

145. Cyanohalogénométhylidènetriphénylphosphoranes¹⁾

Note de Laboratoire

par Jean M.J. Tronchet et Olivier R. Martin

Institut de Chimie Pharmaceutique de l'Université, 30, quai Ernest-Ansermet, CH-1211 Genève 4

(26.IV.79)

Cyanohalogénométhylidènetriphénylphosphoranes

Summary

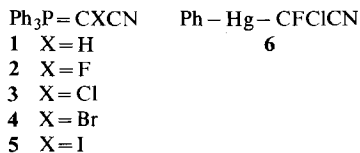
Iodo-, bromo and chlorocyanomethylidenetriphenylphosphoranes are described as well as a procedure for the *in situ* generation of cyanofluoromethylidenetriphenylphosphorane. These ylides are reactive towards aldehydosugars.

Des quatre cyanohalogénométhylidènetriphénylphosphoranes $\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}(\text{Hal})\text{CN}$, seul le dérivé bromé **4** avait été partiellement décrit [2]. Nous rapportons la préparation en bon rendement et l'isolement à l'état pur de ses analogues chloré **3** et iodé **5**, de même que la formation *in situ* du dérivé fluoré **2**. Les ylures **2-5** réagissent avec les aldéhydosucres **A** pour fournir les énoles attendus **B** [1], polyélectrophiles, intermédiaires potentiels pour la synthèse [1] [3].



Pour accéder à l'ylure **2**, nous avons d'abord tenté la préparation du sel de phosphonium correspondant. En fait, la fluoruration électrophile de **1** à l'aide du fluorure de perchlore n'a pas été possible et les tentatives de déplacement par la triphénylphosphine de l'atome de chlore du chlorofluoroacétonitrile ont également échoué. *Speziale* [4] avait déjà rapporté l'absence de réaction entre le

Schéma 1



¹⁾ Certains des résultats rapportés ici ont fait l'objet d'une communication préliminaire [1].

chlorofluoroacétate d'éthyle et la triphénylphosphine (ou même la tributylphosphine). Nous avons néanmoins formé **2** *in situ* en recourant à la technique de *Seyferth* [5] pour la formation d'ylures halogénométhylidéniques. L'organomercuriel **6** nécessaire a été préparé en traitant le chlorure de phénylmercure par la base conjuguée du chlorofluoroacétonitrile (Rdt. 53%). En opposant **6** à la triphénylphosphine en présence d'un aldéhydosucre **A**, on obtient le fluoroénose attendu **B** (Hal = F, Rdt. ca. 65%).

L'ylure **3** était inconnu; *Speziale* [2] n'avait pu l'obtenir mais il avait été formé *in situ* ($\text{CCl}_3\text{CN} + \text{Ph}_3\text{P}$) et opposé avec succès au benzaldehyde [6]. En fait, cette réaction n'est pas générale, des essais d'application à d'autres aldéhydes par *Raulet* [7] s'étant soldés par des échecs. Nous avons obtenu **3** à l'état cristallin (rdt. 90%) en traitant **1** par l'hypochlorite de *t*-butyle à -70° , technique utilisée avec succès dans d'autres cas par *Denney* [8].

L'ylure **4** était partiellement décrit [2] mais les conditions de sa préparation ne l'étaient pas. Les modes opératoires décrits par *Märkl* [9] et *Denney* [8] pour la synthèse des analogues acylés de **4** n'ayant pas donné de résultats satisfaisants, nous avons traité **1** (ou son chlorhydrate, le sel de phosphonium correspondant) par le brome à -70° en présence de 1,1 (2,2) équivalent(s) de triéthylamine. Nous avons obtenu ainsi 60 à 80% de **4** cristallin. Cet ylure, moins stable que **3** ou **5**, est inutilisable après ca. 2 semaines à 20° , 3 mois à $+4^\circ$ et 1 an à -25° .

Les ylures iodés du type $\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}(\text{I})\text{COR}$ sont réputés de préparation difficile [4] [10] ou non réactifs vis-à-vis des aldéhydes [11]. L'ylure **5**, facilement obtenu en traitant le chlorhydrate de **1** par de l'iode à -10° , en présence de triéthylamine (2,2 équivalents) (Rdt. 85%), est très réactif vis-à-vis des aldéhydosucres essayés, fournissant les iodoénoses attendus **B** (Hal = I) (Rdt. ca. 90%).

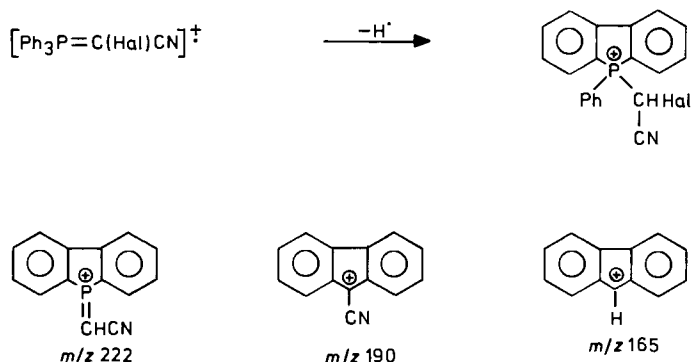
Les spectres UV. des ylures **3-5** sont très semblables avec deux maximums d'absorption vers 200 et 220 nm. Leurs spectres IR. sont également presque identiques: une bande, d'intensité moyenne à forte, vers 1200 cm^{-1} ($\tilde{\nu} \text{P}=\text{C}$) [12], quatre bandes vers 1440 , 1110 , 1000 et 725 cm^{-1} caractéristiques d'un atome de phosphore tétraédrique portant trois restes phényle [13] ainsi que la vibration de valence $\text{C}\equiv\text{N}$ dont les fréquences d'absorption figurent dans le *Tableau*. Nous avons déterminé les pK_a (cf. *Tabl.*) des chlorures de phosphonium correspondant à chacun des ylures **1**, **3**, **4** et **5** par mesure du pH immédiatement après

Tableau. *Quelques propriétés des ylures 1, 3-5.*

Composé	IR. ($\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$) ^{a)}	pK_a ^{b)}	SM.: abondances relatives							
			M^+ (m/z)	$M^+ - H^+$ (m/z)	301	300	299	222	190	165
1	2140	7,6	84 (301)	100 (300)	84	100	1	2	1	5
3	2132	3,7	85 (335) 31 (337)	41 (334) 31 (336)	8	13	1	7	8	24
4	2145	3,9	100 (379) 97 (381)	40 (378) 57 (380)	8	27	9	24	11	36
5	2130	4,1	100 (427)	13 (426)	31	61	12	31	15	47

a) KBr, cm^{-1} . b) Valeurs relatives aux chlorhydrates des ylures.

Schéma 2



demi-neutralisation, les ylures halogénés étant instables en présence d'acide chlorhydrique même dilué. La valeur ainsi obtenue pour **1** est identique à celle mesurée par d'autres techniques [2]. Les ylures halogénés sont beaucoup moins basiques que **1**, mais l'influence de la nature de l'halogène est faible, beaucoup moins sensible que dans le cas des benzoylhalogénométhylidènetriphénylphosphoranes [2]. Les SM. des ylures **3-5** sont caractérisés par la présence de l'ion moléculaire (deux dans le cas de **3** et **4**) qui constitue le pic de base et d'un ion ($M^+ - H^-$) auquel est attribué une structure dérivée du phosphaphluorène par analogie avec les voies de dégradation sous impact électronique établies par *Williams et al.* [14] dans le cas d'autres ylures. A part les ions M^+ et $M^+ - H^-$, seuls à comporter l'atome d'halogène, on rencontre les fragments $M^+ - Hal^-$ ($m/z = 300$), $[M - H - Hal]^+$ (229), 222, 190 et 165. Les abondances relatives de ces ions figurent dans le *Tableau*, alors que nous n'y avons pas reporté les abondances d'ions, constants dans la série, communs avec ceux fournis par la triphénylphosphine: m/z 262, 261, 260, 185, 183, 152, 108 et 107.

Les analyses élémentaires ont été effectuées par le Dr. *K. Eder* que nous remercions vivement. Nous exprimons notre reconnaissance au Professeur *A. Buchs* et à Mme *F. Kloeti* pour l'enregistrement des SM. et au *Fonds National Suisse de la Recherche Scientifique* pour un subside (n° 2.871.77).

Partie expérimentale

Généralités. Voir [15].

Chlorocyanométhylidènetriphénylphosphorane (3). A une solution de cyanométhylidènetriphénylphosphorane [16] (10,8 g, 35,8 mmol) dans CH_2Cl_2 anhydre (150 ml), maintenue sous N_2 , à l'abri de l'humidité, on ajoute, goutte à goutte à -70° , une solution d'hypochlorite de *t*-butyle (4 g, 36,9 mmol) dans CH_2Cl_2 (25 ml). On laisse le milieu réactionnel revenir à 20° , évapore le solvant, reprend par $CHCl_3$ (50 ml) et cristallise par addition d' Et_2O . Les liqueurs-mères fournissent encore deux jets de cristaux, soit au total 10,8 g (90%) de **3**. L'échantillon analytique est obtenu par recristallisation ($EtOH$): cristaux jaunes, F. $182,6-183,4^\circ$. - UV. (MeCN): 199 (40000), 220 (épaulement 22600). - IR. (KBr): 2132 ($C\equiv N$), 1220 ($P=C$), 1440, 1111, 1002 et 728 (ou 720) cm^{-1} (Ph_3P-). -

SM.: 337 (31, M^+), 336 (31) ($M^+ - H^+$), 335 (85), 334 (41), 300 (13), 185 (53), 184 (17), 183 (100), 165 (24), 152 (17), 107 (16).

$C_{20}H_{15}ClNP$	Calc.	C 71,54	H 4,50	Cl 10,56	N 4,17	P 9,22%
(335,78)	Tr.	.. 71,66	.. 4,51	.. 10,64	.. 4,19	.. 9,16%

Bromocyanométhylidènetriphénylphosphorane (4). Dans un réacteur efficacement protégé contre l'humidité, on introduit, sous N_2 , le chlorure de cyanométhyltri-phénylphosphonium [16] (30 g, 89 mmol) et CH_2Cl_2 anhydre (250 ml). Sous forte agitation, on ajoute la triéthylamine (27,2 ml, 200 mmol), refroidit à -70° et ajoute goutte à goutte une solution de brome (14,22 g, 89 mmol) dans CH_2Cl_2 (100 ml). On laisse alors la température du milieu réactionnel atteindre -5° , lave rapidement (3×100 ml d'eau glacée), sèche ($MgSO_4$) 10 min. à 4° , filtre, évapore le solvant, reprend par $CHCl_3$ (30 ml) et additionne Et_2O . On obtient ainsi 20 à 27 g (60 à 80%) de **4** cristallin. Si le produit obtenu est de coloration anormalement foncée, on le recrystallise dans le même système de solvants. Pour vérifier l'absence de **1** dans les échantillons un peu anciens de **4**, on oppose l'échantillon à de l'*O*-isopropylidène-1,2-*O*-méthyl-3-*D*-xylo-pentodialdofurannose et vérifie (CCM.) qu'il ne se forme pas d'énose non bromé. Les propriétés de **4** sont les suivantes: cristaux jaunes, F. 167,5-169,5° ([2]; 162,5-164,5°). - UV. (MeCN): 199 (52300), 220 (épaulement 26800). - IR. (KBr): 2145 ($C \equiv N$), 1200 ($P=C$), 1440, 1111, 1000 et 725 cm^{-1} (Ph_3P-). - SM.: 382 (24), 381 (97) (M^+), 380 (56), 379 (100), 378 (39), 300 (27), 222 (24), 185 (46), 183 (85), 165 (36).

$C_{20}H_{15}BrNP$	Calc.	C 63,18	H 3,98	Br 21,02	N 3,68	P 8,15%
(380,23)	Tr.	.. 63,41	.. 4,06	.. 21,20	.. 3,81	.. 8,02%

Cyanoiodométhylidènetriphénylphosphorane (5). A une solution de chlorure de cyanométhyltri-phénylphosphonium [16] (10,1 g, 30 mmol) dans CH_2Cl_2 anhydre (120 ml), on ajoute sous forte agitation la triéthylamine (6,67 g, 66 mmol), refroidit à -10° , puis ajoute goutte à goutte une solution d'iode (7,62 g, 30 mmol) dans CH_2Cl_2 (300 ml). On laisse la température du mélange revenir à 0° , lave (3×100 ml d'eau glacée), sèche ($MgSO_4$) à 4° , filtre et évapore le solvant. Le résidu est repris par $CHCl_3$ (minimum pour dissoudre). L'addition d'éther amène la cristallisation de 10,7 g (84%) de **5**: cristaux orangés, F. 207,8-209,5°. - UV. (MeCN): 198 (47000), 220 (épaulement 22000). - IR. (KBr): 2130 ($C \equiv N$), 1440, 1190 ($P=C$), 1105, 1000 et 720 (ou 730) cm^{-1} (Ph_3P-). - SM.: 428 (21), 427 (100, M^+), 301 (31), 300 (61), 262 (29), 254 (49), 222 (31), 185 (29), 183 (96), 165 (47).

$C_{20}H_{15}INP$	Calc.	C 56,23	H 3,54	I 29,70	N 3,28	P 7,25%
(427,22)	Tr.	.. 56,34	.. 3,42	.. 29,60	.. 3,34	.. 7,16%

(Chlorocyanofluorométhyl)phénylmercure (6). Dans un réacteur efficacement protégé contre l'humidité on introduit sous N_2 le chlorofluoroacétonitrile [17] (6,54 g, 70 mmol), le chlorure de phénylmercure pour synthèse Merck (15,65 g, 50 mmol) et le tétrahydrofurane anhydre (100 ml). Le milieu réactionnel est alors amené à -70° et on y ajoute lentement (0,5 h) sous forte agitation une suspension de *t*-BuOK (7,8 g, 70 mmol) dans un mélange de *t*-BuOH (6,6 ml, env. 70 mmol) et de tétrahydrofurane (50 ml). On agit encore 0,5 h puis verse le mélange (brun, limpide) dans 500 ml d'eau glacée contenant de l'acide chlorhydrique concentré (6 ml, 70 mmol). Il se forme une huile brune que l'on extrait par $CHCl_3$ (500 ml). La phase organique est séchée ($MgSO_4$), le solvant évaporé et le résidu repris par $CHCl_3$ (100 ml). Après 1 h à -20° , on filtre pour éliminer le chlorure de phénylmercure non consommé, évapore à sec, reprend par $CHCl_3$ (80 ml), ajoute de l'hexane (80 ml), filtre. Après 16 h à -20° on obtient 9,75 g (53%) de **6**, cristaux beiges. L'échantillon analytique est obtenu par recrystallisation ($CHCl_3$ /hexane): F. 128,1-131,0°. - UV. (EtOH): 209 (10400), 216 (10900). - IR. (KBr): 2235 cm^{-1} ($C \equiv N$). - 1H -RMN. (acétone- D_6): 7,07-7,50 (*m*, Ar). - ^{19}F -RMN. (acétone- D_6): 39,0 (*s*, 83%), 39,0 (*d*, J_{19F} , 199 Hz = 518, 17%). - SM.: fragments sans Hg: 94 (0,5) ($CFCICN^+$), 92 (1,6), 78 (6), 77 (100), 76 (4), 75 (3), 74 (5), 51 (21), 50 (9); fragments contenant Hg (somme des abondances des pics isotopiques rapportée au pic de base m/z 77): 375-367 (9) (M^+), 338-332 (6) ($M^+ - Cl^+$), 318-310 (1) ($M^+ - CFCN$), 281-275 (40) ($PhHg^+$), 204-198 (5) (Hg^+).

$C_8H_5ClFHgN$	Calc.	C 25,96	H 1,36	Cl 9,58	F 5,13	Hg 54,19	N 3,78%
(370,18)	Tr.	.. 26,19	.. 1,50	.. 9,40	.. 5,12	.. 54,50	.. 3,83%

BIBLIOGRAPHIE

- [1] *J. M. J. Tronchet & O. R. Martin*, *Helv.* 60, 585 (1977).
- [2] *A. J. Speziale & K. W. Ratts*, *J. Amer. chem. Soc.* 85, 2790 (1963).
- [3] *J. M. J. Tronchet & O. R. Martin*, *Helv.* 59, 945 (1976); *J. M. J. Tronchet, O. Martin, J.-B. Zumwald, N. Le-Hong & F. Perret*, *Helv.* 58, 1735 (1975).
- [4] *A. J. Speziale & K. W. Ratts*, *J. org. Chemistry* 28, 465 (1963).
- [5] *D. Seyferth, J. K. Heeren, G. Singh, S. O. Grim & W. B. Hugues*, *J. organometal. Chemistry* 5, 267 (1966).
- [6] *D. J. Burton & J. R. Greenwald*, *Tetrahedron Letters* 1967, 1535.
- [7] *C. Raulet*, *Bull. Soc. chim. France* 1974, 531.
- [8] *D. B. Denney & S. T. Ross*, *J. org. Chemistry* 27, 998 (1962).
- [9] *G. Märkl*, *Chem. Ber.* 95, 3003 (1962).
- [10] *G. Märkl*, *Chem. Ber.* 94, 2996 (1961).
- [11] *A. A. Grigorenko, M. I. Shevchuk & A. V. Dombrosky*, *Ž. obšč. Chim.* 36, 1121 (1966); *Chem. Abstr.* 65, 12230 (1966).
- [12] *P. J. Taylor*, *Spectrochim. Acta [A]* 34, 115 (1978).
- [13] *H. J. Bestmann & R. Zimmermann* in *G. M. Kosolapoff & L. Maier* 'Organic phosphorus compounds' Wiley-Interscience, New York 1972, vol. 3, p. 63.
- [14] *D. H. Williams, R. S. Ward & R. G. Cooks*, *J. Amer. chem. Soc.* 90, 966 (1968); *R. G. Cooks, R. S. Ward, D. H. Williams, M. A. Shaw & J. C. Tebby*, *Tetrahedron* 24, 3289 (1968).
- [15] *J. M. J. Tronchet & M. A. Massoud*, *Helv.* 62, 1632 (1979).
- [16] *G. P. Schiemenz & H. Engelhard*, *Chem. Ber.* 94, 578 (1961); *S. Trippett & D. M. Walker*, *J. chem. Soc.* 1959, 3874.
- [17] *J. A. Young & P. Tarrant*, *J. Amer. chem. Soc.* 71, 2432 (1949).