

NOUVEAUX SYNTHONS PHOSPHORES : BIANIONS D'HYDROXY-1 PROPENE-2 YL PHOSPHONAMIDES, CARBANIONS EN β D'ACIDES CARBOXYLIQUES POTENTIELS.

Georges STURTZ, Bernard CORBEL et Jean-Paul PAUGAM.

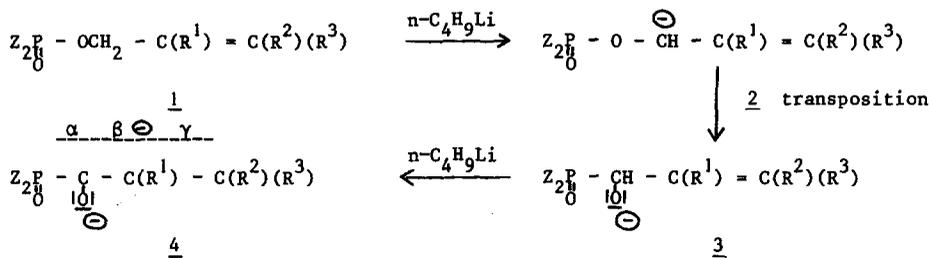
Laboratoire de Chimie Hétéro-Organique, U.E.R. Sciences,
Université de Bretagne Occidentale, F-29283 BREST-Cedex.

(Received in France 19 August 1975; received in UK for publication 24 November 1975)

Suite à nos travaux sur la mise en évidence d'un réarrangement phosphate-phosphonate par action du *n*-butyllithium sur quelques dialkyl et bis-dialkylamido phosphates benzyliques substitués (1,2), nous avons entrepris une étude similaire sur des phosphates et phosphoramides allyliques (3).

Il nous paraît intéressant de rapporter ici les premiers résultats qui concernent les potentialités synthétiques de ces composés allyliques. Nous présentons en effet ici de nouveaux synthons qui se comportent comme des anions en β d'une fonction carboxylique masquée.

Rappelons que le butyllithium réagit sur les phosphates et phosphoramides 1 (schéma A). Le carbanion 2 formé se transpose en oxanion phosphonate ou phosphonamide 3. L'oxanion 3 a un hydrogène en α du phosphoryle suffisamment acide pour subir une déprotonation et donner le bianion 4.

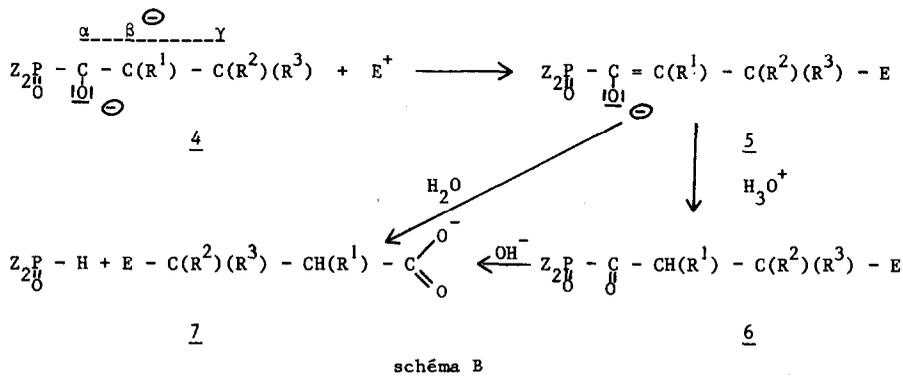


Z = -OC₂H₅, -N(CH₃)₂, -N(C₂H₅)₂

R¹, R², R³ = H, alkyle.

Schéma A

En définitive, par addition du composé 1 (0,05 mole dans 50 cm³ de THF) à une solution 2M de n-butyllithium dans l'hexane (0,1 mole) et de THF (60 cm³) refroidie à -50°C, on obtient après 1h30 le synthon 4. L'addition d'un électrophile E à cette entité conduit au produit de condensation en γ 5 (schéma B).



Le composé 5 obtenu donne après hydrolyse acide, l' α -cétophosphonate ou phosphonamide 6, qui a la propriété d'être instable en milieu basique (4).

Dans le mode opératoire général, l'hydrolyse de 5 est faite par l'eau. Nous n'isolons pas l'intermédiaire 6. Le produit final est alors le composé 7 ou un produit de réarrangement selon l'électrophile.

Ce nouveau réactif 4 nous a permis d'obtenir :

- des acides carboxyliques saturés et insaturés lorsque l'électrophile est un halogénure d'alkyle saturé ou insaturé;
- des butyrolactones lorsque l'électrophile est une cétone ou un aldéhyde;
- des valérolactones lorsque l'électrophile est un époxyde.

Les résultats que nous présentons ici se rapportent au composé 1 pour lequel

Z = -N(CH₃)₂, R₁ = R₂ = R₃ = H. Ils sont regroupés dans le tableau I.

Nous n'avons pas fait figurer dans ce tableau les résultats obtenus avec les électrophiles du type halogénure d'alkyle, car notre méthode est actuellement moins intéressante que celle qui utilise les dianions carboxylates (5). Elle pourrait cependant s'avérer utile pour fixer une insaturation dans la chaîne d'un acide gras. C'est ainsi que nous avons préparé l'acide nonyne-5 oïque par condensation du bromo-1 pentyne-2 sur 4.

Notons également, en considérant la formule générale 1

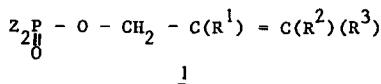
TABLEAU I

Composés carbonylés	Lactones (a)	Rdt % (b)	Composés carbonylés Epoxydes	Lactones (a)	Rdt % (b)
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{-CHO}$		32			31
$(\text{CH}_3)_2\text{CH-CHO}$		47			24
$\text{C}_6\text{H}_5\text{-CHO}$		20	$\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH=CH-CO-CH}_3$		38
$\text{CH}_3\text{-CO-CH}_3$		41			43
$\text{C}_6\text{H}_5\text{-CO-C}_6\text{H}_5$		44			44
		41			27
		43			88 (c)

(a) La structure des produits obtenus a été contrôlée par IR, RMN et spectrographie de masse.

(b) Les rendements sont calculés après distillation ou recristallisation.

(c) Rendement calculé à partir de l'oxyde de cyclohexène, en utilisant une quantité double de bianion.



que pour le phosphate d'alkyle et de diéthyle, $\text{Z} = -\text{OC}_2\text{H}_5$, $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{H}$, les rendements sont très faibles du fait de l'attaque nucléophile du butyllithium sur le phosphoryle.

- Lorsque $\text{Z} = -\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{H}$, la réaction de transposition phosphate phosphonate se fait difficilement. C'est ainsi que l'on obtient seulement 30% d'acide propionique quand $\text{E}^+ = \text{H}^+$.

- Lorsque $Z = -N(CH_3)_2$, $R^1=R^2=H$, $R^3=-CH_3$ nous obtenons, à côté du produit attendu, de l'acide méthyl-3 heptène-5 oïque provenant d'une réaction secondaire de 4 sur 1.

- Lorsque $Z = -N(CH_3)_2$, $R^1 = -CH_3$, $R^2=R^3=H$, le rendement en acide méthyl-2 propanoïque ($E^+ = H^+$) est de 72%. Les applications de ce produit à la synthèse sont en cours d'étude.

En conclusion, il nous paraît intéressant de développer les potentialités réactionnelles de ces bis-diméthylamidophosphates d'allyle diversement substitués. Nous avons montré ici la simplicité et la rapidité, par rapport aux autres méthodes déjà décrites (6), avec laquelle nous obtenons des lactones substituées. Il est bien évident que d'autres substrats électrophiles pourraient être utilisés (travaux en cours). Cette nouvelle réaction est à classer dans les méthodes permettant d'utiliser des anions homoénolates pour des buts synthétiques (7), elle permet l'addition fonctionalisée de trois atomes de carbone.

Remerciements : Nous remercions la D.G.R.S.T. pour l'aide matérielle qu'elle nous a apportée.

BIBLIOGRAPHIE

1. - G. STURTZ, Chimie Organique du phosphore, Editions du C.N.R.S., p.217(1970).
2. - G. STURTZ, B. CORBEL, C.R.Acad.Sc.Paris, 276, série C, 1807(1973).
3. - G. STURTZ, B. CORBEL, C.R.Acad.Sc.Paris, 277, série C, 395(1973).
B. CORBEL, Thèse A.O. 10027(1974).
4. - K.D. BERLIN, H.A. TAYLOR, J.org.Chem., 86, 3862(1964).
5. - E.A. BRAUDE, Progr.org.Chem., 3, 188(1955).
H. NORMANT, B. ANGELO, Bull.Soc.Chim., France, 810 (1962).
P.L. CREGER, J.amer.chem.Soc., 89, 2500(1967), 92, 1396(1970).
J.org.Chem., 37, 1907(1972).
G.W. MOERSCH, A.R. BURKETT, J.org.Chem., 36, 1149(1971).
6. - R. ADAMS, Organic Reactions, Ed. J. Wiley and sons, 3ème ed., New-York, 6, 1(1960).
B.M. TROST, Acc.chem.Res., 7, 85(1974).
R.M. CARLSON, A.R. OYLER, Tetrahedron Letters, 2615(1974).
B.M. TROST, Fortschr.Chem.Forsch., 41, 1(1973).
7. - D. SEEBACH et M. KOLB, Chem. Ind., 1974, 687.
D. SEEBACH, Synthesis, 1969, 17.
P.A. GRIECO, Synthesis, 1975, 67.
M. BRAUN et D. SEEBACH, Angew. Chem. internat. Edit., 13, 277, 1974.