

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>

REARRANGEMENT PHOSPHASEMIDINE D'UNE ANILINOPHOSPHINE PAR CATALYSE AVEC LE NICKEL (II)

Henri-Jean Cristau^a; Bernard Chabaud^a; Alain Chêne^a; Henri Christol^a

^a Laboratoire de Chimie Organique, (Equipe de Recherche Associée au CNRS N° 610) 8, MONTPELLIER, (France)

To cite this Article Cristau, Henri-Jean , Chabaud, Bernard , Chêne, Alain and Christol, Henri(1981) 'REARRANGEMENT PHOSPHASEMIDINE D'UNE ANILINOPHOSPHINE PAR CATALYSE AVEC LE NICKEL (II)', Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 11: 1, 55 — 63

To link to this Article: DOI: 10.1080/03086648108077403

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/03086648108077403>

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.

REARRANGEMENT PHOSPHASEMIDINE D'UNE ANILINOPHOSPHINE PAR CATALYSE AVEC LE NICKEL (II)

HENRI-JEAN CRISTAU, BERNARD CHABAUD, ALAIN CHÊNE
et HENRI CHRISTOL

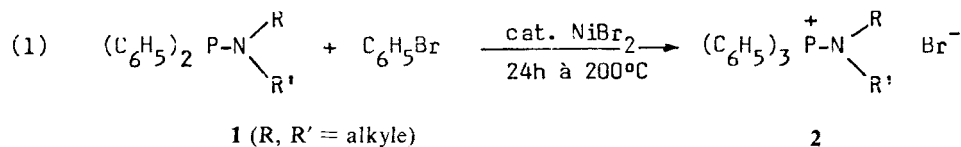
*Laboratoire de Chimie Organique (Equipe de Recherche Associée au CNRS N° 610)
8, rue de l'Ecole Normale—F 34075 MONTPELLIER (France)*

(Received November 26, 1980)

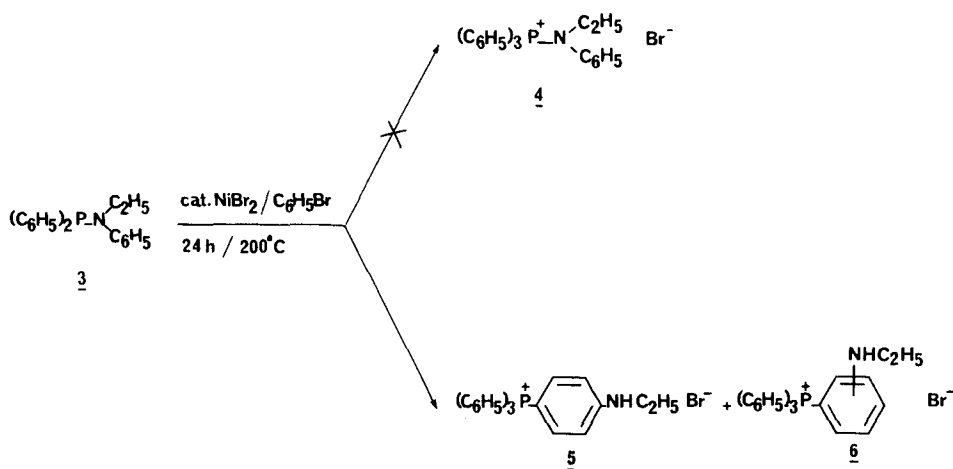
L'arylation de la N-éthylanilindiphénylphosphine par le bromobenzène catalysée par le nickel (II) donne un mélange de sels de phosphoniums réarrangés parmi lesquels le bromure de *p*-éthylaminophényltriphenylphosphonium a pu être isolé. Le réarrangement de type phosphasemidine concerne la N-éthylanilindiphénylphosphine qui, placée en présence d'une quantité catalytique de nickel (II), conduit à la *p*-éthylaminophényldiphénylphosphine et à une autre éthylaminophényldiphénylphosphine isomère, vraisemblablement de structure ortho. L'identification de structure de ces deux phosphines isomères a été faite sur les phosphines et sur l'iodure de *p*-éthylaminophénylméthylidiphénylphosphonium et les oxydes d'éthylaminophényldiphénylphosphines.

The arylation of N-ethylanilindiphenylphosphine by bromobenzene in presence of catalytical amounts of nickel (II) affords a mixture of rearranged phosphonium salts from which, *p*-ethylaminophenyltriphenylphosphonium bromide has been isolated. A phosphasemidine type rearrangement takes place on the N-ethylanilindiphenylphosphine. The latter, heated in presence of catalytical amounts of nickel (II), is converted to the *p*-ethylaminophenylidiphénylphosphine and an isomeric ethylaminophenylidiphénylphosphine whose structure is probably ortho. The structural identifications of these two phosphines have been done on the phosphines themselves and on their following derivatives: *p*-ethylaminophenylmethylidiphénylphosphonium iodide, ethylaminophenylidiphénylphosphine oxides.

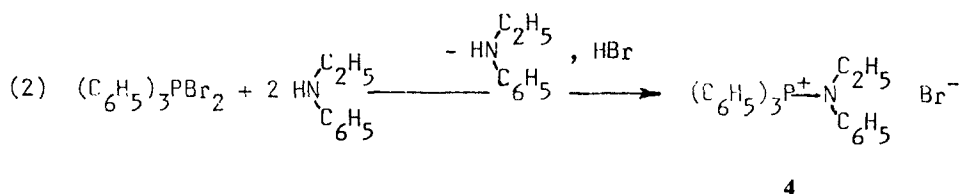
Dans une étude précédente,¹ nous avons montré que l'arylation de composés du phosphore tricoordiné du type R₂PZ (Z = H, Cl, SR, NR₂), en présence de bromure de nickel (II), conduit aux sels de pseudophosphoniums correspondants par arylation exclusive sur l'atome de phosphore. Comme les sels d'aminophosphoniums (Z = NR₂) s'avèrent stables dans les conditions de la réaction et peuvent être isolés avec de bons rendements, cette méthode constitue une voie de synthèse² originale pour la préparation de sels d'aminophosphoniums **2** à partir de dialkylaminophosphines **1**.



Dans le cas de la N-éthylanilindiphénylphosphine **3** cependant, nous avons enregistré un résultat inattendu. En effet, l'arylation de cette aminophosphine³ dans les conditions de la réaction¹ ne conduit pas au sel d'aminophosphonium **4** attendu, mais à un mélange de sels de phosphoniums réarrangés dont la recristallisation permet d'isoler le bromure de *p*-éthylaminophényltriphenylphosphonium **5** pur.



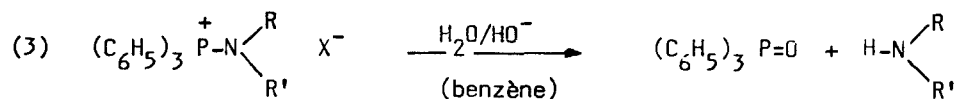
Dans le sel **5** le déplacement chimique du phosphore se situe à une valeur de + 21,9 ppm nettement inférieure à celle de + 45,2 ppm obtenue pour le bromure d'anilino-phosphonium **4**, que nous avons synthétisé par la méthode de Fukui et Sudo:⁴



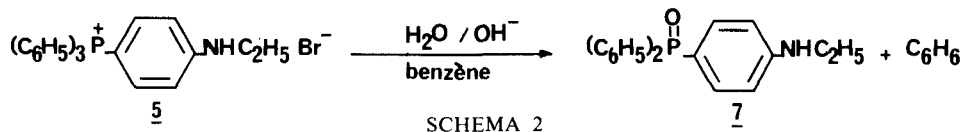
Alors que le déplacement chimique de + 45,2 ppm correspond bien à la valeur attendue pour un sel d'aminophosphonium,² la valeur de + 21,9 ppm enregistrée pour le sel **5** est caractéristique, par contre, d'un sel de tétraarylphosphonium.⁵ L'un des groupements aryles de ce sel **5** est constitué par un noyau phényle substitué par un groupe N-éthylamino comme le montrent d'une part le spectre RMN (¹H) avec la présence de quatre protons aromatiques relativement blindés entre 7,40 et 7,00 ppm, et, d'autre part, le spectre infrarouge avec la présence à 3200 cm⁻¹ de la vibration de valence ν_{NH}.

Une preuve chimique et des preuves spectroscopiques permettent d'assurer la présence du groupe *p*-éthylaminophényle lié au phosphore dans le sel de phosphonium **5**.

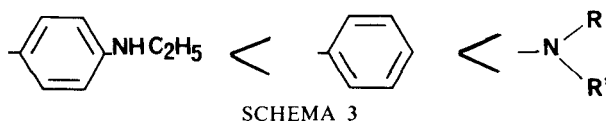
La preuve chimique est fournie par l'hydrolyse basique du sel **5**. En effet, alors que les sels d'aminophosphoniums **2** et **4** sont hydrolysés en milieu basique en oxyde de triphénylphosphine et amines (Eq. 3), le sel **5** conduit à l'oxyde de phosphine **7** par clivage d'une liaison phosphore-phényle (schéma 2).



2 ou **4** (R, R' = alkyle ou aryle)



Comme dans la réaction d'hydrolyse basique des sels de phosphoniums le groupe éliminé est celui qui forme l'anion le plus stable,⁶ l'ordre de facilité croissante de départ observé ici est bien en accord avec la structure attribuée aux sels **2**, **4** et **5**.



En particulier, dans le cas du sel de phosphonium **5**, l'obtention d'un oxyde de phosphine **7**, différent de l'oxyde de triphénylphosphine, démontre bien la présence sur le phosphore du groupe phényle substitué par un groupe donneur d'électrons, le groupe éthylamino, qui oriente l'hydrolyse vers le départ du groupe phényle formant un anion plus stable.

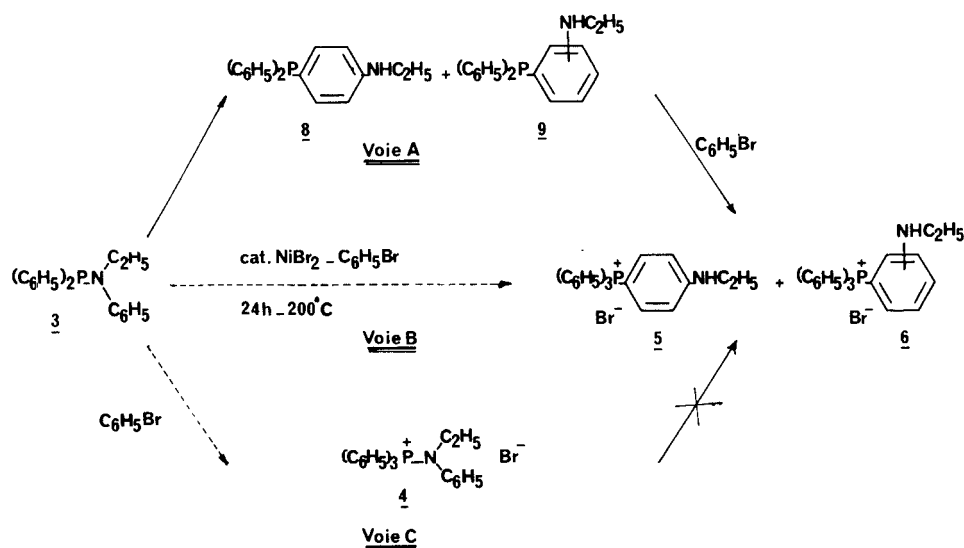
L'oxyde de phosphine **7** présente en I.R. une vibration $\nu_{\text{N-H}}$ à 3280 cm^{-1} comme pour le sel **5**. Mais, une différence apparaît en RMN (^1H), par rapport au spectre du sel **5**, par la présence d'un couplage entre le proton porté par l'azote et les deux protons portés par le carbone en α . Ce couplage s'explique ici par une liaison hydrogène intermoléculaire entre le phosphoryle et le groupe amine secondaire, qui prévient l'échange des hydrogènes liés aux azotes. L'intervention d'une liaison hydrogène est confirmée⁷ par l'effet bathochrome d'environ 20 cm^{-1} observé sur la vibration $\nu_{\text{P=O}}$ à 1172 cm^{-1} de l'oxyde de phosphine **7** par rapport à celle de l'oxyde de triphénylphosphine à 1195 cm^{-1} .

La position para du groupe éthylamino sur le noyau phényle, qui n'est pas déterminable par l'analyse du spectre RMN des quatre protons aromatiques du sel **5** par suite d'un recouvrement partiel avec les signaux des autres protons aromatiques, devient possible pour l'oxyde de phosphine **7**. En effet, pour ce dernier composé, un doublet de doublets, dont l'intégration correspond à deux protons, apparaît à 6,60 ppm, à côté d'un massif de douze protons aromatiques plus déblindés. Ce signal est la partie B_2 d'un spectre du type $(\text{AB})_2\text{X}$ observé classiquement pour les quatre protons aromatiques couplés au phosphore d'un phényle para disubstitué. Les deux protons observés à champ fort sont ceux en ortho du groupe éthylamino. Ils donnent le quadruplet observé à 6,60 ppm par couplage avec les protons en ortho ($J = 9 \text{ Hz}$) et le phosphore en méta ($J = 3 \text{ Hz}$). La partie A_2 constituée par les signaux des protons en ortho du phosphoryle est masquée par le massif aromatique entre 8,00 et 7,20 ppm.

La RMN (^{13}C) de l'oxyde **7** confirme la position para du groupe éthylamino. Compte-tenu des valeurs déjà déterminées pour des oxydes du même type par Albright *et coll.*,⁸ il est possible de déterminer les déplacements chimiques et les constantes de couplage $J(^{13}\text{C}\text{---}^{31}\text{P})$ éventuelles de seize des vingt carbones de l'oxyde **8**. Deux doublets se détachent du massif des aromatiques. Le premier à 133,3 ppm avec une constante de couplage $J(^{13}\text{C}\text{---}^{31}\text{P})$ de 11 Hz caractéristique des couplages ortho⁸ est dû aux carbones en ortho du groupe phosphoryle. Quant au second à 112 ppm, sa position et son couplage $J(^{13}\text{C}\text{---}^{31}\text{P})$ de 12,8 Hz permettent de l'attribuer aux carbones en méta du groupe phosphoryle. Ces deux signaux ne pourraient pas se justifier dans le cas d'une structure ortho ou méta disubstituée.

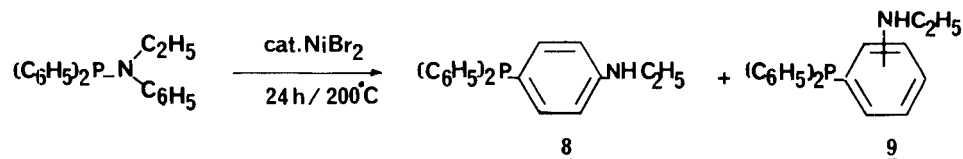
L'hydrolyse basique du mélange brut, après avoir séparé les cristaux du sel **5** de ce mélange, ne simplifie pas l'identification de la structure **6** car elle ne conduit pas à un oxyde de phosphine portant un groupe éthylanilino mais à l'oxyde de triphénylphosphine et à la N-éthylaniline comme seuls composés isolables.⁹

Cependant la présence du sel **5** montre sans ambiguïté que la N-éthylanilindiphénylphosphine a subi un réarrangement au cours de la réaction d'arylation. Ce réarrangement peut intervenir (schéma 4) sur le bromure d'aminophosphonium **4** normalement attendu (voie C) ou au contraire sur la N-éthylanilindiphénylphosphine avant (voie A) ou pendant (voie B) son arylation.



SCHEMA 4

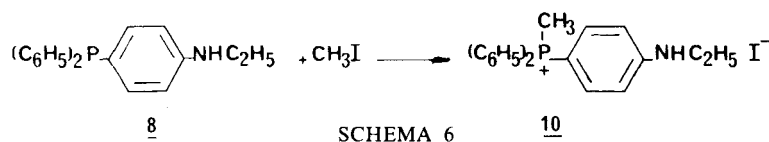
L'hypothèse de la voie C où le réarrangement succède à l'arylation peut être éliminée car le bromure de N-éthylanilinitriphénylphosphonium **4** ne se réarrange pas dans les conditions d'arylation de l'aminophosphine **3**. Par contre si cette aminophosphine est placée pendant 24h à 200°C en présence d'une quantité catalytique de bromure de nickel et en l'absence de bromobenzène, elle conduit à un mélange des phosphines réarrangées **8** et **9** dont nous avons pu isoler par chromatographie¹⁰ la N-éthylanilindiphénylphosphine **8**. Il faut noter que cette étape de réarrangement est vraiment catalysée par le bromure de nickel puisque la N-éthylanilindiphénylphosphine placée dans les conditions de la réaction et en l'absence de catalyseur, demeure inchangée.



SCHEMA 5

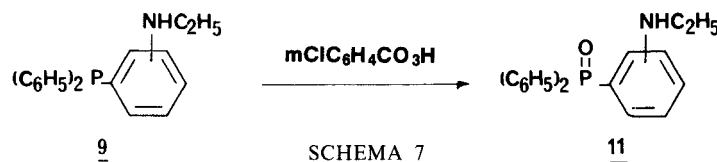
Le déplacement chimique de $-6,86$ ppm en RMN (^{31}P) de la phosphine **8** est celui d'une triarylphosphine, nettement différent du déplacement chimique des aminophosphines en général² et plus particulièrement de celui de l'aminophosphine **3** de départ ($+56,79$ ppm). Cette modification structurale est confirmée par le spectre

RMN (^1H) où le couplage $^3J_{(\text{PH})}$ observé pour la phosphine initiale a disparu et où est apparu le signal caractéristique d'un groupe N-éthylanilino: signaux du groupe éthyle et d'un proton échangeable à l'eau deutériée d'une part et signal différencié à champ fort dans le massif des protons aromatiques d'autre part. Ce dernier signal est un quadruplet ($^3J_{(\text{HH})} = 9 \text{ Hz}$, $^4J_{(\text{PH})} = 1,2 \text{ Hz}$) dû aux protons ortho du groupe éthylamino. Il constitue la partie B_2 du spectre $(\text{AB})_2\text{X}$ déjà observée pour le sel **5**. Il est donc significatif de la présence du groupe éthylamino en para sur un noyau phényle dans la phosphine **8**.



Enfin l'obtention du sel de phosphonium **10** par méthylation de la phosphine **8** constitue une preuve chimique pour cette dernière et, l'observation en RMN (^1H) de la partie $(\text{AB})_2$ complète du spectre $(\text{AB})_2\text{X}$ concernant la partie aryle, confirme la position para du groupe éthylamino.

Le composé **9** isolé à côté de la phosphine **8** est bien une phosphine isomère de celle-ci comme le montre l'analyse centésimale de son oxyde **11** obtenu par réaction avec l'acide m-chloroperbenzoïque.



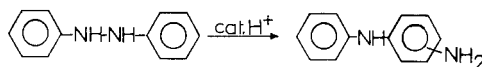
Les différentes spectroscopies tendent à prouver que le composé **9** est l'isomère ortho sans que la position du groupe éthylamino puisse être attribuée de façon définitive.

La formation des sels **5** et **6** (schéma I) correspond donc à la séquence de réactions de la voie A du schéma 4 dans laquelle la réaction de réarrangement de la N-éthylanilindiphénylphosphine est suivie d'une arylation des phosphines réarrangées isomères **8** et **9** pour aboutir finalement aux sels correspondants **5** et **6**. La structure *p*-éthylaminophényle de la phosphine réarrangée **8** est assurée par l'analyse des différents spectres des composés **5**, **7** et **11** provenant de cette phosphine. Ce réarrangement est à rapprocher, quant à la structure des produits obtenus, du réarrangement semidine des composés azotés.¹¹

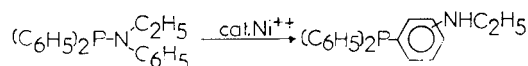
Bien que son mécanisme en soit probablement différent il faut noter que si le réarrangement semidine des composés azotés à centre nucléophile dur de l'azote est catalysé par un acide dur (le proton solvaté), le réarrangement de la N-éthylanilindiphénylphosphine à centre nucléophile mou du phosphore est catalysé par un acide mou, le nickel (II). Il constitue le premier exemple de réarrangement phosphasemidine.¹² (Schéma 8).

Nous étudions actuellement, quelles sont les limites de cette réaction en ce qui concerne le substrat ou le catalyseur et quelles en sont les caractéristiques de stéréosélectivité et de régiosélectivité.

REARRANGEMENT SEMIDINE



REARRANGEMENT PHOSPHASEMIDINE



SCHEMA 8

Remerciements: Nous remercions vivement la société Rhône-Poulenc pour l'aide financière apportée à la réalisation de ce travail.

PARTIE EXPERIMENTALE

Toutes les réactions ont été effectuées sous atmosphère d'azote sec. Les points de fusion ont été déterminés soit avec un four Mettler FP 5 soit avec une platine chauffante à microscope Leitz. Les spectres infrarouges ont été enregistrés sur un spectromètre Perkin-Elmer 221. Les spectres RMN (^1H) ont été obtenus avec un spectromètre Varian EM 360 A (60 MHz) avec le TMS comme standard interne, ceux du ^{31}P et du ^{13}C sur un spectromètre Bruker WP 80 DS avec, dans le cas du phosphore, une solution de H_3PO_4 à 86% comme référence externe et dans le cas du carbone, le TMS comme référence interne. Les déplacements chimiques sont indiqués en ppm. Dans le cas du phosphore ils sont indiqués positifs dans le sens des champs faibles par rapport au standard.

N-éthylanilindiphénylphosphine 3

Cette anilino-phosphine a été préparée selon une méthode adaptée de celle de H. Normant *et coll.*¹³ On agite à température ambiante, jusqu'à disparition du lithium, un mélange de 0,4 g (60 atg) de lithium filé, de 7,6 cm³ (60 mmoles) de *N*-éthylaniline, de 10,8 g (60 mmoles) de HMPT anhydre et de 20 cm³ de benzène anhydre. Le mélange homogène est laissé 15 heures à température ambiante. On ajoute goutte à goutte, à 0°C, une solution de 9,2 cm³ (50 mmoles) de chlorodiphénylphosphine dans 20 cm³ de benzène anhydre. Le mélange est chauffé une heure à 50°C. Après décomposition de l'amidure en excès par addition de glace pilée, la phase organique est décantée, séchée sur Na_2SO_4 et concentrée sous vide. Le HMPT distillé sous vide laisse un résidu huileux qui par cristallisation dans l'éthanol donne 7,4 g (24,3 mmoles, Rdt = 48,5%) de *N*-éthylanilindiphénylphosphine 3, F = 57,5°C (EtOH). **Analyse** $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{NP}$ (calculée): C 78,34 (78,67), H 6,55 (6,60), N 4,57 (4,59), P 10,24 (10,14). **IR** (KBr): ν (PN) = 745, 700 cm⁻¹. **RMN** (^1H) (CDCl_3): multiplet, 15H aromatiques de 7,75 à 6,75; octuplet, 2H, $>\text{N}-\text{CH}_2\text{CH}_3$, δ = 3,50, $^3\text{J}_{(\text{PH})}$ = 2,5 Hz, $^3\text{J}_{(\text{HH})}$ = 7 Hz; triplet, 3H, $>\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$, δ = 0,75, $^3\text{J}_{(\text{HH})}$ = 7 Hz. **RMN** (^{31}P): δ = +56,79.

Arylation de la N-éthylanilindiphénylphosphine 3

3,05 g (10 mmoles) de *N*-éthylanilindiphénylphosphine, 1,2 cm³ (11 mmoles) de bromobenzène et 0,022 g (0,1 mmole) de bromure de nickel anhydre[†] sont portés à 200°C pendant 24h dans un tube scellé. Le mélange réactionnel est hydrolysé à 100°C par 15 cm³ d'HBr IN. La solution aqueuse est extraite plusieurs fois au chloroforme et les phases organiques réunies sont séchées sur Na_2SO_4 et concentrées sous vide. Le résidu est dissous dans 20 cm³ de chloroforme et versé sur 300 cm³ d'éther. Le précipité filtré et recristallisé dans $\text{CHCl}_3/\text{AcOEt}$ donne 1,43 g (5,03 mmoles, Rdt = 30%) de bromure de *p*-éthylamino-

[†] Le bromure de nickel anhydre est préparé par déshydratation du trihydrate commercial chauffé 12 heures à 150°C puis 48 heures à 200°C en présence de P_2O_5 sous 0,2 torr.

phényltriphénylphosphonium **5** sous forme d'hémihydrate, $F = 263^{\circ}\text{C}$. **Analyse** $\text{C}_{26}\text{H}_{25}\text{NPBr}$, $1/2 \text{H}_2\text{O}$ (calculée): C 66,36 (66,25), H 5,55 (5,56), N 2,98 (2,97), P 6,75 (6,57), Br 17,29 (16,95). **IR** (KBr): $\nu(\text{NH}) = 3200 \text{ cm}^{-1}$. **RMN** (^1H) (CDCl_3): multiplet, 15H aromatiques de 7,75 à 6,75; multiplet, 4H aromatiques de 7,40 à 7,00; quadruplet, 2H, $\text{>N-CH}_2\text{-CH}_3$, $\delta = 3,30$, $^3J_{(\text{HH})} = 7 \text{ Hz}$; triplet, 3H, $\text{>N-CH}_2\text{-CH}_3$, $\delta = 1,32$, $^3J_{(\text{HH})} = 7 \text{ Hz}$. **RMN** (^{31}P) (CDCl_3): $\delta = +21,91$.

Oxyde de *p*-éthylaminophényldiphénylphosphine **7**

Une suspension de 2,36 g (5 mmoles) de bromure de phosphonium **5** dans 30 cm^3 de soude (2,5 N) et 50 cm^3 de benzène est portée au reflux pendant vingt heures. La phase organique est décantée. La phase aqueuse est extraite plusieurs fois au benzène. Les phases organiques sont réunies, séchées sur Na_2SO_4 et concentrées sous vide. Le résidu cristallisé dans le benzène donne 1,36 g (4,23 mmoles, Rdt = 84,5%) d'oxyde de *p*-éthylaminophényldiphénylphosphine **7**, $F = 153,5^{\circ}\text{C}$. **Analyse** $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{NOP}$ (calculée): C 74,76 (74,75), H 6,17 (6,27), N 4,63 (4,36), P 9,69 (9,64). **IR** (KBr): $\nu(\text{NH}) = 3280 \text{ cm}^{-1}$, $\nu(\text{P=O}) = 1172 \text{ cm}^{-1}$. **RMN** (^1H) (CDCl_3): multiplet, 12H aromatiques de 8,0 à 7,20; quadruplet, 2H aromatiques à 6,60 ppm; triplet, 1H, $\text{-NHC}_2\text{H}_5$, $\delta = 4,57$, $^3J_{(\text{HH})} = 5 \text{ Hz}$; doublet de quadruplets, 2H, $\text{-NHCH}_2\text{CH}_3$, $\delta = 3,15$, $^3J_{(\text{HH})} = 7 \text{ Hz}$, $^3J_{(\text{HH})} = 5 \text{ Hz}$; triplet, 3H, $\text{-NHCH}_2\text{CH}_3$, $\delta = 1,18$, $^3J_{(\text{HH})} = 7 \text{ Hz}$. **RMN** (^{13}C) (CDCl_3): $\text{C}_6\text{H}_5\text{P(O)}$: 132,2 ppm (C-ortho, $^2J_{(\text{PC})} = 9,2 \text{ Hz}$); 131,5 ppm (C-para, $^4J_{(\text{PC})} = 2,8 \text{ Hz}$); 128,3 ppm (C-méta, $^3J_{(\text{PC})} = 11,9 \text{ Hz}$) - $\text{>NC}_6\text{H}_4\text{P(O)}$: 133,8 ppm (C-ortho, $^2J_{(\text{PC})} = 11,0 \text{ Hz}$); 112,0 ppm (C-méta, $^3J_{(\text{PC})} = 12,8 \text{ Hz}$); 37,9 ppm (-N-CH_2); 14,6 ppm ($\text{-NCH}_2\text{CH}_3$). **RMN** (^{31}P) (CDCl_3): $\delta = +29,02$.

Hydrolyse des sels d'aminophosphoniums **2** ou **4**

Une suspension de 5 mmoles de sel de phosphonium dans 30 cm^3 de soude (2,5 N), recouverte de 50 cm^3 de benzène, est portée au reflux pendant 20 heures. Après refroidissement et décantation la couche benzénique est recueillie. La phase aqueuse est extraite plusieurs fois au benzène. Les phases benzéniques sont réunies, séchées sur Na_2SO_4 et concentrées sous vide. Le résidu recristallisé dans un mélange benzène/hexane fournit l'oxyde de triphénylphosphine.

Réarrangement de la *N*-éthylanilindiphénylphosphine **3**

4,5 g (14 mmoles) de *N*-éthylanilindiphénylphosphine **3** et 0,031 g (0,14 mmole) de bromure de nickel anhydre sont chauffés pendant 24 heures à 200°C dans un tube scellé. Le mélange réactionnel chromatographié sur colonne de silice avec un gradient hexane/toluène donne 1,07 g (3,5 mmoles, Rdt = 25%) de l'éthylaminophényldiphénylphosphine **9** (huile incolore) et 2,0 g (6,58 mmoles, Rdt = 47%) de *p*-éthylaminophényldiphénylphosphine **8** (huile incolore).

p-éthylaminophényldiphénylphosphine **8**

Analyse: Produit trop sensible à l'oxydation. Analyse effectuée sur le sel de phosphonium **10**. **IR** (KBr): $\nu(\text{NH}) = 3410 \text{ cm}^{-1}$. **RMN** (^1H) (C_6D_6): multiplet, 12H aromatiques de 7,80 à 7,00; quadruplet, 2H aromatiques, $\delta = 6,33$, $^3J_{(\text{HH})} = 9 \text{ Hz}$, $^4J_{(\text{PH})} = 1 \text{ Hz}$; 1H, $\text{-NHC}_2\text{H}_5$, $\delta = 3,06$; quadruplet, 2H, $\text{-NHCH}_2\text{CH}_3$, $\delta = 2,72$, $^3J_{(\text{HH})} = 7 \text{ Hz}$; triplet, 3H, $\text{-NHCH}_2\text{CH}_3$, $\delta = 0,77$, $^3J_{(\text{HH})} = 7 \text{ Hz}$. **RMN** (^{31}P) (CDCl_3): $\delta = -6,86$.

Ethylaminophényldiphénylphosphine **9**

Analyse: Produit trop sensible à l'oxydation. Analyse effectuée sur l'oxyde **11**. **IR** (KBr): $\nu(\text{NH}) = 3370 \text{ cm}^{-1}$. **RMN** (^1H) (C_6D_6): multiplet 12H aromatiques de 7,80 à 6,90; multiplet, 2H aromatiques de 6,90 à 6,35; singulet 1H, $\text{-NH C}_2\text{H}_5$, $\delta = 4,88$; quadruplet, 2H, $\text{-NHCH}_2\text{CH}_3$, $\delta = 2,83$, $^3J_{(\text{HH})} = 7 \text{ Hz}$; triplet, 3H, $\text{-NHCH}_2\text{CH}_3$, $\delta = 0,78$, $^3J_{(\text{HH})} = 7 \text{ Hz}$. **RMN** (^{31}P) (CDCl_3): $\delta = -21,65$.

Iodure de *p*-éthylaminophénylméthylidiphénylphosphonium **10**

$0,096 \text{ cm}^3$ (1,54 mmoles) d'iodure de méthyle et 0,47 g (1,54 mmoles) de *p*-éthylaminodiphénylphosphine **8** dans 10 cm^3 de benzène anhydre sont placés sous agitation pendant 24 heures à l'abri de la lumière. Le précipité blanc formé, filtré et recristallisé (Acétone/AcOEt) donne 0,654 g (1,46 mmoles, Rdt = 95%)

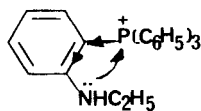
d'iodure de *p*-éthylaminophényl méthyltriphenylphosphonium **10**. F = 66°C. **Analyse** C₂₁H₂₃NPI (calculée): C 56,24 (56,39), H 5,23 (5,18), N 3,13 (3,13), P 6,92 (6,92). **IR** (KBr): ν (NH) = 3250 cm⁻¹. **RMN** (¹H) (CDCl₃): multiplet, 10H aromatiques de 8,0 à 7,50; quadruplet, 2H aromatiques, δ = 7,27, ³J_(PH) = 12 Hz, ³J_(HH) = 9 Hz; quadruplet, 2H aromatiques, δ = 6,92, ³J_(HH) = 9 Hz, ⁴J_(HH) = 3,6 Hz; singulet, 1H, —NHC₂H₅, δ = 6,00; quadruplet, 2H, —NHCH₂CH₃, δ = 3,08, ³J_(HH) = 7 Hz; doublet, 3H, P⁺—CH₃, δ = 2,87, ²J_(PH) = 13 Hz; triplet, 3H, —NHCH₂CH₃, δ = 1,28, ³J_(HH) = 7 Hz. **RMN** (³¹P) (CDCl₃): δ = +18,85.

Oxyde d'éthylaminophényldiphénylphosphine **11**

0,172 g (1 mmole) d'acide *m*-chloroperbenzoïque est ajouté à une solution de 0,305 g (1 mmole) d'éthylaminophényldiphénylphosphine **9** dans 15 cm³ de benzène. La réaction est laissée 15 minutes sous agitation à température ambiante. Le mélange réactionnel est dilué avec 15 cm³ de benzène, lavé avec 5 cm³ d'une solution aqueuse à 10% de FeSO₄, à l'eau (2 fois 10 cm³), avec 10 cm³ d'une solution aqueuse à 20% de NaHCO₃ et à l'eau (2 fois 10 cm³). Le benzène est séché sur Na₂SO₄ et concentré sous vide. Le résidu chromatographié sur colonne de silice au chloroforme donne 0,257 g (0,8 mmole, Rdt = 80%) d'oxyde d'éthylaminophényltriphenylphosphine **11**. F (CHCl₃/AcOEt) = 199°C. **Analyse** C₂₀H₂₀NOP (calculée): C 74,48 (74,77), H 6,13 (6,23), N 4,40 (4,36), P 10,04 (9,66). **IR** (KBr): ν (NH) = 3430 cm⁻¹, ν (P=O) = 1180 cm⁻¹. **RMN** (¹H) (CDCl₃): multiplet, 14H aromatiques, de 8,30 à 6,40; quadruplet, 2H, NHCH₂CH₃, δ = 3,18, ³J_(HH) = 7 Hz; triplet, 3H, NHCH₂CH₃, δ = 1,18, ³J_(HH) = 7 Hz. **RMN** (³¹P): δ = +38,40.

REFERENCES

1. H. J. Cristau, A. Chêne et H. Christol, *J. Organometal. Chem.*, **185**, 283 (1980).
2. H. J. Cristau, A. Chêne et H. Christol, *Synthesis*, 551 (1980).
3. La (N-éthylanilino) diphénylphosphine a été préparée selon B. E. Job, R. A. N. McLean et D. T. Thompson, *Chem. Comm.*, **24**, 895 (1966). Les diverses analyses ne laissent aucun doute quant à la structure de cette aminophosphine (voir Partie Expérimentale).
4. K. Fukui et R. Sudo, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **43**, 1160 (1970).
5. a) V. Mark, C. Dungan, M. Crutchfield et J. Van Mazer dans *Topics in Phosphorus Chemistry* (Ed. M. Grayson et E. J. Griffith, Interscience Publishers, New-York, 1967), Vol. 5, p. 382.
b) T. A. Albright, W. J. Freeman et E. E. Schweizer, *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 2942 (1975).
c) T. A. Albright, W. J. Freeman et E. E. Schweizer, *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 2946 (1975).
6. a) J. Meisenheimer, J. Casper, M. Horing, W. Lauter, L. Lichtenstadt et W. Samuel, *Liebigs Ann. Chem.*, **449**, 213 (1926).
b) L. Horner, H. Hoffmann, H. G. Wippel et G. Hassel, *Chem. Ber.*, **91**, 52 (1958).
c) W. E. McEwen, G. Axelrad, M. Zanger et C. A. Vanderwerf, *J. Amer. Chem. Soc.*, **87**, 3948 (1965).
d) H. Hoffmann, *Liebigs Ann. Chem.*, **630**, 1 (1960).
7. Pour des exemples analogues voir: D. E. C. Corbridge dans *Topics in Phosphorus Chemistry* (Ed. M. Grayson et E. J. Griffith, Interscience Publishers, New-York, 1969), vol. 6, p. 235.
8. T. A. Albright, W. J. Freeman et E. E. Schweizer, *J. Org. Chem.*, **40**, 3437 (1975).
9. Ce résultat peut se justifier par la structure ortho dans laquelle il faut tenir compte de l'interaction dipolaire probable entre le doublet de l'azote et la charge positive sur le phosphore qui facilite ainsi le départ du groupe N-éthylanilino.



SCHEMA 9

10. Les deux phosphines **8** et **9** sont extrêmement sensibles à l'oxydation et sont instantanément dégradées par les solvants halogénés.
11. H. J. Shine dans *Mechanism of Molecular Migration* (Ed. Thyagarajan, Interscience Publishers, New-York, 1969), vol. 2, p. 191.

12. Un réarrangement sigmatropique [1, 3] de type anionotrope d'une liaison P—N a été décrit récemment par: D. Hellwinkel, G. Hofman et F. Lammerzahn, *Tetrahedron Letters*, 3241 (1977). Alors que notre réarrangement correspond à une isomérisation, celui décrit par Hellwinkel et coll. intervient au cours d'une réaction dans laquelle le groupe N-éthylamino substitue un brome fixé initialement sur le noyau aromatique.
13. H. Normant et Th. Cuvigny, *Organometal. Chem. Synth.*, 232 (1977).