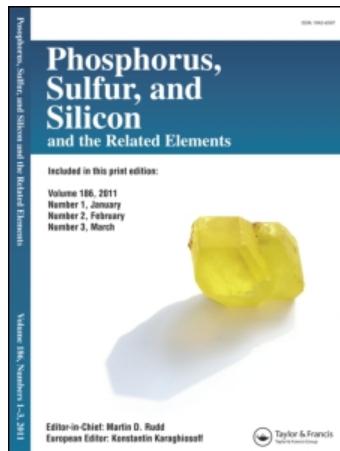


This article was downloaded by:  
On: 29 January 2011  
Access details: Access Details: Free Access  
Publisher Taylor & Francis  
Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



## 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>

### N,N-N',N'OCTAMETHYLMIDODIPHOSPHOTETRAMIDE-REEXAMEN DE LA SYNTHESE ET ETUDE DE LA REACTIVITE COMME NUCLEOPHILE

J. -J. Delpuech<sup>a</sup>; G. Fasan<sup>a</sup>; L. Rodehüser<sup>a</sup>; P. Rubini<sup>a</sup>; C. Selve<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Laboratoire d'Etudes des Solutions Organiques et Colloïdales (LESOC), Nancy, Cedex, France

**To cite this Article** Delpuech, J. -J. , Fasan, G. , Rodehüser, L. , Rubini, P. and Selve, C.(1988) 'N,N-N',N'OCTAMETHYLMIDODIPHOSPHOTETRAMIDE-REEXAMEN DE LA SYNTHESE ET ETUDE DE LA REACTIVITE COMME NUCLEOPHILE', Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 35: 3, 281 – 289

**To link to this Article:** DOI: 10.1080/03086648808074332

**URL:** <http://dx.doi.org/10.1080/03086648808074332>

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.

# N,N-N',N'OCTAMETHYLIIMIDODIPHOSPHOTETRAMIDE-REEXAMEN DE LA SYNTHESE ET ETUDE DE LA REACTIVITE COMME NUCLEOPHILE

J.-J. DELPUECH, G. FASAN, L. RODEHÜSER, P. RUBINI  
et C. SELVE\*

*Laboratoire d'Etudes des Solutions Organiques et Colloïdales (LESOC). UA  
CNRS 406. BP 239-54506 Vandoeuvre les Nancy Cedex, France*

(Received July 29, 1987)

An efficient synthetic pathway of N,N-N',N'-Octamethylimidodiphosphotetramide was realised by modifying a procedure described in the literature and by improving it in the light of the properties of the product. The nucleophilic properties of the imidic nitrogen (under its anionic form) are much less pronounced than those of phtalimide (Gabriel's reagent), of similar structure.

Le choix d'une voie de synthèse performante du N,N-N',N'-Octaméthylimidodiphosphotétramide est réalisé. Nous avons repris les protocoles proposés dans la littérature et nous les avons améliorés à la lumière des propriétés du produit. Le caractère nucléophile de l'azote imidique (sous forme anionique) est nettement plus faible que celui du phtalimide (réactif de Gabriel) auquel il peut être comparé par sa structure.

## INTRODUCTION

La synthèse de ligands et d'agents extractants du type diphosphoramide de structure  $[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{P}(\text{O})]_2\text{N}-\text{R}$ , où R est un groupement de structure variable, comporte actuellement plusieurs étapes difficiles avec des rendements modestes.<sup>1,2</sup> Ces composés présentant un intérêt pour la complexation et la séparation d'ions métalliques, nous recherchons une voie qui permettrait l'accès à la structure visée avec une variation du groupe alkyle R qui soit la plus aisée possible. Nous avons imaginé d'utiliser un intermédiaire commun sur lequel le groupement R pourrait être greffée "à la demande" en fonction des propriétés visées.<sup>3</sup> Cette synthèse utiliserait comme réactif nucléophile le N,N-N',N'-octaméthylimidodiphosphotétramide I dont la structure peut être rapprochée de celle du phtalimide II; ce cernier est, sous sa forme déprotonnée, le réactif nucléophile dans la méthode de Gabriel qui donne accès aux amines primaires. Nous avons décidé de réexaminer la synthèse de I et d'évaluer ses propriétés nucléophiles sous forme déprotonnée (anologue du réactif de Gabriel).

## 1. SYNTHESE DE I

La préparation du produit I est réalisée suivant la méthode de Emsley<sup>4</sup> et Riesel<sup>5</sup> (Schéma 2).

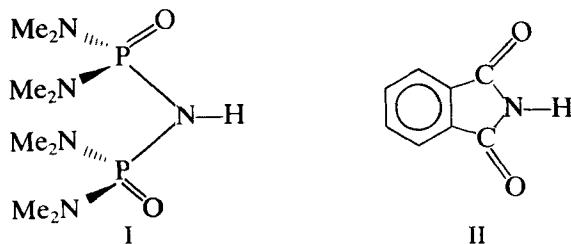


SCHÉMA 1

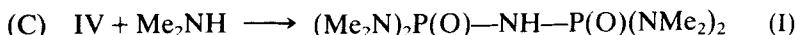
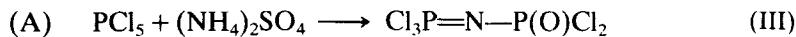


SCHÉMA 2

L'étape A est réalisée avec un rendement quantitatif.<sup>4</sup> Nous avons d'abord réalisé l'étape B suivant les conditions préconisées par Riesel<sup>6</sup> ( $\text{B}_1$ ) avec le butanol-2. Cette méthode (Schéma 3) s'avère cependant difficile car le produit IV recherché reste très minoritaire dans les conditions proposées par Riesel et le produit principal est V (caractérisé par spectroscopie RMN  $^{31}\text{P}$ , RMN  $^1\text{H}$  et microanalyse.):

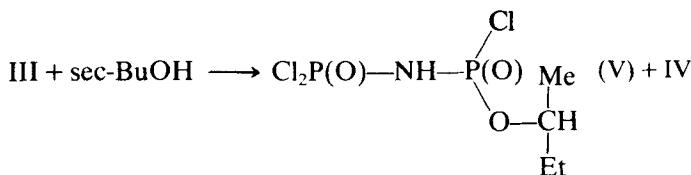


SCHÉMA 3

Si on augmente légèrement la quantité de butanol-2 (2,1 équivalents) le produit V est pratiquement obtenu seul; dans des conditions de stoechiométrie stricte le produit IV devient majoritaire mais le composé V reste également présent et rend la purification de IV difficile. Les résultats de Kabachnik<sup>7</sup> qui fait réagir III sur du phénol montrent que la substitution des atomes de chlore est aisée, cependant Kabachnik montre que la structure phosphazène est conservée dans son cas. Pour notre part elle est détruite pour donner la fonction imide, mais avec substitution partielle d'un atome de chlore.

Par contre avec l'acide formique l'étape B<sub>2</sub> conduit au produit IV avec un rendement excellent (98%); aucun autre produit n'a été détecté. L'étape C est

réalisée par Riesel<sup>5</sup> en utilisant un large excès de diméthylamine dans l'éther. Nous avons modifié les conditions de cette étape: en présence de quatre équivalents de diméthylamine, nous utilisons le nombre nécessaire d'équivalents de triéthylamine pour piéger l'acide chlorhydrique libéré et la réaction est catalysée par addition d'une petite quantité de diméthylaminopyridine (DMAP) qui, accélérant la réaction de formation de l'amide, permet de diminuer les réactions parasites.

De plus la méthode de purification décrite par Riesel<sup>8</sup> qui consiste à silyler le produit par l'hexaméthyldisilazane, puis à le distiller et enfin à le désilyler par action du méthanol, est à la fois longue et complexe. Elle a cependant le mérite de fournir un produit de pureté élevée, bien que sa mise en oeuvre diminue le rendement.

La comparaison de I avec le phtalimide II nous a amenés à examiner l'acidité du proton porté par l'azote imidique. Dans le phtalimide II le proton imidique présente une acidité relativement forte. Nous avons réalisé une mesure du pK en solution aqueuse pour le produit I, par potentiométrie avec deux bases (soude et hydroxyde de tétraméthylammonium). La valeur du pK ainsi mesurée est  $pK = 9,5$ . Cette propriété nous a permis d'utiliser une méthode de purification qui consiste simplement en une séquence de lavages en milieu basique et acide. Après neutralisation, le produit est récupéré pur (recristallisation dans  $CCl_4$ ) avec un rendement voisin de 70% [Riesel donne 45%]. Cette méthode de purification permet en outre de préparer des quantités relativement importantes du produit. Ayant ainsi mis au point un protocole de préparation de I efficace nous avons entrepris l'étude de sa nucléophilie sous sa forme déprotonée.

## 2. REACTIVITE NUCLEOPHILE DE I

La préparation du sel de sodium de I peut être réalisée facilement dans le THF:

– En utilisant un équivalent de NaH et un équivalent de I le sel de sodium VI précipite (Schéma 4).



SCHÉMA 4

Nous avons essayé de faire réagir le produit VI avec différents dérivés halogénés dans plusieurs solvants. Le choix des dérivés halogénés utilisés est basé sur notre connaissance des produits de substitution attendus<sup>1,2,3</sup>:

– Une suspension du dérivé VI dans le THF ou dans le dioxane, en présence d'un dérivé halogéné aliphatique (bromure d'hexyle) ou benzylque (chlorure de benzyle) ne montre aucun changement appréciable après 24 heures de reflux.

– La solution de VI dans le DMF à laquelle nous avions ajouté un équivalent de bromure d'hexyle montre, après reflux de 24 heures, une disparition de la majorité du dérivé halogéné mais on ne détecte pas en RMN  $^{31}P$  l'octaméthyl-hexylimidodiphosphotétramide attendu; seuls les signaux correspondant aux

produits I (19,8 ppm à champ faible) et à un reste de VI (15,8 ppm) sont alors observés. La même réaction effectuée avec le bromure de dodécyle montre qu'il y a formation de dodécène mis en évidence par réaction avec une solution de brome et également par RMN du proton.

Si, dans les mêmes conditions opératoires, on utilise le chlorure de benzyle, la réaction semble évoluer après 24 heures de reflux, mais en fait il s'agit d'une réaction parasite (peut être une décomposition du DMF à la température imposée, et une réaction sur le dérivé halogéné). Le dérivé VI ne présente aucune réactivité nucléophile dans le DMF dans les conditions que nous avons examinées; il provoque cependant une réaction d'élimination sur les dérivés halogénés primaires.

Si, à la place du DMF, on utilise comme solvant le HMPT, avec les dérivés halogénés primaires linéaires (hexyle ou dodécyle), seule la réaction d'élimination se produit. Avec le chlorure de benzyle après 48 heures à 120°C on détecte la présence du produit VII,  $[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{P}(\text{O})]_2\text{N}-\text{CH}_2\text{Ph}$ , par RMN  $^{31}\text{P}$  (signal à 19,8 ppm à champ faible par rapport à  $\text{H}_3\text{PO}_4$  85% dans  $\text{D}_2\text{O}$ ); le signal principal à 15,8 ppm est caractéristique du sel VI; le rendement de VII reste inférieur à 15%. Après acidification, le dérivé I est récupéré en majorité (signal RMN à 16,4 ppm en RMN  $^{31}\text{P}$ ).

De nos diverses observations il ressort que le sel de sodium VI ne présente pas une réactivité nucléophile intéressante que ce soit dans les solvants non polaires (THF, dioxane) ou dans les solvants dipolaires aprotiques (DMF, HMPT).

Nous avons alors examiné si l'utilisation de la méthode de transfert de phase selon Makosza<sup>9</sup> permettrait d'accéder aux produits visés. L'utilisation de différents catalyseurs de transfert de phase (cf. partie expérimentale) dans des proportions allant de 5% à celles des conditions stoechiométriques (le chlorure de benzyle étant utilisé comme solvant et substrat avec différentes durées et températures de réaction) ne permet pas de mettre en évidence une quelconque réaction. L'examen du milieu réactionnel par RMN de  $^{31}\text{P}$  montre que le produit VI, formé dans le milieu réactionnel à partir de I, ne se transforme pas.

Nous avons ensuite vérifié si les conditions de la réaction de Mitsunobu utilisant le couple  $\text{Ph}_3\text{P}$ -DEAD<sup>10</sup> ne permettraient pas l'accès aux dérivés substitués de I. Cette réaction donne de bons résultats avec le phtalimide<sup>11</sup>, et il était raisonnable de penser que la capacité réactive de l'intermédiaire électrophile (le sel d'oxyphosphonium VIII) et le voisinage du nucléophile (nucléophile et électrophile sont présents sous forme d'une paire d'ions intimes VIII) permettrait à la réaction de substitution d'avoir lieu, et ce d'autant plus facilement que la formation subséquente de l'oxyde de triphénylphosphine est énergétiquement très favorable (Schéma 5).

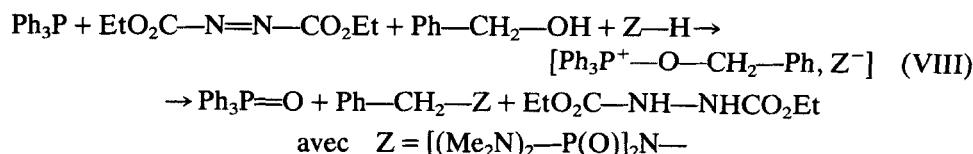


SCHÉMA 5

Nous avons utilisé les conditions suivantes: 2 équivalents de diéthylazodicarboxylate (DEAD) sont ajoutés à un mélange de 2 équivalents de triphénylphosphine, 1 équivalent d'alcool benzyllique et 1 équivalent de I; la réaction est effectuée dans le THF, sous atmosphère inerte. On porte à reflux et la réaction est suivie par CCM; après 24 heures de reflux le produit I a disparu. Le produit principal formé n'a pas la structure attendue (VII); il s'agit en fait essentiellement du produit de O-alkylation, IX (Schéma 6).

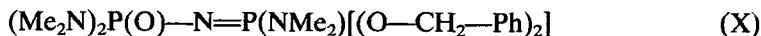
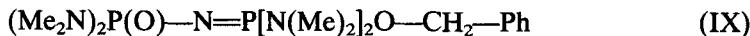


SCHÉMA 6

Ce produit est accompagné d'une petite quantité de produit de dialkylation X. Ceci peut s'interpréter comme résultant, pour IX, d'une alkylation par attaque nucléophile de l'oxygène de l'anion de I (chargé négativement par délocalisation du doublet de N), puis la substitution d'un groupe NMe<sub>2</sub> par l'alcool benzyllique sur IX pour former X. Ces deux produits ont été identifiés par RMN <sup>31</sup>P, RMN du proton et microanalyse. Nous avons effectué la pyrolyse du produit IX dans le toluène à reflux. Après 48 heures, on détecte par RMN <sup>31</sup>P la formation d'une très faible quantité de VII.



SCHÉMA 7

Cette réaction n'est pas utilisable pour préparer des quantités importantes; son rendement reste très faible. Il est vraisemblable que la réaction de réarrangement consistant au passage du groupement benzyle d'un oxygène à l'autre (Schéma 8) est nettement plus favorable.

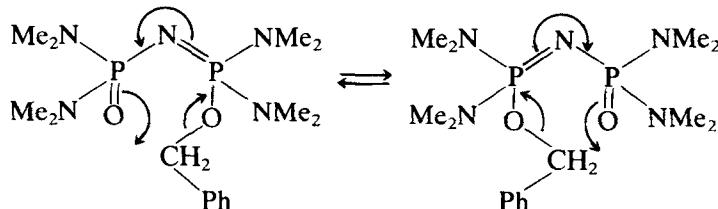


SCHÉMA 8

Enfin nous avons envisagé d'étudier la nucléophilie de l'anion VI engagé dans un complexe métallique pour les raisons suivantes:

- Les oxygènes coordinés au métal devraient être peu réactifs.
- La configuration des groupes P=O des ligands dans le complexe est “cis”<sup>12</sup>, c'est-à-dire que les 2 groupes phosphorylés sont tournés vers le métal. Ceci devrait rendre l'accès à l'azote plus facile car il apparaît un encombrement stérique qui est moindre que dans la forme “trans”. Le complexe choisi, XI, utilisant deux ligands et un métal présentant deux charges positives, est neutre; il répond à la formule Zn[[(Me<sub>2</sub>N)<sub>2</sub>P(O)]<sub>2</sub>N]<sub>2</sub> et peut se schématiser selon:<sup>12</sup>

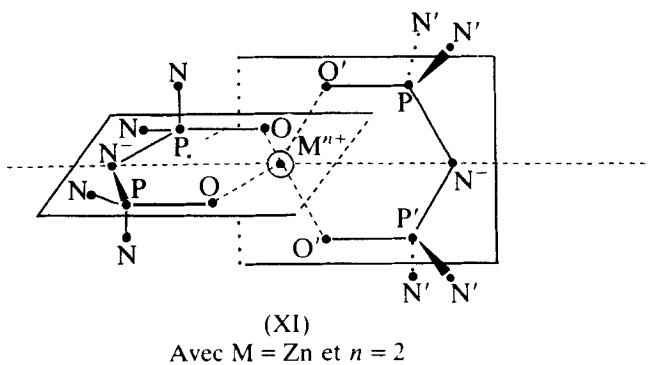


FIGURE 1

Cependant ce complexe est insoluble dans les solvants dipolaires aprotiques (y compris le HMPT) ce qui ne nous a pas permis d'utiliser ce type de milieu réactionnel. Nous avons dû effectuer la réaction de substitution dans des solvants protiques. Dans différents alcools la réaction de substitution sur le chlorure de benzyle n'a pratiquement pas lieu, elle reste inférieure à 5% dans le butanol-2 après 48 heures de reflux (RMN  $^{31}\text{P}$ ); par contre on observe des réactions parasites de solvolysé. L'emploi de glymes, qui ne dissolvent pas le complexe, mais permettent une température de réaction élevée avec le même dérivé halogéné ne donne lieu à aucune réaction détectable.

De tous nos essais, il ressort que la réactivité nucléophile de I est très faible. Il ne réagit pas du tout comme le réactif de Gabriel auquel il ressemble de par sa structure.

Le produit I en solution se trouve probablement dans la conformation "cis"<sup>13</sup> (Figure 2).

Il paraît vraisemblable que sous forme anionique cette conformation soit encore favorisée; en effet dans la forme "trans" les interactions entre les doublets électroniques de l'oxygène et ceux de l'azote sont un facteur défavorable. L'examen de modèles compacts de la molécule fait apparaître un encombrement stérique important, dans les deux conformations, pour l'azote imidique dû aux groupes  $\text{NMe}_2$  portés par les phosphores. Cependant ce facteur ne nous semble pas suffisant pour expliquer la faible réactivité nucléophile qui pourrait être due également à la délocalisation importante de la charge négative sur les groupes phosphoryles (Schéma 9). Ceci est en accord avec la O-alkylation observée dans quelques réactions décrites ci-dessus.

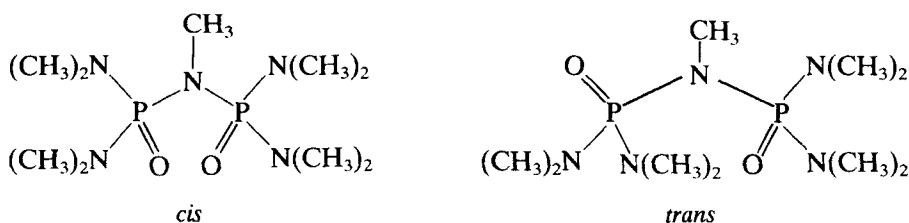


FIGURE 2

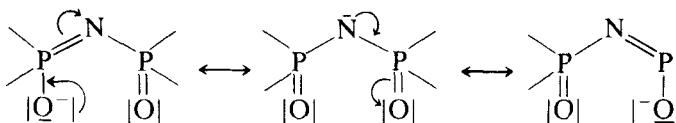


SCHÉMA 9

La potentialité nucléophile du produit I semblait prometteuse par comparaison de sa structure avec le phtalimide II. Nos résultats montrent clairement que le produit I ne présente qu'une très faible réactivité. Nous poursuivons nos investigations pour apporter des explications, en particulier des calculs de distribution de charge pour la forme déprotonnée VI et d'autres essais de réactivité avec des formes compléxées en variant les cations sont envisagés.

### 3. PARTIE EXPERIMENTALE

#### *Trichlorophosphazènephosphoryl dichlorure III*

Dans 100 ml de dichlorométhane on dissout 0,9 mole (187,6 g) de  $\text{PCl}_5$  et 0,2 mole (26,4 g) de sulfate d'ammonium, on porte à ébullition pendant une heure dans un réacteur muni d'un réfrigérant et d'une bonne agitation; la réaction est effectuée sous atmosphère d'azote. Après retour à température ambiante, on filtre et évapore le solvant sous pression réduite. On obtient 120 g de solide jaunâtre,  $F_p = 32^\circ\text{C}$ ,  $R dt = 99\%$ , RMN  $^{31}\text{P}\{\text{H}\}(\text{H}_3\text{PO}_4/\text{CDCl}_3)$  3,2 ppm(d.); -11,2 ppm(d.);  $J_{pp} = 21 \text{ Hz}$ .

#### *Imido-bis(phosphoryldichlorure) IV*

Dans un réacteur muni d'un réfrigérant on introduit 0,1 mole (27 g) de phosphazène III et 0,1 mole d'acide formique à température ambiante; on porte le mélange réactionnel à  $50^\circ\text{C}$  pendant 4 heures puis à  $70^\circ\text{C}$  pendant 1 heure sous atmosphère inerte. Après retour à température ambiante, on évapore sous pression réduite. On obtient un produit brun pâteux qui sera utilisé directement,  $F_p = 40\text{--}45^\circ\text{C}$ ,  $R dt = 96\%$ , RMN  $^{31}\text{P}\{\text{H}\}(\text{H}_3\text{PO}_4/\text{CDCl}_3)$ , 0,5 ppm.

#### *N,N,-N',N'Octaméthylimidodiphosphotétramide I*

Dans un réacteur tricol muni d'une ampoule à brome et d'une agitation magnétique, on introduit une solution de 0,21 mole (9,45 g) de diméthylamine, 0,21 mole (21,2 g) de triéthylamine et 0,01 mole (1,2 g) de 4-diméthylaminopyridine (DMAP) dans 70 ml d'éther anhydre. Le mélange réactionnel est porté à  $-15^\circ\text{C}$ . On additionne goutte à goutte 0,053 mole (13,3 g) de IV dissous dans 15 ml d'éther de façon à ce que la température reste inférieure à  $0^\circ\text{C}$ . Quand l'addition est terminée on laisse le mélange réactionnel revenir lentement à température ambiante; on filtre le chlorure de triéthylammonium, on évapore le solvant sous pression réduite. On obtient un produit pâteux beige qui est dissous dans 30 ml de soude 1N, on extrait à l'éther (4 fois 30 ml), on acidifie légèrement la phase aqueuse par additon d'une solution de HCl et on extrait au chlorure de méthylène (2 fois 30 ml). La phase aqueuse est évaporée sous pression réduite et le résidu est repris dans 100 ml de chlorure de méthylène, la solution est séchée sur sulfate de sodium et après filtration, le solvant est évaporé sous pression réduite. On obtient 10,3 g d'une huile qui cristallise au congélateur,  $F_p = 84\text{--}86^\circ\text{C}$ ,  $R dt = 68\%$ , RMN  $^{31}\text{P}\{\text{H}\}(\text{H}_3\text{PO}_4/\text{CDCl}_3)$  16,4 ppm; RMN  $^1\text{H}(\text{TMS}/\text{CDCl}_3)$  2,75 ppm (d.)  $J_{HH} = 10 \text{ Hz}$  ( $\text{NMe}_2$ ), 5,5 ppm (s.) (NH); microanalyse en accord avec la formule brute.

#### *Imido-(dichlorophosphoryl)-(chloro-secondbutylphosphate) V*

Dans un réacteur muni d'une ampoule à brome et d'une agitation magnétique on additionne, sous atmosphère inerte, goutte à goutte 0,3 mole (22,2 g) de butanol-2 sur 0,15 mole (40,5 g) de phosphazène III dissous dans 600 ml de benzène. L'addition s'effectue de façon à ce que la température ne dépasse pas  $20^\circ\text{C}$ . On laisse le mélange réactionnel agiter à température ambiante pendant 1 heure. On évapore le solvant sous pression réduite, on récupère 38,5 g d'une huile brune, RMN  $^{31}\text{P}\{\text{H}\}(\text{H}_3\text{PO}_4/\text{CDCl}_3)$  8,7 ppm signal large, un petit signal (environ 5%) à 16,4 ppm pour I; RMN  $^1\text{H}(\text{TMS}/\text{CDCl}_3)$  1 ppm (m.)  $\text{CH}_3\text{-CH}_2$ ; 1,4 ppm (d.)  $J_{HH} = 7,6 \text{ Hz}$   $\text{CH}_3\text{-CHO}$ ; 1,7 et 1,85 ppm (m.) ( $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{H}_b$ ); 4,3 ppm (m.) ( $\text{CH}_3\text{-CHO}$ ); 7,4 ppm (s.) (NH).

La même réaction, effectuée dans les mêmes conditions mais avec 0,32 mole (23,7 g) de butanol-2 conduit à un produit qui, en RMN  $^{31}\text{P}$ , ne présente que le signal à 8,7 ppm. La microanalyse de ce produit est en accord avec la formule brute.

La même réaction, effectuée dans les mêmes conditions, mais avec 0,15 mole (11,1 g) de butanol-2 conduit à un produit qui, en RMN  $^{31}\text{P}$ , présente les 2 signaux correspondant à I et V (16,4 ppm et 8,7 ppm respectivement).

#### *N,N'-N',N'Octaméthyldiphosphotétramide-imidure de sodium VI*

A une suspension de 0,1 mole de NaH (2,4 g) dans 20 ml de THF anhydre, on ajoute goutte à goutte 0,1 mole (28,5 g) de I dissous dans 80 ml du même solvant. La réaction est exothermique; le sel VI précipite dans le milieu; après 4 heures d'agitation, on filtre et on recueille 23 g d'un solide blanc.  $R_{dt} = 75\%$ ;  $F_p > 300^\circ\text{C}$ , RMN  $^{31}\text{P}\{\text{H}\}\{\text{H}_3\text{PO}_4/\text{CD}_3\text{NO}_2\}$  15,8 ppm (s.), RMN  $^1\text{H}(\text{TMS}/\text{CD}_3\text{NO}_2)$  2,7 ppm (m.). L'addition d'une solution aqueuse d'acide chlorhydrique sur la solution aqueuse du sel permet, en RMN  $^{31}\text{P}$ , d'observer la disparition du signal à 15,8 ppm et l'apparition simultanée du signal à 16,4 ppm caractéristique de I.

#### *Réactions de VI dans le DMF et dans le HMPT*

##### *1. Dérivés halogénés aliphatiques:*

0,02 mole (6,14 g) de VI sont mis en solution dans 30 ml de solvant (DMF ou HMPT); on ajoute 0,022 mole du dérivé halogéné (bromure d'héxyle ou de dodécyle); on porte à 120–130°C et on suit par RMN  $^{31}\text{P}$ . Après 48 heures de chauffage le milieu réactionnel est extrait à l'éther. Pour la réaction avec le bromure de dodécyle, on observe une décoloration d'une solution de brome (dans  $\text{CCl}_4$ ) à l'addition dans la phase éther après extraction. Après évaporation l'observation du résidu en RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{TMS}/\text{CCl}_4$ ) montre essentiellement la présence de dodécène.

##### *2. Dérivé benzylque:*

A 0,02 mole (6,14 g) de VI dans 50 ml de HMPT on ajoute 0,03 mole (3,8 g) de chlorure de benzyle. Après 48 heures à 120°C on observe, en RMN  $^{31}\text{P}$ , un signal à 19,8 ppm caractéristique du composé VII. Cependant ce signal reste très faible et le signal du produit VI à 15,8 ppm reste prépondérant; après prolongation du chauffage à 96 heures, la situation reste pratiquement identique.

#### *Transfert de phase*

A 30 ml d'une solution aqueuse de soude 50% et 30 ml de chlorure de benzyle, on ajoute 0,02 mole (5,7 g) de I. Au milieu réactionnel on ajoute un catalyseur de transfert de phase (de 5% à la stoechiométrie). (Nous avons utilisé tour à tour: le chlorure de trioctyl-méthyl-ammonium, le chlorure de triéthyl-benzyl-ammonium, l'hydrogénosulfate de tétrabutyl-ammonium, le bromure de cétyl-triméthyl-ammonium). Après 48 heures de reflux et extraction, le dérivé VII attendu n'est pas détecté en RMN  $^{31}\text{P}$ .

#### *Conditions de Mitsunobu*

Dans un ballon tricol, muni d'une ampoule à brome, d'un réfrigérant et d'un système d'agitation, on ajoute goutte à goutte 0,03 mole (5,22 g) de DEAD dans 10 ml de THF sur une solution, dans 60 ml de THF, de 0,03 mole (7,86 g) de triphénylphosphine, 0,015 mole (4,28 g) de I, 0,015 mole (1,62 g) d'alcool benzylque. L'addition est réalisée à 0°C, puis après 3 heures d'agitation à l'ambiente et reflux pendant 12 heures, après évaporation sous pression réduite, on reprend le résidu avec 100 ml d'eau acidulée et on extrait à l'éther (3 × 80 ml); la phase éther est lavée avec 100 ml d'eau basique. Après évaporation du solvant sous pression réduite, le résidu est traité sur colonne de silice (AcOEt); on isole 2 produits: CCM (silice/AcOEt)  $R_f = 0,29$  – IX isolé 1,5 g, RMN  $^{31}\text{P}\{\text{H}\}\{\text{H}_3\text{PO}_4/\text{CD}_3\text{NO}_2\}$  12,4 ppm (d.); 17,1 ppm (d.); RMN  $^1\text{H}(\text{TMS}/\text{CD}_3\text{NO}_2)$  2,6 ppm (m.); 5,03 ppm (d.); 7,3 ppm (m.) et  $R_f = 0,53$  – X isolé: 1 g, RMN  $^{31}\text{P}\{\text{H}\}\{\text{H}_3\text{PO}_4/\text{CD}_3\text{NO}_2\}$  8,15 ppm (d.); 17,95 ppm (d.); RMN  $^1\text{H}(\text{TMS}/\text{CD}_3\text{NO}_2)$  2,57 ppm (d.); 2,63 ppm (d.) 4,9 ppm (m.); 7,3 ppm (m.). Les microanalyses sont en accord respectivement avec les formules brutes de IX et X.

#### *Pyrolyse de IX*

0,5 g du produit IX sont mises en solution dans 50 ml de toluène, on porte à reflux; après 48 heures on évapore le toluène; la RMN  $^{31}\text{P}$  montre la présence du produit VII: signal à 19,8 ppm. Le produit de départ reste très majoritaire.

#### *Complexation de $\text{Zn}^{++}$ par VI<sup>14</sup>:*

On dissout 6,8 g de chlorure de zinc en présence de 5 ml d'orthoformiate de méthyle dans 20 ml de méthanol, on ajoute 0,02 mole (6,14 g) de sel VI dissous dans le minimum de méthanol. Après 6 heures d'agitation on ajoute de l'éther de pétrole, filtre le chlorure de sodium et évapore le solvant.

Le complexe XI est séché sous pression réduite; RMN  $^{31}\text{P}\{\text{H}\}(\text{H}_3\text{PO}_4/\text{CD}_3\text{NO}_2)$  23,9 ppm; RMN  $^1\text{H}(\text{TMS}/\text{CD}_3\text{NO}_2)$  2,7 ppm; la microanalyse est en accord avec la formule brute.

#### Réaction avec XI

1,5 g (0,005 mole) du sel XI est mis en solution (isopropanol ou butanol-2) ou en suspension (diglyme ou triglyme) en présence de chlorure de benzyle. Le milieu réactionnel est porté à reflux. Pour la réaction effectuée dans un alcool après 48 heures de reflux, on observe en RMN  $^{31}\text{P}$  un signal à 29,4 ppm qui est probablement celui du complexe  $\text{Zn}\{[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{P}(\text{O})]_2\text{N}-\text{CH}_2\text{Ph}\}_2$ <sup>14</sup>, le signal principal restant celui du complexe XI; si le chauffage est poursuivi aucune évolution n'est visible; le chlorure de benzyle a disparu (CCM), probablement par réaction de solvolysé.

Dans les glymes aucune réaction n'est détectée après 48 heures de reflux.

#### BIBLIOGRAPHIE

1. G. Doucet Ladevèze, L. Rodehüser, P. Rubini, C. Selve and J.-J. Delpuech, *Tetrahedron Letters*, **63**, 643 (1982).
2. G. Doucet Ladevèze, Y. J. Azad, L. Rodehüser, P. Rubini, C. Selve and J.-J. Delpuech, *Tetrahedron*, **42** (1), 371 (1986). G. Doucet Ladevèze, *Thèse de troisième cycle*, Université de Nancy I (1982).
3. K. Bokolo, J.-J. Delpuech, G. Doucet Ladevèze, Y. J. Azad, L. Rodehüser, P. Rubini and C. Selve, *Phosphorus and Sulfur*, **18**, 315 (1983).
4. J. Emsley, J. Moore and P. B. Udy, *J. Chem. Soc. (A)*, 2863 (1971).
5. V. L. Riesel, H. H. Pätzmann and H. P. Bartick *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **404**, 219 (1974).
6. V. L. Riesel, A. Pfützner and E. Hermann, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **23**, 344 (1983).
7. A. A. Khoduk, V. A. Gilyarov and M. I. Kabachnik, *Izv. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Khim.* 2379 (1980) (et références citées). Houben Weyl "Organische Phosphorverbindungen II", 809, (1982).
8. V. L. Riesel, A. Claussnitzer and C. Ruby, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **433**, 200 (1977).
9. M. Makosza and E. Bialecka, *Synth. Comm.*, **6**, 313 (1976).
10. O. Mitsunobu and M. Yamada *Bull. Chem. Soc. Japan*, **40**, 2380 (1967). O. Mitsunobu and M. Eguchi, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **44**, 3427 (1971).
11. O. Mitsunobu, M. Wada and T. Sano, *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 679 (1972).
12. P. Rubini, L. Rodehüser and J.-J. Delpuech, *Inorg. Chem.*, **18**, 2962 (1979).
13. K. Bokolo, A. Courtois, J.-J. Delpuech, E. Elkaim, J. Protas, D. Rinaldi, L. Rodehüser and P. Rubini, *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 6333 (1984).
14. Y. J. Azad, *Thèse troisième cycle*, Université de Nancy I (1984).