

This article was downloaded by:

On: 29 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>

### SYNTHESE SELECTIVE DE 1,2,4,3-TRIAZAPHOSPHOLES SUBSTITUÉS EN 1,5. STRUCTURE CRISTALLINE MOLECULAIRE DU 1-METHYL-5-BENZYL-4-TRIFLUOROBORO-1,2,4,3-TRIAZAPHOSPHOLE

M. Haddad<sup>a</sup>; J. P. Legros<sup>b</sup>; L. Lopez<sup>c</sup>; M. T. Boisdon<sup>c</sup>; Et J. Barrans<sup>c</sup>

<sup>a</sup> Institut Supérieur Technique de Nabeul, Nabeul, Tunisie <sup>b</sup> Laboratoire de Chimie de Coordination du CNRS, Unité 8241, liée par convention à l'Université Paul Sabatier et à l'Institut National Polytechnique, Toulouse Cedex, France <sup>c</sup> Université Paul Sabatier, Toulouse Cedex, France

**To cite this Article** Haddad, M. , Legros, J. P. , Lopez, L. , Boisdon, M. T. and Barrans, Et J.(1992) 'SYNTHESE SELECTIVE DE 1,2,4,3-TRIAZAPHOSPHOLES SUBSTITUÉS EN 1,5. STRUCTURE CRISTALLINE MOLECULAIRE DU 1-METHYL-5-BENZYL-4-TRIFLUOROBORO-1,2,4,3-TRIAZAPHOSPHOLE', *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 69: 1, 189 — 196

**To link to this Article: DOI:** 10.1080/10426509208036869

**URL:** <http://dx.doi.org/10.1080/10426509208036869>

## 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.

# SYNTHESE SELECTIVE DE 1,2,4,3-TRIAZAPHOSPHOLES SUBSTITUÉS EN 1,5. STRUCTURE CRISTALLINE MOLECULAIRE DU 1-METHYL-5-BENZYL-4-TRIFLUOROBORO- 1,2,4,3-TRIAZAPHOSPHOLE

M. HADDAD,<sup>a</sup> J. P. LEGROS,<sup>b</sup> L. LOPEZ,<sup>c</sup> M. T. BOISDON<sup>c</sup>  
et J. BARRANS<sup>c\*</sup>

<sup>a</sup>*Institut Supérieur Technique de Nabeul. 8000 Nabeul, Tunisie;* <sup>b</sup>*Laboratoire de Chimie de Coordination du CNRS, Unité 8241, liée par convention à l'Université Paul Sabatier et à l'Institut National Polytechnique, 205, route de Narbonne, 31077 Toulouse Cedex, France;* <sup>c</sup>*Université Paul Sabatier, URA-CNRS 454, 118 route de Narbonne, 31016 Toulouse Cedex, France*

(Received November 27, 1991)

A selective synthesis of 1,5-disubstituted 1,2,4,3-triazaphosphole **3** is described from bases of Schiff of 2-N substituted amidrazone **7**. Crystalline molecular structure of a triazaphosphole complex with  $\text{BF}_3$  has been determinated by X-ray diffraction. Complexation occurs on  $\text{N}^4$  nitrogen atom.

**Key words:** 1,2,4,3-triazaphospholes; ring contraction;  $^{15}\text{N}$  NMR; crystal structure.

Nous décrivons une synthèse sélective des 1,2,4,3-triazaphospholes substitués en 1,5 **3** à partir des bases de Schiff d'amidrazone 2-N substituées **7**.

La structure du 1-méthyl-5-benzyl-1,2,4,3-triazaphosphole complexé par  $\text{BF}_3$  a été déterminée par diffractométrie des rayons X; la complexation a lieu sur l'atome d'azote  $\text{N}^4$ .

1,2,4,3-Triazaphospholes; contraction de cycle; RMN  $^{15}\text{N}$ ; structure cristalline.

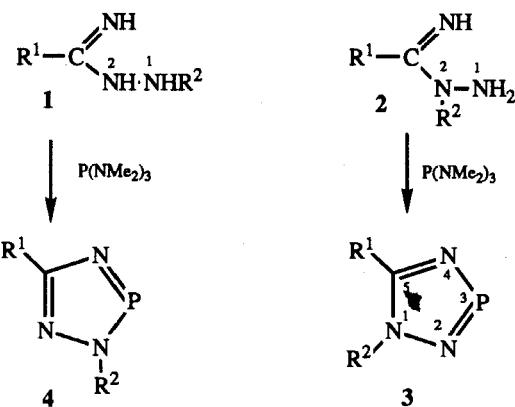
## INTRODUCTION

Les 1,2,4,3-triazaphospholes substitués en 1,5 **3** ou 2,5 **4** sont généralement obtenus par réaction des amidrazone **1** et **2** sur la tris-(diméthylamino)phosphine<sup>1</sup> (Schéma I).

Ces amidrazone résultent elles-mêmes de la réaction des hydrazines N-substituées sur le sel d'imidate  $\text{R}^1\text{—C}(=\text{NH})\text{OMe}, \text{HCl}$ .<sup>2</sup> Or cette réaction conduit généralement à la formation majoritaire de **1** (80–90%). On peut atteindre 100% de composé **1** quand  $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{Ph}$ .

Notons toutefois une exception pour le composé **2a** qui peut être obtenu exclusivement soit à partir du sel d'imidate:  $\text{MeC}(=\text{NH})\text{OEt}, \text{HCl}$ ,<sup>3</sup> soit à partir du sel de thioimidate:  $\text{Me—C}(=\text{NH})\text{SMe}, \text{HI}$ .<sup>4</sup>

Signalons aussi l'action de l'ammoniac sur le sel  $[\text{Ph—C(SMe)NMe—NH}_2]^+ \text{I}^-$ ; elle conduit à **1d,HI** si l'on opère dans le méthanol et à **2d,HI** quand la réaction est faite dans le dichlorométhane.<sup>5</sup>



$R^1 = Me \quad iPr \quad CH_2Ph \quad Ph$

$R^2 = Me \quad Me \quad Me \quad Me$   
a b c d

SCHÉMA I Synthèse des 1,2,4,3-triazaphospholes substitués en 1,5 et 2,5 à partir des amidrazones 2-N et 1-N substituées.

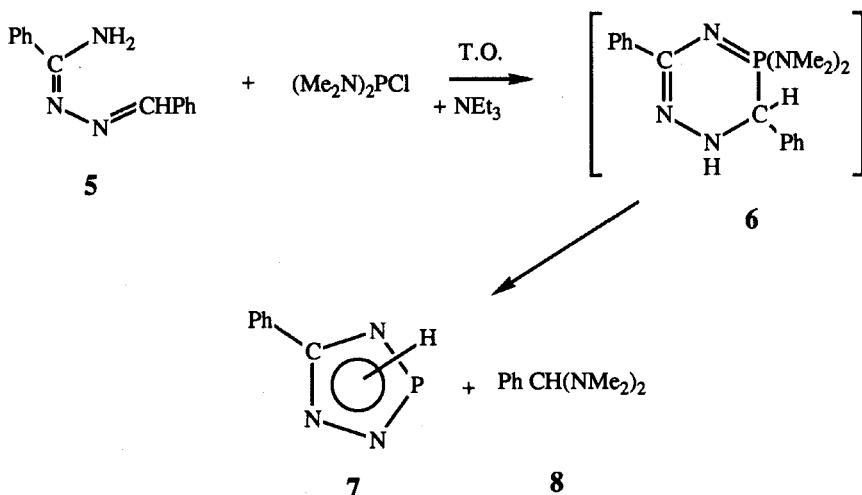


SCHÉMA II Synthèse du 5-phényl 1,2,4,3-triazaphosphole à partir de la base de Schiff de la phénylhydrazone.

L'action de l'aminophosphine se fait le mélange [1 + 2] et la séparation des deux triazaphospholes 3 et 4 s'effectue par distillation fractionnée.

Diverses méthodes ont été proposées pour améliorer le rendement en composé 3.<sup>6</sup>

Dans un précédent travail,<sup>7</sup> nous avons obtenu le 5-phényl triazaphosphole 7 à partir d'une base de Schiff de la benzamidrazone, le 2,5-diphényl 1,3,4-triaza 2,4-pentadiène 5. L'étape caractéristique de cette synthèse est une contraction du cycle à 6 chainons 6, faisant intervenir l'ouverture d'une liaison P—C (Schéma II).

Un intermédiaire analogue à 6 a été isolé à partir de la base de Schiff du diaminomaléonitrile.<sup>7</sup>

## RESULTATS

Pour obtenir exclusivement les triazaphospholes **3** disubstitués en 1,5, nous avons préparé des bases de Schiff d'amidrazones 2-N substituées **9** par action d'une hydrazone sur un sel d'imidate (Schéma III). La réaction a lieu à température ambiante avec  $R^2 = Me$ ; elle ne se fait pas avec  $R^2 = Ph$ , même à reflux du solvant (méthanol).

Le chauffage des bases de Schiff **7** au reflux du xylène en présence de chlorobis(diméthylamino) phosphine et de triéthylamine conduit aux triazaphospholes et au phénylaminal **8** séparés par distillation.

Les spectres de RMN de  $^{31}P$ ,  $^1H$  et  $^{13}C$  sont identiques à ceux rapportés dans la référence 12a.

En cours de réaction, on observe en RMN de  $^{31}P$ , dans la zone de 20 à 30 ppm, un signal attribuable à l'intermédiaire **10** (Tableau I).

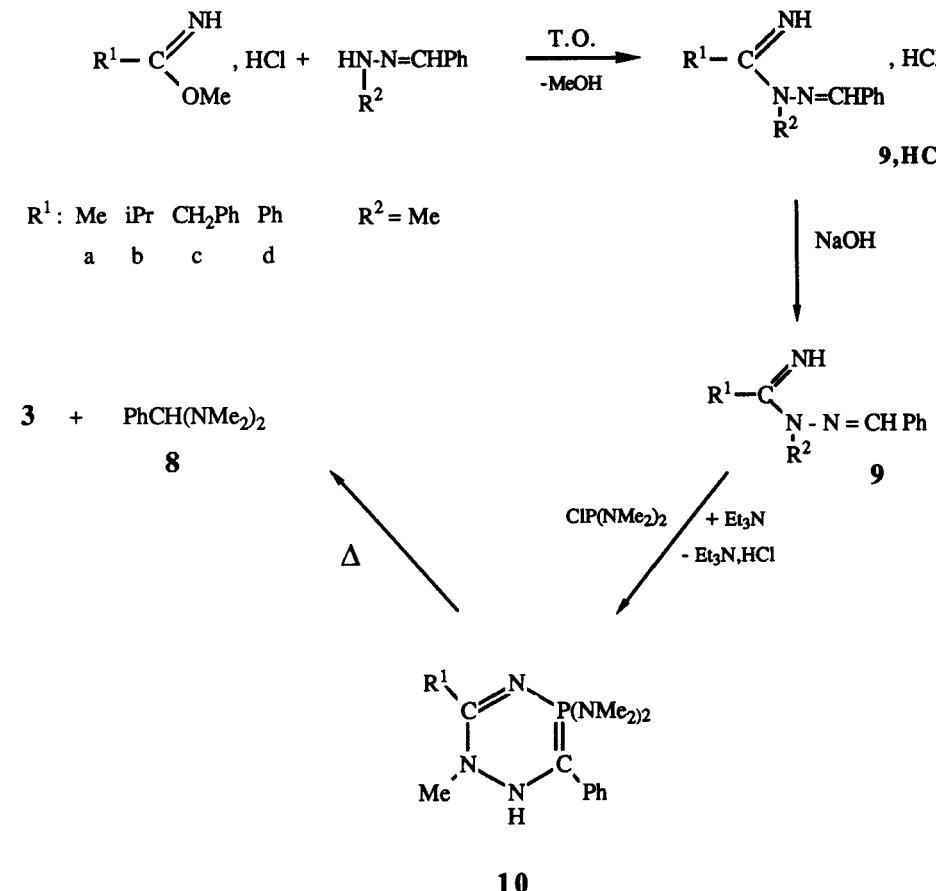


SCHÉMA III Synthèse des triazaphospholes substitués en 1 et 5 à partir des bases de Schiff des amidrazones 2-N substituées.

TABLEAU I  
Déplacements chimiques de  $^{31}\text{P}$  de **10**  
(R<sup>2</sup> = Me)(Xylène)

	<b>10b</b>	<b>10c</b>	<b>10d</b>
R <sup>1</sup>	iPr	PhCH <sub>2</sub>	Ph
$\delta^{31}\text{P}$	20,2	22,7	29,9

### Complexation de **3**

Les 1,2,4,3-triazaphospholes **3** ont plusieurs possibilités de complexation avec la paire libre du phosphore et les deux liaisons N=C et N=P.

On n'observe pas de complexation  $\pi$  avec [Pt(O)].<sup>8</sup> Avec les métaux carbonyles (M = Cr, Mo, W, Fe, Mn), seule la paire libre du phosphore se complexe,<sup>8</sup> processus induisant parfois une tétramérisation [4 (R<sup>1</sup> = NMe<sub>2</sub>, R<sup>2</sup> = H) avec M = Cr, W].<sup>9</sup>

On peut s'attendre à un même type de complexation sur le phosphore avec un acide mou tel que BH<sub>3</sub>. Par contre BF<sub>3</sub>, acide plus dur, se complexe sur l'azote, entraînant la stabilisation de 1,3,2-diazaphospholes<sup>10</sup> ou de 1,2,4,3-triazaphospholes substitués en 4,5<sup>11</sup> qui s'oligomérisent spontanément quand ils sont décomplexés.

Les triazaphospholes 1,5-disubstitués présentent deux atomes d'azote en  $\alpha$  du phosphore, N<sup>2</sup> et N<sup>4</sup>, susceptibles de donner leur doublet à un acide de Lewis.

L'addition du trifluorure de bore à **3c** donne un complexe distillable dont le déplacement chimique en RMN de  $^{31}\text{P}$  correspond à celui d'un triazaphosphole ( $\delta \sim 235$  ppm).<sup>12a</sup>

La structure de ce composé établie par diffractométrie des rayons X montre que la complexation a lieu sur l'azote 4 (Figure 1), ce qui confirme les résultats de

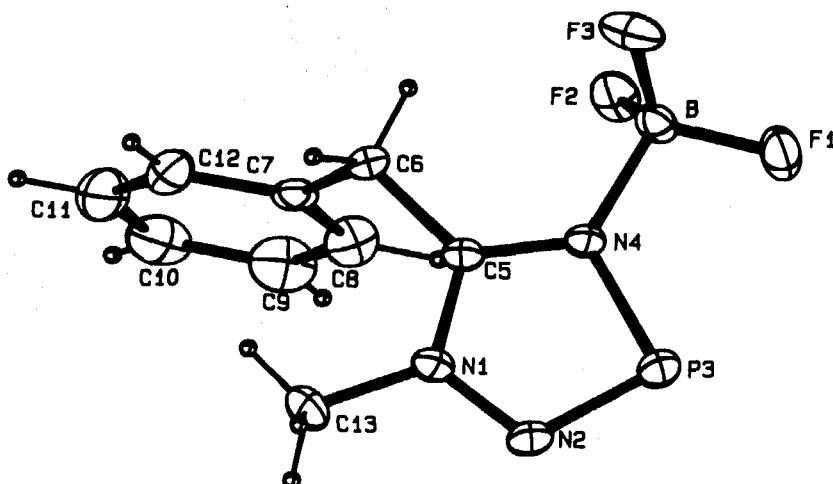


FIGURE 1 Structure moléculaire de **3c**.BF<sub>3</sub> avec indication de la numérotation des atomes. Les ellipsoides thermiques sont tracés au niveau 40% de probabilité. Les atomes d'hydrogène ont été affectés d'un facteur de température arbitraire.

TABLEAU II  
Caractéristiques RMN de  $^{15}\text{N}$  de  $3\text{c},\text{BF}_3$

$\delta^{15}\text{N}^*$ ( $^{1}\text{J}_{\text{NP}}$ Hz)	$\text{N}^1$	$\text{N}^2$	$\text{N}^4$
<b>3c</b>	-156,5 ( 0 )	-10,4 ( 85,6 )	-86,9 ( 85,6 )
<b>3c, BF<sub>3</sub></b>	-151,1 ( 0 )	-21 ( 80 )	-138 ( large )

\* par rapport à  $\text{NO}_2\text{Me}$ . Solvant  $\text{CDCl}_3$

RMN de  $^{15}\text{N}$  (Tableau II).<sup>12</sup> En effet si l'on compare les spectres de RMN de  $^{15}\text{N}$  de **3c** et de **3c, BF<sub>3</sub>**, on constate que les déplacements chimiques  $\delta^{15}\text{N}$  des azotes  $\text{N}^1$  et  $\text{N}^2$  sont peu modifiés alors que le doublet de  $\text{N}^4$  ( $\delta = 86,9$ ) est remplacé par un signal large à champ fort (-138); on peut donc raisonnablement attribuer ce dernier signal à l'azote  $\text{N}^4$  complexé par  $\text{BF}_3$ .

L'examen des grandeurs géométriques de **3c**,  $\text{BF}_3$  et de **3c** (Tableau III) montre que la complexation amène un allongement sensible de la liaison  $\text{PN}^4$  ( $\Delta l = +5$  pm) alors que la liaison  $\text{PN}^2$  ne varie pas ( $\Delta l = -0,5$  pm). De même l'angle  $\text{NPN}$  diminue, passant de  $97^\circ$  pour **3c** à  $93^\circ$  pour **3c, BF<sub>3</sub>**, ce qui accroît le caractère *s* du doublet libre de l'atome de phosphore.

## PARTIE EXPERIMENTALE

*Préparation des bases de Schiff 9a-d.* A 0,05 mole de chlorhydrate d'imide  $\text{R}^1\text{C}(=\text{NH})\text{OMe} \cdot \text{HCl}$  en suspension dans 30 ml de méthanol sec, on ajoute 0,05 mole d'hydrazone  $\text{MeHN}-\text{N}=\text{CHPh}$ . On laisse en contact 48h à la température ambiante, à l'abri de l'humidité. On concentre sous vide; le précipité formé est lavé à l'hexane, puis filtré et séché sous vide. On dissout le chlorhydrate **9**,  $\text{HCl}$  dans 20 ml d'eau distillée et on ajoute 20 ml d'éther. A la solution refroidie à  $0^\circ\text{C}$ , on ajoute 0,05 mole de soude en pastille, en agitant 10 minutes. Après retour à la température ordinaire, on fait une extraction à l'éther (3 fois 20 ml). La phase éthérée est séchée plusieurs fois sur pastilles de potasse, puis l'éther est évaporé. On ajoute au résidu, 30 ml de chlorure de méthylène; la partie soluble est concentrée et séchée sous vide. On obtient des huiles qui se décomposent à la distillation; leurs caractéristiques spectrales (IR et RMN) correspondent bien aux composés **9**.

**9a** (27%) ( $\text{R}^1 = \text{Me}$ )  $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ : 3310 (NH); 1640 (C=N);  $\delta_{\text{H}}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 1,2 (3H, s,  $\text{CH}_3$ ); 3,0 (3H, s,  $\text{NCH}_3$ ); 5,5 (1H, m, NH); 7,1 (6H, m, Ph et CH).

**9b** (35%) ( $\text{R}^1 = \text{iPr}$ ) Plusieurs essais de distillation sous pression réduite ont été tentés; la RMN de  $^1\text{H}$  a permis d'observer, dans les fractions recueillies entre 85 et  $90^\circ\text{C}$  sous 0,05 mm de Hg, la présence de deux isomères dont les proportions évoluent au fur et à mesure qu'apparaissent des produits de dégradation.

$\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ : 3334 (NH); 1678 ( $\text{N}=\text{CHPh}$ ); 1617 ( $\text{N}=\text{C-iPr}$ );  $\delta_{\text{H}}$  (80 MHz  $\text{CDCl}_3$ ): 1,19 majoritaire (d,  $J = 6,90$  Hz) et 1,26 (d,  $J = 6,75$  Hz) [ $(\text{CH}_3)_2\text{C}$ ]; 3,435 (d,  $J = 0,65$ ) et 2,915 (d,  $J = 0,45$  Hz) ( $\text{NCH}_3$ ); 3,63 (1H, hept.,  $\text{CH} <$ ); 6,2 (1H, aplati, NH); 7,51 et 7,46 (1H, q,  $J = 0,65$  et 0,45 CH-Ph); 7,1-7,65 (5H, m, Ph);  $\delta^{13}\text{C}$  (20,15 MHz  $\text{CDCl}_3$ ): 20,47 [ $(\text{CH}_3)_2-\text{C}$ ]; 27,60 ( $\text{CH}_3-\text{N}$ ); 29,90 ( $>\text{CH}-\text{C}$ ); 134,2 (Ph-CH=N); 175,0 (N-C=N). (% Tr. C 71,64; H 8,31; N 19,95. Calc. pour  $\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{N}_3$ : C 70,94; H 8,37; N 20,69%).

**9c** (40%) ( $\text{R}^1 = \text{CH}_2\text{Ph}$ )  $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ : 3320 (NH); 1640 (C=N);  $\delta_{\text{H}}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 3,2 (3H, N-CH<sub>3</sub>); 3,8 (s,  $\text{CH}_2$ ); 5,2 (1H, m, NH); 7,3 (6H, m, Ph et CH).

**9d** (25%) ( $\text{R}^1 = \text{Ph}$ )  $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ : 3320 (NH); 1605 (C=N);  $\delta_{\text{H}}$  (80 MHz  $\text{CDCl}_3$ ): 2,9 (3H, s, N-CH<sub>3</sub>); 6(1H, m, NH); 7,1 (6H, m, Ph et CH).

TABLEAU III  
Longueurs de liaison (angstroms) et angles de liaison (degres) pour 3c, BF<sub>3</sub>,

Atome 1	Atome 2	Distance	Atome 1	Atome 2	Distance		
N(1)	N(2)	1.357 (2)	C(7)	C(8)	1.388 (5)		
N(1)	C(5)	1.343 (3)	C(7)	C(12)	1.390 (5)		
N(1)	C(13)	1.468 (5)	C(8)	C(9)	1.402 (6)		
N(2)	P(3)	1.622 (3)	C(9)	C(10)	1.383 (5)		
P(3)	N(4)	1.701 (3)	C(10)	C(11)	1.391 (5)		
N(4)	C(5)	1.335 (4)	C(11)	C(12)	1.385 (6)		
N(4)	B	1.597 (5)	B	F(1)	1.379 (7)		
C(5)	C(6)	1.495 (4)	B	F(2)	1.379 (6)		
C(6)	C(7)	1.524 (4)	B	F(3)	1.373 (7)		
Atome 1	Atome 2	Atome 3	Angle	Atome 1	Atome 2	Atome 3	Angle
N(2)	N(1)	C(5)	115.6 (2)	C(6)	C(7)	C(12)	119.4 (3)
N(2)	N(1)	C(13)	118.5 (2)	C(8)	C(7)	C(12)	119.4 (3)
C(5)	N(1)	C(13)	125.8 (2)	C(7)	C(8)	C(9)	119.8 (3)
N(1)	N(2)	P(3)	109.7 (2)	C(8)	C(9)	C(10)	120.4 (3)
N(2)	P(3)	N(4)	93.1 (2)	C(9)	C(10)	C(11)	119.5 (3)
P(3)	N(4)	C(5)	110.5 (2)	C(10)	C(11)	C(12)	120.1 (4)
P(3)	N(4)	B	123.7 (3)	C(7)	C(12)	C(11)	120.7 (4)
C(5)	N(4)	B	125.8 (3)	N(4)	B	F(1)	105.8 (4)
N(1)	C(5)	N(4)	111.2 (2)	N(4)	B	F(2)	108.5 (4)
N(1)	C(5)	C(6)	122.4 (3)	N(4)	B	F(3)	108.8 (4)
N(4)	C(5)	C(6)	126.4 (3)	F(1)	B	F(2)	110.9 (5)
C(5)	C(6)	C(7)	113.0 (2)	F(1)	B	F(3)	111.9 (4)
C(6)	C(7)	C(8)	121.2 (3)	F(2)	B	F(3)	110.8 (4)

**Préparation des Triazaphospholes 3a-d.** Dans un ballon tricolé équipé d'une ampoule à brome, d'un réfrigérant ascendant et d'une entrée d'argon, on dissout 0,1 mole de base de Schiff 9 dans 100 ml de xylène anhydre. À la solution refroidie à 0°C, on ajoute 0,1 mole de ClP(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub> dans 25 ml de xylène, goutte à goutte, en 10 minutes. Puis on ajoute, toujours goutte à goutte et à 0°C, 0,1 mole de triéthylamine dans 25 ml de xylène (en 20 minutes). On laisse agiter 2h à la température ordinaire, puis 3h au reflux du xylène. La solution devient orange. On filtre et on concentre sous le vide de la trompe à eau, puis on distille.

Eb. °C/mm Hg	3a	3b	3c	3d
Reference	88/14 3	98/14 1 (3b non isolé) 12a	99/0,1 1	113/0,1 1

TABLEAU IV

Coordonnées fractionnaires des atomes autres que l'hydrogène et leurs facteurs de température isotropes équivalents pour  $3c, BF_3$

Atome	x	y	z	B (A2)
N (1)	0.3884 (3)	0.6852 (2)	0.2472 (3)	1.91 (5)
N (2)	0.5021 (4)	0.6568 (2)	0.1190 (4)	2.34 (5)
P (3)	0.7077 (1)	0.61888 (8)	0.2495 (1)	2.41 (2)
N (4)	0.6456 (3)	0.6414 (2)	0.4764 (3)	1.69 (5)
C (5)	0.4667 (4)	0.6765 (2)	0.4463 (4)	1.62 (5)
C (6)	0.3601 (4)	0.7031 (3)	0.6071 (4)	1.95 (6)
C (7)	0.3143 (4)	0.8283 (3)	0.6630 (4)	2.09 (6)
C (8)	0.4455 (5)	0.9096 (3)	0.6878 (5)	3.15 (8)
C (9)	0.4022 (6)	1.0240 (3)	0.7489 (6)	4.04 (9)
C (10)	0.2297 (6)	1.0564 (3)	0.7849 (6)	4.21 (9)
C (11)	0.0982 (6)	0.9746 (3)	0.7583 (6)	4.15 (9)
C (12)	0.1402 (5)	0.8617 (3)	0.6965 (5)	3.15 (7)
C (13)	0.1909 (5)	0.7145 (3)	0.1566 (5)	2.95 (7)
B	0.7856 (5)	0.6235 (3)	0.6931 (5)	2.01 (7)
F (1)	0.9580 (3)	0.5962 (2)	0.6548 (3)	3.18 (4)
F (2)	0.7940 (3)	0.7230 (2)	0.8370 (3)	2.69 (4)
F (3)	0.7190 (3)	0.5382 (2)	0.7560 (3)	3.37 (4)

Le facteur de température isotrope équivalent est défini par :  

$$(4/3) * [a2*B(1,1) + b2*B(2,2) + c2*B(3,3) + ab(\cos \gamma)*B(1,2) + ac(\cos \beta)*B(1,3) + bc(\cos \alpha)*B(2,3)]$$

*Détermination de la Structure Cristalline de  $3c, BF_3$ .* Les cristaux ont été obtenus par évaporation lente d'une solution benzénique. Le monocristal sélectionné a été collé sous azote à l'extrémité d'une tige de verre et rapidement transféré dans le jet d'azote sec du système de refroidissement installé sur le diffractomètre.

*Données cristallographiques.*  $C_9H_{10}BF_3N_3P$ ;  $M = 259,0$ ; triclinique;  $a = 7,414(2)$ ;  $b = 12,136(2)$ ;  $c = 6,829(1)$  Å;  $\alpha = 102,31(2)$ ;  $\beta = 106,43(3)$ ;  $\gamma = 85,74(2)^\circ$ ;  $V = 575,7(3)$  Å<sup>3</sup>; groupe spatial P1 ou P1;  $Z = 2$ ;  $D_c = 1,49$  g cm<sup>-3</sup>;  $F(000) = 264$ ;  $\mu(\text{Mo-K}\alpha) = 2,5$  cm<sup>-1</sup>.

*Mesure et traitement des données.* Diffractomètre CAD4 Enraf-Nonius équipé d'un dispositif de refroidissement du cristal par jet d'azote froid;  $T = 190$  K; radiation Mo-K $\alpha$ , monochromateur graphite,  $\lambda = 0.71069$  Å; mode de balayage  $\omega$ -2 $\theta$ ; vitesse de balayage  $0.9$ – $8.2^\circ$  min<sup>-1</sup>; 2013 réflexions ( $\pm h \pm k \pm l$ ) mesurées dans le domaine  $1.5 < \theta < 25^\circ$ ; 1825 réflexions ayant  $I > 2\sigma(I)$  conservées pour l'affinement.

*Résolution et affinement.* Résolution par les méthodes directes<sup>13</sup>; affinement par les procédures classiques de moindres carrés et de synthèse de Fourier.<sup>14</sup> L'affinement a été conduit dans le groupe centrosymétrique P1 sur la base du test statistique de Howells, Philips et Rogers.<sup>15</sup> Les atomes autres que l'hydrogène ont été affinés anisotropiquement. Tous les atomes d'hydrogène ont été localisés sur les cartes de densité électronique, mais leurs contributions aux facteurs de structure ont été calculées sur la base de positions idéalisées (C—H = 0,96 Å) et de facteurs de température arbitraires (U = 0,06 Å<sup>2</sup>). Les valeurs finales des facteurs d'accord conventionnels R et Rw sont 0,039 et 0,052. Les paramètres de position atomiques finaux sont donnés dans le Tableau IV.

#### MATERIEL SUPPLEMENTAIRE

Le matériel supplémentaire comprend les coordonnées atomiques et les composantes des facteurs de température anisotropes des atomes autres que l'hydrogène, les coordonnées atomiques calculées des atomes d'hydrogène et une liste des amplitudes de facteurs de structure calculés et observés.

Le matériel supplémentaire a été déposé au Centre des données Crystallographiques de Cambridge (CCDC), U.K.

#### REFERENCES

1. Y. Charbonnel and J. Barrans, *C.R. Acad. Sci.*, **278**, 35 (1974); *Tetrahedron*, **32**, 2039 (1976).
2. A. Pinner, *Die Iminoäther und ihre derivata*, Oppenheim, Berlin (1892); A. Pinner and F. Klein, *Ber.*, **10**, 1877 (1889); D. G. Neilson, R. Roger, J. W. M. Heatlie and L. R. Newlands, *Chem. Rev.*, **151** (1970).
3. A. Schmidpeter, J. Luber and H. Tautz, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **16**, 546 (1977).
4. K. N. Zelenin, V. A. Krustalev, V. Sergutina and V. V. Pinson, *Zh. Org. Khim.*, **17**, 1825 (1981).
5. H. J. Metz and H. Neuhoefner, *Chem. Ber.*, **115**, 2807 (1982).
6. M. Haddad, M. T. Boisdon and J. Barrans, *Journal de la Société Chimique de Tunisie*, (sous presse).
7. L. Lopez, J. P. Majoral, A. Meriem, T. N'Gando M'Pondo, J. Navech and J. Barrans, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 183 (1984).
8. J. G. Kraaijkamp, D. M. Grove, G. Van Koten and A. Schmidpeter, *Inorg. Chem.*, **27**, 2612 (1988).
9. A. Schmidpeter, H. Tautz, J. Von Seyerl and G. Huttner, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **20**, 408 (1981).
10. C. Malavaud, M. T. Boisdon, Y. Charbonnel and J. Barrans, *Tetrahedron Lett.*, 447 (1979); C. Malavaud, T. N'Gando M'Pondo, L. Lopez and J. Barrans, *Can. J. Chem.*, **62**, 43 (1984).
11. M. Haddad, J. P. Legros, L. Lopez, M. T. Boisdon and J. Barrans, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2 (sous presse)*.
12. M. Haddad, M. T. Boisdon, L. Lopez, C. Malavaud, G. Pelletier, J. Barrans, G. Pfister-Guillouzo and J. P. Legros, *J. Chem. Research a* (M) 1815–45; b) (S) 250 (1989).
13. P. Main, S. E. Hull, L. Lessinger, G. Germain, J. P. Declercq and M. H. Woolfson, *MULTAN 78*, a system of computer programs for the automatic solution of crystal structures from X-ray diffraction data, (Univ. de York, Angleterre et Louvain, Belgique, 1978).
14. B. A. Frenz, *Structure Determination Package*, (Enraf-Nonius, Delft, Hollande 1985).
15. E. R. Howells, D. C. Phillips and D. Rogers, *Acta Cryst.*, **3**, 210 (1950).