

SELS D'ALKYLOXYPHOSPHONIUM. V - SUBSTITUTIONS NUCLEOPHILES NEOPENTYLIQUES
SELECTIVES SANS TRANSPOSITION A PARTIR DU DIMETHYL-2,2 PROPANE DIOL-1,3

B. CASTRO, M. LY et C. SELVE

Laboratoire de Chimie Organique 2, Université de Nancy I
Case Officielle 140, 54037 Nancy-Cédex (France)

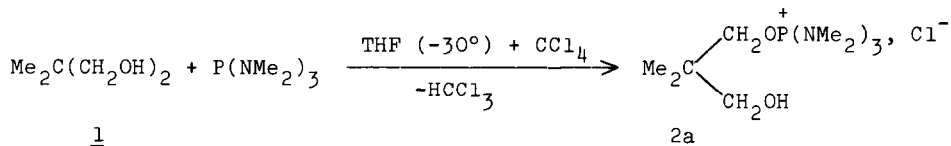
(Received in France 21 September 1973; received in UK for publication 25 September 1973)

Notre précédent travail a montré la sélectivité de la réaction de formation des sels d'alkyloxyphosphonium dans l'action de CCl_4 et $\text{P}(\text{NMe}_2)_3$ sur le méthyl- α -D glucopyrannoside, seul l'alcool primaire est activé (1).

Récemment, COREY (2) a montré l'activation sélective d'un glycol biprimaire par l'intermédiaire de sels d'oxysulfonium : l'alcool activé est alors allylique, l'hydroxyle en position homoallylique restant intact.

Nous présentons ici une réaction d'activation dissymétrique d'un glycol néopentylique biprimaire symétrique : le diméthyl-2,2 propane diol-1,3 1

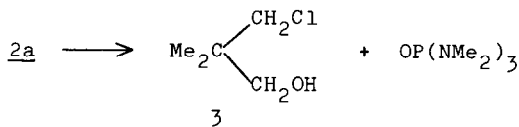
La réaction d'activation effectuée dans les conditions précédemment décrites (3) conduit, avec un rapport molaire 1/1 des réactifs, au sel 2a stable, qui cristallise après évaporation du solvant réactionnel.



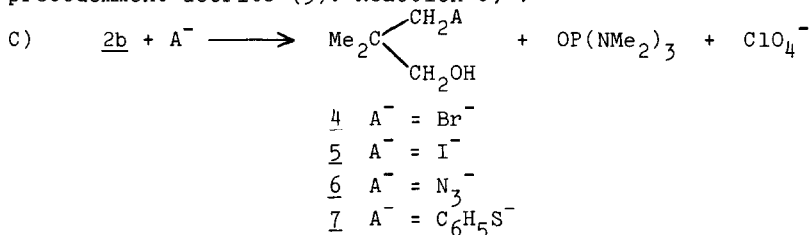
Le rendement est quantitatif ; il ne se forme pas de bication dans ces conditions.

En solution aqueuse, 2a ($f = 61^\circ$) est indéfiniment stable ; l'addition de solutions de perchlorate d'ammonium ou d'hexafluorophosphate de potassium précipite les sels correspondants insolubles dans l'eau, 2b ($f = 149^\circ$) et 2c ($f = 156^\circ$) respectivement.

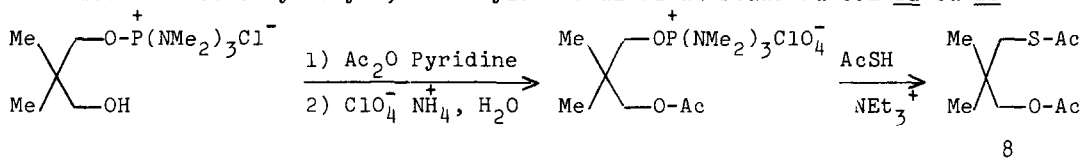
2a à l'état cristallisé est stable. Chauffé en solution dans divers solvants (pyridine, méthyle éthyle cétone, DMF...) ou en suspension dans le benzène, il conduit dans d'excellentes conditions à la chlorhydrine 3 selon la réaction



D'autres substitutions du groupe oxyphosphonium peuvent être réalisées par réaction de divers nucléophiles sur le perchlorate 2b selon la technique précédemment décrite (3). Réaction C) :



Quand le nucléophile est CH_3COS^- il est utile, pour éviter toute interaction avec l'hydroxyle, d'acétyler celui-ci au stade du sel 2a ou 2b.



D'autre part, il est possible d'isoler les sels d'oxyphosphonium présentant divers anions nucléophiles par échange d'ion, soit sur résine échangeuse d'ion, soit par extraction sélective.

L'échange de l'ion chlorure de 2a par N_3^- ou I^- peut en effet être aisément réalisé par extraction au chlorure de méthylène d'une solution aqueuse de 2a additionnée d'azidure ou d'iodure de sodium.

Les sels correspondants 2d (huileux) et 2e ($f = 150^\circ$) (respectivement) sont obtenus par évaporation du solvant.

Les anions permettant l'extraction du sel sont les moins stabilisés dans l'eau, présentant un coefficient de transfert $\text{Log} \left(\frac{\text{H}_2\text{O}}{\text{MeOH}} \right) > -2$ (4).

L'échange de l'ion perchlorate de 2b est également réalisable, compte tenu de ce que l'affinité des anions pour une résine échangeuse fortement basique varie en sens inverse de leur solvatation par l'eau : le sel est agité en suspension aqueuse avec une résine échangeuse d'anions chargée de l'anion désiré ; après sa complète disparition, la solution aqueuse fournit le sel 2f (OH^- huileux) ou 2g (F^- huileux) par évaporation sous vide.

Ces sels évoluent par chauffage en alcools néopentyliques substitués. S'ils sont liquides à la température du benzène bouillant (cas de Cl^- , N_3^- , OH^- ...) on observe leur dissolution progressive dans la phase organique. Par contre, s'ils sont solides (cas de F^- , I^- ...) l'évolution est lente dans ces conditions. Il est alors préférable d'utiliser un solvant (DMF, pyridine).

Dans le cas du fluorure, la réaction ne s'effectue pas dans de bonnes conditions, et le rendement en produit est faible.

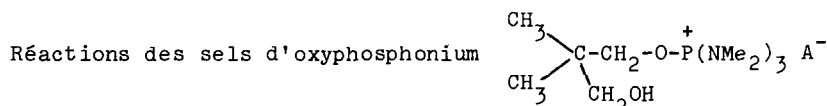
La réduction en alcool néopentylique du sel 2a s'effectue bien par Li dans l'ammoniac liquide.

Toutes les substitutions nucléophiles présentées ici, s'effectuent sans aucune transposition néopentylique et en général assez rapidement. Aucune réaction n'a lieu dans les solvants protiques comme le méthanol ou l'acide acétique bouillants.

Les diverses réactions effectuées sur les sels d'oxyphosphonium du type 2 sont rassemblées dans le tableau I.

Les réactions sont toutes effectuées sur 0,05 mole du diol ; les rendements sont donnés par rapport au diol. Les analyses quantitatives des produits sont en accord avec leurs formules brutes. Les spectres IR et RMN sont en accord avec les structures, ils ne présentent pas de particularités inattendues. Les caractéristiques physiques sont regroupées dans le tableau II.

Tableau I



Essai n°	A ⁻	Conditions opératoires				Produit	Rendement (b)
		Réactif	Solvant	t°C	Temps (a)		
1	Cl ⁻		DMF	100	6	<u>3</u>	85
2	ClO ₄ ⁻	KBr	DMF	100	10	<u>4</u>	15
3	Br ⁻		Benzène	80	4	<u>4</u>	45
4	ClO ₄ ⁻	Br ⁻ BuNEt ⁺	DMF	100	6	<u>4</u>	60
5	ClO ₄ ⁻	IK	DMF	100	10	<u>5</u>	87
6	I ⁻		DMF	100	6	<u>5</u>	85
7	ClO ₄ ⁻	NaN ₃	DMF	100	10	<u>6</u>	76
8	N ₃ ⁻		Benzène	80	4	<u>6</u>	80
9	ClO ₄ ⁻	PhSH, NEt ₃	DMF	100	10	<u>7</u>	76
10	ClO ₄ ⁻ (c)	AcSH, NEt ₃	DMF	100	10	<u>8</u>	70

(a) Temps en heures

(b) Rendements donnés par rapport au diol de départ

(c) L'hydroxyle en 3 est protégé par acétylation.

Tableau II

Caractéristiques physiques de $(\text{Me})_2\text{C} \begin{cases} \text{CH}_2\text{X} \\ \text{CH}_2\text{Y} \end{cases}$

N°	X	Y	$\delta\text{CH}_2\text{X}$ (a)	$\delta\text{CH}_2\text{Y}$ (a)	Eb ou f	n_D^t
<u>2b</u>	$^+\text{OP}(\text{NMe}_2)_3$ (b)	OH	3,95	3,40	f = 149°	-
<u>2h</u>	$^+\text{OP}(\text{NMe}_2)_3$ (b)	OAc	3,98	3,90	f = 86°	-
<u>2i</u>	$^+\text{OP}(\text{NMe}_2)_3$ (b)	OCOPh	4,07	4,17	f = 148°	-
<u>3</u>	Cl	OH	3,38	3,40	$E_{19} = 67^\circ$	1,448 (24)
<u>4</u>	Br	OH	3,33	3,40	$E_{10} = 65^\circ$	1,481 (24)
<u>5</u>	I	OH	3,18	3,37	$E_{1,5} = 69^\circ$	1,527 (24)
<u>6</u>	N_3	OH	3,17	3,28	$E_{1,5} = 51^\circ$	1,458 (24)
<u>7</u>	PhS	OH	2,85	3,30	$E_3 = 132^\circ$	1,562 (22)
<u>8</u>	SAc (c)	OAc (c)	2,85	3,75	$E_{0,2} = 68^\circ$	1,470 (17)
<u>9</u>	SH (d)	OH (d)	2,80	3,30	f = 57°	-

(a) Spectres enregistrés sur Varian A 60, référence interne TMS
Solvant CCl_4 ou CDCl_3 , δ en 10^{-6}

(b) Il s'agit des perchlorates

(c) $\text{CH}_3\text{-COS}$: $\delta = 2 \cdot 10^{-6}$; CH_3CO_2 : $\delta = 2,3 \cdot 10^{-6}$

(d) Préparé par méthanolyse de 8

BIBLIOGRAPHIE

- (1) B. CASTRO, Y. CHAPLEUR, B. GROSS et C. SELVE, Tet. Let. 5001 (1972)
B. CASTRO, Y. CHAPLEUR, B. GROSS, Bull. Soc. Chim. Fr. (à paraître)
- (2) E.J. COREY, C.U. KIM and M. TAKEDA, Tet. Let. 4339 (1972)
- (3) B. CASTRO, C. SELVE, Bull. Soc. Chim. Fr. 4368 (1971)
- (4) A.J. PARKER, Chemical Review, 69, 1 (1969).