

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>

ETUDE DE L'ACTION DES NUCLEOPHILES SUR LE TRIS(TERT-BUTYL)-2,4,6' PHENYLDITHOPHOSPHORANE- λ^5 , ³

J. Navech^a; M. Revel Et^a; S. Mathieu^a

^a UA-454, Université Paul Sabatier, Toulouse Cedex, France

To cite this Article Navech, J., Et, M. Revel and Mathieu, S.(1988) 'ETUDE DE L'ACTION DES NUCLEOPHILES SUR LE TRIS(TERT-BUTYL)-2,4,6' PHENYLDITHOPHOSPHORANE- λ^5 , ³', Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 39: 1, 33 — 43

To link to this Article: DOI: 10.1080/03086648808072852

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/03086648808072852>

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.

ETUDE DE L'ACTION DES NUCLEOPHILES SUR LE TRIS(TERT-BUTYL)-2,4,6 PHENYLDITHIOPHOSPHORANE- λ^5, σ^3

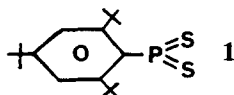
J. NAVECH, M. REVEL et S. MATHIEU

UA-454, Université Paul Sabatier, 118, route de Narbonne, 31062 Toulouse Cedex
 (France)

(Received December 8, 1987; in final form February 12, 1988)

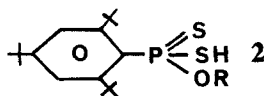
The action of 2,4,6-tris(tert-butyl)phenyldithiophosphorane with alcohols, diols, amines, 2-amino alcohols and halogeno alcohols is studied. This compound is a good dithiophosphonating agent for primary and secondary alcohols.

Dans de précédentes publications, nous avons abordé l'action de quelques nucléophiles sur le tris(tert-butyl)-2,4,6 phényldithiophosphorane- λ^5, σ^3 **1**.¹⁻³ Ce type de réactions méritait une étude systématique, d'autant plus que les produits obtenus étaient susceptibles de présenter d'intéressantes propriétés pharmacodynamiques (comme trypanocides, par exemple). Nous reprendrons donc ici l'ensemble des résultats provenant de cette recherche.



I. ACTION DES ALCOOLS

On pouvait s'attendre à une addition-1,2 de l'alcool sur une double liaison P=S avec fixation du reste alcoxy sur l'atome de phosphore vraisemblablement électrophile. C'est effectivement ce que nous avons observé dans la plupart des cas: on obtient ainsi les dithiophosphonates **2**.



(R = Me **2a**, Et **2b**, Pr **2c**, iPr **2d**, Bu **2e**, iso-Bu **2f**,
 sec-Bu **2g**, t-Bu **2h**, cholesteryl **2i**, adamantanyl **2j**)

Les déplacements chimiques de ^{31}P (voir Tableau I) se situent dans une zone comprise entre 82.0 et 95.4 ppm, ce qui est en très bon accord avec le déplacement chimique de ^{31}P du composé **3** ($\delta = 86.2$ ppm).⁴

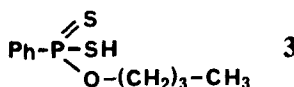


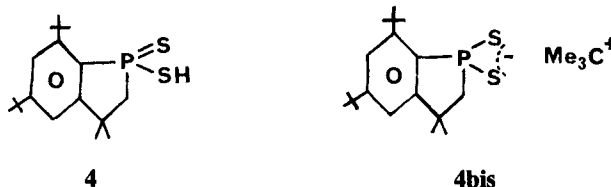
TABLEAU I
Déplacements chimiques de ^{31}P des dithiophosphonates 2

Composé	R (ou réactif)	$\delta^{31}\text{P}$	Solvant
2a	CH_3	94.6	C_6H_6
		95.4	CHCl_3
2b	C_2H_5	92.0	C_6H_6
2c	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_2$	91.9	C_6H_6
2d	$(\text{CH}_3)_2\text{CH}$	88.4	C_6H_6
2e	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_3$	91.7	C_6H_6
		91.9	CH_2Cl_2
2f	$(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{CH}_2$	90.7	C_6H_6
2g	$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \diagup \text{CH} \\ \text{CH}_3 \end{array}$	87.3	C_6H_6
2h	$(\text{CH}_3)_3\text{C}$	82.0	C_6H_6
2i	cholestérol	88.6	C_6H_6
2j	adamantanol-1	94.4	$\text{C}_6\text{H}_6/\text{CH}_2\text{Cl}_2$

Le spectre de RMN ^1H du composé **2a** confirme la structure dithiophosphonate **2**: en effet, on observe un doublet à 3.66 ppm correspondant à une constante de couplage $^3J_{\text{HP}}$ de 15 Hz des protons méthyliques avec le phosphore. Le déplacement vers les champs forts du pic en RMN ^{31}P correspondant à ces dithiophosphonates dans la séquence **2a-2b-2c-2d** ($\delta^{31}\text{P}$ respectivement de 94.6, 92.0, 91.9, 88.4 ppm) ou dans la séquence **2e-2f-2g-2h** ($\delta^{31}\text{P}$ respectivement de 91.7, 90.7, 87.3, 82.0 ppm) est un argument supplémentaire en faveur de la structure proposée: en effet, le sens de déplacement est en bon accord avec l'augmentation de l'effet inductif.

La réaction des alcools primaires avec le dithiophosphorane **1** est pratiquement instantanée. Elle est moins rapide dans le cas des alcools secondaires (isopropanol, sec-butanol ou cholestérol). Elle devient très lente avec le tert-butanol ou l'adamantanol-1. La vitesse de la réaction diminue donc quand l'encombrement de l'alcool augmente. Compte tenu du fait que le substrat est lui-même encombré à cause du reste tris(tert-butyl) phényle et sans présumer des résultats d'une étude cinétique rigoureuse, on peut penser que cette réaction met en jeu un mécanisme faisant intervenir une attaque nucléophile de l'alcool sur le dithiophosphorane **1**.

Dans le cas de la réaction du tert-butanol, le spectre de RMN ^{31}P du mélange réactionnel fait apparaître, à côté du signal dû au composé **2h** (70%), deux autres signaux à 69.3 ppm (17%) et 73.4 ppm (13%). La présence de ces nouveaux composés doit être liée à la lenteur de la réaction. Le composé correspondant au signal à 73.4 ppm a été identifié au phospho-1 indane **4** que nous avons déjà observé au cours de la réaction de synthèse du dithiophosphorane **1** lui-même et au cours de certaines réactions de décomposition thermique¹ et qui a été également isolé par Cowley et Pakulski.⁵ Ce composé bicyclique résulterait de la migration d'un proton d'un reste tert-butyle en ortho du phosphore. Le carbanion ainsi formé attaquerait ensuite l'atome de phosphore électrophile pour conduire au phospho-1 indane **4**.

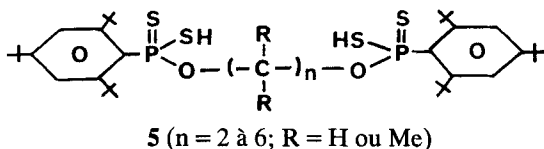


Le composé dont le signal est à 69.3 ppm n'a pas pu être isolé. Comme son déplacement chimique se trouve exactement dans la zone des sels de phospho-1 indane **13** obtenus avec les amines (voir plus loin), on peut penser qu'il s'agit du sel de phospho-1 indane **4bis** formé par réaction du tert-butanol sous la forme $\text{OH}^- \text{Me}_3\text{C}^+$ avec arrachement d'un reste tert-butyle par la base OH^- et cyclisation.

Avec l'adamantanol-1, nous avons également observé l'apparition de signaux à 94.4, 76.9 et 68.8 ppm mais en très faible quantité, même au bout de 24 heures.

II. ACTION DES DIOLS, DU GLYCÉROL ET DES SUCRES

Les diols réagissent sur le dithiophosphorane **1** exactement comme les alcools, à la différence près qu'il y a la plupart du temps addition de deux molécules du phosphorane **1** sur une du diol avec formation du composé **5** (voir Tableau II).



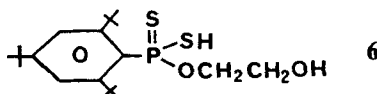
Dans ce type de réaction, on retrouve la même diminution de la vitesse de la réaction quand on augmente l'encombrement des carbones porteurs de la fonction alcool: c'est ainsi que, alors que la réaction avec le diméthyl-2,2

TABLEAU II
Déplacement chimique de ^{31}P de quelques dérivés dithiophosphoniques de diols, de glycérol et de sucres

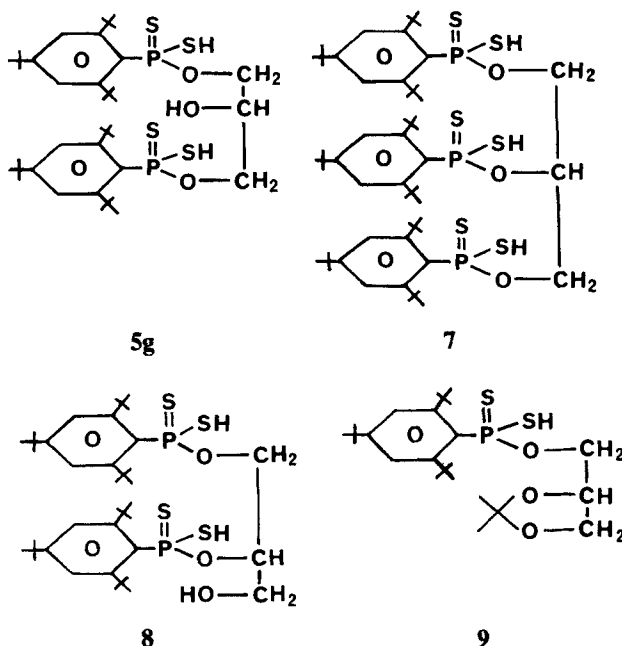
Composé	Réactif	Nombre de substitution	$\delta^{31}\text{P}$	Solvant
6	$\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	1	93.2	C_6H_6
5a	$\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	2	96.2	C_6H_6
5b	pinacol	2	94.4	CH_2Cl_2
5c	$\text{HOCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{OH}$	2	90.3	CH_2Cl_2
5d	$\text{HO}(\text{CH}_2)_4\text{OH}$	2	91.6	CH_2Cl_2
5e	$\text{HO}(\text{CH}_2)_5\text{OH}$	2	91.8	CH_2Cl_2
5f	$\text{HO}(\text{CH}_2)_6\text{OH}$	2	91.9	CH_2Cl_2
5g	glycérol	2	93.4	C_6H_6
9	isopropylidène glycérol	1	92.9	C_6H_6
10	diacétone-D-glucose	1	93.3	CH_2Cl_2
11	di-O-isopropylidène-1,2,3,4 galactopyranose	1	92.9	toluène

propanediol-1,3, le butanediol-1,4, le pentanediol-1,5 et l'hexanediol-1,6 sont très rapides, la réaction avec le pinacol est très lente et incomplète. Au bout de 24 heures, le spectre de RMN ^{31}P du mélange réactionnel dans ce dernier cas montre la présence de nombreux signaux parmi lesquels les plus abondants sont à 73.5 ppm (composé **4**) et à 94.4 (composé **5b**).

Le cas du glycol est un peu particulier. Si le mélange des réactifs est effectué en proportion équimoléculaire, on observe l'apparition de deux signaux à 93.2 et 96.2 ppm. Si l'on augmente la proportion de dithiophosphorane, le pic à 93.2 ppm disparaît au profit du deuxième. Ce dernier a été identifié avec le dérivé disubstitué **5a**. Il est tout à fait vraisemblable que le pic à 93.2 ppm corresponde au dérivé monosubstitué **6**.

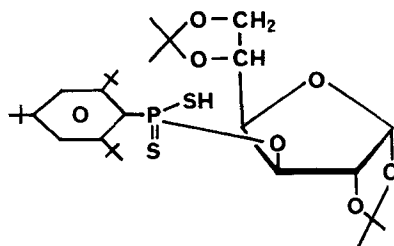


La réaction du glycérol sur le dithiophosphorane **1** dans la proportion de une mole pour deux est rapide. Le spectre de RMN ^{31}P du mélange réactionnel fait apparaître un seul signal fin à 93.4 ppm. Il n'a pas été possible d'isoler le composé correspondant mais la présence de ce signal unique permet d'éliminer les structures **7** et **8**. Le fait que la réaction avec le glycol conduise préférentiellement au dérivé disubstitué permet de penser qu'on a obtenu le composé **5g**. En revanche, la réaction avec l'isopropylidène glycérol ne peut conduire qu'au composé **9**.

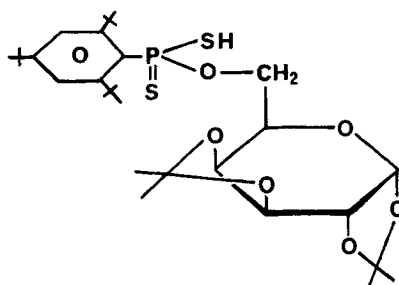


La réaction du phosphorane **1** sur le glucose est très complexe: le spectre de RMN ^{31}P met en évidence une dizaine de signaux entre 83.3 et 97.9 ppm et aucun composé n'a pu être isolé. Des sucres, dont les restes hydroxyle sont en partie

protégés, comme le diacétone-D-glucose et le di-O-isopropylidène-1,2,3,4 galactopyranose, conduisent respectivement aux composés **10** et **11**: ici aussi, on retrouve l'influence de l'encombrement puisque la réaction est très lente avec le premier composé (alcool secondaire) alors qu'elle est rapide avec le deuxième (alcool primaire). En revanche, le tétra-O-benzyl-2,3,4,6-O-glucopyranose ne donne aucune réaction.



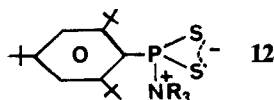
10



11

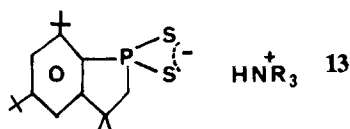
III. ACTION DES AMINES

Compte tenu des résultats obtenus avec les alcools, l'action des amines primaires ou secondaires pouvait conduire à une addition-1,2 sur une double liaison $P=S$, celle des amines tertiaires à la formation d'un adduit zwitterionique **12** apparenté au dérivé isolé par Meisel et Grunze.⁶



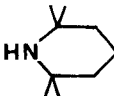
12

En fait, dans tous les cas, c'est la réaction d'isomérisation du dithiophosphorane **1** en phosphorane **4** qui a eu lieu à température ordinaire, avec salification de la fonction SH: ainsi ont été obtenus les composés **13** (voir Tableau III).



13

TABLEAU III
Déplacement chimique de ^{31}P de quelques dérivés du
phospha-1 indane **13**

Composé	NR_3	$\delta^{31}\text{P}$	Solvant
13a	NH_2Bu	72.2	CH_2Cl_2
13b	NHEt_2	72.6	CH_2Cl_2
		72.0	C_6H_6
13c		71.2	C_6H_6
13d	NEt_3		
13e	pyridine	72.8	CH_2Cl_2
		72.6	CH_2Cl_2
13f	lutidine	68.9	C_6H_6
13g	<i>N</i> -éthyl morpholine	72.8	CH_2Cl_2
13h	aniline	72.0	CH_2Cl_2
		70.3	C_6H_6

Effectivement, le spectre RMN ^1H des composés **13b** et **13c** montre qu'il y a eu isomérisation en dérivé du phospha-1 indane: en effet, les groupes méthyliques donnent trois séries de signaux correspondant à 9, 9 et 6 H et on décèle respectivement à 2.67 et 2.93 ppm un massif mal résolu correspondant à deux protons méthyléniques. Par ailleurs, l'existence de l'ion >NH_2^+ ou >NH^+ est prouvée par la présence en infrarouge de bandes de vibration de valence vers $2700\text{--}2800\text{ cm}^{-1}$ (**13b**) ou $2850\text{--}2900\text{ cm}^{-1}$ (**13c**) et d'une bande de vibration de déformation à 1600 cm^{-1} .⁷ Enfin, le composé **13b** a pu être obtenu par action directe de la diéthylamine sur le dithiophospha-1 indane **4**, à la température ordinaire.

Comme dans le cas des alcools et des diols, on observe des vitesses de réactions différentes suivant l'amine utilisée mais il ne semble pas y avoir ici d'effet stérique notable. Bien qu'il faille éviter de faire la confusion entre le pK_A des bases dans l'eau et leur basicité dans le solvant réactionnel (chlorure de méthylène ou benzène), on peut remarquer que la vitesse de la réaction et le pK_A de l'amine varient dans le même sens. En effet, avec des amines comme la *n*-butylamine, la diéthylamine, la triéthylamine et la *N*-éthyl morpholine qui ont un pK_A compris entre 9 et 11, la réaction est très rapide (une dizaine de minutes environ). Avec la pyridine, qui a un pK_A de 5.2, elle est beaucoup plus lente (un à deux jours). Il en est de même de l'aniline (pK_A de 4.8). Enfin, avec la diphenylamine qui a un pK_A de 0.8, il n'y a pas de réaction décelable même au bout d'un mois.

Cette observation permet de penser que l'utilisation des amines suffisamment basiques rend la réaction d'isomérisation **1**→**4** plus rapide parce qu'elles favorisent le départ électrofuge d'un proton d'un reste tert-butyle en ortho, générant ainsi le carbanion déjà signalé.

IV. ACTION DES AMINOALCOOLS

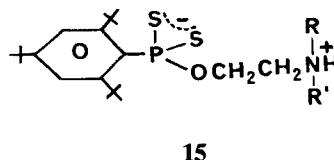
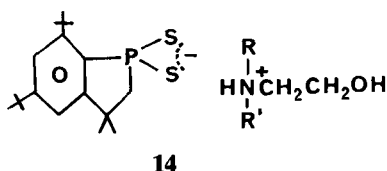
Par suite de la présence de deux centres réactifs différents dans les aminoalcools, on pouvait s'attendre à une compétition entre les deux types de réactions

TABLEAU IV

Déplacement chimique de ^{31}P de quelques dérivés d'aminoalcools et de l'isopropylidène-2',3' adénosine

Composé	R (Ou réactif)	R'	Pourcentage	$\delta^{31}\text{P}$	Solvant
14a	tBu	H	35	71.7	C_6H_6
15a	tBu	H	65	116.8	C_6H_6
14b	Ph	H	15	71.7	C_6H_6
15b	Ph	H	85	113.7	C_6H_6
14c	Me	Me	45	72.0	CHCl_3
15c	Me	Me	55	114.5	CHCl_3
14d	Bu	Bu	45	72.1	C_6H_6
15d	Bu	Bu	55	114.7	C_6H_6
17	isopropylidène-2',3' adénosine		10	68.6	CH_2Cl_2
18	isopropylidène-2',3' adénosine		90	110.9	CH_2Cl_2

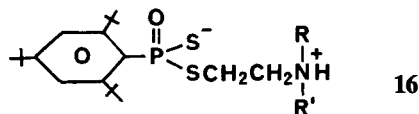
observées respectivement avec les alcools et avec les amines. Effectivement, deux séries de composés ont pu être mis en évidence au cours de la réaction des aminoalcools sur le dithiophosphorane **1**: les dérivés du phospho-1 indane **14** et les dithiophosphonates **15** (voir Tableau IV).



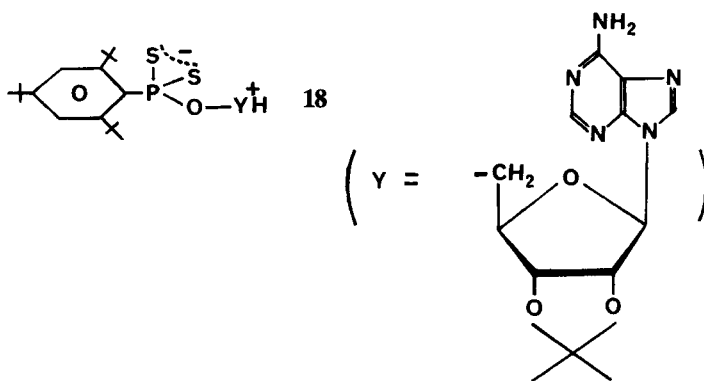
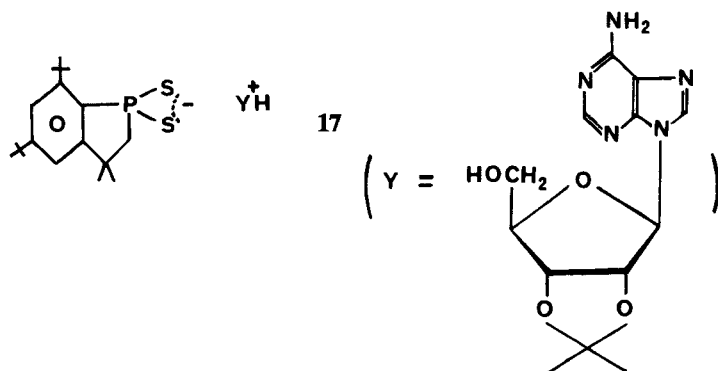
Le pourcentage relatif des deux isomères dépend de la nature des substituants R et R' fixés sur l'atome d'azote. C'est ainsi que, lorsque l'azote est porteur d'un ou deux restes alkyls, la proportion du phospho-1 indane **14** est de 35 à 45%. Tandis que, si l'azote est porteur d'un reste phényle, la proportion de ce composé bicyclique n'est plus que de 15%. Cette variation du pourcentage des deux produits de la réaction peut s'expliquer facilement en fonction des résultats obtenus dans le cas de la réaction des amines sur le dithiophosphorane **1**: si le reste amino possède une basicité suffisante (premier cas) la vitesse des réactions au niveau des deux sites est à peu près la même, d'où des proportions sensiblement identiques; en revanche, si la basicité est faible (cas où $R=\text{Ph}$), la vitesse de la réaction du reste amino sur le dithiophosphorane diminue, ce qui justifie la prépondérance de la forme **15b**.

On peut noter que le déplacement chimique de ^{31}P des composés **15** présente un déblindage d'environ 20 ppm par rapport à celui des dithiophosphonates **2**. On pourrait envisager, comme explication à ce glissement chimique, une transposition de Pitchimuka⁸ conduisant non pas au dithiophosphonate **15** mais à son isomère **16**. Cependant, il serait difficile de trouver au moyen de quel catalyseur pourrait se faire cette transposition. Par ailleurs, cette hypothèse peut être réfutée grâce au spectre infrarouge des composés **15a** et **15c**: en effet, on n'observe pas de bande $\nu_{\text{P}=\text{O}}$ dans la région de $1200\text{--}1300\text{ cm}^{-1}$; au contraire, il y

a bien une bande assez intense à 755 ou 788 cm^{-1} attribuable à une bande $\nu_{\text{P}=\text{S}}$. Il s'agit donc du dérivé à liaison $\text{P}=\text{S}$. La présence d'une vibration de déformation, ν_{NH^+} à 1582 cm^{-1} montre que l'azote est protoné. Les composés **15** se présenteraient sous une forme zwitterionique. C'est peut-être là qu'il faut trouver l'explication du déblindage observé.

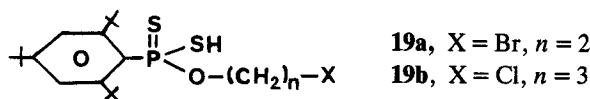


Le même type de compétition conduit dans le cas de la réaction de l'isopropylidène-2'3' adénosine aux deux composés **17** et **18**. La relativement faible basicité des azotes du reste adénine explique que la réaction se fasse très nettement en faveur du dérivé **18**.



V. ACTION DE QUELQUES HALOGÉNOALCOOLS

Nous avons étudié l'action sur le dithiophosphorane **1** du bromo-2 éthanol et du chloro-3 propanol. Dans les deux cas, nous avons obtenu un dithiophosphonate **19**, analogue des composés **2** résultant de l'action des alcools sur le même dithiophosphorane.



Ces composés **19** ont une stabilité assez faible: ils se transforment en dérivés qui n'ont pas pu être identifiés.

Les tris(*tert*-butyl)-2,4,6 phényldithiophosphorane **1** se révèle donc un excellent agent de dithiophosphonylation des fonctions alcools primaires (et, à un degré moindre, secondaires). Il peut être utilisé avec des composés possédant à la fois des fonctions alcools et des fonctions amines, à condition que la basicité de ces dernières fonctions soit suffisamment faible.

PARTIE EXPERIMENTALE

Les spectres de RMN ^1H , ^{13}C et ^{31}P ont été enregistrés sur un spectromètre Bruker AC 80 fonctionnant respectivement à 80.13, 20.15 et 32.44 MHz avec transformée de Fourier.

Action des alcools sur le tris(*tert*-butyl)-2,4,6 phényldithiophosphorane **1**

0.68 g du dithiophosphorane **1** ($2 \cdot 10^{-3}$ mole) sont dissous dans environ 20 cm³ de benzène. On ajoute $2 \cdot 10^{-3}$ mole environ de l'alcool (méthanol; éthanol; propanol-1; propanol-2; butanol-1; iso-butanol; sec-butanol; tert-butanol; cholestérol; adamantanol-1) et on agite énergiquement. Dans le cas du méthanol, de l'éthanol, du propanol-1, du butanol-1 et de l'iso-butanol, la décoloration est presque instantanée et il ne reste plus de dithiophosphorane de départ (un seul pic en RMN ^{31}P dans la région de 90 à 95 ppm). Il faut agiter pendant 15 à 30 minutes dans le cas du propanol-2, du sec-butanol et du cholestérol pour arriver au même résultat. Dans le cas du tert-butanol, la réaction est très lente; au bout de 24 heures d'agitation, il reste encore 50% du phosphorane de départ et le spectre de RMN ^{31}P montre qu'il s'est fait un mélange de trois composés: signaux à 82.0 ppm (70%), 73.4 ppm (10%) et 69.3 ppm (20%). Avec l'adamantanol-1, le spectre de RMN ^{31}P met en évidence, au bout de 48 heures, des signaux à 296.3 ppm (80%, dithiophosphorane de départ), 94.4 ppm (10%), 76.9 ppm (5%), 68.8 ppm (5%), plus quelques autres pics de très faible intensité.

Nous, n'avons isolé le composé formé que dans le cas du méthanol et de l'éthanol. Pour cela, le mélange réactionnel est abandonné pendant 2 à 3 heures puis concentré sous vide. Le résidu est recristallisé dans le méthanol.

2a. Rendement: 85%. F = 70–10°C. Analyse: calculé % pour C₁₉H₃₃OPS₂, C, 61.28; H, 8.93; P, 8.31; S, 17.21; trouvé %, C, 61.15; H, 8.82; P, 8.27; S, 17.49. RMN ^1H (CDCl₃), δ = 1.23 (18H, s, o-Bu^t), 1.43 (9H, s, p-Bu^t), 3.66 (3H, d, $^3J_{\text{PH}}$ = 15 Hz, OCH₃), 7.2 (2H aromatiques). RMN ^{13}C (CDCl₃), δ = 31.26 (s, CH₃ du p-Bu^t), 31.93 (s, CH₃ du o-Bu^t), 32.25 (s, C quaternaire du p-Bu^t), 34.59 (s, C quaternaire des o-Bu^t), 36.22 (s, OCH₃), 119.76 (s, m-arom.), 150.45 (s, p. arom.)

2b Rendement: 80%. F = 76–8°C. Analyse: calculé % pour C₂₀H₃₅OPS₂, C, 62.18; H, 8.29; P, 8.03; S, 16.58; trouvé %, C, 62.04; 8.19; P, 8.14; S, 16.77. RMN ^1H (CDCl₃), δ = 0.96 (3H, t, $^3J_{\text{H-Me}}$ = 7.2 Hz, CH₃), 1.22 (18H, s, o-Bu^t), 1.47 (9H, s, p-Bu^t), 4.2 (2H, massif mal résolu, O—CH₂), 7.3 (2H aromatiques).

Action des diols sur le tris(*tert*-butyl)-2,4,6 phényldithiophosphorane **1**

0.68 g du dithiophosphorane **1** ($2 \cdot 10^{-3}$ mole) sont dissous dans environ 20 cm³ de dichlorométhane. On ajoute 10^{-3} mole du diol (pinacol; diméthyl-2,2 propanediol-1,3; butanediol-1,4; pentanediol-1,5; hexanediol-1,6) et on agite énergiquement. La réaction est terminée au bout d'une dizaine de minutes, sauf dans le cas du pinacol où la réaction est incomplète même au bout de 24 heures. Nous n'avons isolé que le composé formé par réaction de l'hexanediol-1,6 sur le phosphorane **1**. Pour cela, le mélange réactionnel est abandonné pendant deux à trois heures puis concentré sous vide. Le résidu est lavé à l'hexane puis recristallisé dans l'éthanol.

5f. Rendement: 60%. F = 92–4°C. Analyse: calculé % pour C₄₂H₇₂O₂P₂S₄, C, 63.18; H, 9.02; P, 7.44; S, 16.04; trouvé %, C, 63.34; H, 8.97; P, 7.39; S, 16.12. RMN ^1H (CDCl₃), δ = entre 0.92 et 1.40 (62H, massif mal résolu, Bu^t + 8CH₂), 3.71 (4H, massif complexe, O—CH₂), vers 7.3 (4H aromatiques).

La réaction du glycol (0.03 g) sur le phosphorane **1** (0.16 g) a été réalisée dans le benzène anhydre

comme ci-dessus. Elle est également très rapide. Au bout de 2 heures, on arrête l'agitation et on laisse reposer un moment. Puis on sépare la solution benzénique de l'excès de glycol qui n'a pas réagi. Le solvant est alors évaporé sous vide et le résidu est séché. Le spectre de RMN ^1H (C_6H_6) correspond à la structure **5a**: $\delta = 1.34$ (36H, s, o-Bu t), 1.54 (18H, s, p-Bu t), 4.30 (4H, massif mal résolu, OCH_2), vers 7.3 (4H aromatiques).

Action du glycérol et de l'isopropylidène glycérol sur le tris(tert-butyl)-2,4,6 phényldithiophosphorane 1

La réaction du glycérol a été réalisée d'une manière tout à fait analogue. Il en est de même pour l'isopropylidène glycérol, mis à part des proportions équimoléculaires.

Action du glucose, du diacétone-D-glucose et du di-0-isopropylidène-1,2,3,4 galactopyranose sur le tris(tert-butyl)-2,4,6 phényldithiophosphorane 1

0.34 g du phosphorane **1** (10^{-3} mole) sont dissous dans du dichlorométhane. On ajoute 0.18 g de glucose (10^{-3} mole) en agitant énergiquement. Il y a décoloration assez rapide. Le spectre de RMN ^{31}P du mélange réactionnel effectué au bout de trois heures fait apparaître un certain nombre de signaux, à peu près de même intensité: $\delta = 76.9$, 83.3, 83.5, 83.9, 84.2, 84.7, 85.1, 85.3, 86.0 et 97.1 ppm.

Le même mode opératoire est utilisé avec le diacétone-D-glucose et avec le di-0-isopropylidène-1,2,3,4 galactopyranose. Dans le premier cas, la réaction est très lente: il faut attendre dix jours pour qu'il n'y ait plus du phosphorane **1** et le spectre de RMN ^{31}P montre la présence de signaux à 93.3 ppm (**10**) et 76.8 ppm (**4**).

La réaction est rapide avec le di-0-isopropylidène-1,2,3,4 galactopyranose. Le spectre de RMN ^{31}P du mélange réactionnel au bout de 3 heures montre qu'il ne s'est formé qu'un seul composé ($\delta = 92.9$ ppm). Le solvant est alors évaporé. Le résidu est lavé avec de l'hexane puis avec un minimum de méthanol. **11**. Rendement: 55%. Huile. Analyse: calculé % pour $\text{C}_{30}\text{H}_{49}\text{O}_6\text{PS}_2$, C, 60.0; H, 8.17; P, 5.17; S, 10.67; trouvé %, C, 60.41; H, 8.33; P, 5.03; S, 10.55.

Action des amines sur le tris(tert-butyl)-2,4,6 phényldithiophosphorane 1

0.34 g du phosphorane **1** (10^{-3} mole) sont dissous dans environ 10 cm^3 de benzène. On ajoute 10^{-3} mole de l'amine (*n*-butylamine, diéthylamine tétraméthyl-2,2,6,6 pipéridine, triéthylamine, pyridine, lutidine, *N*-éthyl morpholine, aniline), en agitant énergiquement. Avec la *n*-butylamine, la diéthylamine, la triéthylamine et la *N*-éthyl morpholine, il y a un léger échauffement et la solution se décolore au bout d'une minute environ; il faut un à deux jours avec les autres amines. Dans le cas de la diéthylamine et de la pyridine, la solution est concentrée sous vide. Le résidu cristallisé est lavé avec de petites portions de pentane jusqu'à ce que la solution pentanique ainsi obtenue reste incolore. On obtient des cristaux blancs.

13b. Rendement: 60%. $F = 280-1^\circ\text{C}$. Analyse: calculé % pour $\text{C}_{22}\text{H}_{40}\text{NPS}_2$, C, 63.92; H, 9.68; P, 7.51; S, 15.50; trouvé % C, 64.05; H, 9.75; P, 7.47; S, 15.54. RMN ^1H (C_6D_6), $\delta = 0.93$ (6H, t, $^3J_{\text{H-H}} = 7.7\text{ Hz}$, $\text{CH}_3\text{---CH}_2$), 1.07 (9H, s, o-Bu t), 1.30 (6H, s, CH_3 cycliques), 1.88 (9H, s, p-Bu t), 2.23 (4H, quadruplet, $^3J_{\text{H-H}} = 7.7\text{ Hz}$, $\text{CH}_2\text{---CH}_3$), 2.6 (2H, massif mal résolu, CH_2 cyclique), vers 7.1 (2H aromatiques). IR (KBr): ν_{NH^+} entre 2700 et 2800 cm^{-1} ; $\nu_{\text{déformation NH}} = 1600\text{ cm}^{-1}$.

13e. Rendement: 50%. $F = 280-1^\circ\text{C}$. Analyse: calculé % pour $\text{C}_{23}\text{H}_{34}\text{NPS}_2$, C, 65.87; H, 8.11; P, 7.40; S, 15.27; trouvé %, C, 65.94; H, 8.07; P, 7.50; S, 15.25. RMN ^1H (C_6D_6), $\delta = 1.30$ (9H, s, o-Bu t), 1.42 (6H, s, CH_3 cycliques), 2.03 (9H, s, p-Bu t), 2.93 (2H, massif mal résolu, CH_2 cycliques), vers 7.1 (2H aromatiques), entre 6.8 et 8.4 (5H pyridiniques). IR (KBr): ν_{NH^+} entre 2850 et 2900 cm^{-1} ; $\nu_{\text{déformation NH}} = 1600\text{ cm}^{-1}$.

Action du N-tert-butyl amino-2 éthanol sur le tris(tert-butyl)-2,4,6 phényldithiophosphorane 1

0.34 g du phosphorane **1** (10^{-3} mole) sont dissous dans environ 10 cm^3 de toluène. On ajoute 0.12 g de *N*-tert-butyl amino-2 éthanol en agitant énergiquement. La décoloration est très rapide. Le spectre de RMN ^{31}P du mélange réactionnel effectué au bout de cinq minutes fait apparaître deux signaux à 116.8 ppm (65%) et à 71.7 ppm (35%). Au bout d'un quart d'heure environ, des cristaux précipitent. On laisse agiter pendant encore 2 à 3 heures. Les cristaux sont essorés, lavés avec de petites portions de toluène et séchés sous vide. Il s'agit de **15a**. Rendement: 40%. $F = 215-6^\circ\text{C}$. Analyses: calculé % pour $\text{C}_{24}\text{H}_{44}\text{NOPS}_2$, C, 63.02; H, 9.63; N, 3.06; P, 6.78; S, 14.00; trouvé %, C, 63.30; H, 9.41; N, 2.91; P, 6.65; S, 14.27. RMN ^1H (CDCl_3), $\delta = 1.24$ (9H, s, p-Bu t), 1.47 (9H, s, *N*-Bu t), 1.51 (18H, s, o-Bu t), 3.25 (2H, massif complexe mal résolu, *N*-CH $_2$), 4.45 (2H, massif complexe mal résolu qui semble faire apparaître un couplage d'environ 12 Hz avec le phosphore, O-CH $_2$), vers 7.2 (2H aromatique). IR (KBr): ν_{NH^+} entre 2600 et 2800 cm^{-1} ; $\nu_{\text{déformation NH}} = 1582\text{ cm}^{-1}$; $\nu_{\text{P=S}} = 755\text{ cm}^{-1}$.

Le filtrat est abandonné pendant 24 h. De nouveaux cristaux précipitent. Ils sont essorés puis lavés avec de l'hexane. Il s'agit de **14a**. Rendement: 15%. $F = 208-9^{\circ}\text{C}$. RMN ^1H (CDCl_3), $\delta = 1.28$ (9H, s, o-Bu'), 1.39 (9H, s, *N*-Bu'), 1.41 (6H, s, CH_3 cycliques), 1.75 (9H, s, p-Bu'), 3.1 (2H, massif mal résolu, *N*-CH₂), 4.2 (2H, massif mal résolu mais ne faisant plus apparaître de couplage avec le phosphore, O-CH₂), vers 7.2 (2H aromatique).

*Action du *N,N*-diméthyl amino-2 éthanol sur la tris(tert-butyl)-2,4,6 phényldithiophosphorane 1*

La réaction est réalisée de la même manière que dans le cas de l' amino éthanol précédent mais en utilisant le benzène comme solvant. Les cristaux qui précipitent au bout d'un quart d'heure environ sont essorés, lavés avec de petites fractions de benzène et séchés sous vide. Il s'agit de **15c**. Rendement: 35%. $F = 186-7^{\circ}\text{C}$. Analyse: calculé % pour $\text{C}_{22}\text{H}_{40}\text{NOPS}_2$, C, 61.54; H, 9.32; N, 3.26; P, 7.23; S, 14.92, trouvé %, C, 61.45; H, 9.36; N, 3.25; P, 6.88; S, 14.31. RMN ^1H (CDCl_3), $\delta = 1.25$ (9H, s, p-Bu'), 1.54 (18H, s, o-Bu'), 2.83 (6H, s, *N*-Me), 3.21 (2H, massif mal résolu, *N*-CH₂), 4.52 (2H, deux massifs mal résolus, $^3J_{\text{PH}} = 14.03$ Hz, O-CH₂), vers 7.2 (2H aromatiques). IR (KBr): $\nu_{\text{déformation NH}} = 1582\text{ cm}^{-1}$; $\nu_{\text{P=S}} = 788\text{ cm}^{-1}$.

*Action du *N*-phényl amino-2 éthanol et du *N,N*-dibutyl amino-2 éthanol sur la tris(tert-butyl)-2,4,6 phényldithiophosphorane 1*

Le mode opératoire est identique au précédent.

Action de l'isopropylidène-2,3' adénosine sur la tris(tert-butyl)-2,4,6 phényldithiophosphorane 1

0.34 g du phosphorane **1** (10^{-3} mole) sont dissous dans environ 15 cm³ de dichlorométhane. On ajoute 0.31 g d'isopropylidène-2',3' adénosine (10^{-3} mole) en agitant énergiquement.

Action du bromo-2 éthanol et du chloro-3 propanol sur la tris(tertbutyl)2,4,6 phényldithiophénylphosphorane 1

Le mode opératoire est analogue au précédent. **19a**. RMN ^{31}P (C_6D_6), $\delta = 85.6$ ppm. **19b**. RMN ^{31}P (C_6D_6), $\delta = 92.7$ ppm.

BIBLIOGRAPHIE

1. J. Navech, M. Revel et R. Kraemer, *Phosphorus and Sulfur*, **21**, 105 (1984).
2. J. Navech, M. Revel et R. Kraemer, *Tetrahedron Letters*, **26**, 207 (1985).
3. J. Navech, M. Revel, R. Kraemer et S. Mathieu, *Phosphorus and Sulfur*, **26**, 83 (1986).
4. V. Mark, C. H. Dungan, M. M. Crutchfield et J. R. Van Wazer, *Topics in Phosphorus Chemistry*, **5**, 372 (1967).
5. A. H. Cowley et M. Pakulski, *Tetrahedron Letters*, **25**, 2125 (1984).
6. M. Meisel et H. Grunze, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **360**, 277 (1968).
7. F. Mathis in *Structure et propriétés moléculaires*, tome 7, Masson et Cie, Paris, p. 567 (1970).
8. P. S. Pitchimuka, *Zh. R. Kh. O.*, **44**, 1406 (1912).