

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>

SYNTHESE ET STRUCTURE D'OXYDES ET DIOXYDES DE PHOSPHINES TERTIAIRES

Nicole Platzter^a; Francois Dardoise^a; Wilfrid Bergeret^b; Jean Claude Gautier^b; Serge Raynal^b

^a Laboratoire de Chimie Organique et Structurale, Paris Cedex, France ^b Centre de Recherches du Bouchet, Vert le Petit, France

To cite this Article Platzter, Nicole , Dardoise, Francois , Bergeret, Wilfrid , Gautier, Jean Claude and Raynal, Serge(1986) 'SYNTHESE ET STRUCTURE D'OXYDES ET DIOXYDES DE PHOSPHINES TERTIAIRES', Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 27: 3, 275 — 284

To link to this Article: DOI: 10.1080/03086648608072780

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/03086648608072780>

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.

SYNTHESE ET STRUCTURE D'OXYDES ET DIOXYDES DE PHOSPHINES TERTIAIRES

NICOLE PLATZER et FRANCOIS DARDOISE

*Laboratoire de Chimie Organique et Structurale, ERA 557, Bat F,
4 place Jussieu, 75230 Paris Cedex 05, France*

WILFRID BERGERET, JEAN CLAUDE GAUTIER
et SERGE RAYNAL*

*Centre de Recherches du Bouchet, Société Nationale des Poudres et Explosifs,
91710 Vert le Petit, France.*

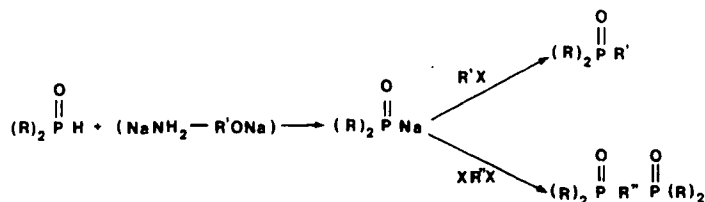
(Received May 23, 1985; in final form October 22, 1985)

Tertiary phosphine oxides have been prepared in excellent yield from primary alkyl halides and dihalides or aromatic halides and activated sodium phosphinates obtained by reaction of dialkyl phosphine oxides with complex bases ($\text{NaNH}_2/\text{tBuONa}$). We have studied by ^{13}C NMR the structure of these compounds. We have reported more particularly the influence of carbon atoms number between the two phosphorus in the case of dioxides and the influence of some parameters such as the temperature and the solvent on the NMR spectra.

INTRODUCTION

L'action des métaux alcalins sur les oxydes de phosphines secondaires $\text{R}_2\text{P(O)H}$ dans des solvants tels que le dioxanne, le diglyme, le THF ou le toluène a permis l'obtention d'une grande variété de phosphinites alcalins.¹⁻⁴ Les organolithiens dans le THF et certains alcoolates dans l'éthanol permettent également l'obtention de ces composés.⁵⁻⁷ L'augmentation du pouvoir basique de l'amidure de sodium constatée lors de la formation des bases complexes^{8,9} nous a suggéré que celles-ci pouvaient être des agents de métallation efficaces lors de la préparation des phosphinites alcalins à partir des oxydes de phosphines secondaires, et devaient permettre la condensation d'halogénures variés sur ces intermédiaires.^{10,11}

Suite à ces travaux nous avons axé notre étude sur la synthèse d'oxydes de phosphines tertiaires symétriques et dissymétriques en présence de composés halogénés selon le schéma réactionnel suivant:



*Author to whom all correspondence should be addressed.

Nous avons plus particulièrement abordé la synthèse des dérivés de l'oxyde de dioctylphosphine, ce choix nous a été dicté par la recherche de composés dont les propriétés complexantes vis à vis des métaux seraient supérieures à celles de l'oxyde de trioctylphosphine (TOPO) qui est à l'heure actuelle très largement utilisé dans le domaine de l'extraction liquide-liquide.

RESULTATS ET DISCUSSION

Synthèse

Les conditions expérimentales sont inspirées de celles utilisées par Caubère et coll.^{12,13} au cours de leurs études de la condensation des halogénures aryliques avec les thiolates de sodium et les amines secondaires. Les résultats que nous avons obtenus étant pleinement satisfaisants, nous n'avons pas cherché à faire varier les rapports des différents réactifs.

Nous avons effectué la condensation d'un certain nombre de dérivés halogénés avec le phosphinite alcalin obtenu par réaction du dioctyl phosphine oxyde (DOPO) avec la base complexe NaNH_2 —*t*BuONa dans le THF. Les résultats obtenus sont consignés dans le Tableau 1. Les rendements indiqués ont été déterminés sur les produits recristallisés dans l'hexane. Pour tous les composés nous avons contrôlé par infra rouge la disparition de la bande à 2360 cm^{-1} caractéristique de la liaison P—H et qui dénote la présence de DOPO résiduel.

Pour le composé **5**, nous pouvons noter une divergence très importante entre le point de fusion de la littérature¹⁴ et celui que nous avons déterminé. Après vérification que notre composé n'était pas hydraté par un entraînement azéotropique au benzène nous avons constaté que le point de fusion restait inchangé (91°C) et que le taux d'eau résiduel du composé était de 0.4% ce qui est très insuffisant pour former un hydrate. En effet une molécule d'eau conduirait à un taux d'eau voisin de 3%. Nous devons donc conclure à une erreur dans la publication de cet auteur. Les rendements très médiocres observés au cours de la synthèse du composé **4** sont essentiellement dus à la très grande difficulté de la recristallisation. Ce fait a déjà été mentionné par Richard et coll.¹⁵ qui ont montré que la distillation entraînait la décomposition du produit. Il est d'autre part vraisemblable que le caractère faiblement acide des protons du groupement méthylène conduit à des réactions secondaires.

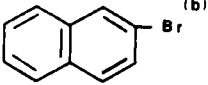
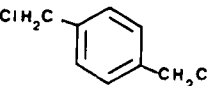
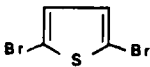
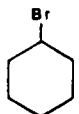
La constatation la plus importante qui se dégage au vu des résultats est qu'il y a seulement réaction avec les halogénures aromatiques et les halogénures primaires aliphatiques et que les halogénures secondaires et tertiaires ne réagissent pas dans les conditions opératoires utilisées.

L'étude par GPC du produit de la réaction du DOPO avec le bromure de cyclohexyle nous a montré que l'halogénure ne subit pas de modification et que la formation de cyclohexène est exclue. Ces résultats peuvent être expliqués si l'on considère que dans un solvant tel que le THF la réaction avec les halogénures aliphatiques s'effectue probablement par un mécanisme SN_2 .

Il est bien connu que cette réaction qui implique la formation d'un état de transition est fortement sujette aux perturbations d'ordre stérique.¹⁰ Elle est donc défavorisée dans le cas des halogénures secondaires et tertiaires.

TABLEAU I

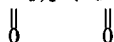
Réaction des halogénures (RX) et dihalogénures (XRX) avec des phosphinates de sodium préparés par des bases complexes

N°	RX ou XRX	Rdt %	pF °C	pF lit: °C	calculé			trouvé		
					C	H	P	C	H	P
1	C ₆ H ₅ Br	70	41	41 ²⁷	75.35	11.24	8.84	75.30	11.26	8.92
2	C ₈ H ₁₇ Cl	72	51	51 ²⁸	74.52	13.33	8.01	74.50	13.35	8.08
3	C ₄ H ₉ (OCH ₂ CH ₂) ₃ Cl ^c	55	152	152 ²⁹	67.46	12.01	6.70	67.60	12.15	6.58
4	BrCH ₂ Br	40	37		70.64	12.61	11.05	70.65	12.80	11.17
5	Br(CH ₂) ₃ Br	67	91	145 ¹⁴	71.35	12.70	10.52	71.45	12.59	10.60
6	Br(CH ₂) ₄ Br	80	99		71.69	12.74	10.30	71.81	12.77	10.35
7	Br(CH ₂) ₅ Br	82	107		72.00	12.77	10.04	71.87	12.83	10.12
8	Br(CH ₂) ₆ Br	78	81		72.30	12.81	9.82	72.35	12.72	9.99
9	C ₆ H ₅ CH ₂ Cl	68	55		75.74	11.36	8.50	75.82	11.43	8.63
10		75	68		77.93	10.34	7.74	77.84	10.41	7.70
11	Br(CH ₂) ₁₂ Br	70	65		73.86	13.00	8.66	73.80	13.17	8.71
12		59	112		73.77	11.80	9.52	73.85	11.70	9.61
13		60	161		67.47	11.69	10.24	67.53	10.17	10.29
14	CH ₃ CHCl—CH ₃	0	}		Dans les conditions opératoires utilisés il n'y a pas de réaction des phosphinates de sodium avec les halogénures secondaires et tertiaires					
15	CH ₃ CHBr—CH ₃	0								
16	CH ₃ CHBr—CH ₂ CH ₃	0								
17	(CH ₃) ₃ CCl	0								
18		0								
19	Br(CH ₂) ₄ Br ^a	65	132		63.14	5.98	20.36	63.25	6.02	20.45
20	Br(CH ₂) ₅ Br ^a	68	145		64.13	6.35	19.47	64.22	6.17	19.53

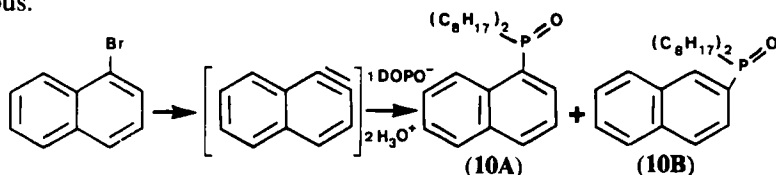
^a Réaction avec les seps alcalins de l'oxyde de diphenylphosphine.

^b La réaction conduit au deux isomères α et β substitués: le composé β est obtenu avec un rendement de 75%, le composé α est liquide.

^c L'essai 3 donne le composé (C₈H₁₇)₂P(CH₂)₂P(C₈H₁₇)₂ par coupure des ponts ethers.²⁹



Suite aux travaux de Caubère sur les halogénures aromatiques,^{8,9} il était logique de s'attendre à un mécanisme arynique en présence de ces composés. Cette hypothèse a été confirmée lors de l'étude de la condensation du bromo-1, naphthalène sur le DOPO qui conduit aux deux isomères **10A** et **10B**. Le processus est schématisé ci-dessous.



L'obtention de l'oxyde de phosphine **10A** en très faible quantité met en évidence un effet d'orientation très marqué vers la position β . Caubère et coll.¹⁷ ont constaté un effet similaire au cours de la condensation d'énolates de cétones. L'isomère **10B** a été isolé à l'état pur avec un rendement de 75%.

En outre quelques essais comparatifs réalisés avec l'oxyde de diphenyl phosphine conduisent à des résultats similaires à ceux obtenus avec le DOPO.

Structure: Attribution

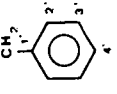

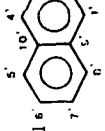
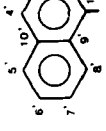
Les déplacements chimiques δ ^{13}C et les constantes de couplage J ^{31}P ^{13}C des oxydes de phosphines et des oxydes de diphosphines sont relevés dans les Tableaux II et III.

Les carbones des chaînes octyles de tous les composés à l'exception de **7** et **8** sont aisément identifiés. Les trois premiers carbones sont couplés au phosphore avec des constantes J ^{31}P ^{13}C caractéristiques.^{18,19} Les autres carbones présentent des déplacements chimiques très voisins de ceux observés pour le *n* octane.²⁰ Pour les composés **9** à **12** les carbones de la chaîne alkyle intermédiaire donnent des signaux distincts de ceux des chaînes octyles. L'examen des constantes de couplage J ^{31}P ^{13}C permet leur attribution univoque. Pour le composé **13** les carbones situés à 1, 2 ou 3 liaisons des atomes de phosphore ont le même déplacement chimique dans la chaîne intermédiaire et dans les chaînes octyles. Les carbones C_4' , C_5' et C_6' de la chaîne intermédiaire se distinguent des carbones C_4 et C_5 de la chaîne octyle mais leur attribution n'a pas été précisée. Les signaux des carbones C_1 , C_2 et C_3 des composés **7** et **8** ainsi que celui de C_1' dans **8** sont des multiplets complexes. L'origine de ce phénomène réside dans le couplage existant entre les deux atomes de phosphore lorsqu'ils sont distants de deux ou trois liaisons seulement. Ce couplage ne se manifeste pas au premier examen dans le spectre RMN du phosphore. En effet les atomes de phosphore sont magnétiquement équivalents dans les molécules, isotopiquement abondantes, qui contiennent uniquement des carbones ^{12}C aux positions C_1 , C_2 , C_3 (dans **7** et **8**) et C_1' (dans **8**). Tout au plus observe-t-on au pied du pic principal de résonance de ^{31}P des raies satellites correspondant aux molécules contenant des atomes ^{13}C couplés au phosphore. Ce sont précisément ces molécules qui sont examinées en RMN ^{13}C . Les deux atomes de phosphore sont alors magnétiquement équivalents, les carbones C_1 , C_2 et C_3 (**7** et **8**) et C_1' (**8**) étant inégalement couplés aux deux atomes de phosphore. Les multiplets enregistrés pour les carbones C_1 , C_3 de **7** et **8** et C_1' de **8** ne peuvent être analysés au premier ordre et ont été simulés en utilisant le programme PANIC.81 de Bruker. (C_6D_6 a été choisi comme solvant parce qu'il évite tout recouvrement de raies). Les couplages étant très faibles le signal de C_2 ne peut être analysé. Les Figures 1 et 2 présentent le spectre expérimental enregistré à 100.6 MHz et les multiplets simulés pour **7** et **8** respectivement. Le carbone C_1' de **7** étant également couplé à deux phosphores qui sont magnétiquement équivalents par symétrie donne comme signal un triplet classique.

Dans le composé **3** le méthylène du groupe benzyle est plus déblindé que ceux des chaînes octyles. Il en est de même des deux méthylènes équivalents de la chaîne intermédiaire de **14**.

Pour les groupes phényle de **14** et thiényle de **15** la distinction entre carbone quaternaire et carbone tertiaire est effectuée grâce au spectre enregistré avec

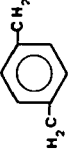



TABLEAU II
Spectre RMN ^{13}C des oxydes de phosphine en solution dans CDCl_3 : déplacements chimiques $\delta^{13}\text{C}$
et constantes de couplage $J^{31}\text{P}^{13}\text{C}$

N°	$\text{R}_1 = \text{R}_2$	C_1	C_2	C_3	C_4, C_5	C_6	C_7	C_8	R_1	C'_1	C'_2	C'_3	C'_4	C'_5	$(\text{C}'_5, \text{C}'_6, \text{C}'_7, \text{C}'_8)$	C'_9	C'_{10}
1	C_8H_{17} δ^a J^b	28.52 1J 65.0	21.87 2J 2.9 3J 13.3	30.75	29.04–29.14	31.80	22.64	14.04	H								
2	C_8H_{17} δ J	28.21 1J 65.0	21.84 2J 3.7 3J 13.4	31.28	29.14–29.19	31.90	22.68	14.05	C_8H_{17}								
3	C_8H_{17} δ J	27.65 1J 65.0	21.67 2J 3.5 3J 13.7	31.14	29.10–29.04	31.81	22.63	14.05		δ J 77.0	132.63 1J 4.4	129.53 1J 4.4	128.80 1J 1.7	126.84 1J 1.7		CH ₃ 36.57 1J 59.2	
4	C_8H_{17} δ J	30.00 1J 68.3	21.49 2J 4.2 3J 14.1	31.01	29.05($\times 2$)	31.80	22.60	14.05		δ J 92.0	132.80 1J 8.8	130.40 1J 11.0	128.59 1J 2.0	131.42 1J 2.0			
5	C_8H_{17} δ J	30.11 1J 68.4	21.56 2J 4.3 3J 14.0	30.98	29.04–29.00	31.76	22.56	14.01		δ 1J 7.3	132.87 1J 91.8	130.02 1J 10.2	125.10 1J 11.1	128.38 1J 12.2	(126.9–127.8–127.9–128.5)	132.73 1J 12.2	134.6 1J 2.2
6	C_8H_{17} δ J	30.4 1J 70	21.7 2J 3 3J 14	30.7	28.9($\times 2$)	31.6	22.5	13.9		δ J 88	128.7 1J 8	132.0 1J 13	124.5 1J 2	132.4 1J 9	(125.5–126.6–127.0–129.0)	133.1 1J 9	133.6 1J 10

^a δ déplacement chimique en ppm.

^b J couplages en Hz, tous les signaux sont des doublets.

TABLEAU III
Spectre RMN ¹³C des oxydes de diphosphine en solution dans CDCl₃; déplacements chimiques
δ ¹³C et constantes de couplage J ³¹P ¹³C

N°	R ₁ = R ₂	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄ ,C ₅	C ₆	C ₇	C ₈	R ₃	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄ ,C ₅ ,C ₆
7	C ₈ H ₁₇ α(a) J(b)	30.29 (m) 28.48	21.91 (c) 21.96	31.01 (m) 31.24	29.14-29.07 (m)	31.81 (m)	22.63 (m)	14.08	CH ₂	δ J J	27.93 J J		
8	C ₈ H ₁₇ J	28.48 (m)	21.96 (c)	31.24 (m)	29.16-29.09 (m)	31.85 (m)	22.63 (m)	13.98	(CH ₂) ₂	δ J	20.40 (m)		
9	C ₈ H ₁₇ J	28.37 J	21.85 J	31.21 J	29.14-29.08 (c)	31.82 (c)	22.63 (c)	14.05	(CH ₂) ₃	δ J	29.43 J	14.96 J	
10	C ₈ H ₁₇ J	28.34 J	21.84 J	31.23 J	29.13-29.07 (c)	31.82 (c)	22.62 (c)	14.04	(CH ₂) ₄	δ J	27.85 J	23.41 J	
11	C ₈ H ₁₇ J	28.30 J	21.85 J	31.25 J	29.14-29.08 (c)	31.83 (c)	22.64 (c)	14.05	(CH ₂) ₅	δ J	27.58 J	21.43 J	
12	C ₈ H ₁₇ J	28.25 J	21.83 J	31.26 J	29.15-29.08 (c)	31.83 (c)	22.64 (c)	14.05	(CH ₂) ₆	δ J	28.19 J	21.71 J	
13	C ₈ H ₁₇ J	28.19 J	21.80 J	31.25 J	29.14-29.07 (c)	31.83 (c)	22.63 (c)	14.05	(CH ₂) ₁₂	δ J	28.19 J	21.80 J	
14	C ₈ H ₁₇ J	27.6 J	21.6 (c)	31.1 J	29.1(×2) (c)	31.8 (c)	22.6 (c)	14.1		δ J	130.9 J	129.8 J	
15	C ₈ H ₁₇ J	31.5 J	21.6 (c)	30.9 J	29.1(×2) (c)	31.8 (c)	22.7 (c)	14.1		δ J	141.3 J	135.1 J	
16		132.4 J	130.6 J	128.6 J	131.7 J				(CH ₂) ₅	δ J	28.8 J	20.6 (c)	
17		132.7 J	130.6 J	128.7 J	131.8 J				(CH ₂) ₆	δ J	29.3 J	21.1 J	

(a) Déplacement chimique en ppm.
(b) J couplages en Hz.
(c) Signal large, couplages non résolus.
(d) Lorsque la multiplicité n'est pas spécifiée le signal est un doublet.
(d,d) Doublet de doublet.
(t) Triplet.
(m) Multiplet complexe.

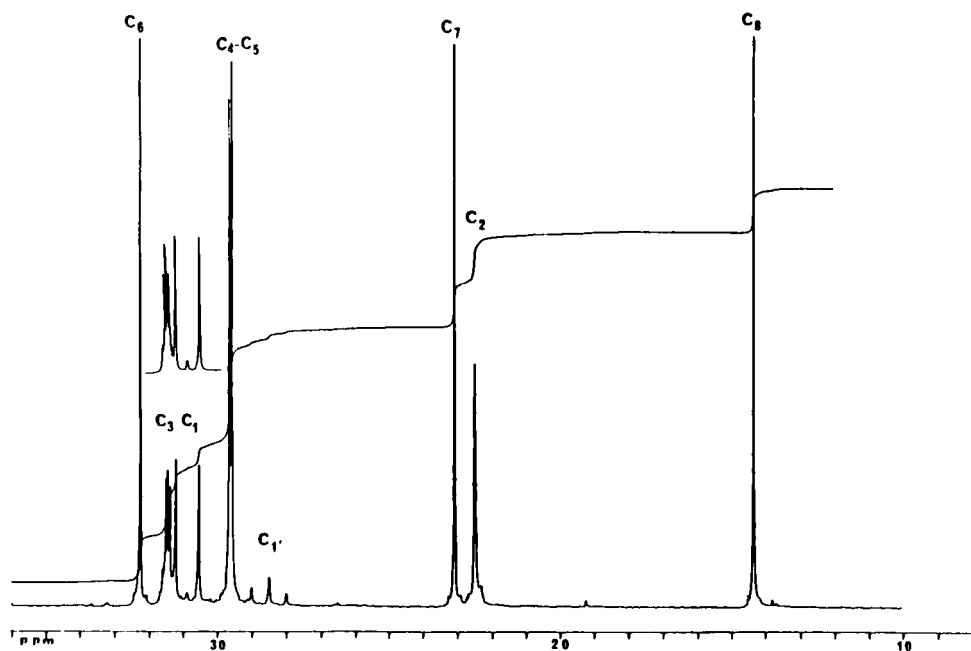


FIGURE 1 Spectre RMN¹³C (100.6 MHz) du composé 7 en solution dans C₆D₆. Simulation des multiplets de C₁ (1J ³¹P ¹³C: 67 Hz, 3J ³¹P ¹³C: 2 Hz) et C₃ (3J ³¹P ¹³C: 14 Hz).

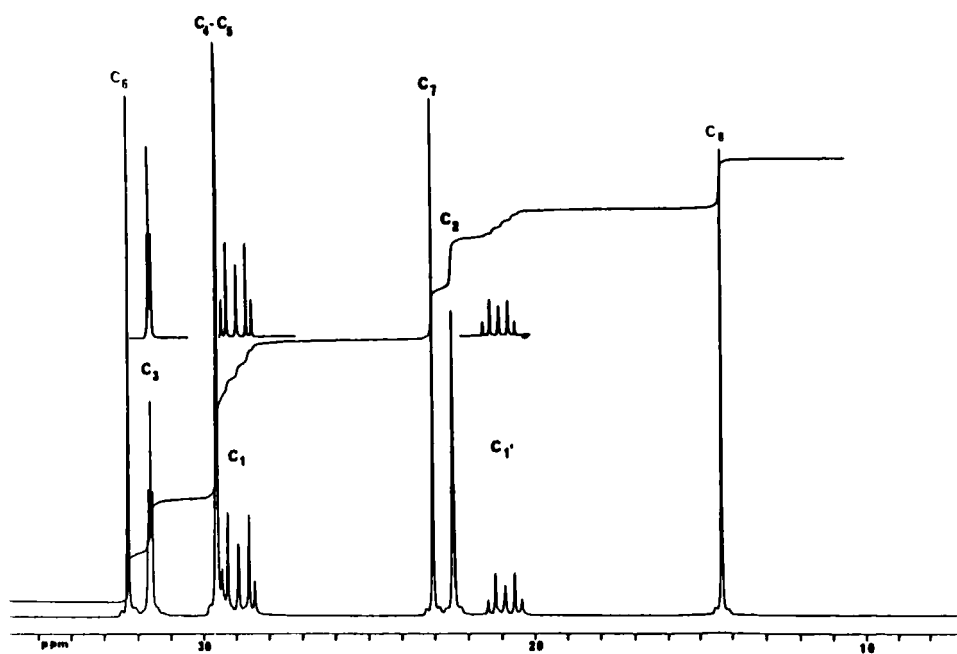


FIGURE 2 Spectre RMN ¹³C (100.6 MHz) du composé 8 en solution dans C₆D₆. Simulation des multiplets de C₁ (1J ³¹P ¹³C: 65 Hz) C₃ (3J ³¹P ¹³C: 12.8 Hz) et C_{1'} (1J ³¹P ¹³C: 62.8 Hz, 2J ³¹P ¹³C: -4.8 Hz).

découplage partiel des protons. Dans **3** les signaux des carbones du groupe phényle sont attribués en examinant les constantes de couplage $^3J\ ^{13}\text{C}\text{H}$. Les signaux des carbones du groupe phényle directement lié au phosphore dans **4**, **16** et **17** sont attribués par comparaison avec ceux des oxydes de di *n*-butylphényl phosphine²¹ et de diphenyl éthyl phosphine.¹⁹ En déduisant des déplacements chimiques mesurés pour les carbones du phényl dans **4** le déplacement chimique du benzène on obtient les incréments de déplacement chimique caractéristiques du substituant $-\text{P}(=\text{O})$ (*n* octyle) respectivement C ipso + 4.3 ppm, Co + 1.9 ppm, Cm 0.0 et Cp + 2.9 ppm. Ces incréments ont été utilisés pour calculer à priori, les déplacements chimiques des carbones du cycle substitué du groupe naphthyle dans **5** et **6**. Les écarts entre valeurs calculées et mesurées étant trop importants pour permettre une attribution univoque dans tous les cas, l'examen des couplages $J\ ^{31}\text{P}\ ^{13}\text{C}$ et $J\ ^{13}\text{C}\ ^{1}\text{H}$ a également été utilisé. L'attribution des carbones tertiaires du cycle non substitué n'a pas été effectuée.

Structure: Discussion

L'effet du groupe fonctionnel oxyde de phosphine sur les carbones des chaînes alkyles est notable uniquement pour les trois premiers carbones. Par rapport à l'octane les variations de déplacement chimique sont +14.6, -1.1 et -1.4 ppm respectivement pour les carbones C₁, C₂ et C₃ de **1**. Lorsqu'une chaîne alkyle se trouve insérée entre deux groupes oxyde de phosphine les effets des deux groupes fonctionnels sur les déplacements chimiques des carbones de cette chaîne sont sensiblement additifs. Si la chaîne contient au moins trois carbones les couplages s'effectuent avec chacun des phosphores sans modification notable des valeurs des constantes 1J , 2J ou 3J . Si la chaîne est plus courte la valeur de la constante de couplage

$^1J\ ^{31}\text{P}\ ^{13}\text{C}$ diminue faiblement dans **8** (chaîne de deux carbones) et fortement dans **7** (un seul carbone).

La présence de deux groupes fonctionnels oxyde de phosphine se manifeste au niveau du carbone C₁ des chaînes alkyles uniquement si les deux atomes de phosphore sont séparés par un seul carbone **7**. Elle entraîne un léger déblindage et une faible augmentation de la constante de couplage $^1J\ ^{31}\text{P}\ ^{13}\text{C}$. La simulation du multiplet de C₁ est correctement obtenue en faisant intervenir un couplage $^3J\ ^{31}\text{P}\ ^{13}\text{C}$ de 2 Hz avec le second phosphore.

Sauf pour le composé **7** et à moindre degré pour le composé **8** il semble donc n'y avoir aucune interaction entre les groupes fonctionnels des oxydes de diphosphines.

Le remplacement d'un hydrogène par une chaîne alkyle **2** est sans influence notable sur les carbones des autres chaînes alkyles: il ne se manifeste donc pas d'interaction β , γ entre les carbones de deux chaînes différentes.

En revanche le remplacement d'un substituant alkyle par un substituant aryle (**4**, **5**, **6**, **15**, **16**, **17**) entraîne pour les carbones C₁ ou C_{1'} des chaînes alkyles un faible déblindage (1.1 à 1.9 ppm) et une augmentation de la constante de couplage $^1J\ ^{31}\text{P}\ ^{13}\text{C}$. Ce dernier effet est sensiblement accru lorsque le substituant est l' α naphthyle ou le groupe thiényl et lorsque deux substituants phényl sont introduits. Des effets semblables peuvent être mis en évidence lorsque la chaîne alkyle est plus courte en comparant l'oxyde de tri *n* butyl phosphine^{18,19} et l'oxyde de di *n* butyl phényl phosphine¹⁸ ($\Delta\delta + 1.88$ ppm; $\Delta J + 3.5$ Hz) ou l'oxyde de triéthyl phosphine²² et

l'oxyde de diphenyl éthyl phosphine¹⁹ ($\Delta\delta + 2.0$ ppm; $\Delta J + 7.4$ Hz). Le déblindage modéré des carbones situés en ortho et para du groupe oxyde de phosphine dans les cycles phényle ou naphthyle montre un effet donneur d'électrons du substituant aryle. Cet effet est plus important dans le cas du groupe thiényl ainsi que le prouve le fort déblindage de tous les carbones par rapport au thophène.²³

L'ensemble des résultats s'interprète bien en admettant que l'effet mésomère donneur du ou des substituants aryles entraîne une polarisation accrue de la liaison phosphore oxygène accompagnée d'une augmentation de la charge positive du phosphore.^{19,24,25}

Le blindage progressif du carbone du groupe méthyle lorsque l'on remplace un, puis deux méthyles de l'oxyde de triméthyl phosphine par un, puis deux phényles apparait bien ainsi que le suggéraient Albright et Coll.¹⁹ comme une anomalie dans la série.

Structure: Effet de température et de solvant

Les effets de température sont faibles et limités aux carbones directement liés au phosphore: déblindage de 0.3 à 0.4 ppm pour **7** et **8** lorsque la température passe de 25° à 60°C (solution dans C₆D₆).

Un léger déblindage a été observé dans **7**, **8** et **13** pour les carbones des chaînes alkyles lorsque l'on remplace le chloroforme par le benzène. Il s'atténue de 0.75 ppm pour les carbones les plus proches des phosphores à 0.25 ppm pour ceux qui en sont éloignés. Dans le benzène les signaux des carbones C₁' et C₃ de **13** sont distincts ($\Delta\delta + 0.03$ ppm).

Le composé **8** a été également examiné dans le diméthyl sulfoxyde (à 90°C pour obtenir une solubilité suffisante). Le blindage systématique des carbones varie de 1.4 ppm pour C₁ à 0.9 ppm pour C₈ par rapport aux positions des signaux lorsque le solvant est CDCl₃. Ces résultats montrent que les interactions spécifiques entre les groupes fonctionnels et les solvants sont peu importantes.

PARTIE EXPERIMENTALE

Produits. L'amidure de sodium (Fluka) conservé dans l'huile de vaseline a été soigneusement rincé avec du THF et finement broyé dans ce solvant avant utilisation.

L'oxyde de dioctyl phosphine (DOPO) a été obtenu par réaction du diéthyl phosphite avec le chlorure d'octyl magnésium à reflux dans le THF²⁶ et recristallisé dans l'hexane.

Le THF après élimination des peroxydes sur potasse est bidistillé sur sodium sous atmosphère de gaz inerte (Argon U) et est conservé sur fil de sodium à l'abri de l'air et de la lumière.

Procédure générale. L'amidure de sodium (0.1 mole) en suspension dans le THF (30 ml) est introduit dans un ballon réactionnel sous balayage d'argon. Le mélange est porté à 40°C et le butanol tertiaire (0.033 mole) est introduit lentement en contrôlant la surpression due au dégagement de NH₃. Après 30 min d'agitation, le DOPO (0.033 mole) en solution dans le THF (50 ml) est ajouté au mélange réactionnel et l'on constate un dégagement de NH₃ qui cesse assez rapidement. Le mélange est maintenu à 40°C pendant 30 min avant l'addition goutte à goutte du dérivé halogéné (0.033 moliéquivalent). Après 20 min à la même température, le mélange réactionnel est versé sur de l'eau glacée. Le milieu est légèrement acidifié par addition d'HCl avant extraction par le dichlorométhane. La phase organique est alors récupérée et séchée sur sulfate de magnésium. Après filtration le solvant est éliminé à l'aide d'un évaporateur rotatif. Le produit brut ainsi obtenu est ensuite recristallisé dans l'hexane.

La réaction du DOPO sur le bromo-1 naphthalène en présence de la base complexe NaNH₂/tBuONa dans le THF conduit à la formation des deux isomères α et β de l'oxyde de dioctyl naphthyl-phosphine dans le rapport 25/75. Afin de définir sans ambiguïté la nature de l'isomère isolé, nous avons entrepris la synthèse univoque de l'oxyde de dioctyl naphthyl-1 phosphine, en faisant réagir le bromure de dioctyl

phosphinyle sur le magnésien du bromo-1 naphthalène dans le THF. Le produit isolé lors de la recrystallisation dans l'hexane est l'oxyde de dioctyl naphtyl-2 phosphine.

Analyses. Les oxydes de phosphines tertiaires ont été caractérisées par analyse élémentaire, infra-rouge, spectrométrie de masse, RMN ^{13}C et RMN ^{31}P . Les analyses élémentaires ont été effectuées par le centre de micro-analyse du CNRS et de L'IRCHA.

Les spectres d'absorption infra-rouge ont été enregistrés sur un appareil Beckman Acculab 4.

Les spectres de masse ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre de masse magnétique à simple focalisation (Varian CH7). Les mesures ont été effectuées en introduction directe par impact électronique sous 70 eV.

Les spectres de RMN de tous les composés ont été enregistrés en utilisant comme solvant le deutériochloroforme (sauf indication contraire), le TMS étant pris comme référence interne. Les spectres ont été enregistrés avec découplage total des protons. Quelques spectres ont été enregistrés sans découplage pour examiner les constantes de couplage $J^{13}\text{C}^1\text{H}$. Pour les composés **6** et **14** à **17** les spectres ont été enregistrés sur l'appareil jeol PS 100 du groupe de mesures physiques de Paris Centre à la fréquence de 25.2 MHz. (largeur spectrale 5000 Hz, 8096 points mémoire, impulsion 8 μs soit environ un angle de 30°). Les déplacements chimiques sont déterminés à 0.1 ppm près, les constantes de couplage avec une incertitude de 1.2 Hz. Les spectres des autres composés, en particulier ceux des dioxydes de phosphines alkylées présentent à cette fréquence de nombreux signaux confondus. Ils ont été enregistrés sur l'appareil Bruker WM250 à 62.89 MHz (largeur spectrale 5000 Hz, 16192 points mémoire, impulsion 8 μs soit un angle de 30° environ). Les déplacements chimiques ont été déterminés à 0.01 ppm près, les constantes de couplage avec une incertitude de 0.6 Hz. Les spectres des composés **7**, **8** et **13** ont été en outre enregistrés sur l'appareil Bruker WM 400 à 100.6 MHz.

Pour effectuer la détermination quantitative du nombre de carbones contribuant à l'intensité de chaque signal, le chrome triacétylacétonate a été utilisé comme réactif de relaxation.

Les simulations des multiplets complexes de **7** et **8** ont été effectuées en utilisant le programme de calcul PANIC 81 de Brüker. Des noyaux fictifs décalés de 15000 Hz par rapport aux carbones ont été utilisés pour simuler les atomes de phosphore. Les constantes de couplage $J^{31}\text{P}^{31}\text{P}$ ont été évaluées par une série d'essais à 12 Hz pour **7** et 38 Hz pour **8**.

REFERENCES

1. K. Issleib, B. Walther et E. Fluck, *Z. Chem.*, **8**, 67 (1968).
2. N. G. Osipenko et E. N. Tsvetkov, *Zh. Obshch. Khim.*, **47**, 2620 (1977).
3. N. N. Bychkov, A. G. Shemyatenkov, A. I. Bokanov et B. I. Stepanov, *Zh. Obshch. Khim.*, **47** 2220 (1977).
4. R. C. Miller, J. S. Bradley et L. A. Hamilton, *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 5299 (1956).
5. T. Emoto, H. Gomi, M. Yoshifuji, R. Okazaki et N. Inamoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **47**, 2449 (1974).
6. K. Goda, H. Gomi, M. Yoshifuji et N. Inamoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **50**, 545 (1977).
7. S. O. Grim et L. C. Satek, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **39**, 499 (1977).
8. P. Caubère, *Acc. Chem. Res.*, **7**, 301 (1974).
9. P. Caubère, *Structure and Bonding*, **73**, 49 (1978).
10. S. Raynal, W. Bergeret, J. C. Gautier et A. Breque, *Tetrahedron Letters*, **24**, 1791 (1983).
11. W. Bergeret, J. C. Gautier, S. Raynal et S. Boileau, *Eur. Polym. J.*, **19**, 1113 (1983).
12. P. Caubère et B. Loubinoux, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 3857 (1968).
13. P. Caubère et J. Moreau, *Tetrahedron*, **26**, 2637 (1970).
14. L. Maier, *Helv. Chim. Acta*, **49**, 842 (1966).
15. J. J. Richard, K. E. Burke, J. W. O'Laughlin et C. V. Banks, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 1722 (1961).
16. B. Tchoubar, *Les mécanismes réactionnels en chimie organique*, Edit. Dunod, Paris, 1964.
17. P. Caubère et S. Mourad, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1415 (1974).
18. L. Quin, M. Gordon et S. Lee, *Org. Magn. Reson.*, **6**, 503 (1974).
19. T. Albright, W. Freeman et E. Schweizer, *J. Org. Chem.*, **40**, 3437 (1975).
20. D. M. Grant et E. G. Paul, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 2984 (1964).
21. G. Gray, S. Cremer et K. Marzi, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 2109 (1976).
22. G. Gray et S. Cremer, *J. Org. Chem.*, **37**, 3458 (1972).
23. T. F. Page, T. Alger et D. M. Grant, *J. Amer. Chem. Soc.*, **87**, 5333 (1965).
24. A. V. Nikolaev, *Dokl. Akad. Nauk. SSSR*, **189**, 784 (1969).
25. P. Haake, W. B. Miller et D. A. Tysee, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 3577 (1964).
26. R. H. Williams et R. A. Hamilton, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 5418 (1952); *ibid.*, **77**, 3411 (1955).
27. G. K. Federova et G. A. Lanchuk, *Zhe. Obshch. Khim.*, **34**, 511 (1964).
28. C. A. Blake, K. B. Brown et C. F. Coleman, U.S. At. Energie Comm. ORNL 1964 (1955).
29. G. M. Kosolapoff, *J. Chem. Soc.*, 6638 (1965).