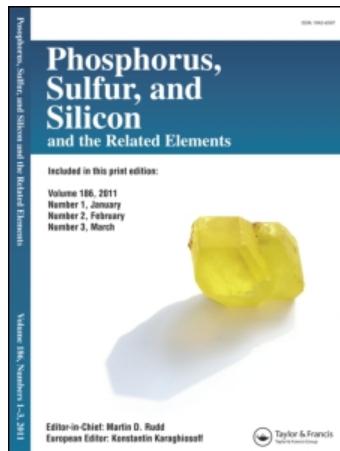


This article was downloaded by:
On: 30 January 2011
Access details: Access Details: Free Access
Publisher Taylor & Francis
Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



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>

PREPARATION DE SELS D'AMINOALKYLPHOSPHONIUMS

T. N. De Castro Dantas^a; J. P. Laval^a; A. Lattes^a

^a Laboratoire des Interactions Moléculaires et Réactivité Chimique et Photochimique, TOULOUSE, Cedex, FRANCE

To cite this Article Dantas, T. N. De Castro , Laval, J. P. and Lattes, A.(1982) 'PREPARATION DE SELS D'AMINOALKYLPHOSPHONIUMS', Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 13: 1, 97 – 105

To link to this Article: DOI: 10.1080/03086648208078986

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/03086648208078986>

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.

PREPARATION DE SELS D'AMINOALKYLPHOSPHONIUMS

T. N. de CASTRO DANTAS, J. P. LAVAL et A. LATTES

*Laboratoire des Interactions Moléculaires et Réactivité Chimique et Photochimique,
E.R.A. au CNRS n° 264, 118, route de Narbonne, Bat. II R1 B2—31062 TOULOUSE
Cedex FRANCE*

(Received September 29, 1981, in final form January 14, 1982)

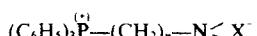
Three synthetic methods have been applied to prepare amino phosphonium salts:



The best ways have been determined for different n values and different substituents on the nitrogen atom.

In all cases, yields are better with $n = 3$, but no intramolecular stabilization has been detected.

Trois méthodes de synthèse ont été appliquées à la préparation des sels de phosphonium aminés de structure générale:

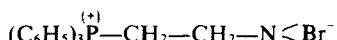


Pour différentes valeurs de n , et différents substituants sur l'azote les meilleures voies d'accès ont été déterminées. Dans tous les cas, les rendements sont meilleurs pour $n = 3$ bien qu'aucune stabilisation intramoléculaire n'ait pu être mise en évidence.

INTRODUCTION

Les nombreux travaux effectués sur la réaction de Wittig sont la cause principale du développement de la chimie des sels de phosphonium.

Parmi les sels de phosphonium fonctionnalisés, qui permettent l'introduction simultanée d'un groupe fonctionnel lors de la synthèse de l'éthylénique, les sels de phosphonium aminés sont peu connus, mis à part les sels de phosphonium du type:



qui ont été récemment synthétisés par Marxer et Leutert (1) par une méthode originale résumée dans le Schéma 1:

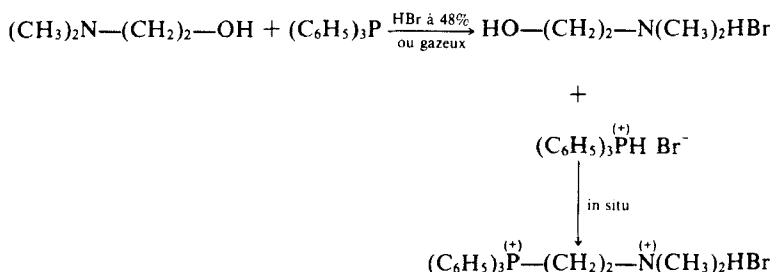


Schéma 1

Ces auteurs ont appliqué la méthode à des éthanolamines diversement substituées sur l'azote.

Désireux de disposer d'un réactif permettant d'introduire une fonction amine à différentes distances d'une insaturation, nous nous sommes proposés de généraliser leur processus à des sels de phosphonium aminés de formule:



RESULTATS

Nous avons préparé les aminoalcools figurant dans le Tableau I. La réaction de ces aminoalcools sur la triphénylphosphine en présence d'acide bromhydrique est loin d'être simple et généralisable.

En effet nous avons observé des différences importantes dans les résultats obtenus suivant l'état physique de l'acide bromhydrique utilisé; de même le facteur température semble être particulièrement important pour le bon déroulement de la réaction.

(a) *Influence de l'état physique de l'acide bromhydrique*

L'acide bromhydrique en solution aqueuse à 48%, ne convient pas car il ne nous a jamais permis d'obtenir le sel de phosphonium recherché.

L'acide bromhydrique gazeux donne des résultats positifs, bien que pas toujours reproductibles.

(b) *Rôle de la température*

La réaction ne peut avoir lieu qu'au-dessus de 155°C car en-dessous on n'observe jamais l'apparition du sel de phosphonium. Au delà de 180°C le sel de phosphonium se décompose en $(C_6H_5)_3P^{(+)—}CH_3$. Dans tous les cas nous avons donc travaillé à une température comprise entre 155° et 180 °C.

Le Tableau I montre les résultats des différentes tentatives de synthèse des sels de phosphonium à partir de divers aminoalcools, en reproduisant exactement les conditions décrites par Marxer et Leutert.

Ces résultats montrent les limites de cette méthode. En particulier, il n'est pas possible d'élever la température à 200–210°C comme le préconisent ces auteurs pour obtenir le mélange des bromhydrates solides: dans tous les cas on observe la décomposition du sel de phosphonium comme nous l'avons mentionné ci-dessus.

En outre, il faut ajouter que le succès de cette technique semble dépendre *des substituants de l'azote et de la valeur de "n"*: (nombre de CH₂ compris entre l'azote et le phosphore).

C'est pourquoi dans la plupart de nos essais nous avons été amenés à modifier comme suit les conditions expérimentales décrites dans la littérature:

- synthèse séparée de $(C_6H_5)_3P^+ Br^-$
- synthèse séparée du bromhydrate de l'aminoalcool
- mélange à sec des deux produits ainsi obtenus et chauffage à 160°C maximum

Cette technique modifiée constitue la première des méthodes (I) que nous avons utilisés pour la synthèse des sels de phosphonium aminés. Nous avons également

TABLEAU I
Influence des différents facteurs expérimentaux dans la synthèse de sels de phosphonium à partir des aminoalcoolis

Aminoalcoolis	sels de phosphonium	Rdt % en fonction de		
		HBr	à 48% T°C	155°C T > 180°C/T < 155°C
(CH ₃) ₂ N—CH ₂ CH ₂ OH 1	(C ₆ H ₅) ₃ PCH ₂ CH ₂ N(CH ₃) ₂ 5	60	0	60 0
(CH ₃) ₂ N—(CH ₂) ₄ OH 2	(C ₆ H ₅) ₃ P(CH ₂) ₄ N(CH ₃) ₂ 6	66	0	66 0
C ₆ H ₅ —CH ₂ (CH ₃)N—CH ₂ CH ₂ OH 3	(C ₆ H ₅) ₃ P(CH ₂) ₂ N(CH ₃)CH ₂ C ₆ H ₅ 7	40	0	40 0
CH ₃ (C ₆ H ₅)N—CH ₂ CH ₂ OH 4	(C ₆ H ₅) ₃ P(CH ₂) ₂ N(C ₆ H ₅)CH ₃ 8	0	0	0 0

mis au point d'autres synthèses nous permettant de réaliser la préparation des sels de phosphonium souhaités (II et III):

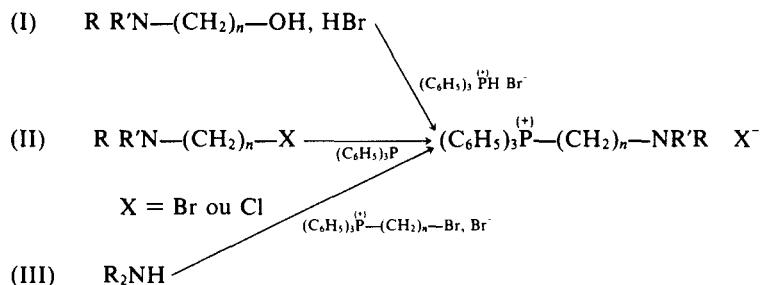


Schéma 2

La méthode (I) est celle de Marxer et Leutert que nos avons modifiée comme indiqué précédemment.

La méthode (II) caractérisée par la substitution de X (halogène) par la triphénylphosphine, est difficilement applicable dans le cas où $n = 2$ (2) mais elle donne des résultats positifs quand il existe plus de deux carbones entre l'azote et l'halogène.

La méthode (III) est issue de celle décrite par Charles (3) qui faisait réagir une amine secondaire sur des sels de phosphonium dérivés du phénol.

L'application de ces trois techniques de synthèse nous a permis d'obtenir les sels de phosphonium du Tableau II.

Le choix a été fait dans chaque cas suivant les difficultés rencontrées pour synthétiser certains sels de phosphonium.

Les sels de phosphoniums **6** et **7** ont été synthétisés par la méthode (I), avec des rendements satisfaisants, alors que son application à la synthèse du sels de phosphonium **8** n'a jamais pu être réalisée: on observe toujours une décomposition du sel de phosphonium en $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\overset{(+)}{\text{P}}\text{CH}_3$. Ce produit a été mis en évidence par RMN

TABLEAU II
Préparation de sels de phosphonium du type: $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\overset{(+)}{\text{P}}(\text{CH}_2)_n\text{NR'R} \quad \text{X}^-$

	<i>n</i>			Méthode de préparation	Rdt. %
	2	3	4		
NMe ₂	5	9	6	I	60
				II	82
				I	66
NEt ₂		10		III	75
NMe, iPr		11		III	85
NMe, Ph	8		12	II et III	60
			13	III	89
NMe, Bz	7			I	40
				III	50
N(iPr) ₂	14	15		III	70
		16		III	77
			17	II	40

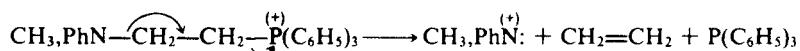
du proton, où le doublet à $\delta = 3.18$ ppm ($J = 12$ Hz) est caractéristique de ce type de composé.

Les voies (II) et (III) ont permis d'atteindre ce réactif **8** avec le même rendement dans les deux cas, mais la méthode (III) s'avère beaucoup plus satisfaisante.

Dans le cas de la formation de $(C_6H_5)_3P^{(+)}$ —CH₃, il ne semble pas que le sel de phosphonium attendu se soit formé. En effet, ce produit:

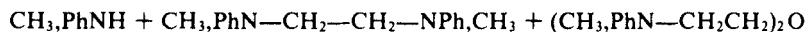


pourrait donner lieu à une réaction de fragmentation type Grob (4) éventuellement initiée par X⁻



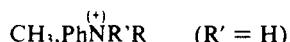
Afin de rendre compte de la formation de $(C_6H_5)_3P^{(+)}$ —CH₃ il faudrait envisager une rupture entre deux carbones sp³ C—C, ce qui se comprend assez mal.

Il s'agit ici, plus vraisemblablement, d'une conséquence de la facile déshydratation de l'aminoalcool CH₃,PhN—CH₂CH₂OH en présence d'acide ce qui conduit aux produits suivants:

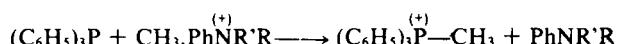


il n'y a donc plus d'alcool pour réagir.

La réaction qui s'instaure alors est sans doute une réaction d'échange entre un sel d'ammonium provenant de l'une ou l'autre des entités présentes dans le milieu:



et la phosphine formée, par équilibre acido-basique (au sens de Pearson)



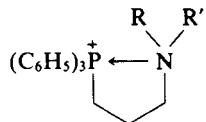
Les aminoalcools N-aromatiques conduisant tous à de telles réactions de déshydration (10), on doit s'attendre à ce que la méthode de Marxer et Leutert ne convienne pas avec ce type de produits.

DISCUSSION

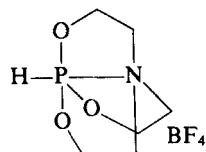
L'examen du Tableau II fait apparaître que quelle que soit la méthode utilisée, les meilleurs rendements obtenus se rencontrent dans les cas où $n = 3$. Ceci se trouve vérifié quels que soient les substituants sur l'azote. De plus, le produit **8**, préparé selon deux méthodes différentes (II et III) est obtenu dans les deux cas avec le même rendement.

Il apparaît donc comme évident que la préparation de ces sels de phosphonium aminés est indépendante de la méthode employée, des substituants sur l'azote, mais dépend plutôt de la longueur de la chaîne: le meilleur résultat étant toujours obtenu pour $n = 3$.

Ce résultat nous a amené à envisager l'existence d'une interaction favorable entre le phosphore et l'azote qui correspondrait à la structure ci-dessous:



Ce type d'interaction entre un phosphore quaternaire et un atome d'azote a été étudié par Verkade *et coll.* (5) sur un composé du type:



Quel que soit l'environnement du phosphore dans le cas où il est pentacoordiné, cyclique ou exocyclique, nous avons relevé dans la littérature des déplacements chimiques négatifs (6 à 9).

Les déplacements chimiques de tous les sels de phosphonium aminés que nous avons synthétisés sont positifs à température ambiante ($\delta^{31}\text{P}$ compris entre + 23.2 ppm et 29.2 ppm). Par ailleurs les spectres des sels de phosphonium **9** et **6** à basse température (de -9° à -56°C dans le CDCl_3 et le DMF) ne permettent pas d'observer des variations significatives du déplacement chimique du phosphore.

Ceci nous amène à penser que le type d'interaction que nous avions envisagé n'existe pas, du moins jusqu'au point de permettre la formation d'un véritable cycle.

PARTIE EXPERIMENTALE

Préparation des aminoalcools:

—Méthode Générale: Réf. (10)

0.34 mole de chlorhydrine et 0.70 mole d'amine secondaire dissous dans 50 ml d'acetonitrile sont portées à reflux pendant une nuit.

Dans le cas de l'utilisation de la diméthylamine on opère dans une ampoule scellée porté à 60°C pendant une nuit.

Après lavage par une solution de KOH 5N (3×30 ml) le produit est extrait à l'éther puis séché sur KOH. On évapore l'éther et après distillation on obtient l'aminoalcool correspondant caractérisé par I.R et RMN du proton.

—N,N-diméthylamino-4 butanol-2: $E_{\text{b},70} = 177\text{--}179^\circ\text{C}$ (rdt. 70%) IR: $\sqrt{(\text{cm}^{-1})}$ 3300 (O—H); RMN (^1H , 60 MHz, CCl_4 , TMS): δ 1.51 [6 protons, massif, $(\text{CH}_2)_3\text{N}<$], 2.21 [6 protons, singulet —N(CH₃)₂] 3.48 (2 protons triplet, $\text{CH}_2\text{—OH}$), 5.10 (1 proton singulet échangeable avec D_2O , O—H).

—N-méthyl N-benzyléthanolamine **3**: huile, $E_{\text{b},7}: 127\text{--}135^\circ\text{C}$ (rdt. $\approx 100\%$). IR: $\sqrt{(\text{cm}^{-1})}$ 3320 (O—H), 3040 (=C—H) 1620, 1505 et 1460 (C=C, Ar), RMN (^1H , 60 MHz, CCl_4 TMS): δ 2.21 (3 protons, singulet, —N—CH₃), 2.58 (2 protons, triplet $\text{CH}_2\text{—N}$), 3.38 (1 proton, singulet, échangeable avec D_2O , O—H), 3.52 (2 protons, singulet N—CH₂—Ar), 3.62 (2 protons, triplet, —CH₂—OH), 7.29 (5 protons, singulet Ar—H).

—N-méthyl N-phényl éthanolamine, **4**: huile, $E_{\text{b},70}: 177\text{--}189^\circ\text{C}$ (rdt. 70%) IR: $\sqrt{(\text{cm}^{-1})}$: 3340 (O—H), 3040 (=C—H) 1600 et 1500 (C=C, Ar). RMN (^1H 60 MHz, CCl_4 , TMS): δ : 2.90 (3 protons, singulet, N—CH₃), 2.82 (1 proton singulet, échangeable avec D_2O , O—H), 3.39 (2 protons, triplet, $\text{CH}_2\text{—N}$) 3.72 (2 protons, triplet, —CH₂—OH), 6.59—5.91 (3 protons, massif, Ar—H-3 H-4 et H-5), 7.09—7.46 (2 protons, massif, Ar—H-2 et H-6).

Préparation des amines bromées

On place dans un ballon à deux voies 22 ml (0.2 mole) d'une solution d'acide bromhydrique à 48% et on refroidit à 0°C, puis on ajoute, goutte à goutte sous agitation, 0.06 mole d'aminoalcool.

L'addition terminée, on adapte sur le ballon une colonne vigreux et on distille jusqu'à ce que 6 ml de solution d'acide bromhydrique soient ainsi récupérés. On baisse le chauffage de façon à laisser le mélange au reflux pendant une heure.

On recommence alors la distillation afin d'obtenir 3 ml de solution d'acide bromhydrique puis on laisse de nouveau 2 heures au reflux.

On répète ce processus jusqu'à que 19 ml de solution d'acide bromhydrique soient recueillis.

Un résidu de couleur foncée est finalement obtenu. On refroidit jusqu'à 70°C et on ajoute 10 ml d'acétone, ce mélange est agité puis refroidi, le solide alors obtenu est lavé à l'acétone et séché sous vide. On obtient les amines bromées avec des rendements quantitatifs.

Préparation des sels de phosphonium

Méthode I

Les bromhydrates de la triphénylphosphine et de l'aminoalcool sont préparés séparément en faisant barboter de l'acide bromhydrique gazeux, sous agitation lente, dans 52.4 g (0.2 mole) de triphénylphosphine dissous dans 150 ml de benzène et dans une solution benzénique de 0.2 mole de l'aminoalcool adéquat.

On évapore le benzène et le mélange des deux bromhydrates est porté à 150°C pendant 5 heures.

Après refroidissement à température ambiante la masse solide ainsi obtenue est dissoute dans 100 ml d'eau froide et filtrée.

La phase aqueuse obtenue est portée à pH basique par addition d'une solution de carbonate de potassium puis extraite avec du dichlorométhane. La phase organique séchée sur carbonate de potassium est évaporée sous vide.

La masse solide ainsi obtenue est dissoute dans un mélange 4/1 d'acétate d'éthyle/chloroforme, jusqu'à cristallisation du sel de phosphonium.

Méthode II

On place dans un ballon 0.2 mole d'amine halogénée correspondante et 52.4 g (0.2 mole) de triphénylphosphine puis on chauffe à 90°C (pour X = Br) et à 140° (pour X = Cl) pendant 8 heures. On laisse refroidir; le solide obtenu est alors dissous dans l'eau et filtré.

La phase aqueuse est mélangée à une solution de carbonate de potassium 4N puis extraite avec du dichlorométhane. L'évaporation du solvant permet d'isoler le sel de phosphonium.

Méthode III

La méthode III de préparation de sels de phosphonium peut se résumer en deux étapes essentielles: (a)—Préparation du sel de phosphonium bromé; (b)—Préparation du sel de phosphonium aminé à partir du dérivé bromé

(a) On fait réagir 18.8 g (0.1 mole) de dibromo-1,2 éthane avec 26.6 g (0.1 mole) de triphénylphosphine à 90°C, sous agitation, pendant 8 heures. Après lavage à l'éthanol on obtient le sel de phosphonium **18** avec un rendement de 60%.

(b) La réaction d'un sel de phosphonium bromé avec des amines secondaires correspondantes au reflux de l'acetonitrile pendant 24 heures, suivi d'un lavage par une solution de carbonate de potassium 5N, donne le sel de phosphonium aminé.

—Bromure de N,N-diméthylamino-2 éthyltriphenylphosphonium **5**: (Méthode I). Rdt. 60%. F = 204–206°C; Lit. (3) = 204–205°C ^{31}P RMN ($\text{CDCl}_3 / \text{H}_3\text{PO}_4$) δ 26.3.

—Bromure de N,N-diméthylamino-4 butyltriphenylphosphonium, **6**: (Méthode I), Rdt. 66%; F = 212–214°C; RMN (^1H , 60 MHz, CDCl_3 , TMS) δ 7.71 [15 protons, massif, $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$], 3.35–4.20 (2 protons, massif CH_2 α P) 2.00–2.51 (2 protons, massif, CH_2 α N), 2.20 [6 protons, singulet, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 1.50–2.00 (4 protons CH_2 β et γ P). ^{31}P RMN ($\text{CDCl}_3 / \text{H}_3\text{PO}_4$) δ 24.3.

—Bromure de N-méthyl, N-benzylamino-2 éthyltriphenylphosphonium **7**: (Méthode I), Rdt. 40%; recristallisé dans l'acétone; F = 168–170°C RMN (^1H , 60 MHz, CDCl_3 , TMS) δ 7.80 [15 protons, massif, $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$], 3.41–4.15 (2 protons, massif, CH_2 α P), 7.32 (5 protons, singulet, Ar—H), 3.62 (2 protons, singulet, CH_2 —Ar), 2.81 (2 protons, massif, CH_2 α N.) 2.24 (3 protons, singulet, $\text{N}(\text{CH}_3)$, ^{31}P RMN (CDCl_3 , H_3PO_4) δ 25.4.

—Bromure de N-méthyl, N-phénylamino-2 éthyltriphenylphosphonium **8**: (Méthodes II et III), Rdt. 60%, pâteux. RMN (^1H , 60 MHz, CDCl_3 , TMS) δ 7.78 [15 protons, massif, $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$] 6.80–7.50 (5 protons, massif, Ar—H), 3.80–4.40 (4 protons, massif, $\text{CH}_2 \alpha$ N et $\text{CH}_2 \alpha$ P), 2.80 [3 protons, singulet $\text{N}(\text{CH}_3)$]. ^{31}P RMN ($\text{CDCl}_3/\text{H}_3\text{PO}_4$) δ 25.6.

—Chlorure de N,N-diméthylamino-3 propyltriphenylphosphonium, **9**: (Méthode II); rdt. 82%; $F = 206$ – 208°C . RMN (^1H ; 60 MHz, CDCl_3 , TMS) δ 7.80 [15 protons, massif $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$], 3.49–4.30 (2 protons, massif, $\text{CH}_2 \alpha$ P) 2.51 (2 protons, triplet, $\text{CH}_2 \alpha$ /N), 2.10 [6 protons, singulet, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 1.66–2.08 (2 protons, massif, $\text{CH}_2 \beta$ /P). ^{31}P RMN ($\text{CDCl}_3/\text{H}_3\text{PO}_4$) δ 24.7 recristallisé dans l'acétate d'éthyle/chloroforme(4/1).

—Bromure de N,N-diéthylamino-3 propyltriphenylphosphonium, **10**: (Méthode III). Rdt. 75%; $F = 208$ – 210°C . Recrist. dans l'acétone. RMN (^1H , 60 MHz, CDCl_3 , TMS) δ 7.67 [15 protons, massif, $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$], 3.20–4.18 (2 protons, massif, $\text{CH}_2 \alpha$ P), 2.54 (6 protons, massif, $\text{CH}_2 \alpha$ N et 2 CH_2 — CH_3), 0.98 (6 protons triplets, 2 CH_2 — CH_3), 1.80 (2 protons, massif, $\text{CH}_2 \beta$ P). ^{31}P RMN $\text{CDCl}_3/\text{H}_3\text{PO}_4$ δ 25.3.

—Bromure de N-méthyl, N-isopropylamino-3 propyltriphenylphosphonium, **11**: (Méthode III). Rdt. 85%. $F = 214$ – 218°C ; RMN (^1H , 60 MHz, CDCl_3 , TMS) δ 7.79 [15 protons, massif, $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$], 3.44–4.08 (2 protons, massif, $\text{CH}_2 \alpha$ P), 2.50–2.90 (3 protons, $\text{CH}_2 \alpha$ N, CH, iPr), 2.06 (3 protons, singulet $\text{N}(\text{CH}_3)$), 1.51–2.15 (2 protons, massif $\text{CH}_2 \beta$ P); 0.98 (6 protons, doublet, 2 CH_3 , iPr). ^{31}P RMN ($\text{CDCl}_3/\text{H}_3\text{PO}_4$) δ 23.7. Recrist. dans l'acétate d'éthyle/chloroforme(4/1).

—Bromure de N-méthyl, N-phénylamino-3 propyltriphenylphosphonium, **12**: (Méthode III). Rdt. 89%. $F = 204$ – 206°C ; Recrist. dans l'acétone. RMN (^1H , 60 MHz, CDCl_3 , TMS) δ 7.80 [15 protons, massif, $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$], 6.50–7.50 (5 protons, massif Ar—H), 3.60–4.42 (2 protons, massif, $\text{CH}_2 \alpha$ /P) 3.20–3.60 (2 protons, massif, $\text{CH}_2 \alpha$ /N), 2.85 [3 protons, singulet, $\text{N}(\text{CH}_3)$], 1.28 (2 protons, quintuplet, $\text{CH}_2 \beta$ /P); ^{31}P RMN ($\text{CDCl}_3/\text{H}_3\text{PO}_4$) δ 24.9.

—Bromure de N-méthyl, N-phénylamino-4 butyltriphenylphosphonium **13**: (Méthode III). Rdt. 76%. pâteux, RMN (^1H , 60 MHz, CDCl_3 , TMS) δ 7.75 [15 protons, massif, $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$], 6.34–7.26 (5 protons, massif, Ar—H), 3.15–4.00 (4 protons, massif, $\text{CH}_2 \alpha$ /N et $\text{CH}_2 \alpha$ /P), 2.74 [3 protons, singulet $\text{N}(\text{CH}_3)$], 1.32–2.20 (4 protons, massif, $\text{CH}_2 \beta$ et γ /P); ^{31}P RMN ($\text{CDCl}_3/\text{H}_3\text{PO}_4$) δ 23.9.

—Bromure de N,N-diisopropylamino-2 éthyltriphenylphosphonium **14**: (Méthode III), Rdt. 50%, pâteux, RMN (^1H , 60 MHz, CDCl_3 , TMS) δ 7.80 [15 protons, massif, $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$], 3.30–4.20 (2 protons, massif, $\text{CH}_2 \alpha$ P) 2.60–3.30 (4 protons, massif, $\text{CH}_2 \alpha$ /N et 2 CH_2 , iPr), 0.90 (12 protons, doublet, 4 CH_3 , iPr).

—Bromure de N,N-diisopropylamino-3 propyltriphenylphosphonium, **15**: (Méthode III), Rdt. 70%. $F = 218$ – 220°C , RMN (^1H , 60 MHz, CDCl_3 , TMS) δ 7.79 [15 protons, massif, $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$], 3.24–3.99 (2 protons, massif, $\text{CH}_2 \alpha$ /P), 2.51–3.01 (4 protons, massif, $\text{CH}_2 \alpha$ N, 2 CH_2 , iPr), 1.87 (2 protons, quintuplet, $\text{CH}_2 \beta$ /P), 0.96 (12 protons, doublet, 4 CH_3 , iPr). Recrist. dans l'acétate d'éthyle/chloroforme(4/1). ^{31}P RMN ($\text{CDCl}_3/\text{H}_3\text{PO}_4$) δ 29.2.

—Bromure de N-isopropylamino-3 propyltriphenylphosphonium, **16**: (Méthode III), Rdt. 77%, $F = 210^\circ\text{C}$, RMN (^1H , 60 MHz, CDCl_3 , TMS) δ 7.78 [15 protons, massif, $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$], 5.38 (1 proton, singulet, N—H) 3.50–4.28 (2 protons, massif, $\text{CH}_2 \alpha$ P), 1.60–2.20 (2 protons, massif, $\text{CH}_2 \beta$ P), 1.00 (6 protons, doublet, 2 CH_3 , iPr); 2.50–3.28 (3 protons, massif, $\text{CH}_2 \alpha$ P). ^{31}P RMN $\text{CDCl}_3/\text{H}_3\text{PO}_4$ δ 24.8. Recrist. dans l'acétone.

—Bromure de N-isopropylamino-4 butyltriphenylphosphonium, **17**: (Méthode II); Rdt. 40%; pâteux: RMN (^1H , 60 MHz, CDCl_3 , TMS) δ 7.71 [15 protons, massif, $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$], 3.50–4.08 (2 protons, massif, $\text{CH}_2 \alpha$ P) 2.88 (4 protons, massif, $\text{CH}_2 \beta$ et γ P), 2.71 (2 protons, triplet, $\text{CH}_2 \alpha$ N) 2.45 (1 proton, singulet, N—H), 1.80–2.20 (1 proton, heptuplet, CH, iPr) 1.04 (6 protons, doublet, 2 CH_3 , iPr). ^{31}P RMN ($\text{CDCl}_3/\text{H}_3\text{PO}_4$) δ 24.1.

Les analyses centésimales des produits nouveaux sont toutes en accord avec leur structure. *Mise en évidence du sel:* $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\overset{(*)}{\text{P}}=\text{CH}_2\text{Br}^-$, $F = 228$ – 230°C , Lit. (11) = 229°C , RMN ^1H , CDCl_3/TMS , δ 3.18 (3 protons, doublet $\geqslant \overset{(*)}{\text{P}}=\text{CH}_2$), 7.64–8.00 (15 protons, massif, Ar—H).

REFERENCES

1. A. Marxer et T. Leutert, *Helv. Chimica Acta*, **61**, 1708 (1978).
2. British Pat. 926 998. 22.5.63.
3. U.S. Pat, 356 0494, 2-2-1971.
4. (a) C. A. Grob, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **8**, 535 (1969); (b) C. A. Grob et P. W. Schiess, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **6**, 1 (1967).
5. J. G. Verkade, J. C. Clardy, D. S. Milbrath et J. P. Springer, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 623 (1976).

6. J. Wulff et R. Huisgen, *Chem. Ber.*, **102**, 1841 (1969).
7. R. Huisgen et J. Wulff, *Tetrahedron Letters*, 917 (1967).
8. R. Huisgen et J. Wulff, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **6**, 457 (1967).
9. F. Ramirez, A. V. Patwardhan, H. J. Kugler et C. P. Smith, *Tetrahedron*, **24**, 2275 (1968).
10. H. G. Dao, Thèse de Doctorat d'Etat, Toulouse France (1972).
11. J. M. Atkinson, Fischer, D. Horley et A. Morse, *Can. J. Chem.*, **43**, 1614 (1965).