

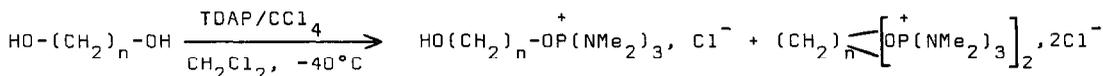
SELS D'ALKYLOXYPHOSPHONIUM XIII<sup>(1)</sup>. MONOACTIVATION SELECTIVE DES DIOLS-1,n  
BIPRIMAIRES SYMETRIQUES DANS LES REACTIONS DE SUBSTITUTIONS NUCLEOPHILES

R. BOIGEGRAIN, B. CASTRO et C. SELVE

Laboratoire de Chimie Organique II,\* Université de Nancy I  
Case Officielle 140, 54037 NANCY CEDEX (France)

(Received in France 29 May 1975; received in UK for publication 12 June 1975)

La réaction de la trisdiméthylaminophosphine (TDAP) sur les glycols-1,3 biprimaires en présence de CCl<sub>4</sub> ou de diisopropyl chloramine, conduit sans difficultés à des monosels d'oxyphosphonium quel que soit le solvant utilisé (2) (3). Il n'en est pas de même avec les glycols-1,n (n ≥ 4) qui, dans un solvant tel que le chlorure de méthylène, conduisent à un mélange de mono et de bisel :



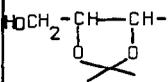
Par contre, si le solvant est choisi de façon à dissoudre le glycol et non le monosel, celui-ci, précipitant dans le milieu, est obtenu exclusivement ; avec les ω-glycols biprimaires, ce résultat est obtenu en utilisant le tétrahydrofuranne comme solvant.

Ainsi, on additionne lentement à -20°C, 1,1 équivalent de TDAP à une solution d'un équivalent du glycol dissout dans une quantité suffisante de THF et de 2 à 5 équivalents de CCl<sub>4</sub>. Après l'addition, le milieu réactionnel est jeté dans l'eau, la phase aqueuse est lavée à l'éther puis additionnée de KPF<sub>6</sub> ; l'hexafluorophosphate d'oxyphosphonium est alors isolé sous forme huileuse ou cristallisée par extraction au chlorure de méthylène.

Les réactions de substitution sont réalisées selon la technique usuelle (4).

Cette méthode de synthèse d'alcools à longue chaîne fonctionnalisés en ω constitue une amélioration importante par rapport à une méthode récemment proposée utilisant un blocage sur résine polymère (5). Le tableau montre les produits formés, tous caractérisés par leurs spectres de R.M.N., I.R. et analyses élémentaires centésimales.

\*Equipe de Recherche Associée au CNRS n° 558

Glycols R-CH <sub>2</sub> OH R-	Monosels R-CH <sub>2</sub> OP(NMe <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> PF <sub>6</sub> <sup>-</sup> Rdt %	Dérivés R-CH <sub>2</sub> -X	
		-X	Rdt %
	90	N <sub>3</sub> (a) PhS (b)	60 50
HO(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> -	85		
HO(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> -	81	N <sub>3</sub> (a)	91
HO(CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> -	77	N <sub>3</sub> (a)	94
HO(CH <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> -	77	N <sub>3</sub> (a)	92
HO(CH <sub>2</sub> ) <sub>9</sub> -	90	N <sub>3</sub> (a) I (c) CN (d)	91 80 78
		N≡C-S (e) CH <sub>3</sub> O (f)	84 86
HO(CH <sub>2</sub> ) <sub>11</sub> -	88	N <sub>3</sub> (a) I (c)	86 73
HO(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub>	81		
HO(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub>	94		

(a) N<sub>3</sub>Na - DMF ; 80°C ; 3 h

(b) PhSH - NEt<sub>3</sub> - DMF ; 80°C ; 5 h

(c) IK - DMF ; 80°C ; 3 h

(d) CNK - DMF ; 80°C ; 3 h

(e) NCSNH<sub>4</sub> - DMF ; 80°C ; 3 h

(f) CH<sub>3</sub>ONa - CH<sub>3</sub>OH ; 60°C ; 4 h

#### BIBLIOGRAPHIE

- 1) Partie XII : B. CASTRO, Y. CHAPLEUR et B. GROSS, Bull. Soc. Chim. Fr. 1975, 875
- 2) B. CASTRO, M. LY et C. SELVE, Tetrahedron Letters, 1973, 4455
- 3) B. CASTRO, Y. CHAPLEUR et B. GROSS, Tetrahedron Letters, 1974, 2313
- 4) B. CASTRO et C. SELVE, Bull. Soc. Chim. Fr. 1974, 3009
- 5) C.C. LEZNOFF et J.Y. WONG, Can. J. Chem. 1972, 50, 2892