

Phosphoranes et sels de phosphonium α -formylés: nouvelle voie d'accès et utilisation comme intermédiaires pour la synthèse d'ylures α -éthyléniques.

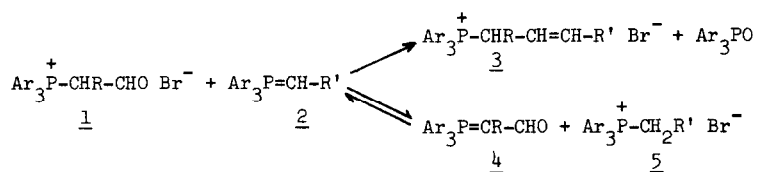
Maurice LE CORRE

(Laboratoire de chimie organique C)

U.E.R. Structure et propriétés de la matière, Université de Rennes I, FRANCE

(Received in France 7 February 1974; received in UK for publication 12 February 1974)

Les ylures du type $(C_6H_5)_3P^+-CR-CH=CH-R'$ qui permettent un accès facile, par réaction de Wittig, aux dérivés polyéniques conjugués, sont généralement obtenus par action de la triphénylphosphine sur le dérivé halogéné correspondant. Nous proposons une autre voie d'accès plus directe à ces composés: la condensation d'un alkylidène-phosphorane 2 avec un sel de formylméthylphosphonium 1.



On ne peut dans cette condensation remplacer le sel de phosphonium par l'ylure 4 correspondant dont le carbonyle est désactivé (vis à vis des réactifs nucléophiles) par la résonance:



L'utilisation du sel de phosphonium 1 permet évidemment d'éviter cette désactivation, mais entraîne l'apparition d'une réaction de transyluration (avec formation de 4 et 5) dont l'importance dépend essentiellement de la nature de R et de R'. Lorsque l'ylure 2 est trop basique (R' = H ou C₆H₅) ou le sel 1 trop acide (R = CO₂Me) cette réaction secondaire interdit toute réaction de Wittig; par contre, un ylure 2 moins basique (R' = CN ou CO₂Me) se condense facilement avec un sel peu acide (R = H, alkyle ou phényle) et dans ce cas, le déplacement de l'équilibre de transyluration, au fur et à

mesure de la condensation, permet de réaliser celle-ci indifféremment à partir des dérivés 1 et 2 ou 4 et 5.

Nous avons pu ainsi obtenir, après 4 h de reflux d'une solution chloroformique de bromure de phosphonium 5 et d'ylure 4 en quantités équimoléculaires, évaporation du solvant et précipitation par l'acétone, les sels 3a (R= H, R'= CO₂Me), 3b (R= CH₃, R'= CO₂Me) et 3c (R= H, R'= CN) directement à l'état pur, avec des rendements respectifs de 53,77 et 96% (lorsque R= C₆H₅ les sels sont difficilement isolables). Ces trois sels mènent, par action de la soude diluée à 0°, aux ylures correspondants avec des rendements pratiquement quantitatifs.

3a F 179-181° (litt. (1) 179-180°); RMN (10⁶ δ, dans CDCl₃): CH₃ à 3,68 CH₂ à 5,30 (³J_{HH}= 7 Hz, ²J_{PH}= 16 Hz); ylure: F 174-181° déc. (litt. (1) 175-179°).

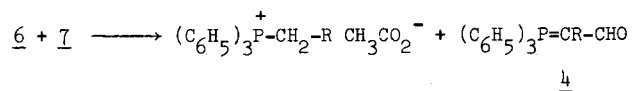
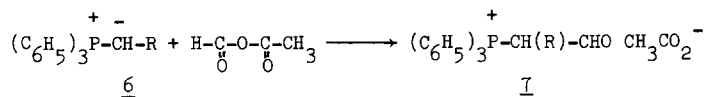
3b F 170-172° déc. (litt. (1) 166-167°); RMN (dans CDCl₃): CH₃ à 2,31 (³J_{PH}= 14 Hz) et 3,71; ylure: F 167-172° déc. (litt. (1) 168-173° déc.).

3c F 215-218° déc.; RMN (dans CDCl₃): CH₂ à 5,50 (³J_{HH}= 5,5 Hz, ²J_{PH}= 17 Hz); ylure: F 169-173° déc.

La structure de ces composés a été confirmée en préparant, par action du benzaldéhyde sur l'ylure dérivé de 3a, le phényl-5 pentadiène-2,4 oate de méthyle (E,E) (F 71-72°, litt. (2) 71°).

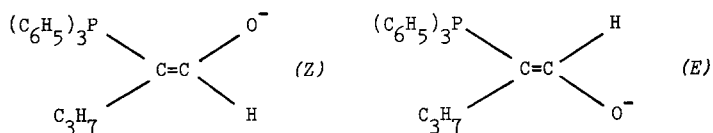
Formylation des phosphoranes par l'anhydride acétique-formique.

Les résultats précédents nous ont conduit à chercher une nouvelle méthode de préparation des phosphoranes Ar₃P=CR-CHO par formylation des phosphoranes Ar₃P=CH-R, les méthodes décrites précédemment (action des esters formiques (3), du formylimidazole (4) ou du chlorure de diméthylformamide (5)) n'étant pas générales. Nous avons trouvé que l'anhydride acétique-formique (6) conduit directement, quelle que soit la nature du substituant R, à l'ylure 4 attendu, à la suite soit d'une décomposition spontanée de l'acétate 7 (R= CO₂Me) soit d'une réaction de transyluration (R= H, alkyle ou phényle):



La réaction, effectuée à température ordinaire dans le chloroforme (R = CO₂Me, Rdt 65%) ou à -40° dans le toluène (R= H, CH₃, n-C₃H₇, C₆H₅; Rdts respectivement 50, 43, 57 et 64%) mène à un produit totalement exempt de dérivé acétylé et directement utilisable, à l'état brut, en synthèse.

Tous ces ylures ont déjà été décrits, à l'exception du dérivé R= n-C₃H₇: F (CH₃CO₂Et) 150-152°C. L'étude de la conformation de ce composé révèle la présence dans le deutériochloroforme à 40°C, des deux isomères Z (δ_{CH} 8,43; ³J_{PH} = 4,5 Hz) et E (δ_{CH} 9,06; ³J_{PH} = 33 Hz)



dans le rapport 1/3; l'analogue méthylé, dans le même solvant, n'existe que sous la forme E (7).

Références

- (1) E. BUCHTA et F. ANDREE *Chem. Ber.*, 1959, 92, 3111.

- (2) P. KARRER, C. COCHAND et N. NEUSS *Helv. chim. Acta.*, 1946, 29, 1836.
- (3) S. TRIPPETT et D. M. WALKER *J. chem. Soc.*, 1961, 1266.
- (4) H.A. STAAB et N. SOMMER *Angew. Chem.*, 1962, 74, 294.
- (5) G. MARKL *Tetr. Lett.*, 1962, 1027.
- (6) L.I. KRIMEN *Organic Syntheses* (J. Wiley and Sons) 1970, 50 1.
- (7) I.F. WILSON et J.C. TEBBY *J. chem. Soc.*, (Perkin) 1972, 31.