

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>

SYNTHESES D'OXYDES DE PHOSPHINES OPTIQUEMENT ACTIFS PAR LA TECHNIQUE DU TRANSFERT DE PHASE

J. Bourson^a; T. Goguillon Et^a; S. Juge^a

^a Laboratoire de chimie générale, Conservatoire National des Arts et Métiers, Paris Cedex 03

To cite this Article Bourson, J. , Et, T. Goguillon and Jugé, S.(1983) 'SYNTHESES D'OXYDES DE PHOSPHINES OPTIQUEMENT ACTIFS PAR LA TECHNIQUE DU TRANSFERT DE PHASE', Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 14: 3, 347 – 356

To link to this Article: DOI: 10.1080/03086648308073267

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/03086648308073267>

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.

SYNTHESES D'OXYDES DE PHOSPHINES OPTIQUEMENT ACTIFS PAR LA TECHNIQUE DU TRANSFERT DE PHASE

J. BOURSON, T. GOGUILLOU et S. JUGÉ

*Laboratoire de chimie générale, Conservatoire National des Arts
et Métiers, 292 rue Saint Martin 75141 Paris Cedex 03*

(Received September 24, 1982)

Asymmetric induction in phosphine oxides **5-8** synthesized from prochiral phosphonium compounds **1-4** is reported. When **1-4** react under PTC conditions using an optically active quaternary ammonium salt as a chiral catalyst, phosphine oxides **5-8** are obtained with 0-8% enantiomeric excess. Some chiral catalysts derived from *N*-methylephedrine, quinine, epiquinidine, cinchonine and cinchonidine containing a secondary hydroxyl group have been tested in this reaction. The influence of molecular structure of the catalyst, concentration, solvent and the reaction time on the stereoselectivity is discussed.

INTRODUCTION

La décomposition des sels de phosphoniums quaternaires par les hydrures, les alcoolates, la soude ou par réduction cathodique est bien connue (Schéma 1).^{1,2} La stéréochimie et le mécanisme de ces réactions ont été étudiés par de nombreux auteurs dont W. Mc Ewen et L. Horner.^{1,2}

L'utilisation de phosphoniums prochiraux tels que **1-4** pour la préparation de phosphines ou d'oxydes de phosphines, par une réaction asymétrique, présentait un attrait du fait de sa simplicité. Ceci nous a conduit à étudier la décomposition de **1-4** par des hydrures d'aluminium et de lithium modifiés, par un alcoolate optiquement actif, mais sans obtenir d'induction asymétrique significative. Dans le cas de la réaction des phosphoniums **1-4** avec la soude, nous décrivons³ le premier exemple de préparation par la technique du transfert de phase, de composés organophosphorés optiquement actifs où le phosphore est porteur de la chiralité.

RESULTATS

Nous avons réalisé la réaction des phosphoniums **1-4** avec la soude, dans les conditions d'un transfert de phase et selon le mode opératoire suivant:

A 22°C, dans un ballon de 100 ml, 1 mmole de phosphonium et 2 mmoles de chlorobenzène sont dissous dans 10 ml de solvant organique. Au temps zéro, 10 ml de soude sont ajoutés sous agitation rapide qui est maintenue constante durant toute la durée de la réaction. Des prélèvements de la phase organique sont effectués à temps réguliers, et analysés en CPG. Le toluène formé par décomposition du phosphonium (Schéma 2) est dosé par rapport au chlorobenzène, étalon interne.

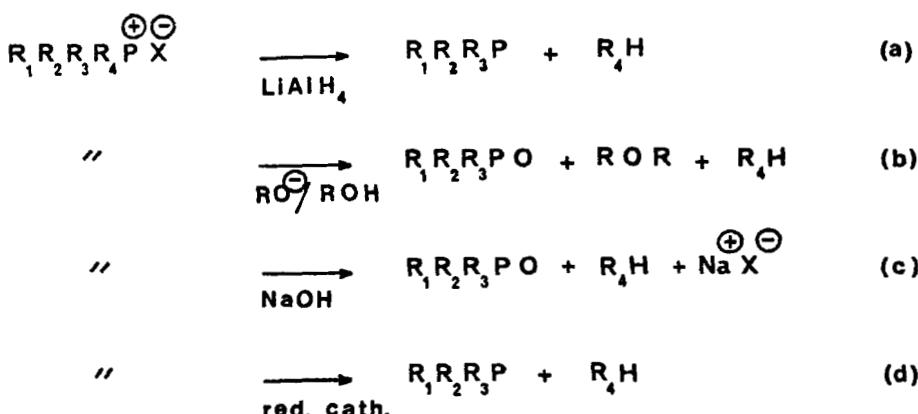
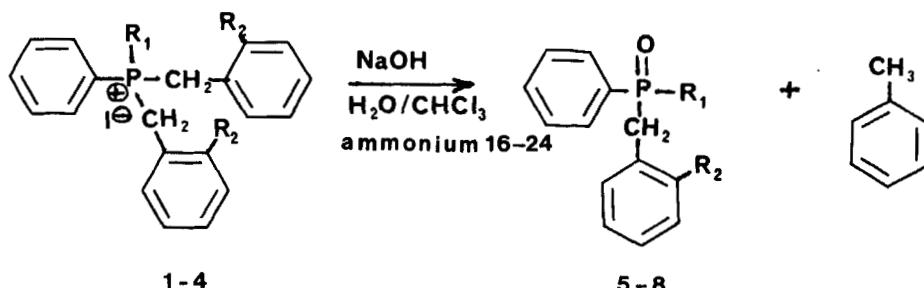


SCHÉMA 1

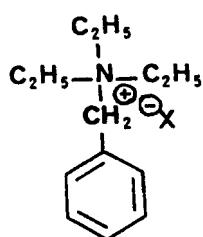
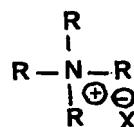
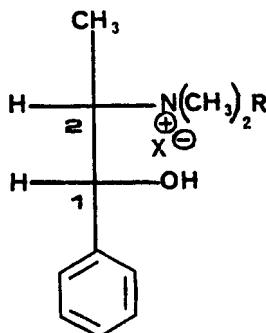


- | | | |
|-----|-------------------------------------|------------------------------------|
| 1-4 | $\text{R}_1 = \text{CH}_3$ | $\text{R}_2 = \text{H}$ |
| 2-6 | $\text{R}_1 = \text{C}_2\text{H}_5$ | $\text{R}_2 = \text{H}$ |
| 3-7 | $\text{R}_1 = \text{C}_3\text{H}_7$ | $\text{R}_2 = \text{H}$ |
| 4-8 | $\text{R}_1 = \text{CH}_3$ | $\text{R}_2 = \text{CH}_3\text{O}$ |

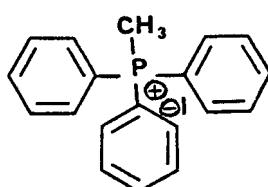
SCHÉMA 2

En présence du seul mélange soude-solvant, les iodures de phosphoniuns quaternaires (à la différence des chlorures) ne sont pratiquement pas décomposés (Figure 1d). En présence d'ammoniums tels que **16-24** la réaction se produit (Figure 1a, b, c) avec une vitesse fonction de la concentration en catalyseur.

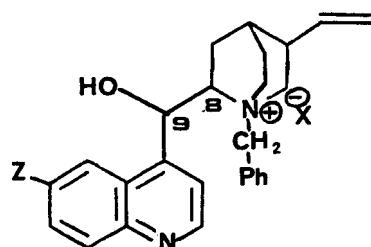
Les oxydes de phosphines obtenus par cette méthode, sont purifiés par chromatographie répétée sur plaque d'alumine (éluant AcOEt), sur silice (éluant acétone), et/ou sur colonne. Le contrôle de l'activité optique est effectué entre chaque opération de purification.⁴ Ces précautions sont nécessaires pour écarter tout risque de pollution de l'oxyde de phosphine formé, par des impuretés optiquement actives.⁵

9 $X = Cl$ 10 $X = Br$ 11 $X = Cl$ $R = CH_3$ 12 $X = Cl$ $R = C_2H_5$ 13 $X = Br$ $R = nC_4H_9$ 

configuration 1R, 2S

14 $R = CH_3$ $X = I$ 16 $R = PhCH_2$ $X = Cl$ 17 $R = PhCH_2$ $X = Br$ 18 $R = C_{16}H_{33}$ $X = Br$ 

15

configuration
C-9 C-8X Z $C-9$ $C-8$ 19 Cl CH_3O R S20 Br CH_3O R S21 Cl CH_3O R R

22 Cl H R S

23 Br H S R

24 Cl H S R

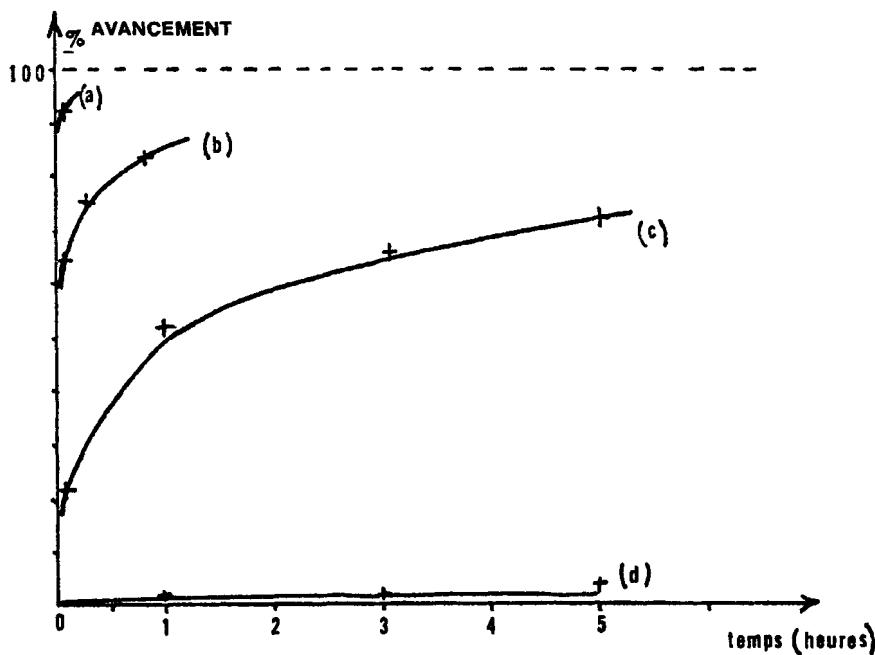


FIGURE 1 Influence de la concentration en **24** sur l'avancement de la décomposition du phosphonium **1** (22°C/NaOH 10%/1 mmole **1**); (a) $[24]/[1] = 2$; (b) $[24]/[1] = 1$; (c) $[24]/[1] = 0,2$; (d) $[24] = 0$.

Nous avons étudié successivement l'influence:

- de divers sels d'ammoniums quaternaires et de leur concentration (Tableau I)
- de la concentration en soude (Tableau II)
- du solvant (Tableau III)
- de l'avancement de la réaction (Tableau IV)

sur l'induction asymétrique.

DISCUSSION

Les ammoniums **9–14** ne donnent pas lieu à la réaction dans les conditions étudiées. **21, 24** bien qu'insolubles dans le chloroforme, tout comme **14**, s'avèrent être d'excellents catalyseurs. Il ressort que ce transfert de phase est particulièrement sensible au choix de l'ammonium quaternaire, pour des raisons soit mécanistique (rôle des groupements OH et *N*-benzyl) soit de partage et d'extraction d'anion entre les deux phases. Les expériences 1,2 du Tableau I montrent que le chlorure de *N*-méthyléphédrinium **16** donne une meilleure induction asymétrique que le bromure correspondant **17**. Ce qui n'est pas le cas des sels de quininium **19, 20** (Tableau I; exp: 4, 5) et de cinchoninium **23, 24** (Tableau I; exp: 8, 9). La *N*-méthyléphédrine

TABLEAU I

Résultats de la synthèse d'oxydes de phosphines **5-8** par réaction des iodures de phosphoniums **1-4**, dans les conditions de T. P.^{a,b} et en présence des catalyseurs **16-24**

No.	Phosphonium	Catalyseur	[Catalyseur] [Phosphon.]	Oxyde de phosphine	[α] _D ^{20c}	ee ± 0,5%	Configurations	
							Catalyseur ^f	Oxyde de phosphine
1	1	16	1,0	5	+ 1,93	3,7 ^d	2S	R
2	1	17	0,5	5	+ 1,23	2,4	2S	R
3	1	18	0,2	5	+ 1,37	2,7	2S	R
4	1	19	0,2	5	+ 3,22	6,5	8S	R
5	1	20	0,2	5	+ 3,20	6,5	8S	R
6	1	21	0,2	5	- 1,20	2,3	8R	S
7	1	22	0,2	5	+ 3,79	7,4	8S	R
8	1	23	0,2	5	- 3,65	7,1	8R	S
9	1	24	0,2	5	- 3,62	7,1	8R	S
10	1	24	2,0	5	- 3,68	7,1	8R	S
11	2	16	0,5	6	+ 0,23	(e)	2S	(g)
12	2	23	0,2	6	- 0,90	(e)	8R	(g)
13	3	20	0,5	7	- 0,00	—	8S	—
14	3	23	0,2	7	- 1,40	(e)	8R	(g)
15	4	23	1,0	8	- 0,00	—	8R	—
16	4	20	1,0	8	+ 0,10	(e)	8S	(g)

^a22°C/NaOH 10%/1mmole phosphonium/CHCl₃.

^bLa réaction est arrêtée après 14 h d'agitation (rendt. 80%).

^cc = 1-3 méthanol.

^dD'après le pouvoir rotatoire max. décrit: + 51,4°.⁶

^e[α]_D max. non connu.

^fConf. abs. du carbone asymétrique en α de l'ammonium.

^gConf. abs. non connue.

TABLEAU II

Influence de la concentration en soude sur la pureté optique de **5**, obtenu à partir de **1**, dans les conditions de T.P.^a

Catalyseur	[Catalyseur] [Phosphonium]	[NaOH]	[α] _D ^{20b}	ee ± 0,5% ^c
16	1	10%	+ 1,93°	3,7
16	1	1%	+ 1,45°	2,8
24	0,2	5%	- 3,55°	6,9
24	0,2	10%	- 3,62°	7,1
24	0,2	25%	- 3,09°	6,0
24	0,2	50% ^d	- 1,87°	3,0

^a22°C/CHCl₃/1 mmole phosphonium **1**/temps de réact. 14 h.

^bc = 1-3 méthanol.

^c[α] max = + 51,4°.⁶

^dEn absence de catalyseur **24**, **1** ne réagit pratiquement pas.

TABLEAU III

Etude de l'activité optique de **5** en fonction du solvant employé pour la réaction de T.P.^a

Solvant	$[\alpha]_D^{20}$ ^b	e.e $\pm 0,5\%$ ^c	Constante dielectrique ^d
CHCl ₃	+ 1,93°	3,7	4,48
C ₆ H ₆	+ 1,6°	3,1	2,28
p-Xylène	+ 0,6°	1,2	2,27
((CH ₃) ₂ CH) ₂ O	+ 0,64°	1,2	3,88
CH ₂ Cl ₂	+ 1,75°	3,4	3,80

^a22°C/NaOH 10%/1 mmole **1**/0,2 mmole **16**.^bc = 1-3 méthanol.^c[α]_Dmax = + 51,4°.⁶^dD'après la table des constantes diélectriques des liquides purs, Handbook Chemistry Phys. 57th-CRC Press.

TABLEAU IV

Etude de l'activité optique de **5**, en fonction de l'avancement de la réaction de T.P.^a

Temps	Avancement % ^b	$[\alpha]_D^{20}$ ^c	e.e $\pm 0,5\%$ ^d
7 mn	25	- 4,48	8,7
50 mn	50	- 3,62	7,1
6 h	80	- 3,99	7,8

^a22°C/CHCl₃/NaOH 10%/1 mmole de **1**/0,2 mmole de **24**.^bDosage par CPV du toluène formé par rapport au chlorobenzène étalon.^cc = 1-3 méthanol.^d[α]_Dmax = + 51,4°.⁶

étant une molécule plus petite que la quinine ou la cinchonine, donne des ammoniums quaternaires d'efficacité catalytique apparemment variable, selon l'halogénure d'alkyle utilisé pour la quaternisation. L'étude de la chiralité de l'oxyde de phosphine obtenu (Tableau I), indique qu'une configuration absolue R est donnée par un ammonium quaternaire porté par un carbone asymétrique S. Bien que la chiralité de la fonction β hydroxyle de l'ammonium semble moins liée au résultat de l'induction (cas de **21**—Tableau I—exp: 6), nous pensons que le groupement OH contribue à stabiliser la conformation de la paire d'ion $\Rightarrow \text{N}^{\oplus}\text{OH}^{\ominus}$ comme par exemple sur la Figure 2.

Cet aspect des interactions réactif/site chargé intéresse la stéréosélectivité des réactions de catalyse de transfert de phase et micellaire, ce qui n'est pas sans rappeler certains systèmes enzymatiques. Nous rappelons que dans le cas de la catalyse micellaire d'hydrolyse d'ester, il a été montré⁷ que la chiralité de l'atome porteur de la charge, ne suffisait pas à induire de l'activité optique, ce qui rejoignait une idée avancée par McIntosh.⁸

Si la concentration en catalyseur de transfert de phase ne modifie pas de façon sensible le résultat de l'induction asymétrique (Tableau I—exp: 9, 10), on constate une baisse de pureté optique de l'oxyde **5**, lorsque la concentration de la soude est égale à 50% (Tableau II). Nous attribuons cette diminution à l'existence de réactions

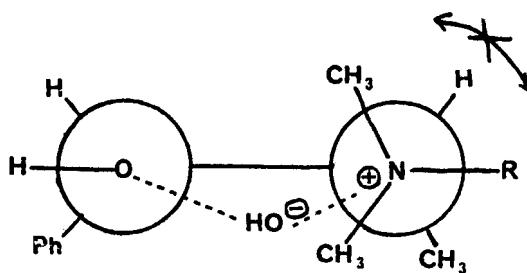


FIGURE 2 Représentation d'une conformation privilégiée d'une paire d'ion entre un ammonium quaternaire tel que **16-18** et un hydroxyde.

de décomposition de l'ammonium quaternaire et/ou du phosphonium selon une réaction de Wittig⁵ donnant lieu à la formation d'oxyde de phosphine racémique.⁹

Le Tableau III rassemble les résultats d'induction asymétrique obtenus pour cette réaction de transfert de phase, en utilisant différents solvants organiques. Nous ne notons pas de relation particulière, entre la constante diélectrique du solvant employé et le résultat de l'induction asymétrique. Cela diffère de ce qui avait été mis en évidence pour d'autres réactions de transfert de phase.¹⁰

Alors que la cinétique de décomposition des sels de phosphoniums par la soude est connue comme étant du pseudo 1^{er} ordre^{1,11} par rapport au cation phosphonium, dans les conditions du transfert de phase décrit cela est plus complexe. Lorsque la réaction est effectuée en présence d'iodure de méthyl triphényl phosphonium **15**, nous constatons un ralentissement de la vitesse, et une diminution sensible de l'activité optique.¹² L'iodure de phosphonium **15** ne catalysant pas à lui seul la réaction de décomposition de **1**, ces résultats pourraient s'expliquer pour les raisons suivantes.

- (a) échange lent d'hydroxyle entre les cations phosphoniums, au sein de la phase organique, entraînant une certaine racémisation.
- (b) assistance compétitive entre l'ammonium quaternaire et le phosphonium à la décomposition de l'anion pentacovalent PO^{\ominus} (Schéma 3).

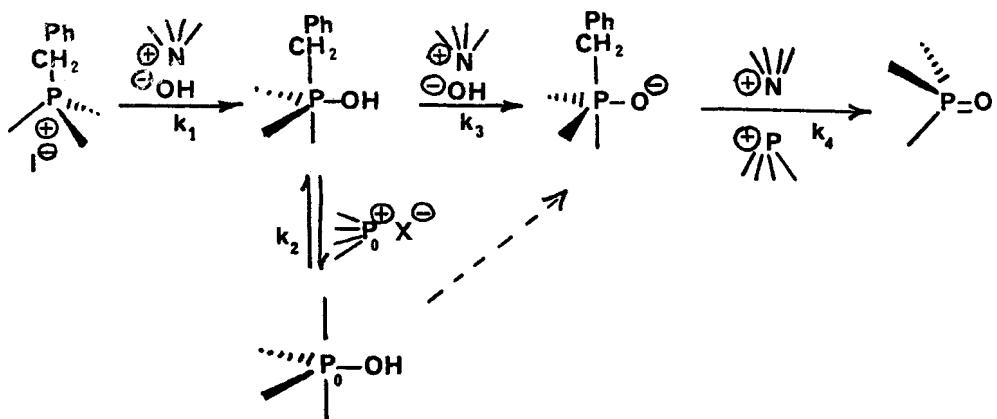


SCHÉMA 3

C'est au cours de la première étape (Schéma 3), d'interaction entre l'hydroxyde d'ammonium et l'iodure de phosphonium qu'aurait lieu l'induction asymétrique (synthèse asymétrique). La décomposition de l'hydroxyde de phosphonium et de l'anion PO^{\ominus} conservant la chiralité de l'atome de phosphore (1) (2) (étape 3 et 4—Schéma 3). Par ailleurs, l'échange d'anions entre les cations phosphoniuns (étape 2—Schéma 3), serait suffisamment lent ($k_2 < k_3, k_1$) pour ne pas entraîner une trop grande racémisation. Ceci est confirmé par le fait que la pureté optique de l'oxyde de phosphine formé, ne varie pas de façon notable au cours de la réaction (Tableau IV).

CONCLUSION

Dans les conditions d'un transfert de phase, les iodures de phosphoniuns prochiraux **1–4** sont transformés avec de bons rendements, en oxydes de phosphines correspondants **5–8**. L'utilisation d'ammoniums quaternaires optiquement actifs tels que **16–24**, comme catalyseurs, rend la réaction légèrement stéréosélective. L'activité optique obtenue apporte des renseignements utiles quant aux interactions mises en jeu dans ces réactions de catalyse de transfert de phase. L'étude cinétique de la réaction et la stéréosélectivité observée, permettent de proposer un mécanisme de réaction mettant en évidence les échanges d'anions entre les différents cations de la phase organique.

PARTIE EXPERIMENTALE

La chromatographie préparative est effectuée sur plaque de silice Merck Art. 5637 (éluant acétone), d'alumine Merck Art. 5726 (éluant AcOEt) et sur colonne silice Merck Art. 7734. Les spectres IR et RMN du proton sont pris sur appareil Perkin Elmer 197 et R32. Le chromatographe en phase gazeuse utilisé pour les dosages est un Carlo Erba Fractovap 2150. Les pouvoirs rotatoires sont mesurés avec un polarimètre Perkin Elmer 241. Les analyses données correspondent à une précision supérieure à 0,3%.

Sels d'ammonium quaternaires. Les chlorure et bromure de benzyl triéthylammonium **9, 10**, chlorure de tétraethyl et tétraméthylammonium **12, 11**, bromure de tétrabutyl ammonium **13**, bromure de *N,N*-benzyl méthyl épédrinium **17**, chlorure de *N*-benzyl quininium **19**, chlorure de *N*-benzyl cinchoninium **24** et le chlorure de *M*-benzyl cinchonidinium **22** sont des produits commerciaux (Fluka-Serlabo). L'iode de *N,N*-diméthyl épédrinium **14** et le chlorure de *N,N*-benzyl méthyl épédrinium **16** ont été préparés comme décrits.^{13, 14}

*Bromure de *N,N*-hexadécyl méthyl épédrinium 18.* 3,6 g de *N*-méthyl épédrine et 6,1 g de bromure d'hexadécyle sont mis à reflux dans 100 ml d'éthanol absolu pendant 24 h. Après concentration, le résidu est repris avec de l'éther diisopropylique entraînant ainsi la précipitation. Après filtration, les cristaux sont recristallisés dans l'acétone.

F = 96° pour 116–117° (EtOH);¹⁵ rendt: 60%; $[\alpha]_D^{20} = 10,45^\circ$ (c = 2, MeOH); $[\alpha]_D^{20} = -10,1^\circ$ (c = 2, EtOH). Analyse: $C_{27}H_{50}\text{BrNO}$: Calc. (%): C, 66,9; H, 10,4; Br, 16,5; N, 2,9; O, 3,3. Tr. (%): C, 67,4; H, 10,1; Br, 16,4; N, 2,9; O, 3,3.

*Bromure de *N*-benzyl quininium 20.* Préparé selon un mode opératoire similaire à celui décrit pour le chlorure de *N*-benzyl quininium **19**,¹⁶ rendt: 40%; F = 175° (MeOH); $[\alpha]_D^{20} = -128^\circ$ (c = 2, CHCl_3). Analyse: $C_{27}H_{31}\text{BrN}_2\text{O}_2, \text{H}_2\text{O}$: Calc. (%): C, 63,2; H, 6,5; N, 5,5; Br, 15,6; O, 9,3. Tr. (%): C, 63,0; H, 6,2; N, 5,5; Br, 15,7; O, 9,1.

*Chlorure de *N*-benzyl épiquinidinium 21.* L'épiquinidine utilisée pour cette synthèse a été préparée par réduction au borohydrure de sodium de la quinidinone, dans l'éthanol absolu.¹⁷ 3,7 g d'épiquinidine et 1,3

g de chlorure de benzyle sont mis à reflux dans 500 ml d'éthanol absolu pendant 48 h. Après concentration, le résidu laisse déposer des cristaux. F = 208° EtOH; rendt: 30%; $[\alpha]_D^{20} = +14,14^\circ$ (c = 1, MeOH). Analyse: C₂₇H₃₁CIN₂O₂, C₂H₅OH: Calc. (%): C, 70; H, 7,5; Cl, 7,1; N, 5,6; O, 9,7. Tr. (%): C, 70; H, 7,4; Cl, 7,5; N, 5,7; O, 9,8.

Bromure de N-benzyl cinchoninium 23. 9 g de cinchonine et 4,5 g de bromure de benzyle sont mis à reflux 24 h dans 1 l d'éthanol absolu. Après concentration, le résidu se solidifie. Repris avec un mélange MeOH/acétone, des cristaux sont obtenus: rendt 50%; F = 260° décomp. (recrist. MeOH-acétone 1/10); $[\alpha]_D^{20} = +171,96^\circ$ (c = 1, MeOH). Analyse: C₂₆H₂₉N₂OBr: Calc. (%): C, 67,1; H, 6,3; Br, 17,2; N, 6,0; O, 3,4. Tr. (%): C, 67,3; H, 6,3; Br, 17,0; N, 6,2; O, 3,2.

Sels de phosphonium. L'iodure de méthyl triphénylphosphonium **15** est un produit commercial (Alfa). Les iodures de dibenzyl méthyl phényl phosphonium **1**, dibenzyl éthyl phényl phosphonium **2** et dibenzyl n-propyl phényl phosphonium **3**, sont préparés selon un mode opératoire décrit pour **1**.¹⁸ Analyses: **1** C₂₁H₂₂IP: Calc. (%): C, 58,3; H, 5,1; I, 29,4; P, 7,2. Tr. (%): C, 58,2; H, 5,1; I, 29,5; P, 7,3. **2** C₂₂H₂₄IP: Calc. (%): C, 59,2; H, 5,4; I, 28,4; P, 6,9. Tr. (%): C, 59,2; H, 5,4; I, 27,6; P, 6,9. **3** C₂₃H₂₆IP: Calc. (%): C, 60,0; H, 5,7; I, 27,6; P, 6,7. Tr. (%): C, 60,0; H, 5,7; I, 27,4; P, 6,9.

L'iodure de di(méthoxy-2 phényl méthyl)phényl phosphonium **4** est préparé selon un mode opératoire similaire à **1**, en utilisant du chlorure de méthoxy-2 phényl méthyle à la place du chlorure de benzyle. **4**: F = 168°, RMN ¹H(CDCl₃): doublet 3H 2,5 ppm; singulet 6H 3,5 ppm; doublet 4H 4,25 ppm; multiplet 13H 6,6–8 ppm.

Analyse: C₂₃H₂₆IO₂P: Calc. (%): C, 56,1; H, 5,3; I, 25,8; O, 6,5; P, 6,3. Tr. (%): C, 56,2; H, 5,3; I, 25,6; O, 6,4; P, 6,3.

Réaction avec la soude dans les conditions de T.P. Les réactions ont été effectuées selon le mode opératoire décrit dans les pages précédentes. Lorsque la réaction a lieu sur 1 mmole de produit (10 ml de soude 10% + 10 ml CHCl₃), le traitement est le suivant: après ajout de 20 ml d'eau, le chloroforme est décanté, et la phase aqueuse réextraite avec 3 × 10 ml de CHCl₃. Les différentes fractions de la phase organique sont regroupées, lavées à l'eau, séchées puis évaporées. Le résidu obtenu est repris avec 2 ml de CH₂Cl₂ et déposé sur 2 plaques 20 × 20 de silice pour la chromatographie préparative. Après élution à l'acétone, l'oxyde de phosphine est extrait de la silice par le méthanol (rf plaque 0,3–0,5 pour **5–8**). L'évaporation du méthanol donne le produit attendu qui est repris avec quelques ml de CHCl₃, et placé dans un pilulier taré. La solution pour mesurer le pouvoir rotatoire est faite par pesée du solvant dans le pilulier.

Contrôle CPV de l'apparition du toluène. Colonne Apiezon L 15% 2 m—four 120°—inj 160°—débit 14 ml/mn. Le toluène a dans ces conditions un temps de rétention de 4 min 30 s, et le chlorobenzène 10 min. Le méthyl-2 anisole est dosé dans des conditions similaires, sur la même colonne, également par rapport au chlorobenzène.

REMERCIEMENTS

Nous remercions M. le Professeur H. B. Kagan pour l'intérêt qu'il a porté à notre travail.

REFERENCES ET NOTES

- W. McEwen, L. Maier, et B. Miller, "Topics in phosphorus chemistry," eds. M. Grayson, E. J. Griffith, Vol. 2, Interscience Pub., J. Wiley & Sons, N.Y.
- E. L. Eliel et N. Allinger, "Topics of stereochemistry," Vol. 3, J. Wiley, Interscience, N.Y.; R. Luckenbach, *Z. Naturforsch.*, **31b**, 1127 (1976).
- Ce travail a fait l'objet d'une communication préliminaire par affiche, aux journées d'Orsay Sept. 77.
- L'utilisation de sels d'ammonium quaternaires dérivés de la quinine ou de la cinchonine, entraîne une légère pollution en produit optiquement actif, par migration superficielle, lors d'une séparation par chromatographie sur plaque préparative. Afin de tester l'efficacité de la purification, 180 mg de racémique **5** sont mis pendant 24 h dans les conditions du transfert de phase, avec 100 mg de **24**. Après traitement sur plaque d'alumine ou de silice, **5** a un $[\alpha]_D^{20}$ apparent de +0,4° et +1° dans le second cas. Cette activité optique disparaît après une deuxième purification.
- E. V. Dehmlow et S. S. Dehmlow, Phase transfer catalysis, monographs in modern chemistry, Verlag chemie 1980.

6. K. Naumann, G. Zon et K. Mislow, *J. Amer. Chem. Soc.*, **91**, 7012 (1969).
7. S. Jugé et G. Meyer, *Tetrahedron*, **36**, 959 (1980).
8. J. M. McIntosh, *Tet. Letters*, **5**, 403 (1979).
9. Nous avons observé que l'ajout d'une cétone au milieu réactionnel, entraîne une baisse de l'activité optique de l'oxyde de phosphine. Nous reprenons ces expériences pour confirmation.
10. H. Wynberg et B. Greijdanus, *J.C.S., Chem. Commun.*, 427 (1978).
11. W. E. McEwen, G. Axelrad, M. Zanger et C. A. Vanderwerf, *J. Amer. Chem. Soc.*, **87**, 3948 (1965).
12. 1 mmole de **1** + 1 mmole de **15** + 0,2 mmole de **24**, dans les conditions du transfert de phase ($\text{CHCl}_3/\text{NaOH } 10\%$) donne un oxyde de phosphine **5** avec 2,5% e.e, contre 7,1% e.e en absence de **15**.
13. F. Fischer, *Chem. Ber.*, **94**, 893 (1961).
14. S. Julia, A. Giebreda, J. Guixer, J. Masana, A. Tomas et S. Colonna, *J. Chem. Soc., Perkin I*, 574 (1981).
15. J. Masse et E. Parayre, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 395 (1978).
16. W. A. Jacobs et M. Heidelberger, *J. Amer. Chem. Soc.*, 2090 (1919).
17. J. Gutzwiler et M. Uskokovic, *Hel. Chim. Acta*, **56**, Fasc. 5, No. 145, 1494 (1973).
18. W. Bailey, S. A. Bucker et F. Marktscheffel, *J. Org. Chem.*, **25**, 1996 (1960).