

DETERMINATION DE LA STEREOISOMERIE

D'  $\alpha$  - ALCYNOLS TERTIAIRES :

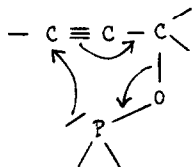
ETUDE EN R. M. N. DES OXYDES DE PHOSPHINE ALLENIQUES

Alain SEVIN et Wladyslaw CHODKIEWICZ

Laboratoire de Recherches de Chimie Organique  
Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris  
11, rue Pierre-Curie, 75 Paris 5e, FRANCE

(Received 7 March 1967)

L'action d'une chlorophosphine sur un  $\alpha$  - alcynol en présence d'une base fournit un oxyde de phosphine allénique. L'ester phosphineux intermédiaire se transpose in situ. Un mécanisme mettant en jeu un transfert à six centres est proposé (1)(2)(3)(4).



Le R (+) phényl propynol conduit, dans ces conditions, à un allène optiquement actif (5). Cette rétention d'activité est en accord avec le mécanisme.

L'étude en R. M. N. des oxydes de phosphine II a et II b en série cyclanique a permis de mettre en évidence la stéréospécificité totale de ce transfert, compte tenu de la précision des mesures.

En conséquence, la position relative (cis ou trans) de l'hydroxyle par rapport aux substituants R' dans le cyclanol I est déduite de celle (homo cis ou homo trans) du groupe phosphoryle dans l'oxyde II correspondant.

T A B L E A U I

ALCYNYL CYCLANOLS I				R	Base	OXYDES DE PHOSPHINE II			
Système cyclique	R' (b)	R''	OH (a)			Rdt %	F°	P O R <sub>2</sub> Position	
Camphane	-	CH <sub>3</sub>	endo	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N	62	surf.	homo endo	
	-	CH <sub>3</sub>	exo	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub> Li	60	surf.	homo exo	
	-	CH <sub>3</sub>	exo	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub> Li	40	74	homo exo	
Cyclohexane	méthyl-2	H	éq.	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N	92	103	homo éq.	
	methyl-2	H	ax.	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N	88	122	homo ax.	
	t butyl-4	H	éq.	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	N-M.M. (e)	85	80 (d)	homo éq.	
	t butyl-4	H	ax.	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	N-M.M. (e)	85	160	homo ax.	
	pentaméthyl -2,2,4,6,6	CH <sub>3</sub>	(c)		C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub> Li	50	96	(c)
	pentaméthyl -2,2,4,6,6	CH <sub>3</sub>	éq.		C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub> Li	65	128	homo éq.
pentaméthyl -2,2,4,6,6	CH <sub>3</sub>	éq.		C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	CH <sub>3</sub> Li	50	137	homo ax.	

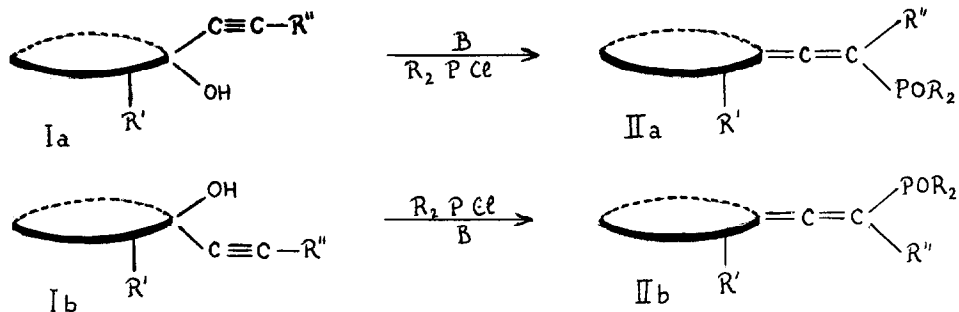
(a) - Isomérisie ou conformation préférentielle.

(b) - Le cycle peut comporter un ou plusieurs substituants R'. En série cyclohexanique, celui par rapport auquel la conformation est définie est admis comme équatorial.

(c) - Mélange équimoléculaire des deux isomères.

(d) - Oxyde hydraté.

(e) - N-méthyl morpholine.



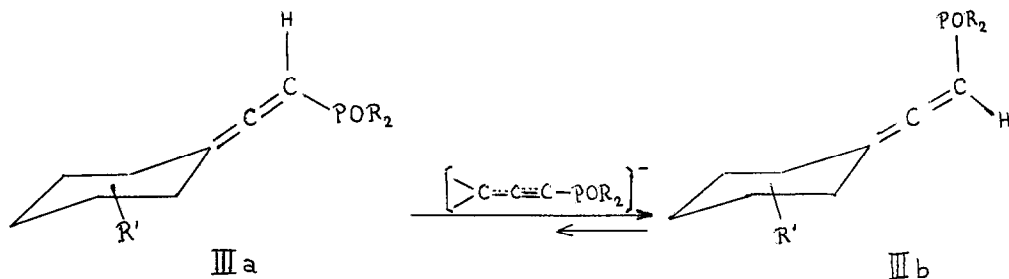
La réaction s'effectue au sein d'un éther-oxyde (éther ou T. H. F.) en présence d'une amine tertiaire (pyridine, N-méthyl morpholine) en léger excès.

Certains hydroxyles encombrés doivent être transformés en alcoolates lithiens avant l'addition de la chlorophosphine. La transposition est complète après 48 heures à température ambiante, ou après un court chauffage au bain-marie (1/2 heure).

Le tableau I groupe les résultats obtenus.

Il convient de signaler qu'une certaine ambiguïté peut apparaître dans le cas des alcools acétyléniques vrai :

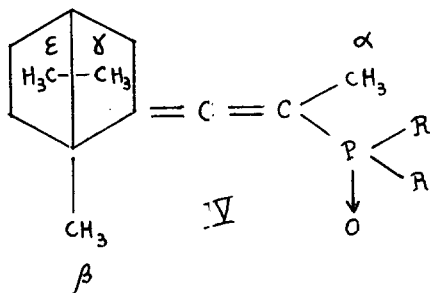
Les oxydes de phosphine alléniques II pour  $R'' = H$  peuvent donner lieu à une prototropie, soit par chauffage en présence d'une amine tertiaire, soit par action d'acétylures alcalins dans l'ammoniac liquide (6). Pour les composés III, il en résulte une inversion au niveau du carbone allénique porteur du groupe phosphotyle. Cette inversion présente l'avantage, dans le cas des éthynylations hautement stéréospécifiques, d'accéder facilement aux oxydes de phosphine correspondant aux alcools I a ou I b rares.



Ce phénomène général a été confirmé au Laboratoire pour d'autres composés cyclaniques (7) ainsi qu'acycliques (8).

Les déplacements chimiques en R. M. N. (Varian A 60.  $\delta$  en Hertz, référence interne T.M.S., solvant :  $\text{CDCl}_3$ ) des groupes méthyles cyclaniques ont été examinés en vue d'établir les configurations des oxydes de phosphine obtenus\*.

Les résultats sont particulièrement nets pour les oxydes dérivant des propynylcamphanols, dont les configurations ont été déterminées par voie chimique (9).

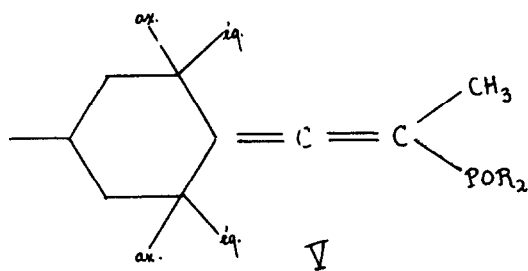


	P O R <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> en Hz		
Position	R	$\gamma$	$\epsilon$	$\beta$
homo endo	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	47	49	51
**homo exo	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	0	45	45
homo exo	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Massif centré à 55		

\*\* T.M.S. référence externe.

Le groupe phosphorylé en position homo exo dans IV ( $R = \text{C}_6\text{H}_5$ ) provoque un léger déplacement vers les champs forts des signaux des méthyles  $\beta$  et  $\epsilon$  ; un déplacement considérable pour le méthyle  $\gamma$ , situé à proximité du plan allène-phosphore et voisin du groupe phosphorylé. Un phénomène semblable a été également remarqué dans la série cyclopentanique (7). Il est à noter qu'aucun effet prononcé n'a pu être observé pour l'oxyde IV homo exo lorsque  $R = \text{C}_2\text{H}_5$ .

Dans la série des éthylnylcyclohexanols, l'oxyde homo axial III b ( $R' = \text{méthyl-2}$ ) ne présente qu'un léger déplacement du méthyle (2 Hz) vers les champs forts, par rapport à l'épimère III a.



	P O R <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	
Position	R	Axial	Equa.
homo axial	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	69	54
homo équa.	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	41	62
homo axial	C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	74	64

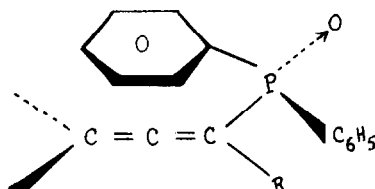
Le cas des dérivés de la pentaméthyl-2,2,4,6,6 cyclohexanone est plus complexe. Pour l'oxyde V homo axial ( $R = \text{C}_6\text{H}_5$ ) les méthyles équatoriaux subiraient un déplacement non négligeable vers les champs

\* La position du méthyle situé en  $\alpha$  du phosphorylé reste sensiblement constante (116 Hz) pour tous les composés du type II, en accord avec des résultats observés dans une autre série (14).

forts (par rapport au méthyle de l'oxyde de phosphine homologue dérivant de la méthyl-2 cyclohexanone) dû à la géométrie particulière du cycle aplati, où ces méthyles se rapprocheraient du plan phosphore-allène. L'effet demeure important sur les méthyles axiaux dans l'oxyde V homo équatorial. Ces conclusions sont étayées par les résultats des études sur la géométrie de la tétraméthyl-2,2,6,6 cyclohexanone (10)(11).

Ces déplacements vers les champs forts sont attribuables à l'anisotropie diamagnétique des groupes phényles (12) situés sur le phosphore. Ils disparaissent pour les oxydes de phosphine aliphatiques ( $R = C_2H_5$  ou  $C_6H_{11}$ ).

Les résultats obtenus indiquent que l'effet d'anisotropie s'exerce dans le demi-plan allène-phosphore. La conformation ci-dessous serait impliquée. Elle semble favorisée par l'encombrement du substituant R, l'effet grandissant avec la taille de ce dernier (7).



De semblables effets d'anisotropie ont déjà été exploités dans la série du camphre (13).

Les considérations précédentes permettent d'atteindre la stéréochimie des alcynylcyclohexanols I, au moyen d'une simple analyse géométrique des oxydes de phosphine alléniques correspondants, quel que soit le substituant R". Dans les cas où la géométrie est peu favorable (méthyl-2 cyclohexanone, fenchone...) la comparaison des deux oxydes de phosphine est nécessaire, alors que pour les séries où la géométrie est favorable (camphre, méthyl-2 cyclopentanone...) l'attribution de la stéréochimie peut s'effectuer sur un seul isomère.

L'effet d'anisotropie sur les protons cyclaniques est en cours d'étude.

#### REFERENCES

- (1) V. MARK, *Tetrahedron Letters*, 7, 281 (1962).
- (2) A.P. BOISSELLE & N.A. MEINHARDT, *J. Org. Chem.*, 27, 1828 (1962).
- (3) A.N. PUDOVIK, I.M. ALADZHEVA & L.N. YAKOVENKO, *Zh. Obshch. Khim.*, 35 (7), 1210 (1965).
- (4) E. CHERBULIEZ, S. JACCARD, R. PRINCE & J. RABINOWITZ, *Helv. Chim. Acta*, 48, 3, 642 (1965).

- (5) P. CADIOT, W. CHODKIEWICZ, B. BORECKA, C. CHARRIER & M.P. SIMONNIN, Composés Organiques du Phosphore, Editions du Centre National de la Recherche Scientifique, p. 99 (1966).
- (6) A. SEVIN & B. BORECKA, Communication orale à la Société Chimique de France, Paris (22 avril 1966)
- (7) J.P. BATTIONI, W. CHODKIEWICZ & P. CADIOT, C. R. Acad. Sc., Paris, 264, 11, 991 (1967).
- (8) D. DRON, M.L. CAPMAU, W. CHODKIEWICZ & P. CADIOT, sous presse (1967).
- (9) M.L. CAPMAU, W. CHODKIEWICZ & P. CADIOT, Tetrahedron Letters, 21, 1619 (1965).
- (10) S. BORY, M. FETIZON, P. LASZLO & D.H. WILLIAMS, Bull. Soc. Chim. Fr., 2541 (1965).
- (11) R. BUCOURT & D. HAINAUT, Bull. Soc. Chim. Fr., 1366 (1965).
- (12) C.E. JOHNSON & F.H. BOVEY, J. Chem. Phys., 29, 1012 (1958).
- (13) S. GHERSETTI, H. HOGVEEN, G. MACCAGNANI, F. MONTANARI & F. TADDEI, J. Chem. Soc., 3718 (1963).
- (14) M.P. SIMONNIN & B. BORECKA, Bull. Soc. Chim. Fr., 3842 (1966).