

# SYNTHESE DES PHOSPHINES SECONDAIRES AROMATIQUES LIBRES ET DES DERIVES OXYDES CORRESPONDANTS

BABA Gnon<sup>1</sup>, TOURÉ Seikou Amadou<sup>2\*</sup>, TÉA Célestin Gokou<sup>2</sup>, DENIS Jean-Marc<sup>3</sup>, et N'GUESSAN Thomas Yao<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Département de Chimie (FDS), Université de Lomé B.P. 4574 Lomé Togo

<sup>2</sup>Laboratoire de Chimie Organique Structurale, UFR-SSMT,  
Université de Cocody-Abidjan, 22 BP 582, Côte d'Ivoire

<sup>3</sup>Synthèse et Electrosynthèse Organiques, équipe associée au CNRS, Université de  
Rennes 1, Campus de Beaulieu, F35042 Rennes France

(Reçu le 02/04/2002 - Révisé le 02/08/2002)

---

*Summary:* The synthesis of *P*-amino and *P*-chlorophosphine has been carried out to produce secondary free aromatic phosphine and the corresponding oxide. The synthesis methods employed here were based on the

*P*-chloro derivate reduction to deliver isopropyl [2-(methoxymethyl)phenyl] phosphine. Acid hydrolysis of the *P*-amino derivate on Amberlyst 15, a solid acid, led to the corresponding phosphine oxide. All of the phosphine compounds synthesized were fully characterized by NMR (<sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, <sup>31</sup>P) spectroscopy and mass spectroscopy.

*Key words :* secondary aromatic phosphine, phosphine oxide, reduction, oxidation, aminophosphine, hydrolysis, Amberlyst 15.

---

## I - INTRODUCTION

L'obtention des phosphines secondaires libres en synthèse est délicate. On procède habituellement par la réduction des dérivés oxydés correspondants bien plus stables. Les différents précurseurs utilisés sont générés selon divers procédés<sup>[1-5]</sup> qui nécessitent plusieurs traitements des plus laborieux en vue de la purification des phosphines secondaires attendues et de leur caractérisation. Le phénylsilane (PhSiH<sub>3</sub>) se trouve être le réducteur classique relaté dans la littérature, mais ce dernier présente l'inconvénient de donner naissance à un mélange complexe de produits secondaires dont les polysiloxanes<sup>[4-12]</sup> en quantité non négligeable.

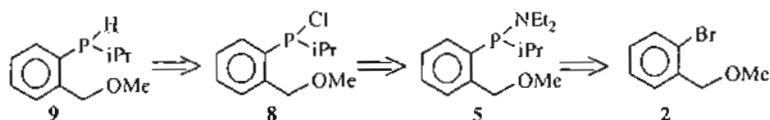
geable. La présence au sein de ces produits secondaires des dérivés aromatiques limite considérablement l'application de cette voie pour accéder aux phosphines secondaires aromatiques.

Afin de contourner les difficultés liées à la séparation, à la purification et à la caractérisation des phosphines, nous avons mis au point une voie d'accès aux phosphines secondaires aromatiques libres ou oxydées qui ne souffre pas des difficultés de purification habituellement rencontrées. Cette nouvelle voie est illustrée par la synthèse des dérivés libre et oxydé de l'isopropyl[2-(méthoxyméthyl)phényl]phosphine secondaire. Le groupement isopropyle choisi comme second substituant de l'atome de phosphore autorise un relatif degré d'encombrement qui confère une certaine stabilité à la phosphine synthétisée.

Les phosphines obtenues ont été caractérisées par spectroscopie de RMN ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{31}\text{P}$ ) et par spectrométrie de masse. Les rendements de réaction sont presque quantitatifs.

## II - RÉSULTATS ET DISCUSSION

Le schéma rétrosynthétique ci-dessous permet de comprendre les étapes clé de l'obtention de l'ortho-(méthoxyméthyl) phénylphosphine secondaire libre **9**.

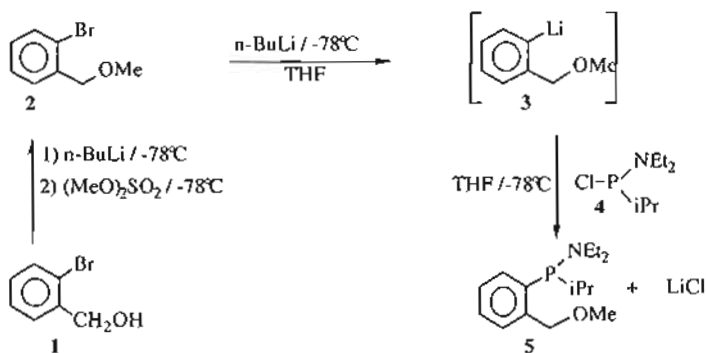


*Schéma 1*

### 2.1 - Obtention de la (N,N-diéthylamino) isopropylphosphine **5**

L'obtention de la P-aminophénylphosphine **5** rarement décrite dans la littérature et grâce à sa réactivité particulière est déterminante pour réaliser la synthèse de la phénylphosphine secondaire libre **9** et de l'oxyde de phosphine correspondant **10**.

Le 2-bromobenzylate de méthyle **2** est préparé selon la méthodologie décrite par *Larock et coll.*<sup>[13]</sup>. La réaction consiste à additionner dans un premier temps, le n-butyllithium sur l'alcool benzylique ortho-bromé **1** en solution dans le THF à -78°C.



*Schéma 2*

Il se forme préférentiellement le 2-bromobenzylate de lithium ; on procède dans une seconde étape à la même température à la réaction de méthylation à l'aide du diméthylsulfate. Un traitement approprié du mélange réactionnel permet d'accéder au produit attendu qui est isolé et purifié par distillation sous vide. Le composé **2** (Schéma 2) est obtenu avec un rendement de 90% et caractérisé par RMN (<sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C).

L'aminophénylphosphine **5** est obtenue à basse température par l'action du butyl-lithium sur le 2-bromobenzylate de méthyle suivie de la condensation à -78°C de l'aminochloro(isopropyl)phosphine **4** sur le lithien **3** formé. Le rendement obtenu est de 80%.

L'aminophosphine **4** a été préparée par application de deux approches synthétiques décrites dans la littérature<sup>[14-17]</sup> :

- la première approche est une monoalkylation à l'aide du chlorure d'isopropylmagnésium de la P-aminodichlorophosphine **6**. Cette dernière est obtenue par aminolyse du trichlorure de phosphore<sup>[14-16]</sup>. Le rendement global de la réaction est de 76%.

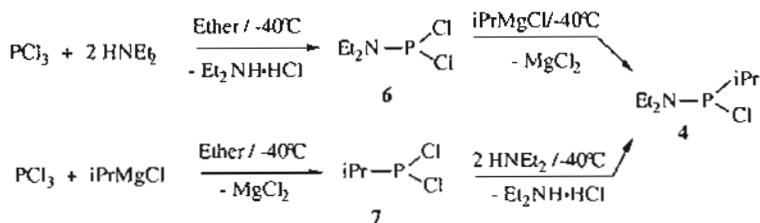


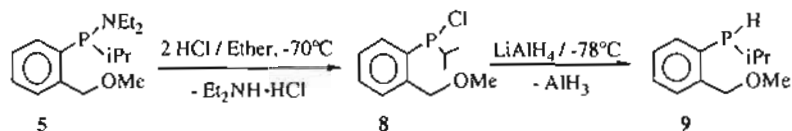
Schéma 3

- la deuxième approche emprunte le chemin inverse : elle consiste en une monoalkylation par condensation du réactif de grignard approprié sur le trichlorure de phosphore suivie d'une réaction de monosubstitution entre la dichlorophosphine **7** ainsi formée et la diéthylamine<sup>[17]</sup>. Le rendement global de la réaction est de 60%.

Le choix de l'éther comme solvant dans les deux approches est judicieux et facilite l'élimination du chlorhydrate de diéthylamine et du chlorure de magnésium insolubles. Les différentes chlorophosphines obtenues sont suffisamment stables pour être purifiées par distillation.

## 2.2 - Obtention de la [2-(méthoxyméthyl)phényl]phosphine **9**

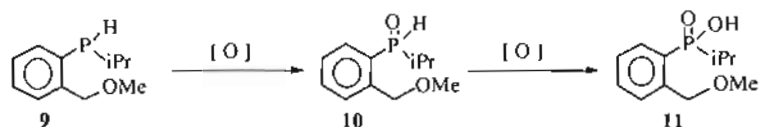
La 2-(méthoxyméthyl)phénylphosphine secondaire **9** peut être préparée par réduction de l'oxyde de phosphine **10**<sup>[5]</sup> en utilisant les hydrosilanes<sup>[4-12]</sup> notamment le phénylsilane. Mais compte tenu des produits secondaires engendrés en l'occurrence les polysiloxanes, nous avons adopté une nouvelle voie d'approche via la P-chloro(isopropyl)[2-(méthoxyméthyl)phényl]phosphine. Ce dérivé P-chloré **8** est obtenu par clivage de la liaison P-N de l'amino(isopropyl)[2-(méthoxyméthyl)phényl] phosphine **5** à l'aide du chlorure d'hydrogène en solution dans l'éther (Schéma 4). La phosphine libre attendue **9**, l'isopropyl[2-(méthoxyméthyl)phényl]phosphine est synthétisée par réduction de la phosphine P-chlorée **8**.



*Schéma 4*

La réaction de réduction est réalisée en additionnant à basse température la chlorophosphine **8** sur  $\text{LiAlH}_4$  en solution dans l'éther<sup>[18-20]</sup> (Schéma 4). La phosphine libre **9** est aisément extraite en solution par filtration. Elle a été ensuite isolée par simple évaporation du solvant. Le rendement de la réduction est de 70%. Le produit obtenu est suffisamment pur pour ne subir aucun autre traitement. La phosphine libre peut être conservée en solution dans le réfrigérateur sous atmosphère inerte. Dans ces conditions, on n'observe aucune évolution notable du produit. La phosphine aromatique **9** a été caractérisée par RMN ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{31}\text{P}$ ) et par spectroscopie de masse.

La phosphine **9** longtemps exposée à l'air s'oxyde lentement pour conduire à l'oxyde de phosphine **10**. Nous pouvons anticiper cette évolution en réalisant proprement la réaction d'oxydation à l'aide du tertiobutylhydroperoxyde (tBuOOH) en solution dans l'eau. La réaction est presque instantanée à la température ambiante.



*Schéma 5*

Il est également possible de poursuivre l'oxydation en utilisant un excès de réactif jusqu'à l'obtention de l'acide phosphinique **11**. L'addition du diméthylsulfure dans le milieu permet d'éviter sinon de limiter considérablement l'oxydation de l'oxyde de phosphine **10** en acide phosphinique **11**.

### 2.3 - Obtention de l'oxyde d'isopropyl [2-(méthoxyméthyl) phényl] phosphine 10

Différentes méthodes d'hydrolyse acide des P-aminophosphines sont décrites dans la littérature en vue de préparer les oxydes de phosphines. Elles font appel généralement à l'eau oxygénée, à l'oxygène moléculaire, à une solution d'acide chlorhydrique voire à l'hydrolyse à haute température et sous haute pression. Les inconvénients et les difficultés inhérents à ces méthodes, nous ont conduits à rechercher une autre voie de synthèse plus efficace et plus adaptée à notre propos<sup>[21]</sup>. La méthodologie mise en œuvre utilise un acide solide, l'Amberlyst 15. La manipulation consiste à additionner sous atmosphère inerte, une solution d'aminophosphine dans le THF à l'Amberlyst 15 en suspension dans le THF refroidi à -40°C en présence d'une quantité stœchiométrique d'eau (Schéma 6).

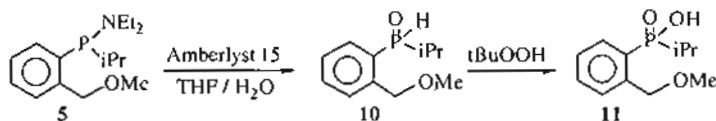
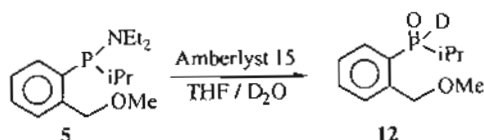


Schéma 6

L'oxyde de phosphine obtenu après filtration et évaporation du solvant a été purifié par chromatographie sur gel de silice ; le rendement est de 85%. Il a été caractérisé par spectroscopie de RMN (<sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, <sup>31</sup>P) et par spectrométrie de masse. L'oxyde de phosphine 10 exposé à l'air s'oxyde pour conduire à l'acide isopropyle (phényl)phosphinique 11. On peut réaliser cette réaction d'oxydation proprement à l'aide du tertio-butylhydroperoxyde. En revanche, stocké en solution dans le réfrigérateur, l'oxyde de phosphine 10 conserve sa pureté pendant plusieurs semaines sans une décomposition notable.

Il n'a pas été possible d'observer à température ambiante l'échange proton/deutérium avec l'oxyde de phosphine 10 en solution dans D<sub>2</sub>O. On peut en déduire que l'acidité du proton de la liaison P-H de ce com-

posé est relativement faible. Par contre, lorsque l'aminophosphine **5** est traitée avec l'Amberlyst 15 en présence de D<sub>2</sub>O, on obtient l'oxyde de phosphine deutérié **12**. Le signal du phosphore en RMN <sup>31</sup>P sort alors en triplet :  $\delta = 75$  ppm,  $^1J_{PH} = 45,60$  Hz.



*Schéma 7*

Les données spectroscopiques de RMN <sup>31</sup>P et le rendement de réaction des produits synthétisés sont rassemblés dans le tableau.

**TABLEAU :** Rendement et données spectroscopiques de RMN <sup>31</sup>P des composés

Composé	2	4	5	8	9	10	11	12
Rdt (%)	91	79 ou 88	80	80	70	85	66	85
$\delta$ <sup>31</sup> P (ppm)	-	161,5	53,0	98,2	-33,5	42,0	51,0	75,0
$^1J_{PH}$ (Hz)	-	-	-	-	243,0	465,0	-	45,6

### III - CONCLUSION

Nous avons pu réaliser grâce à des méthodologies appropriées et originales l'accès à des phosphines aromatiques secondaires libres et leurs dérivés oxydés correspondants. Nous avons étudié également leur stabilité relative vis-à-vis de l'oxydation. Toutes les molécules ont été caractérisées par spectroscopie de RMN (<sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, <sup>31</sup>P). Les molécules originales ont été en outre caractérisées par spectrométrie de masse. La synthèse univoque de ces composés permet une meilleure connais-

sance des mécanismes intervenant dans le processus de réarrangement des énediynephosphines en phosphallènes ou en dérivés biradicaux.

#### **IV - PARTIE EXPERIMENTALE**

Les solvants (éther et THF) utilisés sont anhydres et fraîchement distillés sur sodium/benzophénone. Analyse par RMN : **RMN <sup>31</sup>P** (121 MHz, CDCl<sub>3</sub>) ; **RMN <sup>1</sup>H** (300 Hz, CDCl<sub>3</sub>) ; **RMN <sup>13</sup>C** (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>). Les déplacements chimiques  $\delta$  sont exprimés en ppm. E<sub>x</sub> = Température d'ébullition sous x mm de Hg.

##### **4.1 - Préparation des chlorophosphines 4, 6 et 7**

###### **4.1.1 - Chlorophosphines 4 et 6**

Dans un tricol de 100 cm<sup>3</sup> purgé sous azote, muni d'un barreau magnétique, d'une ampoule à addition, d'une entrée d'azote et d'un thermomètre basse température, sont introduits 30 cm<sup>3</sup> d'éther anhydre, puis 3,8 g (27,6 mmol) de PCl<sub>3</sub>. Après avoir refroidi la solution à -40°C, on y ajoute goutte à goutte à l'aide de l'ampoule à addition et sous agitation, la diéthylamine (55 mmol) en solution dans 10 cm<sup>3</sup> d'éther anhydre. L'addition terminée, on maintient la température un quart d'heure à -40°C; ensuite, on laisse le mélange réactionnel revenir à température ambiante et l'agitation se poursuit pendant deux heures. Il se forme du chlorhydrate de diéthylamine insoluble dans l'éther. La solution est filtrée sous pression d'azote sur un verre fritté contenant une couche de célite tassée. Le solide est lavé avec trois fois 30 cm<sup>3</sup> d'éther. Les différentes fractions du filtrat sont alors réunies et le solvant est éliminé par distillation sous atmosphère inerte. Le résidu ainsi obtenu est distillé sous vide à pression réduite (E<sub>g</sub> = 78°C) et conduit à une solution incolore de la dichloro(N,N-diéthylaminophosphine **6** avec un rendement de 87%. Le produit obtenu peut être conservé au réfrigérateur avant son utilisation dans l'étape ultérieure.



• Dichloro(N,N-diéthylamino)phosphine 6

**RMN  $^{31}\text{P}$**   $\delta$  : 163 (m) ; **RMN  $^1\text{H}$**   $\delta$  : 1,12 (t, 6 H,  $^3J_{\text{HH}} = 7,1$  Hz,  $\text{CH}_3\text{CH}_2$ ) ; 3,27 (dq, 4 H,  $^3J_{\text{PH}} = 13,7$  Hz,  $^3J_{\text{HH}} = 7,1$  Hz,  $\text{CH}_3\text{CH}_2$ ) ; **RMN  $^{13}\text{C}$**   $\delta$  : 14,12 (qdt,  $^1J_{\text{CH}} = 127,1$  Hz,  $^3J_{\text{CP}} = 4,8$  Hz,  $^2J_{\text{CH}} = 2,8$  Hz,  $\text{CH}_3\text{CH}_2$ ) ; 41,70 (tdm  $^1J_{\text{CH}} = 137,8$  Hz,  $^2J_{\text{CP}} = 22,8$  Hz,  $\text{CH}_3\text{CH}_2$ ).

• La chloro(N,N-diéthylamino)isopropylphosphine 4 est préparée dans les mêmes conditions en utilisant la dichlorophosphine 7 au lieu de  $\text{PCl}_3$  ;  $E_1 = 50^\circ\text{C}$  Rdt = 79%.

**RMN  $^{31}\text{P}$**   $\delta$  : 161,50 (m) ; **RMN  $^1\text{H}$**   $\delta$  : 0,78 (dd, 3 H,  $^3J_{\text{PHa}} = 15,8$  Hz,  $^3J_{\text{HaH}} = 7,1$  Hz,  $\text{CH}_{\text{a}3}\text{CH}$ ) ; 0,89 (t, 6 H,  $^3J_{\text{HH}} = 7,1$  Hz,  $\text{CH}_3\text{CH}_2$ ) ; 0,92 (dd, 3 H,  $^3J_{\text{PHa}'} = 11,3$  Hz,  $^3J_{\text{Ha}'\text{H}} = 7,1$  Hz,  $\text{CHCH}_{\text{a}3}$ ) ; 2,05 (hd, H,  $^3J_{\text{HHa}} = ^3J_{\text{HHa}'} = 7,1$  Hz,  $^2J_{\text{PH}} = 5,0$  Hz,  $\text{CHCH}_3$ ) ; 2,90 (qd, 4 H,  $^3J_{\text{HH}} = 7,1$  Hz,  $^3J_{\text{PH}} = 1,7$  Hz,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ). **RMN  $^{13}\text{C}$**   $\delta$  : 14,01 (qdm,  $^1J_{\text{CH}} = 126,3$  Hz,  $^3J_{\text{CP}} = 6,0$  Hz,  $\text{CH}_3\text{CH}_2$ ) ; 17,47 (qdm,  $^1J_{\text{CHa}} = 127,3$  Hz,  $^2J_{\text{CP}} = 13,3$  Hz,  $\text{CH}_{\text{a}3}\text{CH}$ ) ; 17,78 (qdm,  $^1J_{\text{CHa}'} = 127,3$  Hz,  $^2J_{\text{CP}} = 4,3$  Hz,  $\text{CH}_{\text{a}3}\text{CH}$ ) ; 32,81 (ddh,  $^1J_{\text{CH}} = 133,4$  Hz,  $^1J_{\text{CP}} = 25,0$  Hz,  $^2J_{\text{CHa}} = ^2J_{\text{CHa}'} = 4,0$  Hz,  $\text{CH}_3\text{CH}$ ) ; 41,65 (tdm,  $^1J_{\text{CH}} = 127,4$  Hz,  $^2J_{\text{CP}} = 22,7$  Hz,  $\text{CH}_3\text{CH}_2$ ).

#### 4.1.2 - Chlorophosphines 4 et 7

Dans un tricol de 500 cm<sup>3</sup> muni d'un barreau magnétique, d'une ampoule à addition, d'une entrée d'azote et d'un thermomètre basse température, on introduit sous azote, 30 cm<sup>3</sup> d'éther anhydre puis 40 mmol de la dichlorophosphine 6. L'ampoule à addition est alors chargée de 40 mmol de  $i\text{PrMgCl}$  en solution dans l'éther que l'on ajoute sous agitation, goutte à goutte, à la solution contenue dans le tricol préalablement refroidie à  $-40^\circ\text{C}$ . L'addition dure environ une demi-heure. On laisse ensuite le mélange réactionnel revenir à température ambiante et

l'agitation est maintenue pendant encore deux heures (ou porté au reflux de l'éther pendant une heure). Il se forme du chlorure de magnésium insoluble dans l'éther. La solution est alors filtrée sous pression d'azote sur un verre fritté contenant une couche de célite tassée. Le solide est lavé avec trois fois 20 cm<sup>3</sup> d'éther. Les différentes fractions du filtrat sont réunies et le solvant est éliminé par distillation sous atmosphère inerte. Le résidu ainsi obtenu est distillé sous vide ( $E_1 = 50^\circ\text{C}$ ) et conduit à une solution incolore de l'amino(chloro)isopropylphosphine **4** avec un rendement de 88%.

• La dichloro(isopropyl)phosphine **7** est obtenue dans les mêmes conditions en utilisant  $\text{PCl}_3$  au lieu de la dichlorophosphine **6** ;  $E_{760} = 127 - 129^\circ\text{C}$  ; Rdt = 76% **RMN**  $^{31}\text{P}$   $\delta$  : 200 (m). **RMN**  $^1\text{H}$   $\delta$  : 1,06 (dd, 6 H,  $^3J_{\text{PH}} = 15,6$  Hz,  $^3J_{\text{HH}} = 7,0$  Hz,  $\text{CH}_3\text{CH}$ ) ; 2,03 (dh, H,  $^2J_{\text{PH}} = 16,9$  Hz,  $^3J_{\text{HH}} = 7,0$  Hz,  $\text{CH}_3\text{CH}$ ). **RMN**  $^{13}\text{C}$   $\delta$  : 15,84 (qdm  $^1J_{\text{CH}} = 128,4$  Hz,  $^2J_{\text{CP}} = 16,8$  Hz,  $\text{CH}_3\text{CH}$ ) ; 38,62 (dm,  $^1J_{\text{CH}} = 131,4$  Hz,  $^1J_{\text{CP}} = 43,1$  Hz,  $\text{CHCH}_3$ ).

#### 4.2 - 2-(Méthoxyméthyl)bromobenzène **2**

Un tricol de 100 cm<sup>3</sup>, muni d'un barreau magnétique, d'un thermomètre (basse température) et d'une ampoule à addition est séché sous vide (il est nécessaire de flamber le ballon). On introduit ensuite 5 g (26,73 mmol) d'alcool 2-bromobenzyle sous azote puis 70 cm<sup>3</sup> de THF fraîchement distillé sur sodium/benzophénone. La solution ainsi obtenue est refroidie à  $-78^\circ\text{C}$  suivie de l'addition de 18,4 cm<sup>3</sup> (29,4 mmol) du n-butyllithium (1,6 M en solution dans l'hexane). L'agitation continue une demi-heure à cette température. Ensuite 5,05 g (40 mmol) de sulfate de diméthyle sont lentement additionnés à  $-78^\circ\text{C}$  (environ une demi-heure). Le bain froid est alors retiré et le mélange réactionnel est maintenu sous agitation pendant une nuit à température ambiante.

Le mélange est acidifié avec une solution d'acide chlorhydrique à 10%. La phase organique est extraite avec de l'éther (2x70 cm<sup>3</sup>) puis lavée successivement avec 1x70 cm<sup>3</sup> d'une solution concentrée d'hy-

droxyde d'ammonium,  $2 \times 70 \text{ cm}^3$  d'eau et  $1 \times 100 \text{ cm}^3$  d'eau salée. Après séchage de la phase organique sur  $\text{MgSO}_4$  puis évaporation du solvant, le résidu obtenu est distillé sous vide ( $E_{0,6} = 55^\circ\text{C}$ ). On obtient 4,9 g de produit d'arrivée soit un rendement de 91%.

**RMN  $^1\text{H}$**   $\delta$  : 2,3 (s, 3 H,  $\text{OCH}_3$ ) ; 3,0 (s, 2 H,  $\text{CH}_2\text{O}$ ) ; 4,7 à 5 (m, 4  $\text{H}_{\text{arom}}$ ). **RMN  $^{13}\text{C}$**   $\delta$  : 58,50 (qt,  $^1\text{J}_{\text{CH}} = 141,2 \text{ Hz}$ ,  $^3\text{J}_{\text{CH}} = 3,8 \text{ Hz}$ ,  $\text{OCH}_3$ ) ; 73,90 (tm,  $^1\text{J}_{\text{CH}} = 143 \text{ Hz}$ ,  $\text{CH}_2\text{O}$ ) ;  $\text{C}_{\text{arom}}$  : 122,70 (m,) ; 127,35 (dd,  $^1\text{J}_{\text{CH}} = 162,3 \text{ Hz}$ ,  $^2\text{J}_{\text{CH}} = 7,8 \text{ Hz}$ ) ; 128,90 (dd,  $^1\text{J}_{\text{CH}} = 162,3 \text{ Hz}$ ,  $^2\text{J}_{\text{CH}} = 8,5 \text{ Hz}$ ) ; 128,90 (ddm,  $^1\text{J}_{\text{CH}} = 162,3 \text{ Hz}$ ,  $^2\text{J}_{\text{CH}} = 8,5 \text{ Hz}$ ) ; 132,50 (ddd,  $^1\text{J}_{\text{CH}} = 165,5 \text{ Hz}$ ,  $^2\text{J}_{\text{CH}} = 8 \text{ Hz}$ ,  $^2\text{J}_{\text{CH}} = 6,8 \text{ Hz}$ ) ; 137,61 (m).

### 4.3 - N,N-Diéthylamino(isopropyl)[2-(méthoxyméthyl)phényl]-phosphine 5

Dans un bicol de  $100 \text{ cm}^3$  séché sous vide et muni d'un barreau magnétique d'un thermomètre (basse température), on introduit sous azote 3 g (14,9 mmol) du composé orthobromé 2 en solution dans  $30 \text{ cm}^3$  de THF fraîchement distillé sur sodium/benzophénone. La solution est refroidie à  $-78^\circ\text{C}$  et on ajoute  $10,4 \text{ cm}^3$  (16,7 mmol) de nbutyllithium (1,6 M en solution dans l'hexane). L'addition terminée, l'agitation continue un quart d'heure à  $-60^\circ\text{C}$ . Après avoir refroidi à nouveau la solution à  $-78^\circ\text{C}$ , on ajoute 2,7 g (14,87 mmol) de la (chloro)phosphine 4 en solution dans  $5 \text{ cm}^3$  de THF. On laisse le mélange réactionnel revenir à température ambiante. Le solvant est ensuite évaporé puis le résidu est repris par le pentane. Le bromure de lithium formé est éliminé par filtration sous azote. Après évaporation du solvant le résidu obtenu est purifié par distillation sous vide ( $E_{0,01} = 85^\circ\text{C}$ ). On obtient ainsi 3,2 g de produit soit un rendement de 80%.

**RMN  $^{31}\text{P}$**   $\delta$  : 53 ppm. **RMN  $^1\text{H}$**   $\delta$  : 0,30 (t, 6 H,  $^3\text{J}_{\text{HH}} = 7,1 \text{ Hz}$ ,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ) ; 0,70 (dd, 3H,  $^3\text{J}_{\text{PH}} = 18,5 \text{ Hz}$ ,  $^3\text{J}_{\text{HH}} = 6,8 \text{ Hz}$ ,  $\text{CH}_3\text{CHCH}_3$ ) ; 0,98 (dd, 3 H,  $^3\text{J}_{\text{PH}} = 15,2 \text{ Hz}$ ,  $^3\text{J}_{\text{HH}} = 6,9 \text{ Hz}$ ,  $\text{CH}_3\text{CHCH}_3$ ) ; 2,26 (h, H,  $^3\text{J}_{\text{HH}} = 7,0 \text{ Hz}$ ,  $\text{CH}_3\text{CH}$ ) ; 2,71 (m, 4 H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ) ; 3,23 (s, 3 H,

CH<sub>3</sub>O) ; 4,52 (d, H, <sup>2</sup>J<sub>H<sub>a</sub>'H<sub>b</sub>' = 12,7 Hz, CH<sub>a</sub>'H<sub>b</sub>'O) ; 4,75 (dd, H, <sup>2</sup>J<sub>H<sub>b</sub>'H<sub>a</sub>' = 12,7 Hz, <sup>4</sup>J<sub>PH</sub> = 3,3 Hz, CH<sub>a</sub>'H<sub>b</sub>'O) ; H<sub>arom</sub> : 7,03 (td, H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7,4 Hz, <sup>5</sup>J<sub>PH</sub> = 1,4 Hz<sub>C</sub>) ; 7,12 (td, H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7,4 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1,5 Hz) ; 7,26 (dt, H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7,4 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1,9 Hz) ; 7,33 (ddd, H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7,5 Hz, <sup>3</sup>J<sub>PH</sub> = 3,7 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 0,6 Hz). RMN <sup>13</sup>C δ : 14,60 (qdm, <sup>1</sup>J<sub>CH</sub> = 125,4 Hz, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 3,1 Hz, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>) ; 18,0 (m, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 27,6 Hz, CH<sub>3</sub>CHCH<sub>3</sub>) ; 19,22 (m, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 18,9 Hz, CH<sub>3</sub>CHCH<sub>3</sub>) ; 22,67 (ddm, <sup>1</sup>J<sub>CH</sub> = 128 Hz, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> = 9,2 Hz, CH<sub>3</sub>CH) ; 44,22 (tdq, <sup>1</sup>J<sub>CH</sub> = 133,6 Hz, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 14,3 Hz, <sup>2</sup>J<sub>CH</sub> = 4,3 Hz, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>) ; 58,29 (qt, <sup>1</sup>J<sub>CH</sub> = 140,8 Hz, <sup>3</sup>J<sub>CH</sub> = 3,9 Hz, CH<sub>3</sub>O) ; 72,31 (tdq, <sup>1</sup>J<sub>CH</sub> = 141,7 Hz, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 26,8 Hz, <sup>3</sup>J<sub>CH</sub> = 5,0 Hz, CH<sub>2</sub>O) ; C<sub>arom</sub> : 126,62 (dd, <sup>1</sup>J<sub>CH</sub> = 160,4 Hz, <sup>2</sup>J<sub>CH</sub> = 7,7 Hz) ; 127,46 (ddm, <sup>1</sup>J<sub>CH</sub> = 160,0 Hz, J<sub>CP</sub> 4,7 Hz) ; 128,65 (dt, <sup>1</sup>J<sub>CH</sub> = 160,5 Hz, <sup>2</sup>J<sub>CH</sub> = 7,6 Hz) ; 128,77 (dt, <sup>1</sup>J<sub>CH</sub> = 159,4 Hz, <sup>2</sup>J<sub>CH</sub> = 8,3 Hz) ; 136,36 (dm, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 21,9 Hz) ; 143,15 (dm, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> = 22,6 Hz).</sub></sub>

Masse M<sup>+</sup> : C<sub>15</sub>H<sub>26</sub>NOP masse calculée : 267,17513 ; masse trouvée : 267,1752. m/z (%) : 225 (16,52) ; 224 (100) ; 153 (20,16) ; 137 (16,66) ; 135 (6,50) ; 123 (11,68) ; 121 (10,07) ; 104 (6,39) ; 91 (6,59) ; 72 (11,44) ; 43 (6,70) ; 28 (14,85).

• (M - iPr)<sup>+</sup> : C<sub>12</sub>H<sub>19</sub>NOP ; masse calculée : 224,12042 ; masse trouvée : 224,1208.

#### 4.4 - P-Chloro(isopropyl)[2-(méthoxyméthyl)phényl]phosphine 8

Dans un bicol de 100 cm<sup>3</sup> équipé d'un barreau magnétique, d'une entrée d'azote et d'un thermomètre basse température, on introduit 30 cm<sup>3</sup> d'éther. On transfère sous azote 2,7 g (10 mmol) d'aminophosphine 4. Après avoir refroidi la solution à -50°C, on additionne à l'aide d'une seringue 20 cm<sup>3</sup> (20 mmol) du chlorure d'hydrogène en solution normale dans l'éther. En laissant le mélange revenir à température ambiante, on voit apparaître un précipité du chlorhydrate de diéthylamine. On prolonge l'agitation pendant une heure à cette tem-

pérature et la solution est ensuite filtrée sous azote. Après distillation du solvant sous vide, on obtient 1,90 g (80%) de chlorophosphine **8** sous forme d'une huile résiduelle. Le produit brut a une pureté supérieure à 95% et est utilisé tel quel lors de la réduction.

**RMN  $^{31}\text{P}$**   $\delta$  : 98,20 ppm. **RMN  $^1\text{H}$**   $\delta$  : 0,94 (dd, 3 H,  $^3\text{J}_{\text{PH}} = 18,3$  Hz,  $^3\text{J}_{\text{HH}} = 7,2$  Hz,  $\text{CH}_3\text{CHCH}_3$ ) ; 1,07 (dd, 3 H,  $^3\text{J}_{\text{PH}} = 11,9$  Hz,  $^3\text{J}_{\text{HH}} = 7,0$  Hz,  $\text{CH}_3\text{CHCH}_3$ ) ; 2,20 (h, H,  $^3\text{J}_{\text{HH}} = 7,0$  Hz,  $\text{CH}_3\text{CH}$ ) ; 3,36 (s, 3 H,  $\text{CH}_3\text{O}$ ) ; 4,62 et 4,70 (d, Système AB, 2H,  $^2\text{J}_{\text{HH}} = 12,0$  Hz,  $\text{CH}_2\text{O}$ ) ; 7,36 et 7,53 (m, 4  $\text{H}_{\text{arom}}$ ).

**RMN  $^{13}\text{C}$**   $\delta$  : 16,22 (qdm,  $^1\text{J}_{\text{CH}} = 126,5$  Hz,  $^2\text{J}_{\text{CP}} = 10,2$  Hz,  $\text{CH}_3\text{CHCH}_3$ ) ; 17,43 (qdm,  $^1\text{J}_{\text{CH}} = 126,7$  Hz,  $^2\text{J}_{\text{CP}} = 22$  Hz,  $\text{CH}_3\text{CHCH}_3$ ) ; 32,70 (ddm,  $^1\text{J}_{\text{CH}} = 132,0$  Hz,  $^1\text{J}_{\text{CP}} = 28,9$  Hz,  $\text{CH}_3\text{CH}$ ) ; 56,63 (qm,  $^1\text{J}_{\text{CH}} = 141,4$  Hz,  $\text{OCH}_3$ ) ; 72,20 (tdm,  $^1\text{J}_{\text{CH}} = 142$  Hz,  $^3\text{J}_{\text{CP}} = 19,6$  Hz,  $\text{CH}_2\text{O}$ ) ;  $\text{C}_{\text{arom}}$  : 127,30 ; 129,0 ; 130,5 ; 136,5 et 140.

#### 4.5 - Isopropyl[2-(méthoxyméthylphényl)]phosphine **9**

Dans un bicol de 25 cm<sup>3</sup> équipé d'un barreau magnétique et d'une entrée d'azote, on introduit 300 mg d'hydrure d'aluminium et de lithium ( $\text{LiAlH}_4$ ) et 15 cm<sup>3</sup> d'éther anhydre fraîchement distillé sur sodium/benzophénone. Après cinq à dix minutes d'agitation à température ambiante, la solution est filtrée sous azote puis transférée dans un bicol de 50 cm<sup>3</sup> équipé d'un thermomètre basse température, d'une agitation magnétique et d'une entrée d'azote. La solution est alors refroidie à -60°C et on y additionne lentement à l'aide d'une seringue, 500 mg (2,16 mmol) de chlorophosphine **8** en solution dans 5 cm<sup>3</sup> d'éther. Le mélange réactionnel est ensuite maintenu sous agitation une heure à température ambiante. Le solvant est alors distillé à la pompe à palette. Le résidu obtenu est repris par le pentane. La filtration de la solution permet d'éliminer les sels et les hydrures d'aluminium (excès de  $\text{LiAlH}_4$  et  $\text{AlH}_3$  formé) insolubles dans le pentane. La

phosphine **9** peut être conservée au réfrigérateur en solution dans le pentane. L'évaporation du pentane sous vide conduit à 300 mg de phosphine soit un rendement de l'ordre de 70%.

**RMN  $^3\text{P}$   $\delta$**  : -33,5 (d,  $^1\text{J}_{\text{PH}} = 213$  Hz) ; **RMN  $^1\text{H}$   $\delta$**  : 1,10 (dd, 3H,  $^3\text{J}_{\text{PH}} = 10,4$  Hz,  $^3\text{J}_{\text{HH}} = 6,9$  Hz,  $\text{CH}_3\text{CHCH}_3$ ) ; 1,12 (dd, 3H,  $^3\text{J}_{\text{PH}} = 17,4$  Hz,  $^3\text{J}_{\text{HH}} = 7,0$  Hz,  $\text{CH}_3\text{CHCH}_3$ ) ; 2,10 (hd, H,  $^3\text{J}_{\text{HH}} = 7,0$  Hz,  $^2\text{J}_{\text{PH}} = 1,5$  Hz,  $\text{CH}_3\text{CH}$ ) ; 3,3 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ) ; 3,8 (dd, H,  $^1\text{J}_{\text{PH}} = 2,3$  Hz,  $^3\text{J}_{\text{HH}} = 7,4$  Hz, P-H) ; 4,4 et 4,5 (d, 2H,  $^2\text{J}_{\text{HH}} = 5,3$  Hz,  $\text{CH}_2\text{O}$ ) ; 4  $\text{H}_{\text{arom}}$  : 7,03 (td, H,  $^3\text{J}_{\text{PH}} = 7,3$  Hz,  $^4\text{J}_{\text{HH}} = 1,3$  Hz) ; 7,21 (td, H,  $^3\text{J}_{\text{HH}} = 7,4$  Hz,  $^4\text{J}_{\text{HH}} = 1,5$  Hz) ; 7,31 (ddd, H,  $^3\text{J}_{\text{HH}} = 7,4$  Hz,  $\text{J}_{\text{PH}} = 2,7$  Hz,  $\text{J}_{\text{HH}} = 1,2$  Hz) ; 7,40 (ddd, H,  $^3\text{J}_{\text{PH}} = 12,7$  Hz,  $^3\text{J}_{\text{PH}} = 7,0$  Hz,  $^4\text{J}_{\text{HH}} = 1,2$  Hz. **RMN  $^{13}\text{C}$   $\delta$**  : 21,42 (m,  $^1\text{J}_{\text{CH}} = 126,3$  Hz,  $^2\text{J}_{\text{CP}} = 19,0$  Hz,  $\text{CH}_3\text{CHCH}_3$ ) ; 22,94 (qm,  $^1\text{J}_{\text{CH}} = 126,4$  Hz,  $^2\text{J}_{\text{CP}} = 3,7$  Hz,  $\text{CH}_3\text{CHCH}_3$ ) ; 24,28 (ddm,  $^1\text{J}_{\text{CH}} = 131,8$  Hz,  $^1\text{J}_{\text{CP}} = 8,1$  Hz,  $\text{CH}_3\text{CH}$ ) ; 58,07 (qt,  $^1\text{J}_{\text{CH}} = 141,0$  Hz,  $^3\text{J}_{\text{CH}} = 3,6$  Hz,  $\text{CH}_3\text{O}$ ) ; 73,84 (tdq,  $^1\text{J}_{\text{CH}} = 141,6$  Hz,  $^3\text{J}_{\text{CP}} = 14,7$  Hz,  $^3\text{J}_{\text{CH}} = 4,9$  Hz,  $\text{CH}_2\text{O}$ ) ;  $\text{C}_{\text{arom}}$  : 127,60 (dddm,  $^1\text{J}_{\text{CH}} = 161,4$  Hz,  $^3\text{J}_{\text{CH}} = 7,7$  Hz,  $^2\text{J}_{\text{CP}} = 2,7$  Hz) ; 128,70 (ddm,  $^1\text{J}_{\text{CH}} = 160,6$  Hz,  $^3\text{J}_{\text{CH}} = 7,6$  Hz,  $^3\text{J}_{\text{CP}} = 3,5$  Hz) ; 134,59 (dm,  $^1\text{J}_{\text{CP}} = 16,5$  Hz) ; 136,24 (dm,  $^1\text{J}_{\text{CH}} = 165,8$  Hz) ; 141,72 (dm,  $^3\text{J}_{\text{CP}} = 5,7$  Hz).

**Masse  $\text{M}^+$**  :  $\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{OP}$  ; masse calculée : 196,10170 ; masse trouvée : 196,1017.  $m/z$  (%) : 196 (14,76) ; 181 (36,85) ; 165 (5,33) ; 164 (52,25) ; 153 (12,14) ; 149 (37,49) ; 137 (8,88) ; 136 (7,35) ; 135 (29,43) ; 131 (100) ; 123 (25,90) ; 122 (72,02) ; 121 (71,83) ; 117 (37,90) ; 109 (23,45) ; 105 (76,27) ; 104 (61,80) ; 103 (14,02) ; 92 (14,01) ; 91 (78,21) ; 78 (38,47) ; 77 (42,20) ; 43 (12,60) ; 42 (4,65) ; 41 (26,43) ; 32 (5,20) ; 28 (32,53).

#### 4.6 - Oxyde d'isopropyl [(2-méthoxyméthyl)phényl]phosphine 10

Dans un tricol de 100 cm<sup>3</sup> équipé d'un barreau magnétique, d'un thermomètre basse température et d'une entrée d'azote, on introduit 6,40 g (30 mmol) d'Amberlyst<sup>®</sup>15 (4,7 méq/g) qu'on recouvre ensuite à -10°C de 30 cm<sup>3</sup> de THF et de 180 µl d'eau. Après avoir purgé le montage sous azote, 2,7 g (10 mmol) d'aminophosphine 4 en solution dans 10 cm<sup>3</sup> de THF sont lentement ajoutées sous agitation à la suspension d'acide solide préalablement refroidie à -40°C. L'agitation est maintenue 10 minutes à cette température puis une heure à température ambiante. La solution est filtrée et le solide est lavé avec 2 fois 10 cm<sup>3</sup> de THF. Après évaporation du solvant le produit obtenu est purifié par chromatographie sur gel de silice (éluant = acétate d'éthyle). On obtient puis 1,8 g (85%) d'oxyde de phosphine. Il présente un aspect visqueux.

**RMN <sup>31</sup>P** δ : 42 (d, <sup>1</sup>J<sub>PH</sub> = 465 Hz) ; (121 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) δ : 39 (d, <sup>1</sup>J<sub>PH</sub> = 466,4 Hz). **RMN <sup>1</sup>H** δ : 1,15 (dd, 3 H, <sup>3</sup>J<sub>PH</sub> = 20 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7,2 Hz, CH<sub>3</sub>CHCH<sub>3</sub>) ; 1,20 (dd, 3H, <sup>3</sup>J<sub>PH</sub> = 17,5 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7,1 Hz, CH<sub>3</sub>CHCH<sub>3</sub>) ; 2,30 (dh, H, <sup>2</sup>J<sub>PH</sub> = 10,8 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7,2 Hz, CH<sub>3</sub>CH) ; 3,40 (s, 3 H, OCH<sub>3</sub>) ; 4,6 et 4,7 (système AB, 2 H, <sup>2</sup>J<sub>HH</sub> = 11,7 Hz, CH<sub>2</sub>O) ; 7,16 (dd, H, <sup>1</sup>J<sub>PH</sub> = 465 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 3,4 Hz, P-H) ; 7,4 à 7,8 (m, 4 H<sub>arom</sub>). **RMN <sup>13</sup>C** δ : 15,0 (qm, <sup>1</sup>J<sub>CH</sub> = 128,3 Hz, CH<sub>3</sub>CH) ; 27,78 (ddm, <sup>1</sup>J<sub>CH</sub> = 128,0 Hz, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> = 59,2 Hz, CH<sub>3</sub>CH) ; 57,10 (qt, <sup>1</sup>J<sub>CH</sub> = 142,6 Hz, <sup>3</sup>J<sub>CH</sub> = 3,5 Hz, OCH<sub>3</sub>) ; 71,64 (tq, <sup>1</sup>J<sub>CH</sub> = 143 Hz, <sup>3</sup>J<sub>CH</sub> = 5,0 Hz, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 4,6 Hz, CH<sub>2</sub>O) ; 124,22 à 139,14 (C<sub>arom</sub>).

Masse M<sub>DO8</sub>() : C<sub>11</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>P

• (M-CH<sub>3</sub>)<sup>+</sup> : C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>P ; masse calculée : 197,07314 ; masse trouvée : 197,0725. m/z (%) : 197 (23,22) ; 169 (18,99) ; 146 (59,18) ; 145

(11,49) ; 137 (58,90) ; 131 (100) ; 121 (35,72) ; 109 (10,99) ; 106 (14,78) ; 105 (52,32) ; 104 (36,86) ; 91 (69,85) ; 78 (14,05) ; 77 (26,16) ; 51 (7,54) ; 45 (6,23) ; 43 (17,62) ; 41 (31,86) ; 28 (33,23).

#### 4.7 - Acide isopropyl [2-(méthoxyméthyl)phényl]phosphinique 11

Dans un bicol de 25 cm<sup>3</sup> muni d'un barreau magnétique, on introduit 10 cm<sup>3</sup> THF puis 350 mg (1,65 mmol) d'oxyde de phosphine **10**. La solution est refroidie à 0°C et on ajoute 160 mg (1,65 mmol) de tertio-butylhydroperoxyde (tBuOOH) 70% en solution dans l'eau. L'addition terminée, l'agitation continue un quart d'heure à la température ambiante. L'eau et l'alcool formé sont éliminés par évaporation sous pression réduite. On obtient 250 mg d'acide phosphinique **11** soit un rendement de 66%.

RMN <sup>31</sup>P δ : 51 ppm. RMN <sup>1</sup>H δ : 1,03 (dd, 6 H, <sup>3</sup>J<sub>PH</sub> = 7,7 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7,1 Hz, CH<sub>3</sub>CH) ; 2,0 (m, H, CH<sub>3</sub>CH) ; 3,34 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>O) ; 4,67 (s, 2 H, CH<sub>2</sub>O) ; 7,20 et 7,90 (m, 4 H<sub>arom</sub>) ; 10,9 (s, H, P-OH). RMN <sup>13</sup>C δ : 14,03 (qd, <sup>1</sup>J<sub>CH</sub> = 133,6 Hz, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 3 Hz, CH<sub>3</sub>CH) ; 28,16 (ddm, <sup>1</sup>J<sub>CH</sub> = 129 Hz, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> = 100 Hz, CH<sub>3</sub>CH) ; 57,35 (qm, <sup>1</sup>J<sub>CH</sub> = 141 Hz, CH<sub>3</sub>O) ; 71,63 (tm, <sup>1</sup>J<sub>CH</sub> = 143 Hz, CH<sub>2</sub>O) ; 126 à 140,6 (C<sub>arom</sub>).

### BIBLIOGRAPHIE

[1] - ARIF, M. ATTA, A. THERESA & A. RICHARD, *J. Coord. Chem.* (1987), 16, 45-50.

[2] - N.A. ROZANEL'SKAYA, A.I. BOKANOV & B.I. STEPANOV, *Zh. Obshch. Khim.* (1978), 48, 1899.

[3] - J. KLENIER & HANS, GER. OFFEN. (1970), 799.



- [4] - F. KRECH, K. ISSLEIB, A. ZSCHUNKE, C. MÜGGE & S. SKVORCOV, *Z. Anorg. Allg. Chem.* (1991), 594, 66-76.
- [5] - G. BABA, C.G. TÉA, S.A. TOURÉ, M. LESVIER & J.-M. DENIS, *Journal of Organometallic Chemistry*, (2002), 643-644, 342-349.
- [6] - J.F. PILARD, G. BABA, A.C. GAUMONT & J.M. DENIS, *Synlett* (1995), No.11, 1168-1170
- [7] - K.L. MARSI, *J. Org. Chem.* (1974), 39, 265-267.
- [8] - H. FRITSCHÉ, U. HASSERODT & F. KORTE, *Chem. Ber.* (1964), 97, 1988-1993.
- [9] - K.L. MARSI, *J. Am. Chem. Soc.* (1969) 91, 4724-4729.
- [10] - K.L. MARSI & R.T. CLARK, *J. Am. Chem. Soc.* (1970), 92, 3791-3794.
- [11] - K.L. MARSI, *J. Am. Chem. Soc.* (1971), 93, 6341-6342.
- [12] - K.L. MARSI, F.B. BURNS & R.T. CLARK, *J. Org. Chem.* (1972), 37, 238-241.
- [13] - R.C. LAROCK & L.W. HARRISON, *J. Am. Chem. Soc.*, (1984), 106, 4218-4227.
- [14] - R.H. NEILSON, *Inorg. Chem.* (1981), 20, 1679-1683.
- [15] - J.W. PERICH & R.B. JOHNS, *Synthesis* (1988), 2, 142-144.
- [16] - A.B. BURG & P.J. SLOTA, *J. Chem. Soc.* (1958), 80, 1107-1108.
- [17] - M. FILD, O. STELZER, R. SCHMUTZLER & G.O. DOAK, *Inorg. Synth.* (1973), 14, 4-9.
- [18] - M. REGITZ & O.J. SCHERER "Multiple Bonds and Low coordination in Phosphorus Chemistry ", Eds. Thieme Medical Publishers, New York (1990), 179.
- [19] - R. APEL, V. WINKHAUS & F. KNOCH, *Chem. Ber.* (1987), 120, 243-245.
- [20] - J. MARCH, "Advanced in Organic Chemistry", 2nd Ed. (1977) p. 1045, Mc Graw Hill, Hambourg.
- [21] - G. BABA, J.-F. PILARD, K. TANTAOUI, A.-C. GAUMONT & J.-M. DENIS, *Tetrahedron Lett.*, (1995), vol.36, N°25, 4421-4424.