



Il nous a semblé intéressant de remplacer  $\text{CCl}_4$  par un agent oxydant libérant une base plus forte et plus stable que  $\text{CCl}_3^-$ . La N-bromosuccinimide, utilisée à des fins semblables avec la triphénylphosphine (8) ne nous a pas fourni de bons résultats. Les N-chloramines sont connues, d'autre part, pour réagir aisément sur les dérivés du phosphore trivalent par arrachement d'halogène positif (4, 5).

La présente note décrit l'emploi de la N-chlorodiisopropylamine (CDA) qui réagit instantanément à  $-40^\circ$  avec la TDAP et en présence de divers alcools, en fournissant, par les techniques habituelles (6, 7), les sels d'oxyphosphonium dans d'excellentes conditions.

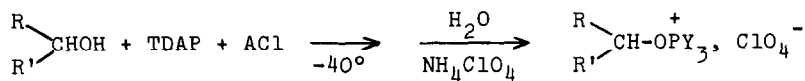
Le tableau permet la comparaison des résultats que l'on obtient avec la CDA et avec le  $\text{CCl}_4$ .

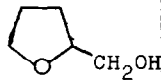
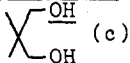
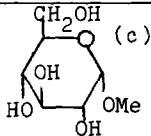
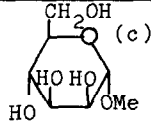
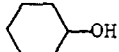
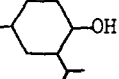

L'examen du tableau appelle les commentaires suivants :

- L'emploi de la CDA est équivalent à celui de  $\text{CCl}_4$  dans les cas simples des alcools primaires non encombrés ; la diisopropylamine formée ne réagit pas sur le sel d'oxyphosphonium dans les conditions de la réaction (essais 1 et 2).
- Le néopentanol et le phényl-2 propénol-3 nécessitent avec  $\text{CCl}_4$  des additions particulièrement lentes (2), avec la CDA les vitesses d'introduction des réactifs peuvent être quintuplées (essais 3 et 7).
- La monoactivation du diméthyl-2,2 propanediol-1,3 (7) est conservée avec la CDA (essai 4) ; il en est de même dans l'activation sélective de l'hydroxyle primaire en C-6 des hexosides (6) (essais 5 et 6). De plus, cette nouvelle activation ne nécessite qu'un faible excès de TDAP par rapport au substrat.
- L'amélioration la plus marquante est apportée dans la série des alcools secondaires dont les sels d'oxyphosphonium deviennent aisément accessibles (essais 8 à 13). Le tertiobutanol ne réagit pas (essai 14).
- Un nouveau type de sélectivité apparaît, qui porte sur la position axiale ou équatoriale de l'hydroxyle : la seconde est beaucoup plus réactive que la première (essai 12).

Ces résultats positifs confirment notre interprétation concernant l'évolution de l'anion trichlorométhyle vers des entités non basiques, nécessitant l'utilisation d'un excès de phosphine et amenant la formation de produits noirs quand on utilise  $\text{CCl}_4$ . Avec la CDA, l'ion diisopropylamidure formé intermédiairement, très basique, peu nucléophile, ne réagit pratiquement que sur l'alcool, irréversiblement et ne donne pas lieu à des réactions parasites.

Ainsi, la CDA donne accès, de façon préparative, aux sels des alcools secondaires.



N° de l'essai	ROH	Solvant	A = N $\begin{array}{l} \text{iPr} \\ \diagdown \\ \diagup \\ \text{iPr} \end{array}$ (a)			A = CCl <sub>3</sub>		
			TDAP/ROH	t h(e)	Rdt %(b)	TDAP/ROH	t h(e)	Rdt %(b)
1	$\phi\text{CH}_2\text{OH}$	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	1	1	94	1	1	94 (1)
2		CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	1	1	91	1	1	90 (2)
3	$\text{---CH}_2\text{OH}$	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	1	2	97	1	10	95 (2)
4	 (c)	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	1	1	94	1	1,5	95 (7)
5	 (c)	Pyridine	1,1	1,5	75(d)	1,6	1,5	(d) 85 (3)
6	 (c)	D.M.F.	1,1	1,5	81(d)	1,6	1,5	(d) 88 (3)
7	$\phi\text{-CH=CHCH}_2\text{OH}$	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	1	2	71	1	12	60 (2)
8	$\text{---OH}$	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	1	1,5	98	1	12	55 (2)
9	(-)-Octanol-2	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	1	2	97	-	-	-
10		CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	1	1	91	1	10	74 (2)
11		CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	1	1,5	86	-	-	-
12	$\text{---OH}$	éther	1	1,5	75	1	10	50 (2)
13		CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	1	1	87	-	-	-
14	$\text{---OH}$	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	1	1	0	-	-	-

(a) Fraîchement distillée et préparée suivant BOCK et KOMPA (9) ;

(b) Calculé par rapport à l'alcool ; (c) Attaque d'un hydroxyle primaire ;

(d) Sels isolés sous forme d'hexafluorophosphates après acétylation ;

(e) Temps d'addition de la phosphine réglé de manière à éviter tout échauffement et noircissement.

L'étude de la réactivité de ces sels a été entreprise. L'action de l'azidure de sodium dans le D.M.F. à 130° sur les sels issus des essais 11 et 12 ont conduit avec un excellent rendement aux azides correspondants avec inversion de configuration.

#### Remerciements :

Nous exprimons notre reconnaissance à la DGRST pour son appui financier (Convention 72-708-49).

#### Bibliographie :

- 1) a - B. CASTRO, J. VILLIERAS, R. BURGADA et G. LAVIELLE  
Coll. CNRS, Chim. Org. du Phosphore n° 182 (1969)  
b - B. CASTRO et C. SELVE  
Bull. Soc. Chim., 2296 (1971)
- 2) B. CASTRO, R. BOIGEGRAIN, Y. CHAPLEUR, D. NEIBECKER, C. SELVE  
Résultats non publiés
- 3) a - B. CASTRO, Y. CHAPLEUR, B. GROSS et C. SELVE  
Tetrahedron Lett., 49, 5001 (1972)  
b - B. CASTRO, Y. CHAPLEUR et B. GROSS  
Bull. Soc. Chim., 3034 (1973)  
c - B. CASTRO, Y. CHAPLEUR et B. GROSS  
Carbohydr. Res., soumis à la publication
- 4) a - H.H. SISLER, A. SARKIS, H.S. AHUJA, R.J. DRAGO et N.L. SMITH  
J. Amer. Chem. Soc., 81, 2982 (1959)  
b - S.R. JAIN, L.K. KRANNICH, R.E. HIGHSMITH et H.S. SISLER  
Inorg. Chem., 6, 1058 (1967)
- 5) a - K.A. PETROV, V.A. PARSHINA, B.A. ORLOV et G.M. TSYPIA  
J. Gen. Chem., USSR, 32, 3944 (1962)  
b - K.A. PETROV et G.A. SOKOL'SKII  
Zh. Obshch. Khim., 26, 3377 (1956)
- 6) B. CASTRO et C. SELVE  
Bull. Soc. Chim., 4368 (1971)
- 7) B. CASTRO, M. LY et C. SELVE  
Tetrahedron Lett., 95, 4455 (1973)
- 8) a - S. TRIPETT, J. Chem. Soc., 2337 (1962)  
b - S. HANESSIAN et P. LAVALLEE, Carbohydr. Res., 24, 45 (1972)
- 9) H. BOCK et K/K. KOMPA  
Chem. Ber., 99, 1347 (1966)