

HYDROBORATION D'AMINES INSATUREES

IX *. ROLE D'UNE LIAISON P^{IV}-N SUR LA COMPLEXATION AZOTE-BORE LORS DE LA REACTION D'HYDROBORATION D'AMINES *N*-ALLYLIQUES

ZAHRA BENMAAROUF-KHALLAAYOUN, MICHEL BABOULENE, VINCENT SPEZIALE et ARMAND LATTES

Laboratoire des Interactions Moléculaires et Réactivité Chimique et Photochimique, UA CNRS No. 470, Université Paul Sabatier, 118, route de Narbonne-31062 Toulouse Cedex (France)

(Reçu le 11 décembre 1984)

Summary

The amino group of *N*-allylic amines which is protected by a phosphorylated grouping hinders nitrogen–boron coordination and allows normal addition of the boron hydrides.

The hydroboration–oxydation reaction of phosphorylated *N*-allylic amines, by appropriate hydroboration agents, lead to *N*-phosphorated 3-aminopropanols with very good yields.

Résumé

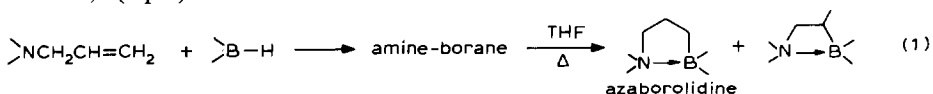
Le blocage de la fonction amine d'amines *N*-allyliques par un groupement phosphorylé empêche la coordination azote–bore et permet une addition normale des hydrures du bore.

La réaction d'hydroboration–oxydation d'amines *N*-allyliques *N*-phosphorées par un choix judicieux de l'agent d'hydroboration, permet d'obtenir des *N*-phosphorés amino-3 propanols-1 purs avec de très bons rendements.

La réaction d'hydroboration, addition d'un hydrure du bore sur un système insaturé, a connu un grand développement au cours de ces dernières années. Elle constitue l'un des processus les plus riches de la synthèse organique et a permis de transformer une insaturation en une fonction organique: alcool, cétone, amine, etc. [1]. Bien que de nombreux travaux lui soient encore consacrés, sa généralisation s'est heurtée à certaines difficultés. En effet, en dehors des multiples paramètres définis-

* Pour partie VIII voir réf. 5.

sant l'orientation de l'addition de l'hydrure du bore, le fort pouvoir réducteur des organoboranes a limité son application à quelques dérivés insaturés fonctionnels. Le caractère acide de Lewis présenté par ces molécules permet d'envisager une coordination inter- ou intramoléculaire plus ou moins forte dans des structures chimiques possédant un hétéroatome riche en électrons. C'est ainsi qu'au cours de travaux antérieurs sur l'hydroboration d'amines allyliques [2-4] nous avons constaté l'existence d'une forte interaction azote-bore conduisant notamment à des azaborolidines-1,2 (éq. 1).



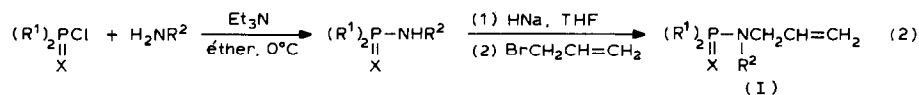
Cette complexation s'est traduite d'une part par une modification de la régiosélectivité de l'hydroboration et d'autre part par une très faible réactivité de ces composés cycliques comparativement aux dérivés organoborés non aminés. Aussi étant donné l'intérêt synthétique de cette réaction, nous avons recherché les moyens d'éviter cette coordination.

Ainsi, par exemple, le passage d'une amine *N*-allylique aliphatique à une amine *N*-allylique aromatique modifie très peu la complexation intramoléculaire constatée.

Nous avons donc envisagé d'autres possibilités et c'est ainsi que nous avons pensé remplacer l'atome d'azote de l'amine insaturée par un groupement amide. Mais, nous nous sommes heurtés à la réactivité des hydrures du bore vis à vis de cette fonction. Il a fallu, alors trouver un groupement non réductible, la nature chimique du groupement phosphoryle >P=X comme groupe bloquant de la fonction amine semblait convenir à notre recherche. Sa présence dans la molécule insaturée correspondait en fait à un triple but que nous nous étions fixés à savoir: (a) l'affaiblissement de la complexation azote-bore, (b) la possibilité d'application des organoboranes phosphorés obtenus dans certains domaines notamment phytosanitaire, et (c) la possibilité d'atteindre régiosélectivement des aminopropanols par hydrolyse ultérieure de la liaison P-N des intermédiaires phosphorés. Ce dernier point est examiné dans un autre article [5].

Hydroboration des amines *N*-allyliques phosphorées

Nous nous sommes intéressés aux *N*-allylphosphoramides (I) dont la synthèse, déjà décrite [5] suit le schéma général suivant:



(R¹ = C₂H₅O, N(CH₃)₂; R² = CH₃, CH₂C₆H₅; X = O, S)

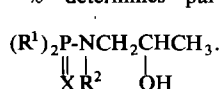
En raison de leur structure chimique différente, trois agents d'hydroboration ont été retenus: le diméthylsulfure borane (BMS), le pyrocatecholborane (CB) et le bora-9-bicyclo[3.3.1]nonane (BBN).

En opérant dans des conditions identiques (température ambiante, temps de réaction égal à 1 h), nous avons obtenu quantitativement les organoboranes correspondants par fixation des hydrures du bore sur la double liaison de l'amine insaturée.

TABLEAU 1
AMINOALCOOLS PHOSPHORES PREPARES

Amines <i>N</i> -allyliques phosphorées	Agents d'hydroboration	Aminoalcools (%) ^a	
		Forme A'	Forme B' ^b
$(C_2H_5O)_2P-NCH_2CH=CH_2$ $\begin{array}{c} \\ O \\ \\ CH_3 \end{array}$	BMS	100	—
	CB	71	29
	BBN	100	—
$(C_2H_5O)_2P-NCH_2CH=CH_2$ $\begin{array}{c} \\ O \\ \\ CH_2C_6H_5 \end{array}$	BMS	100	—
	CB	70	30
	BBN	100	—
$(C_2H_5O)_2P-NCH_2CH=CH_2$ $\begin{array}{c} \\ S \\ \\ CH_3 \end{array}$	BMS	100	—
	CB	41	59
	BBN	100	—
$(C_2H_5O)_2P-NCH_2CH=CH_2$ $\begin{array}{c} \\ S \\ \\ CH_2C_6H_5 \end{array}$	BMS	100	—
	CB	45	55
	BBN	100	—
$[(CH_3)_2N]_2P-NCH_2-CH=CH_2$ $\begin{array}{c} \\ O \\ \\ CH_3 \end{array}$	BMS	67	33
	CB	50	50
	BBN	100	—
$[(CH_3)_2N]_2P-NCH_2CH=CH_2$ $\begin{array}{c} \\ O \\ \\ CH_2C_6H_5 \end{array}$	BMS	56	44
	CB	40	60
	BBN	100	—

^a % déterminés par CPV et RMN. ^b Forme A': $(R^1)_2P-NCH_2CH_2CH_2OH$, Forme B':



N-allyle et de *N*-méthyle que la proportion des aminoalcools isomères formés est identique à celle des organoboranes obtenus par action du CB:

	organoborane	aminoalcool
$(C_2H_5O)_2P-NCH_2CH=CH_2$ $\begin{array}{c} \\ S \\ \\ CH_3 \end{array}$	Forme A 43%	41%
	Forme B 57%	59%

Discussion

D'une manière générale, l'hydroboration des amines *N*-allyliques phosphorées est aussi rapide (1 h à 25°C) que celle observée avec des alcènes (1 à 5 h à 25°C) mais beaucoup plus facile que celle des amines *N*-allyliques non phosphorées (reflux de 15 h). En effet dans le cas de ces derniers composés, la réaction d'hydroboration passe dans un premier stade par une forme amine-borane résultant d'une complexation amine-agent d'hydroboration et correspondant à l'affinité de l'atome de bore pour l'atome d'azote, ce qui nécessite un apport d'énergie (thermique) pour réaliser dans une deuxième étape la fixation de l'hydrure du bore sur la double liaison avec formation notamment d'une azaborolidine-1,2 (éq. 1) [2].

La transformation de la fonction amine en fonction amide ou thioamide à l'aide d'une substitution de l'atome d'azote par un groupement phosphoryle ou thiophosphoryle diminue la basicité de l'atome d'azote et élimine ainsi la possibilité d'une complexation préliminaire amine-borane. En effet, par l'analyse des spectres de RMN ^{11}B et ^{31}P effectués sur certains intermédiaires organoborés, nous n'avons jamais mis en évidence une structure cyclique du type azaborolidine-1,2. Ainsi, en suivant dans le temps et en fonction de la température, la réaction d'hydroboration du diéthylthiophosphoramidate de *N*-allyle et de *N*-benzyle par le BBN nous avons pu constater le passage direct du composé insaturé au produit hydroboré linéaire ($\delta(^{11}\text{B})$ 35.8 ppm, $\delta(^{31}\text{P})$ 75.7 ppm).

Ce résultat présente un grand intérêt car, au cours de travaux antérieurs [3,4,6] nous avons montré que la régiosélectivité et la stéréosélectivité de l'hydroboration de systèmes aminés insaturés étaient liées à la complexation. De plus des hydrures du bore tels que le BBN ou le CB utilisés dans l'hydroboration de la *N*-méthyl *N*-allylaniline ne permettent pas la réduction totale de la double liaison, des quantités importantes du produit de complexation amine-borane ne réagissant pas. Par contre, avec les amines *N*-allyliques phosphorées nous constatons une hydroboration totale en utilisant ces mêmes agents. De même, le BBN malgré son encombrement stérique mais du fait de la complexation azote-bore, conduit parfois à un mélange d'aminoalcools isomères (primaire et secondaire) lors de la réaction d'hydroboration-oxydation d'amines *N*-allyliques. L'apport d'une fonction ester phosphorique dans la molécule se traduit par la formation quantitative et unique d'aminoalcool phosphoré primaire.

Conclusion

La grande affinité du bore pour l'azote nous avait conduits à postuler la complexation azote-bore comme origine de la réactivité anormale des hydrures du bore vis à vis des amines insaturées. Le blocage de la fonction aminée par un groupement phosphoryle a permis de confirmer cette notion.

En effet, aucune complexation azote-bore n'est alors mise en évidence et nous constatons dès lors une réactivité normale. De nouvelles possibilités synthétiques apparaissent: accès de façon sélective aux *N*(hydroxy-3 propyl)-phosphoramides et aux aminoalcools par exemple. Ces potentialités sont actuellement à l'étude.

Partie expérimentale

Les chromatogrammes en phase vapeur ont été réalisés au moyen d'un appareil INTERSMAT IGC 120 FL colonne analytique OV1 à 1% de 2 m. Les spectres IR ont été enregistrés sous forme de film à l'aide d'une spectrograph Perkin-Elmer 683. Les spectres de RMN ^{11}B et ^{31}P ont été réalisés par un appareil Bruker WH 90, ceux en proton par un appareil Varian T60. Les déplacements chimiques sont exprimés par rapport au TMS pris comme référence interne pour le proton, à $\text{BF}_3(\text{OCH}_3)_2$ pour le bore, H_3PO_4 pour le phosphore.

La multiplicité des signaux est indiquée par les abréviations suivantes: s, singulet; d, doublet; t, triplet; q, quadruplet; m, multiplet.

A. Synthèse des organoboranes

A 10 mmol d'amine *N*-allylique phosphorée dissous dans 10 ml de THF anhydre

sont ajoutés, sous courant d'azote 10 mmol de borane commercial (BMS, CB ou BBN). Le mélange est ensuite agité à température ambiante pendant 1 h. Après évaporation du solvant, l'organoborane est récupéré quantitativement sous forme d'huile plus ou moins visqueuse. Ces organoboranes intermédiaires bruts présentent parfois (par l'analyse de leurs spectres de RMN en ^1H , ^{11}B et ^{31}P) de légères impuretés pratiquement impossible à éliminer selon des méthodes classiques simples. Nous pouvons envisager que les hydroxyboranes résiduels (provenant de l'hydrolyse des hydrures du bore de départ) interagissent plus facilement avec les composés phosphorés à groupement phosphoryle (P=O) que thiophosphoryle (P=S) ce qui pourrait, en première hypothèse, expliquer les diverses valeurs relevées sur les spectres de RMN du ^{11}B et du ^{31}P . Faute de plus amples renseignements nous préférons rapporter ici, dans le descriptif des produits, la totalité des données spectrales RMN de ces composés. Les valeurs entre parenthèses sont celles que nous attribuons à ces impuretés.

Il faut cependant ajouter que l'étape suivante d'oxydation en aminoalcools phosphorés n'est pas perturbée par l'utilisation de ces organoboranes pris à l'état brut.

I. Produits d'hydroboration par le BMS: $(R^1)_2P(X)N(R^2)(CH_2)_3BH_2$

Diéthylphosphoramidate de *N*-méthyle et de *N*-propylborane. RMN (CDCl_3) δ (ppm): ^1H : 0.8 (m, 2H, CH_2B); 1.30 (t, 6H, CH_3); 1.8 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{B}$); 2.76 (d, 3H, CH_3); 3.05 (m, 2H, CH_2N); 4.05 (qd, 4H, CH_2O); ^{11}B : (-41.8); 2.3; ^{31}P : 10.64; (10.96).

Diéthylphosphoramidate de *N*-benzyle et de *N*-propylborane. RMN (CDCl_3) δ (ppm): ^1H : 0,85 (m, 2H, CH_2B); 1.35 (t, 6H, CH_3CH_2); 1.6 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{B}$); 3.00 (m, 2H, CH_2N); 4,15 (qd, 4H CH_2O); 4.35 (d, 2H, CH_2Ar); 7.45 (m, 5H, Ar); ^{11}B : 11.3; ^{31}P : 10.6; (10.8).

Diéthylthiophosphoramidate de *N*-méthyle et de *N*-propylborane. RMN (CDCl_3) δ (ppm): ^1H : 0.8 (m, 2H, CH_2B); 1.32 (t, 6H, CH_3); 1.70 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{B}$); 2.72 (d, 3H, CH_3); 3.10 (m, 2H, CH_2N); 4.00 (m, 4H, CH_2O); ^{11}B : 32.8, (37.3); ^{31}P : 76.2.

Diéthylthiophosphoramidate de *N*-benzyle et de *N*-propylborane. RMN (CDCl_3) δ (ppm): ^1H : 0.8 (m, 2H, CH_2B); 1.32 (t, 6H, CH_3); 1.70 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{B}$); 3.20 (m, 2H, CH_2N); 4.11 (qd, 4H, CH_2O); 4.45 (d, 2H, CH_2Ar); 7.50 (m, 5H, Ar); ^{11}B : 32.2; ^{31}P : 76.2.

II. Produits d'hydroboration par le CB

Nous obtenons toujours le mélange des formes **A** et **B** comme l'a montré l'analyse des aminoalcools phosphorés correspondants (voir Tableau 1). Aussi, nous ne citerons que les produits d'hydroboration du diéthylthiophosphoramidate de *N*-allyle et de *N*-méthyle dont l'analyse des spectres a permis de dégager les deux formes:

$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})\text{P}(\text{S})\text{N}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_3\text{BO}_2\text{C}_6\text{H}_5$. RMN (CDCl_3) δ (ppm): ^1H : 0.8 (m, 2H, CH_2B); 1.31 (t, 6H, CH_3C); 1.95 (m, 2H, CH_2CB); 2.79 (d, 3H, CH_3N); 3.24 (m, 2H, CH_2N); 4.08 (m, 4H, CH_2O); 7.1 (m, 4H, C_6H_5); ^{11}B : 23.0; ^{31}P : 76.3 (76.5).
 $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P}(\text{S})\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{BO}_2\text{C}_6\text{H}_5$. RMN (CDCl_3) δ (ppm): ^1H : 0.95 (d, 3H, CH_3); 1.32 (t, 6H, CH_3C); 2.72 (d, 3H, CH_3N); 3.3 (m, 3H, CH_2N et CHB); 4.08 (m, 4H, CH_2O); 7.1 (m, 4H, C_6H_5); ^{11}B : 23.0; ^{31}P : 76.3 (76.5).

III. Produits d'hydroboration par le BBN: (R¹)₂P(X)N(R²)(CH₂)₃BC₈H₁₄

Diéthylphosphoramidate de *N*-méthyle et de *N*-propyl-BBN. RMN (CDCl₃) δ (ppm): ¹H: 0.8 (m, 2H, CH₂B<); 1.33 (t, 6H, CH₃); 1.50 (m, 14H, CH₂BBN); 1.80 (m, 2H, CH₂CH₂B<); 2.65 (d, 3H, CH₃); 3.0 (m, 2H, CH₂N); 4.05 (qd, 4H, CH₂O); ¹¹B: 58.6; ³¹P: 10.56; (10.86).

Diéthylphosphoramidate de *N*-benzyle et de *N*-propyl-BBN. RMN (CDCl₃) δ (ppm): ¹H: 0.95 (m, 2H, CH₂B<); 1.35 (t, 6H, CH₃); 1.5 (m, 14H, CH₂BBN); 1.6 (m, 2H, CH₂CH₂B<); 3.1 (m, 2H, CH₂N); 4.18 (qd, 4H, CH₂O); 4.35 (d, 2H, CH₂Ar); 7.45 (m, 5H, Ar); ¹¹B 59.3; ³¹P: (9.8); 10,5.

Diéthylthiophosphoramidate de *N*-méthyle et de *N*-propyl-BBN. RMN (CDCl₃) δ (ppm): ¹H: 0.90 (m, 2H, CH₂B<); 1.33 (t, 6H, CH₃); 1.60 (m, 14H, CH₂BBN); 1.70 (m, 2H, CH₂CH₂B<); 2.79 (d, 3H, CH₃); 3.20 (m, 2H, CH₂N); 4.08 (qd, 4H, CH₂O); ¹¹B: 35.8; ³¹P: 76.3.

Diéthylthiophosphoramidate de *N*-benzyle et de *N*-propyl-BBN. RMN (CDCl₃) δ (ppm): ¹H: 0.85 (m, 2H, CH₂B<); 1.32 (t, 6H, CH₃); 1.80 (m, 14H, CH₂BBN); 2.00 (m, 2H, CH₂CH₂B<); 3.00 (m, 2H, CH₂N); 4.08 (qd, 4H, CH₂O); 4.44 (d, 2H, CH₂Ar); 7.38 (m, 5H, Ar); ¹¹B: 34.7; ³¹P: 76.1.

Bis-diméthylphosphoramide de *N*-méthyle et de *N*-propyl-BBN. RMN (CDCl₃) δ (ppm): ¹H: 0.8 (m, 2H, CH₂B<); 1.5 (m, 14H, CH₂BBN); 1.8 (m, 2H, CH₂CH₂B<); 2.70 (d, 3H, CH₃N); 2.71 (d, 12H, CH₃); 3.00 (m, 2H, CH₂N); ¹¹B: 34.11; ³¹P: 25.9; (27.4).

Bis-diméthylphosphoramide de *N*-benzyle et de *N*-propyl-BBN. RMN (CDCl₃) δ (ppm): ¹H: 0.8 (m, 2H, CH₂B<); 1.6 (m, 14H, CH₂BBN); 1.8 (m, 2H, CH₂CH₂B<); 2.69 (d, 12H, CH₃); 2.99 (m, 2H, CH₂N); 4.19 (d, 2H, CH₂Ar); 7.30 (m, 5H, Ar); ¹¹B: 34.9; ³¹P: (24.93); (25.25); 25.73.

B. Synthèse des aminoalcools phosphorés

Deux procédés sont employés en fonction de la nature de l'organoborane.

(A) A partir des organoboranes du type RBH₂

A une solution acétonique de produit hydroboré (10 mmol de borane dans 10 ml d'acétone) sont ajoutés goutte à goutte 4 ml d'une solution d'HCl à 5%. Lorsque le dégagement d'hydrogène a cessé on évapore le solvant. Le résidu est alors dissous dans 10 ml de THF.

La solution obtenue est alcalinisée par 10 ml d'une solution de soude à 40% puis traitée lentement par 15 ml d'une solution d'eau oxygénée à 30%. Le mélange est ensuite chauffé à reflux pendant 3 h. Après refroidissement, la phase organique est recueillie et la phase aqueuse extraite au chloroforme. Les phases organiques sont réunies et séchées sur du sulfate de sodium sec.

(B) A partir des organoboranes du type RCB et RBBN

A 4 mmol d'organoborane dissous dans 5 ml de THF sont ajoutés 1.33 ml d'une solution de soude 3 M puis goutte à goutte 1.33 ml d'une solution d'eau oxygénée à 30%. Le mélange est chauffé à reflux pendant 3 h. Le traitement est ensuite analogue à celui décrit précédemment.

Après évaporation du solvant la distillation permet d'obtenir selon l'organoborane et avec d'excellents rendements les aminoalcools du Tableau 1, à notre connaissance non décrits dans la littérature.

(1) *Aminoalcools phosphorés primaires.* Leur structure a été vérifiée par l'étude de leurs spectres de RMN, de masse et IR. Leur pureté est contrôlée par CPV et les résultats de leur analyse élémentaire (C, H, N, P) sont conformes dans leur précision avec leurs formules brutes.

Diéthylphosphoramidate de *N*-méthyle et de *N*-(hydroxy-3 propyle). Eb. 102°C/0.25 mmHg; IR ν (cm⁻¹): 3400 (OH); RMN (CDCl₃) δ (ppm): ¹H: 1.39 (t, 6H, CH₃CH₂); 1.75 (m, 2H, CH₂COH); 2.70 (d, 3H, CH₃N); 3.06 (td, 2H, CH₂N); 3.71 (t, 2H, CH₂OH); 4.10 (qd, 4H, CH₂CH₃); ³¹P: 11.2. C₈H₂₀O₄NP: 225.664, ion moléculaire: *m/e* 225.

Diéthylphosphoramidate de *N*-benzyle et de *N*-(hydroxy-3 propyle) Eb. 110°C/0.25 mmHg; IR ν (cm⁻¹): 3400 (OH); RMN (CDCl₃) δ (ppm): ¹H: 1.30 (t, 6H, CH₃CH₂); 1.58 (m, 2H, CH₂COH); 3.06 (td, 2H, CH₂N); 3.60 (t, 2H, CH₂OH); 4.03 (qd, 4H, CH₂O); 4.12 (d, 2H, CH₂Ar); 7.20 (m, 5H, Ar); ³¹P: 10.5. C₁₄H₂₄O₄NP: 301.323, ion moléculaire: *m/e* 301.

Diéthylthiophosphoramidate de *N*-méthyle et de *N*-(hydroxy-3 propyle). Eb. 114°C/0.3 mmHg; IR ν (cm⁻¹): 3400 (OH); RMN (CDCl₃) δ (ppm): ¹H: 1.36 (t, 6H, CH₃CH₂); 1.80 (m, 2H, CH₂COH); 2.68 (d, 3H, CH₃); 3.31 (td, 2H, CH₂N); 3.69 (t, 2H, CH₂OH); 4.05 (m, 4H, CH₂O); ³¹P: 76.4. C₈H₂₀O₃NPS: 241.289, ion moléculaire: *m/e* 241.

Diéthylthiophosphoramidate de *N*-benzyle et de *N*-(hydroxy-3 propyle). 142°C/0.5 mmHg; IR ν (cm⁻¹): 3380 (OH); RMN (CDCl₃) δ (ppm): ¹H: 1.32 (t, 6H, CH₃); 1.65 (m, 2H, CH₂COH); 3.25 (td, 2H, CH₂N); 3.6 (t, 2H, CH₂OH); 4.1 (m, 4H, CH₂O); 4.3 (t, 2H, CH₂Ar); 7.35 (m, 5H, Ar); ³¹P: 76.4. C₁₄H₂₄O₃NPS: 318.388, ion moléculaire: *m/e* 317.

Bis-diméthylphosphoramide de *N*-méthyle et de *N*-(hydroxy-3 propyle). Eb. 104°C/0.25 mmHg; IR ν (cm⁻¹): 3310 (OH); RMN (CDCl₃) δ (ppm): ¹H: 1.7 (m, 2H, CH₂COH); 2.63 (d, 3H, CH₃); 2.69 (d, 12H, CH₃N); 3.15 (td, 2H, CH₂N); 3.7 (m, 2H, CH₂OH); ³¹P: 27.2; C₈H₂₂O₂N₃P: 223.254, ion moléculaire: *m/e* 223.

Bis-diméthylphosphoramide de *N*-benzyle et de *N*-(hydroxy-3 propyle). Eb. 127°C/0.25 mmHg; IR ν (cm⁻¹): 3310 (OH); RMN (CDCl₃) δ (ppm): ¹H: 1.45 (m, 2H, CH₂COH); 2.7 (d, 12H, CH₃N); 3.1 (m, 2H, CH₂N); 3.60 (t, 2H, CH₂OH); 4.25 (d, 2H, CH₂Ar); 7.40 (m, 4H, Ar); ³¹P: 28.3. C₁₄H₂₆O₂N₃P: 299.353, ion moléculaire: *m/e* 299.

(2) *Aminoalcools phosphorés secondaires.* Dans certains cas, nous obtenons un mélange d'alcools primaire et secondaire que nous n'avons pas cherché à séparer (voir Tableau 1). Ces alcools sont cependant identifiés directement à partir de ces mélanges par leurs spectres de RMN. A titre d'exemple, nous donnons les déplacements chimiques caractéristiques des alcools secondaires.

Diéthylphosphoramidate de *N*-benzyle et de *N*-(hydroxy-2 propyle). RMN (CDCl₃) δ (ppm): ¹H: 1.08 (d, 3H, CH₃CH); ³¹P: 10.9.

Bis-diméthylphosphoramide de *N*-méthyle et de *N*-(hydroxy-2 propyle). RMN (CDCl₃): δ (ppm): ¹H: 3.2 (dd, 2H, CH₂N); 3.7 (m, 1H, CH); 1.1 (d, 3H, CH₃); ³¹P: 28.1.

Bis-diméthylphosphoramide de *N*-benzyle et de *N*-(hydroxy-2 propyle) RMN (CDCl₃) δ (ppm): ¹H: 1.00 (d, 3H, CH₃); 3.9 (m, 1H, CHOH); 4.15 (dd, 2H, CH₂N); ³¹P: 27.4.

Diéthylthiophosphoramidate de *N*-benzyle et de *N*-(hydroxy-2 propyle). RMN (CDCl₃) δ (ppm): ¹H: 1.03 (d, 3H, CH₃); ³¹P: 11.1.

Bibliographie

- 1 H.C. Brown, *Organic Synthesis via Boranes*, John Wiley and Sons, 1975.
- 2 M. Baboulène, J.L. Torregrosa, V. Spéziale et A. Lattes, *Bull. Soc. Chim. France*, (1980) 565.
- 3 J.L. Torregrosa, *Doctorat d'Etat, Toulouse 1983*, No. 1106.
- 4 J.L. Torregrosa, M. Baboulène, V. Spéziale et A. Lattes, *C.R. Acad. Sci. Paris*, 297 (1983) 891.
- 5 Z. Benmaarouf-Khallaayoun, M. Baboulène, V. Spéziale et A. Lattes, *Synth. Comm.*, sous presse
- 6 J.L. Torregrosa, M. Baboulène, V. Spéziale et A. Lattes *J. Organomet. Chem.*, 277 (1984) 159.