

Preliminary communication

REACTION DES LITHIENS AVEC LES ORGANOPHOSPHORES. REACTION D'ADDITION DU t-BUTYLLITHIUM SUR LE NOYAU BENZENIQUE DES SELS DE PHENYLPHOSPHONIUMS

H.J. CRISTAU, J. COSTE, A. TRUCHON et H. CHRISTOL

*Laboratoire de Synthèse Organique, Equipe de Recherche Associée au CNRS ERA No. 610,
ENSCM, 8 rue de l'Ecole Normale, 34075 Montpellier Cedex (France)*

(Reçu le 29 septembre 1982)

Summary

A new reaction of organolithium compounds with phosphonium salts is described; reaction of t-butyllithium with dibenzylaminophosphonium or tetraphenylphosphonium bromides takes place through addition of the t-butyl group on a benzene ring at the position *para* to the phosphorus atom, the ylid formed reacts in a characteristic Wittig reaction with *p*-tolylaldehyde.

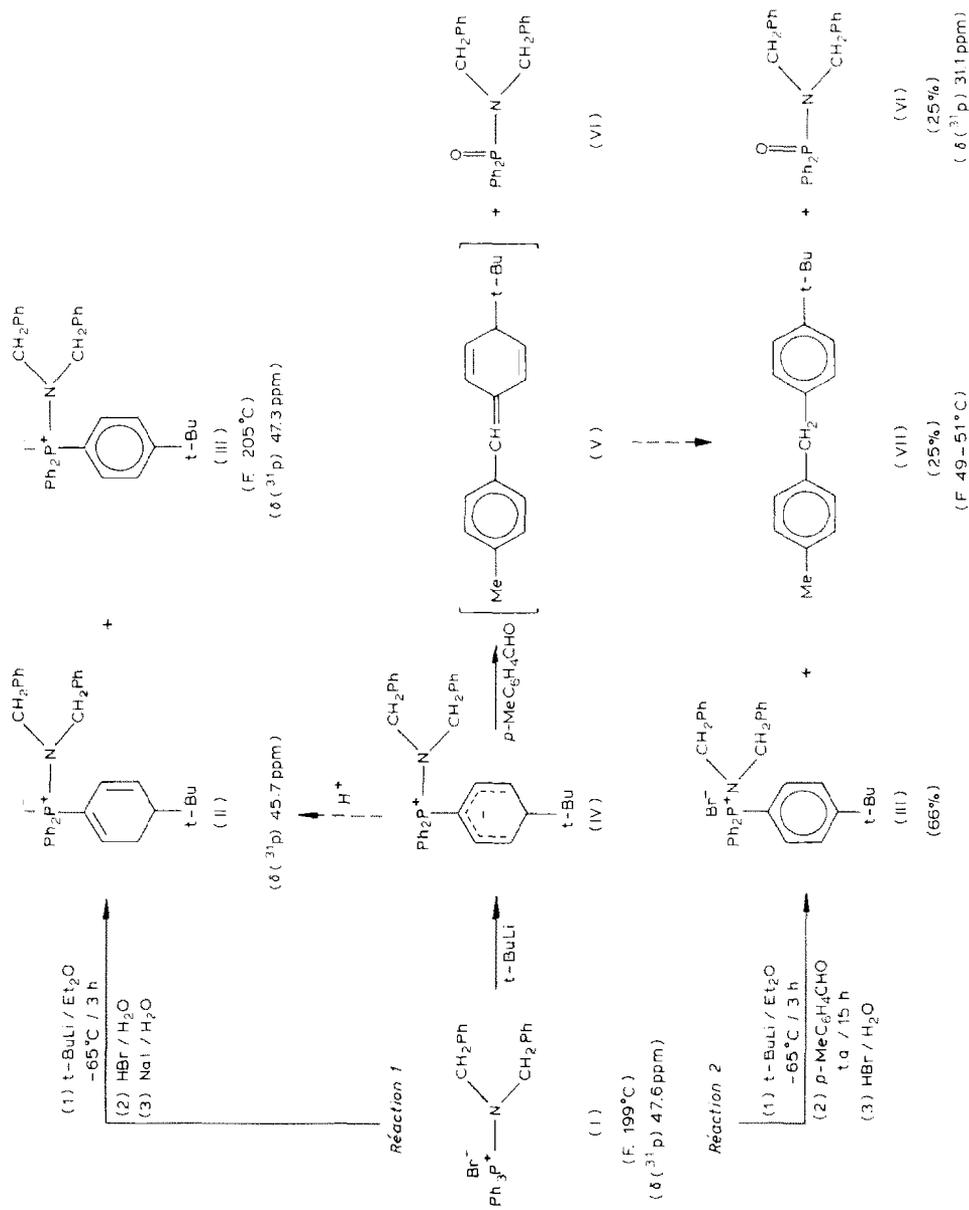
Dans le cadre d'un travail sur les sels d'hétérophosphoniens, après avoir proposé une nouvelle voie de synthèse des aminophosphoniens [1], nous avons abordé l'étude de leur réactivité vis à vis des organométalliques. Ceci nous a permis de mettre en évidence un nouveau mode d'action des organolithiens sur un noyau aromatique activé, qui fait l'objet de la présente communication.

L'action du t-butyllithium sur le sel I [2a], obtenu par la méthode de Fukui [3], conduit, après hydrolyse acide, à un mélange de sels II (58%) et III (12%) à côté d'une partie du sel I (30%) inchangé [2b].

Le composé II n'a pu être obtenu pur par recristallisation, il est toujours accompagné du sel III en lequel il se transforme très facilement [4]. Pour cette raison, la structure II ne peut être attribuée définitivement, elle est cependant en complet accord avec les spectres de RMN, ^{31}P , ^1H et surtout ^{13}C du composé II. La position *para* du groupement t-butyle est montrée sans ambiguïté par le spectre de RMN ^{13}C du sel III.

L'obtention du composé II peut être expliquée par un mécanisme faisant intervenir l'addition de la base sur le noyau aromatique en position *para* par rapport à l'atome de phosphore. Il en résulte la formation de l'ylure semi-stabilisé IV qui, sous l'action d'un acide, fournit le composé diénique conjugué II.

Pour prouver cette hypothèse nous avons réalisé une réaction de Wittig sur



SCHEMA 1

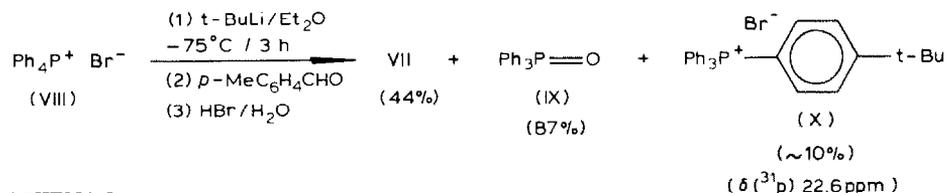
l'ylure IV, réaction qui devrait conduire aux composés V et VI, par emploi de l'aldéhyde *p*-toluidique.

A partir du sel d'aminophosphonium I, dans les mêmes conditions que précédemment, mais après action de l'aldéhyde *p*-toluidique, on isole les produits VI et VII à côté du composé IIIa déjà présent dans la réaction 1 [5].

L'oxyde de phosphine VI est bien le produit phosphoré normal de la réaction de Wittig; pour la contrepartie hydrocarbonée VII, on conçoit aisément que le composé V se transforme spontanément par simple aromatisation du système triénique.

L'obtention du couple de composés VI et VII prouve donc que la réaction de Wittig attendue a eu lieu et prouve de ce fait le passage par l'ylure IV.

Afin de voir si le comportement du *t*-butyllithium sur le sel I était général ou était dû à la présence du reste amino lié au phosphore, nous avons effectué la même réaction 2 sur le bromure de tétraphényl phosphonium VIII [6]. Ici encore nous avons obtenu le composé VII accompagné de l'oxyde de triphénylphosphine IX attendu et du sel X.



SCHEMA 2

La réaction des organolithiens sur les sels de phosphoniums a été bien étudiée [7-13], on trouve par contre peu de travaux pour les sels d'aminophosphoniums [3, 14]. A notre connaissance, l'addition du *t*-butyllithium sur le noyau phényle activé par un groupe phosphonio est un nouveau type de réactivité des sels de phosphoniums vis à vis des organolithiens. Cette réaction n'est peut-être pas limitée au seul *t*-butyllithium et aux seuls composé phosphorés. Nous poursuivons donc notre étude pour déterminer les limites et l'intérêt pratique éventuel de ce type de réaction.

Remerciements. Nous remercions vivement la Société Rhône-Poulenc pour l'aide financière apportée à ce travail.

Bibliographie et notes

- H.J. Cristau, A. Chéne et H. Christol, *Synthesis*, (1980) 551.
- (a) Tous les composés nouveaux (hormis II et X) présentent des analyses centésimales et des spectres de masse, IR et RMN (^1H , ^{13}C , ^{31}P) en accord avec les structures proposées. Le composé X a été identifié via l'oxyde de phosphine correspondant. Les glissements chimiques des spectres de RMN ^{31}P sont donnés pour des solutions dans CHCl_3 avec H_3PO_4 comme référence externe; (b) L'échange d'anion effectué à l'aide de INa est destiné à obtenir un produit plus facilement cristallisable.
- K. Fukui et R. Sudo, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 43 (1970) 1160.
- Au cours de divers essais de recristallisation d'un mélange I + II + III, le composé II s'est transformé quantitativement en III (RMN ^1H , ^{31}P). Nous n'expliquons pas pour le moment le mécanisme de cette oxydation.
- Le composé IIIa qui est un bromure, conduit à l'iodure III par échange d'anion. Le pourcentage de sel III est plus important qu'il ne l'était dans la réaction 1, et on n'obtient pas le composé II; la présence d'aldéhyde *p*-toluidique n'est probablement pas étrangère à ces résultats.
- L. Horner, G. Mummthay, H. Moser et P. Beck, *Chem. Ber.*, 99 (1966) 2782.

- 7 G. Wittig et G. Geissler, *Ann. Chem.*, 580 (1953) 44.
- 8 D. Seyferth, M.A. Eisert et J.K. Heeren, *J. Organometal. Chem.*, 2 (1964) 101.
- 9 D. Seyferth, W.B. Hughes et J.K. Heeren, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87 (1965) 2847, 3467.
- 10 D. Hellwinkel, *Chem. Ber.*, 98 (1965) 576.
- 11 R. Nast et K. Káb, *Ann. Chem.*, 706 (1967) 75.
- 12 D. Hellwinkel et H.J. Wilfinger, *Ann. Chem.*, 742 (1970) 163.
- 13 N.A. Nesmeyanov, O.A. Rebrova, U.V. Mikul'shina, P.N. Perovsky, V.I. Robas et O.A. Reutov, *J. Organometal. Chem.*, 110 (1976) 49.
- 14 G. Wittig et E. Kochendoerfer, *Chem. Ber.*, 97 (1964) 741.