

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>

### OXYDES ET SULFURES DE BIS (OU TRIS)(AMIDINO)PHOSPHINES: SYNTHÈSE ET CYCLISATION EN 2-OXO (OU THI)2,5-DIHYDRO 1,3,5,2λ<sup>5</sup>-TRIAZAPHOSPHININES

Moncef Haddad<sup>a</sup>; Lucien Lopez<sup>b</sup>; Jean Barrans<sup>b</sup>; Youssef Kandri Rodi<sup>c</sup>; El Mokhtar Essassi<sup>c</sup>

<sup>a</sup> Institut Universitaire Technique, Nabeul, Tunisie <sup>b</sup> Université Paul Sabatier, Toulouse Cedex, France <sup>c</sup> Laboratoire de Chimie Organique Heterocyclique, Avenue Ibn Batouta-Faculte des Sciences, Rabat, Maroc

**To cite this Article** Haddad, Moncef , Lopez, Lucien , Barrans, Jean , Rodi, Youssef Kandri and Essassi, El Mokhtar(1993) 'OXYDES ET SULFURES DE BIS (OU TRIS)(AMIDINO)PHOSPHINES: SYNTHÈSE ET CYCLISATION EN 2-OXO (OU THI)2,5-DIHYDRO 1,3,5,2λ<sup>5</sup>-TRIAZAPHOSPHININES', Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 80: 1, 37 – 46

**To link to this Article:** DOI: 10.1080/10426509308036875

**URL:** <http://dx.doi.org/10.1080/10426509308036875>

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.

# OXYDES ET SULFURES DE BIS (OU TRIS)(AMIDINO)PHOSPHINES: SYNTHÈSE ET CYCLISATION EN 2-OXO (OU THIO)2,5-DIHYDRO 1,3,5,2 $\lambda^5$ -TRIAZAPHOSPHININES

MONCEF HADDAD

*Institut Universitaire Technique, 8000 Nabeul, Tunisie*

et

LUCIEN LOPEZ\* et JEAN BARRANS

*Université Paul Sabatier URA-CNRS 454,  
118 route de Narbonne 31062 Toulouse Cedex, France*

et

YOUSSEF KANDRI RODI et EL MOKHTAR ESSASSI

*Laboratoire de Chimie Organique Hétérocyclique,  
Avenue Ibn Batouta-Faculté des Sciences, Rabat, Maroc*

*(Received February 9, 1993; in final form March 23, 1993)*

Nous avons préparé les composés du titre:  $R^1_{3-n}P(X)(N = C(R^2)NH_2)_n$  **1** ( $n = 2, 3$ ;  $X = O, S$ ) par action des amidines non substituées  $R^2 - C(=NH)NH_2$  sur des oxydes ou sulfures de trichloro ou d'organyldichlorophosphines. Les composés **1**, isolés lorsque  $R^2 = Ph$ , se cyclisent par chauffage en 2-oxo (ou thio)5,2-dihydro-1,3,5,2 $\lambda^5$ -triazaphosphinines **2**. Les composés **1**, instables lorsque  $R^2 = alkyl$ , donnent directement **2**. Les 2,5 dihydro-1,3,5,2 $\lambda^3$ -triazaphosphinines **4** sont obtenus par réaction de  $P(NMe_2)_3$  sur les amidines (rapport 1–2); à partir de ces derniers, nous avons tenté sans succès d'obtenir les composés du phosphore dicoordonné correspondants **7**.

The title compounds  $R^1_{3-n}P(X)(N = C(R^2)NH_2)_n$  ( $n = 2, 3$ ;  $X = O, S$ ) are obtained by the reaction of unsubstituted amidines  $R^2 - C(=NH)NH_2$  with oxo (or thio)trichloro or organyldichlorophosphines. Isolated compounds **1** ( $R^2 = Ph$ ) lead, with heating, to the 2-oxo (or thio) 2,5-dihydro-1,3,5,2 $\lambda^5$ phosphinines **2**. Compounds **1**, with  $R^2 = alkyl$  are unstable, and lead directly to **2**.  $P(NMe_2)_3$  reacts with amidines in a molar ratio of 1:2 to give the 2,5-dihydro-1,3,5,2 $\lambda^3$ -triazaphosphinines **4**; from these latter derivatives we tried unsuccessfully to prepare the corresponding dicoordinated phosphorus derivatives **7**.

**Key words:** Oxo (or thio) bis (or tris)(amidino)phosphines; 2,5-dihydro-1,3,5,2 $\lambda^5$  (or  $\lambda^3$ )-triazaphosphinines.

## INTRODUCTION

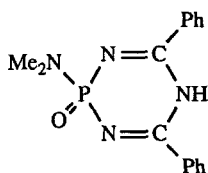
Les amidines, découvertes il y a plus d'un siècle<sup>1</sup> sont bien connues pour donner des hétérocycles azotés.<sup>2</sup> Actuellement, elles sont encore étudiées pour leurs propriétés biologiques antivirales et antihistaminiques<sup>3</sup> et dans la chimie des polymères.<sup>4</sup> Certains de leurs dérivés phosphorés sont préparés par action de chlorures de phosphoryle sur des amidines ou des guanidines<sup>5</sup>; par action des phosphites sur les *N*-chloro-amidines<sup>6</sup> ou encore par action de la tris(diméthylamino)phosphine sur les amidoximes.<sup>7</sup> Les amidines silylées, réactifs versatiles avec les dérivés chlorophosphorés, conduisent à des composés du phosphore hexacoordonné,<sup>8</sup> des dé-

rivés di ou tricycliques,<sup>9</sup> ou à des cations de 1,3,2-diazaphosphétidines.<sup>10</sup> Des études RMN ont mis en évidence la migration de groupement phosphoryle, ou la formation d'halogène phosphoamidinium à partir d'amidines *N,N'*-disubstituées.<sup>11</sup>

Les phosphohydrazides, composés de formule générale  $R_{3-n}P(X)(NR^1-NR^2R^3)_n$  sont connus depuis la fin du 19<sup>ème</sup> siècle. Michaelis et coll.<sup>12</sup> obtiennent dès 1892 les premiers phosphohydrazides du phosphore tri et tétracoordonné tels que  $PhP(NHNHPh)_2$ ,  $P(O)(NHNHPh)_3$ ,  $P(S)(NHNHPh)_3$ .

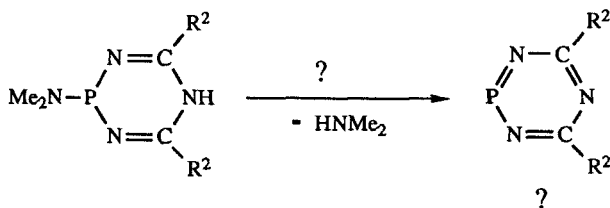
Les phosphohydrazides continuent à susciter un grand intérêt au point de vue fondamental et appliqué.<sup>13</sup>

La littérature ne mentionne pas des analogues phosphorés, dérivant d'amidines, mis à part une publication antérieure,<sup>7</sup> où nous avons montré que l'oxyde de diméthylamino bis(benzamidino)phosphine:  $Me_2NP(O)-[N=C(Ph)(NH_2)]_2$ , non isolé, se cyclise en donnant le 2-oxo 2,5-dihydro-1,3,5,2 $\lambda^5$ -triazaphosphinine:



Dans le présent travail, nous avons étudié l'action des amidines non substituées  $R^2 - C(=NH)NH_2$  sur les oxydes ou sulfures de dichloro ou trichlorophosphines  $R^1P(X)Cl_2$ ,  $P(X)Cl_3$  ainsi que sur la tris(diméthylamino) phosphine dans le but de connaître:

- l'influence des substituants  $R^1$  et  $R^2$  sur la stabilité des composés du type  $R_{3-n}^1P(X)(N=C(R^2)NH_2)_n$
- si les 2-diméthylamino 2,5-dihydro 1,3,5,2 $\lambda^3$ -triazaphosphinines, qui ne sont pas connus, peuvent conduire, par une réaction d'élimination de diméthylamine, aux composés du phosphore dicoordonné à double liaison  $P=N$ :



A l'heure actuelle, un seul composé à six chaînons, du phosphore dicoordonné à double liaison  $P=N$  est connu.<sup>14</sup>

## RÉSULTATS ET DISCUSSION

Les amidines non substituées réagissent sur les oxydes ou sulfures de dichlorophosphines dans le rapport molaire 4:1, à 0°C dans  $CH_2Cl_2$ , pour conduire, avec un bon rendement aux composés **1a-c**, lorsque  $R^2 = Ph$ , ou directement aux

composés **2f,g** lorsque  $R^2 = \text{alkyl}$ . Ces derniers composés doivent se faire, par l'intermédiaire des composés **1f** et **1g** instables lorsque  $R^2$  est aliphatique (Schéma 1, Tableau I).

Les oxydes ou sulfures de tris(amidino)phosphine **1d** et **1e** sont obtenus par réaction de la benzamidine sur  $(X)PCl_3$  dans le rapport molaire 6:1, dans les mêmes conditions expérimentales que précédemment (Schéma 1).

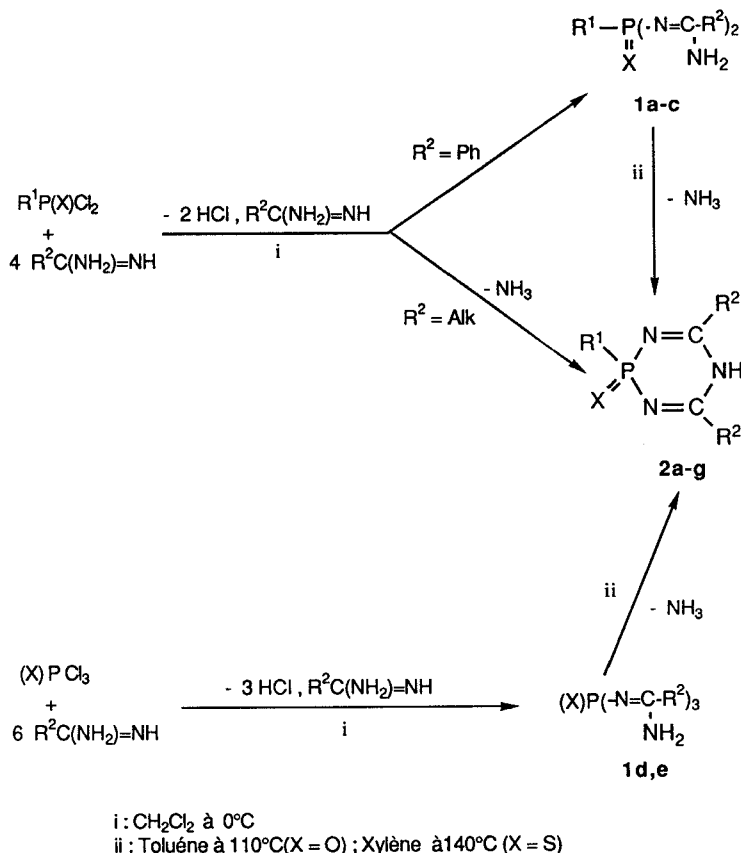


Schéma 1 : Synthèse des composés **1a-e** et **2a-g**

On sépare les chlorhydrides d'amidines des composés **1**, par plusieurs lavages à l'eau. Le chauffage de **1**, dans le toluène à  $110^\circ C$  ( $X = O$ ), ou le xylène à  $140^\circ C$  ( $X = S$ ), permet d'obtenir les composés **2**. L'avancement de la réaction est suivi, par dosage de l'ammoniac formée, par une solution d'acide.

Les amidines chauffées, en solution benzénique entre  $40$  et  $60^\circ C$ , réagissent avec la tris(diméthylamino)phosphine dans le rapport 2:1, en donnant les 2,5-dihydro-1,3,5,2λ<sup>3</sup>-triazaphosphinines **4**, composés nouveaux à notre connaissance. Ils résultent, probablement de la cyclisation rapide des intermédiaires **3**, non observés en RMN de  $^{31}P$ . La structure de ces dérivés **4**, que nous n'avons pas isolés, a été prouvée en obtenant leurs dérivés thiophosphorés **5**, par addition de soufre (Schéma 2, Tableau II).

TABLEAU I  
Point de fusion et  $\delta^{31}\text{P}$  des composés 1 et 2

X	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>		F °C	$\delta^{31}\text{P}$		F °C	$\delta^{31}\text{P}$
O	Ph-	Ph	1a	135	20	2a	250	14
O	EtO-	Ph	1b	125	14	2b	204	- 3
S	Ph	Ph	1c	185	44	2c	258	50
O	Ph-C(NH <sub>2</sub> )=N	Ph	1d	160	16	2d	215	5
S	Ph-C(NH <sub>2</sub> )=N-	Ph	1e	175	44	2e	202	40
O	Ph	PhCH <sub>2</sub>				2f	190	7
O	Ph	iPr				2g	260	5

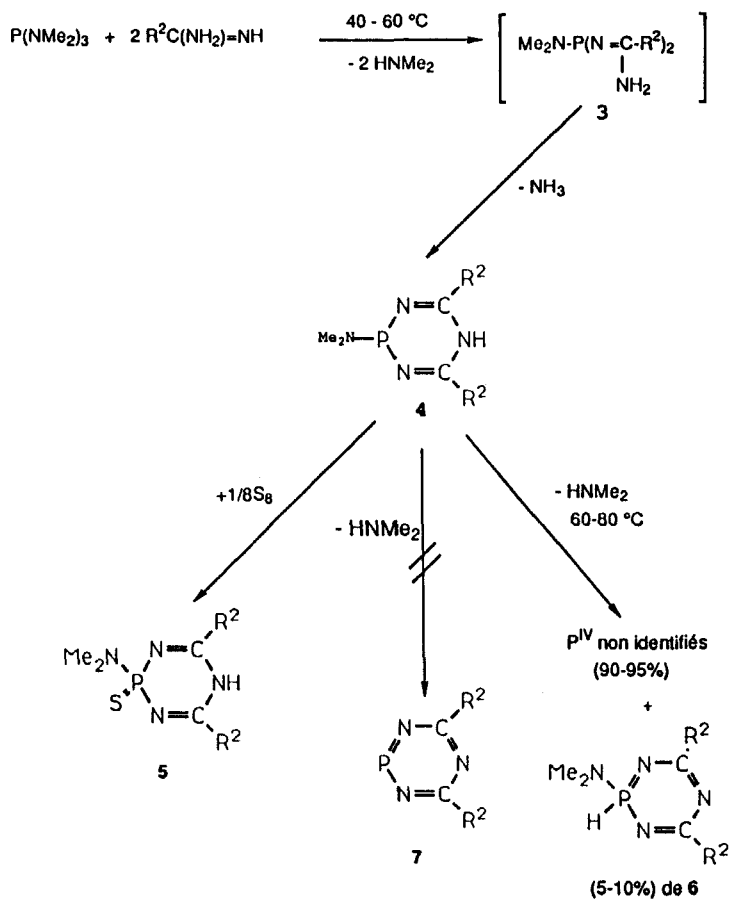


Schéma 2 : Synthèse des composés 4 - 6

Les composés **4** pourraient conduire, par élimination de diméthylamine, aux composés à six chaînons du phosphore dicoordonné à double liaison  $P=N$  **7**; c'est une réaction très classique dans les composés à cinq chaînons du phosphore dicoordonné à double liaison  $P=N$ .<sup>15</sup> Le chauffage des composés **4**, entre 60 et 80°C, ne conduit pas aux dérivés **7** attendus; la réaction est complexe: on observe bien un dégagement de diméthylamine, mais il se fait principalement des composés du phosphore tétracoordonné non identifiés (90 à 95%) ainsi qu'un composé à liaison  $P-H$  **6** (5 à 10%), (Schéma 2) dû à une réaction de transposition de **4** en **6**, analogue à celle observée par Schmidpeter et coll, lors de la formation de cyclotriphosphazène<sup>16</sup> ou de triazaphosphinine<sup>17</sup> à liaison  $P-H$ .

Les constantes de couplage  $^1J_{PH}$  des composés **6** sont cohérentes avec l'environnement autour du phosphore<sup>16</sup> (Tableau VIII).

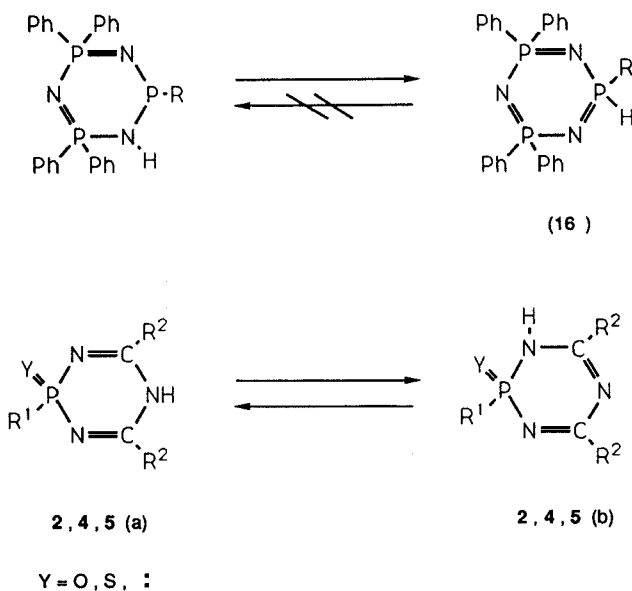


TABLEAU II  
Caractéristiques des composés **4**, **5** et **6**

R <sub>2</sub>		$\delta^{31}P$		$\delta^{31}P$	F°C		$\delta^{31}P(^1J_{PH})$	F°C
iPr	<b>4a</b>	69	<b>5a</b>	56,7	161	<b>6a</b>	11,4(598)	*
PhCH <sub>2</sub>	<b>4b</b>	69,5	<b>5b</b>	52	147	<b>6b</b>	14,3(617)	148
Ph	<b>4c</b>	70,5	<b>5c</b>	50	164	<b>6c</b>	13,7(597)	*

\* composés non isolés

Les composés **2**, **4**, **5** peuvent exister sous la forme 2,5-dihydro(a) ou 1,2-dihydro(b); les spectres de RMN  $^1\text{H}$  (Tableaux VI, VIII) des composés présentent des signaux NH non couplés avec le phosphore, même à basse température; ce qui est en faveur de la forme 2,5-dihydro; néanmoins pour les composé **2f**, on observe un léger épaulement du signal  $\text{CH}_2\text{Ph}$ , qui pourrait être dû à un peu de forme 1,2-dihydro. Nous pensons donc que même si la forme 1,2-dihydro existe, elle doit être minoritaire, comparée à la forme 2,5-dihydro pour les composés **2**, **5**. Le chauffage du composé **4** peut favoriser la forme 1,2-dihydro instable et expliquer ainsi la formation des composés **6**.

## CONCLUSION

A partir de la benzamidine, nous avons isolé les oxydes ou sulfures de bis-ou tris-(amidino)phosphine **1a-c** et **1d,e**, premiers dérivés phosphorés comportant deux ou trois motifs amidines; ces composés ne sont pas stables quand on les prépare à partir des amidines aliphatiques ou s'ils sont des dérivés du phosphore tricoordonné; ils conduisent respectivement aux dérivés **2f,g** et **4**.

## PARTIE EXPÉRIMENTALE

Les amidines ont été préparées à partir des imino-éthers.<sup>1</sup> Les produits phosphorés sont commerciaux.

Les spectres RMN de  $^{31}\text{P}$  ont été obtenus sur un spectromètre Bruker AC80. Les déplacements chimiques sont comptés positivement vers les champs faibles à partir de l'acide phosphorique à 85% comme référence.

Les spectres RMN de  $^1\text{H}$  ont été réalisés sur un spectromètre Bruker AC80. Les déplacements chimiques sont donnés par rapport au tétraméthylsilane (Tableaux IV, VI, VIII).

Les points de fusion ont été pris avec un appareil Büchi (sans correction). Les microanalyses ont été effectuées par le service central de microanalyse du CNRS, Thiais et Vernaison (France) (Tableaux III, V, VII).

TABLEAU III  
Résultats des analyses élémentaires des composés 1

Composé	Formule brute		C	H	N	P	S
<b>1a</b>	$\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{N}_4\text{OP}$	calc %	66,29	5,28	15,46	8,55	
		tr %	66,5	5,3	15,2	8,4	
<b>1b</b>	$\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{N}_4\text{O}_2\text{P}$	calc %	58,23	5,80	16,98	9,40	
		tr %	61,0	6,1	15,7	8,5	
<b>1c</b>	$\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{N}_4\text{PS}$	calc %	63,54	5,07	14,82	8,21	8,48
		tr %	63,1	5,0	14,7	8,2	8,2
<b>1d</b>	$\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{N}_6\text{OP}$	calc %	62,38	5,20	20,79	7,67	
		tr %	62,2	5,4	20,3	7,4	
<b>1e</b>	$\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{N}_6\text{PS}$	calc %	59,99	5,03	19,99	7,37	7,62
		tr %	59,2	5,0	19,6	7,3	8,1

*Synthèse des composés 1.* Le mode opératoire, étant général, sera décrit dans le cas du composé **1a** [oxyde de phényl bis(benzamidino)phosphine].

A une solution de 0,1 mole de benzamidine (12 g) dans 100 ml de dichlorométhane, refroidie à 0°C, on ajoute en 15 minutes sous agitation, une solution de 0,025 mole (4,88 g) d'oxyde de phényldichlorophosphine dans 30 ml de dichlorométhane. L'addition terminée, on continue à agiter pendant 4 heures, à la température ordinaire. On ajoute 100 ml de toluène, ce qui provoque la formation de deux phases. On décante pour ne garder que la phase visqueuse inférieure que l'on lave trois fois avec 150 ml d'eau distillée. Le résidu est alors additionné de 100 ml d'éther de pétrole, on filtre et on sèche le solide **1a** formé avec un rendement de 85% (6,86 g).

*Synthèse des composés 2 avec  $R^2 = Ph$  (2a-e).* On chauffe, au reflux du toluène les composés **1** dont  $X = O$  ou au reflux du xylène les composés **1** dont  $X = S$  (plus difficiles à cycliser), le temps nécessaire

TABLEAU IV  
RMN  $^1H$  des composé **1**

Composé	Solvant	Ph	NH <sub>2</sub>
<b>1a</b>	DMSO-D <sub>6</sub>	7,34(ma) ; 7,84(ma)	8,08(s.large) ; 8,4(s.large)
<b>1b</b>	DMSO-D <sub>6</sub> ,CDCl <sub>3</sub> (1:2)	7,30(ma) ; 7,86(ma)	8,12(s.large) ; 8,24(s.large)
<b>1c</b>	DMSO-D <sub>6</sub> ,CDCl <sub>3</sub> (1:2)	7,26(ma) ; 7,80(ma)	8,04(s.large) ; 8,32(s.large)
<b>1d</b>	DMSO-D <sub>6</sub>	7,32(ma) ; 7,80(ma)	masqués par le Ph à 7,80ppm
<b>1e</b>	DMSO-D <sub>6</sub>	7,40(ma) ; 7,86(ma)	8,16(s.large)

TABLEAU V  
Résultats des analyses des composés **2**

Composé	Formule brute		C	H	N	P	S
<b>2a</b>	C <sub>20</sub> H <sub>16</sub> N <sub>3</sub> OP	calc %	69,56	4,64	12,17	8,98	
		tr %	69,6	4,6	12,1	9,1	
<b>2b</b>	C <sub>16</sub> H <sub>16</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> P	calc %	61,34	5,11	13,41	9,90	
		tr %	61,5	5,2	13,4	9,9	
<b>2c</b>	C <sub>20</sub> H <sub>16</sub> N <sub>3</sub> PS	calc %	66,48	4,43	11,63	8,59	8,86
		tr %	66,8	4,4	11,5	8,5	8,0
<b>2d</b>	C <sub>21</sub> H <sub>18</sub> N <sub>5</sub> OP	calc %	65,11	4,65	18,08	8,01	
		tr %	65,1	4,96	18,55	7,21	
<b>2e</b>	C <sub>21</sub> H <sub>18</sub> N <sub>5</sub> PS	calc %	62,52	4,46	17,96	7,69	7,94
		tr %	61,87	4,8	15,9	7,6	7,4
<b>2f</b>	C <sub>22</sub> H <sub>20</sub> N <sub>3</sub> OP	calc %	70,77	5,36	11,26	8,31	
		tr %	69,7	5,4	10,9	8,3	
<b>2g</b>	C <sub>14</sub> H <sub>20</sub> N <sub>3</sub> OP	calc %	60,64	7,22	15,16	11,19	
		tr %	60,2	7,2	15,6	11,0	



au déplacement de la quantité attendue d'ammoniac (dosage par une solution 1 N de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) On filtre et on lave à l'éther de pétrole. Les composés sont recristallisés dans l'éthanol.

*Synthèse des composés 2*  $R^2 = \text{alkyl}$  (**2f**, **2g**). On procède de la même façon que pour l'obtention des composés **1**. Le solide insoluble dans l'eau est recristallisé dans l'éthanol.

*Obtention des solutions de 4.* On mélange dans 100 ml de benzène 0,2 mole d'amidine et 0,1 mole de tris(diméthylamino)phosphine. On chauffe, sans dépasser  $60^\circ\text{C}$ , le temps nécessaire au dégagement de près de 90% de la quantité de bases volatiles (diméthylamine et ammoniac) qui sont entraînées par un courant d'azote et dosées par une solution 1 N de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Les solutions obtenues sont utilisées telles quelles.

TABLEAU VI  
RMN  $^1\text{H}$  des composés **2**

	Solvant	$\delta$ Ph(ma)	$\delta$ CH <sub>2</sub> ou $\delta$ CH	$\delta$ NH <sub>2</sub>	$\delta$ NH
<b>2a</b>	DMSO-D <sub>6</sub>	7,4 ; 8,16			non observé
<b>2b</b>	Toluène-D <sub>8</sub>	7,36 ; 7,90			non observé
<b>2c</b>	DMSO-D <sub>6</sub>	7,42 ; 7,96			11,90 (s.large)
<b>2d</b>	DMSO-D <sub>6</sub>	7,32 ; 7,76 et 8,2		9,20 (s.large)	9,20 (s.large)
<b>2e</b>	DMSO-D <sub>6</sub> CDCl <sub>3</sub>	7,32 ; 7,9		11,509 (s.large)	10,89 (s.large)
<b>2f</b>	DMSO-D <sub>6</sub>	7,12-7,44	3,66(s)		11,8 (s.large)
<b>2g</b>	DMSO-D <sub>6</sub>	7,12-7,44(5H)	3,04(m)		

TABLEAU VII  
Résultats des analyses des composés **5**

Composé	Formule brute		C	H	N	P	S
<b>5a</b>	$\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{N}_4\text{PS}$	calc % tr %	46,14 45,0	8,13 7,7	21,52 20,1	11,90 13,6	
<b>5b</b>	$\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{N}_4\text{PS}$	calc % tr %	60,67 60,2	5,90 6,1	15,73 15,6	8,71 8,9	8,99 9,2
<b>5c</b>	$\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{N}_4\text{PS}$	calc % tr %	58,54 58,4	5,18 5,2	17,07 17,3	9,45 9,3	9,75 9,9

TABLEAU VIII  
RMN  $^1\text{H}$  des composés 4, 5 et 6

Composé	$\delta\text{CH}_3\text{C}$	$^3\text{J}_{\text{HH}}$ Hz	$\delta\text{CH}_3\text{N}$	$^3\text{J}_{\text{PH}}$ Hz	$\delta\text{CH}_2$ ou $\delta\text{CH}$	$\delta\text{Ph}$	$\delta\text{NH}$ ou $\delta\text{PH}$ ( $^1\text{J}_{\text{PH}}$ )
<b>4 a</b>	1,2(d)	7	2,8(d)	11	3,2(m)		8,2 (s.large)
<b>4 b</b>			2,4(d)	10	3,6(s)	7,2 (ma)	7 (s.large)
<b>4 c</b>			2,4(d)	10		7,6 (ma)	6,3(s.large)
<b>5 a</b>	1,1(d)	6,7	2,45(d)	10,7	3,1(m)		7,5 (s, large)
<b>5 b</b>			2,8(d)	12,5	3,8(m)	7,3 (ma)	6,9 (s, large)
<b>6 a</b>	1,1(d)	7	2,4(d)	14	3,1(m)		8,1(598)
<b>6 b</b>			2,4(d)	12	3,7(s)	7,2 (ma)	7,85 (617)

*Obtention des composés 6.* Les solutions de **4** sont chauffées entre 60 et 80°C pendant deux heures. On concentre sous vide; le résidu obtenu est extrait deux fois avec 20 ml d'éther éthylique. Cette solution concentrée donne les composés **6a–c**, dont nous n'avons isolé que le composé **6b**. F = 148°C (Rdt 5%).  $\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{N}_4\text{P}$  % calc. C 66,65, H 6,53, N 17,27, P 9,55 % tr. C 66,67, H 6,48, N 17,28, P 9,57.

*Synthèse des composés 5.* A une solution correspondant à 0,01 mole de **4**, on ajoute 0,01 mole de soufre. On laisse en contact, à la température ambiante, 48 heures. On chasse le solvant et on recristallise dans un mélange benzène-hexane.

## BIBLIOGRAPHIE

1. A. Pinner et F. Klein, *Ber.*, **10**, 1889 (1877); A. Pinner: Die Imidoäther und ihre Derivate. Berlin, (1892).
2. R. L. Shriner et F. W. Neumann, *Chem. Rev.*, **35**, 351 (1944).
3. G. W. Bielenberg et J. Krieglstein, *Arzneim-Forsch.*, **34**, 958 (1984); D. Shortridge, *Brit. UK Pat. Appl. GB 2*, **147**, 294; *C. A.* **104**, 5649u (1986); Y. Sakutai et T. Aoyama, *Ger. Offen. DE 3*, **402**, 628; *C. A.* **102**, 45788d (1985); U. Steinmann et C. J. Esther, *O. Dann. Drug. Dev. Res.*, **7**, 153 (1986).
4. M. Tisler, *Heterocycles*, **20**, 1591 (1983); K. J. L. Paciorek, T. I. Ito et R. H. Kratzer, *J. Fluorine Chem.*, **22**, 385 (1983); A. Schmidt et E. Roos, *Ger. Offen. DE 3*, **118**, 373; *C. A.* **99**, 107959v (1983).
5. F. Cramer et A. Vollmar, *Chem. Ber.*, **91**, 911 (1958).
6. G. I. Derkach et A. V. Kirsanov, *Zh. Obshch. Khim.*, **32**, 2254 (1962).
7. L. Lopez et J. Barrans, *J. Chem. Soc. Perkin Trans I*, 1806 (1977).
8. V. I. Kal'chenko, V. V. Negrebetskii, R. B. Roudiy et L. N. Markowski, *Zh. Obshch. Khim.*, **58**, 1216 (1988).
9. H. W. Roesky, U. Scholz, A. Schmidpeter, K. Karaghiosoff et W. S. Sheldrick, *Chem. Ber.*, **121**, 1681 (1988).
10. C. Roques, M. R. Mazières, J. P. Majoral et M. Sanchez, *Inorg. Chem.*, **28**, 3931 (1989).
11. V. V. Negrebetskii, L. Ya. Bogel'fer, A. D. Simitsa, V. I. Kal'chenko et L. I. Atamas, *Zh. Obshch. Khim.*, **51**, 2634 (1981); V. V. Negrebetskii, L. Ya Bogel'fer, A. D. Simitsa, V. I. Kal'chenko, V. S. Krishtal et L. N. Markowski, *Zh. Obshch. Khim.*, **52**, 1496 (1982); V. V. Negrebetskii, V. I.

- Kal'chenko, O. V. Balistkaya, M. Yu. Kornilov et L. N. Markovski, *Zh. Obshch. Khim.*, **54**, 2217 (1984); V. V. Negrebetskii, V. I. Kal'chenko, R. B. Rudyi et L. N. Markowski, *Zh. Obshch. Khim.*, **54**, 2473 (1984); V. V. Negrebetskii, V. I. Kal'chenko, R. B. Rudyi et L. N. Markowski, *Zh. Obshch. Khim.*, **54**, 271 (1984).
12. A. Michaelis et F. Oster, *Ann. Chem.*, **270**, 123 (1892).
  13. E. Steininger, *Monatsh. Chem.*, **97**, 1195 (1966); J. P. Majoral, M. Revel et J. Navech, *Phosphorus and Sulfur*, **4**, 317 (1978); J. P. Majoral, *Synthesis*, **8**, 557 (1978); H. J. Merrem, J. P. Majoral et J. Navech, *Phosphorus and Sulfur*, **11**, 241 (1981); U. Engelhardt et A. Simon, 6<sup>th</sup> International Symposium on Inorganic Ring Systems, Berlin (1991); J. P. Majoral, M. Badri, A. M. Caminade, M. Delmas et A. Gaset, *Inorg. Chem.*, **27**, 3873 (1988); M. Badri, J. P. Majoral, A. M. Caminade, M. Delmas, A. Gaset, A. Gorgues et J. Jaud, *J. Amer. Chem. Soc.*, **112**, 5618 (1990).
  14. C. Bourdieu et A. Foucaud, *Tetrahedron Lett.*, **28**, 4673 (1987).
  15. Y. Charbonnel et J. Barrans, *Tetrahedron*, **32**, 2039 (1976); C. Malavaud, M. T. Boisdon, Y. Charbonnel et J. Barrans, *Tetrahedron Lett.*, **20**, 447 (1979); "Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorus Chemistry," Eds. M. Regitz et O. J. Scherer, (Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1990) p. 258, by A. Schmidpeter and K. Karaghiosoff.
  16. A. Schmidpeter et J. Ebeling, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **7**, 209 (1968); A. Schmidpeter, J. Ebeling, H. Stary et C. Weingand, *J. Anorg. Allg. Chem.*, **394**, 171 (1972).
  17. J. Ebeling, M. Avitabile Leva, H. Stary et A. Schmidpeter, *Z. Naturforsch. B*, **26**, 650 (1971).