barrans, *C.R. Acad. Sci., Paris* **276C**, 1211 (1973).
- T. Reetz et J. F. Powers, U.S. Patent, 3.172.903 (1965).

4. N. P. Grechkin, R. R. Shagidullin et L. N. Grishina, *Dokl. Akad. Nauk. SSSR.* **161**, 115 (1965).
5. (a) D. Hellwinkel, "Penta and Hexaorganophosphorus Compounds", in *Organic Phosphorus Compounds* (G. M. Kosolapoff and L. Maier, Eds.) (Wiley-Interscience, New York, 1972), Vol. 3, 185; (b) R. Luckenbach, "Dynamic Stereochemistry of pentacoordinated Phosphorus and Related Elements" (Georg Thieme Publishing Co. Stuttgart, 1973), 85.
6. (a) R. Burgada, D. Houalla et R. Wolf, *C.R. Acad. Sci. Paris* **264C**, 356 (1967); (b) M. Sanchez, R. Wolf, R. Burgada et F. Mathis, *Bull. Soc. Chim. France* 773 (1968); (c) M. Sanchez, Thèse No. 433, Toulouse (1971); (d) N. P. Grechkin, R. R. Shagidullin et G. S. Guanova, *Izvest. Akad. Nauk. SSSR* **8**, 1797 (1968); (e) D. Bernard, C. Laurenço et R. Burgada, *J. Organometal. Chem.* **47**, 113 (1973); (f) A. Munoz, M. Sanchez, M. Koenig et R. Wolf, *Bull. Soc. Chim. France* 2193 (1974).
7. (a) P. A. Kirpichnikov, M. V. Ivanova et Y. A. Gurvich, *Zhur. obsh. Khim.* **36**, 1147 (1966); (b) M. J. S. Dewar et V. P. Kubha, *J. Am. Chem. Soc.* **82**, 5685 (1960).
8. C. Brown, R. F. Hudson, A. Maron et K. A. F. Record, *J.C.S. Chem. Comm.* 663 (1976).
9. P. Gillespie, F. Ramirez, I. Ugi et D. Marquarding, *Angew. Chem. Intern. Ed.* **12**, 91 (1973).
10. (a) C. Fabas, Thèse de spécialité No. 1779, Toulouse (1975); (b) L. Lopez, Thèse No. 640, Toulouse (1974).
11. (a) C. Malavaud, Y. Charbonnel et J. Barrans, *Tetrahedron Letters* 497 (1975); (b) C. Malavaud et J. Barrans, *Tetrahedron Letters* 3077 (1975).
12. (a) S. A. Bone et S. Trippett, *Tetrahedron Letters* 1583 (1975); (b) *J. Chem. Soc. Perkin Trans I* 156 (1976); (c) C. Laurenço et R. Burgada, *Tetrahedron* 2253 (1976).
13. C. Brown et R. F. Hudson, *Accounts Chem. Res.* **5**, 204 (1972).
14. (a) R. Burgada, D. Bernard et C. Laurenço, *C.R. Acad. Sci. Paris* **276C**, 297 (1973); (b) F. Ramirez, V. A. V. Prasad et J. F. Marecek, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 7269 (1974); (c) A. Schmidpeter, T. Voncriegver et K. Blauck, *Z. Naturforsch., Section B* **31**, 10581 (1976).
15. (a) M. Munoz, M. Koenig, G. Gence et R. Wolf, *C.R. Acad. Sci., Paris* **278C**, 1353 (1974); (b) A. Munoz, M. Sanchez, M. Koenig et R. Wolf, *Bull. Soc. Chim. France* 2193 (1974).
16. (a) C. Bui Cong, A. Munoz, M. Sanchez et A. Klaebé, *Tetrahedron Letters* 1587 (1977); (b) F. Ramirez, M. Nowakowski et J. Marecek, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 4515 (1977).
17. A. Munoz, B. Garrigues et M. Koenig, *J.C.S. Chem. Soc.* 219 (1978).
18. F. Eloy et R. Leaners, *Chem. Rev.* **62**, 155 (1962).
19. R. F. Hudson et R. Woodcock, *Chem. Comm.* 1050 (1971).