

Une nouvelle méthode de cyclisation : la condensation intramoléculeire de phosphoranes ω -époxydiques.

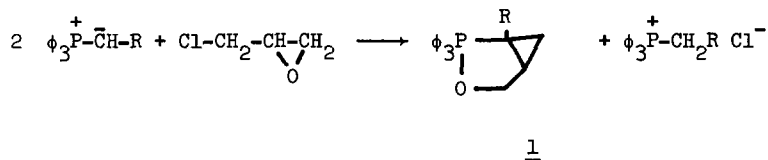
Alain TURCANT et Maurice LE CORRE*

Laboratoire de Synthèse Organique, Université de Rennes

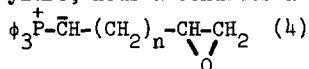
Avenue du Général-Leclerc, B.P. 25 A 35031 RENNES-CEDEX

(Received in France 25 October 1976; received in UK for publication 28 January 1977)

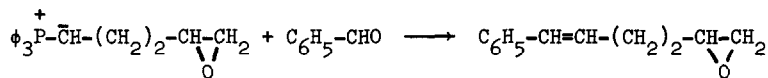
Dans une note récente (1) nous avons montré que contrairement aux autres époxydes (2,3) l'épichlorhydrine se condense avec les phosphoranes en donnant le méthano-oxaphospholane 1 :



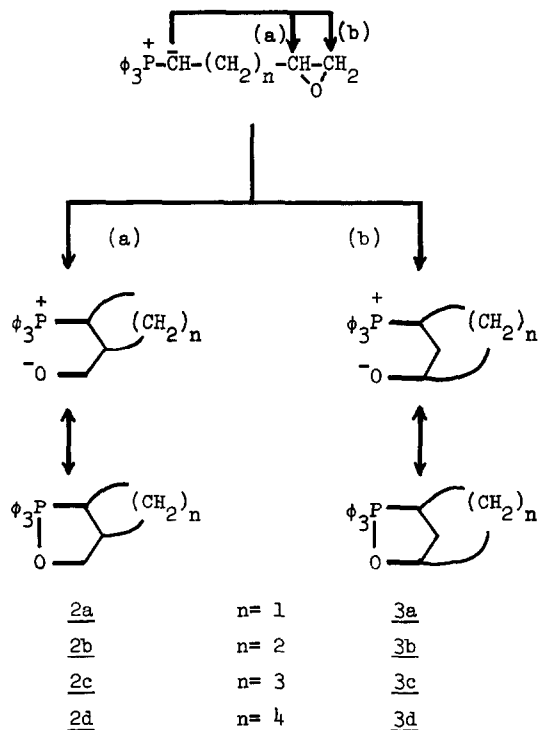
Le fait que l'étape clé de cette condensation soit la cyclisation d'un époxy-ylure, nous a conduits à étudier le comportement des époxy-ylures de formule générale



A la différence du terme le plus simple ($n=0$) qui se décompose dès sa formation (9), les ω -époxy-ylures porteurs d'une chaîne de 4 à 7 carbones (10) sont des composés relativement stables à température ordinaire, qui peuvent être engagés dans une condensation de Wittig illustrée par l'exemple suivant :



Par simple chauffage (reflux du toluène), on observe par contre la disparition de la coloration rouge de l'ylure après un temps variant de quelques minutes ($n=1$ ou 3) à une heure environ ($n=2$ ou 4). La structure et les propriétés des produits obtenus montrent que cette décoloration correspond à une condensation intramoléculeire qui mène, selon la valeur de n , à des oxaphospholanes du type 2 ou 3.



Le tableau ci-dessous indique l'orientation de la cyclisation en fonction de la valeur de n.

| | Oxaphospholane formé (%) | | Rdts (%) |
|------|--------------------------|----------|---------------------|
| | <u>2</u> | <u>3</u> | <u>2</u> + <u>3</u> |
| | n= 1 | 100 | 0 |
| n= 2 | 20 | 80 | 56 |
| n= 3 | 60 | 40 | 43 |
| n= 4 | 0 | 100 | 54 |

Seuls les oxaphospholanes 2a (F= 127-128°) et 2c (F= 152-154°) ont pu être isolés ; sauf lorsque n= 1, les rendements indiqués dans le tableau ci-dessus ont été déterminés à partir du mélange d'oléfines obtenu par action du méthanal sur 2 + 3.

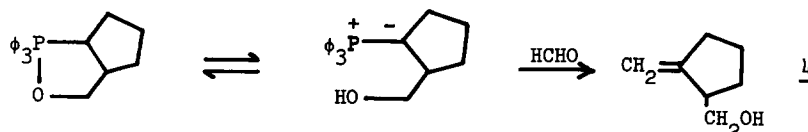
Les résultats de la cyclisation, *a priori* contradictoires puisqu'il y a, selon les cas, cyclisation préférentielle sur le carbone le moins substitué (n= 2 et 4) ou le plus substitué (n= 1 et 3), traduisent une compétition entre deux facteurs : encombrement du site électrophile (qui favorise ici le cycle le plus grand), et vitesse de formation des cycles qui favorise généralement les cycles trigonaux et pentagonaux (11).

Utilisation en synthèse des oxaphospholanes 2 et 3.

Les oxaphospholanes peuvent, par l'intermédiaire de leur forme ylure, se condenser avec les aldéhydes en donnant des alcools éthyléniques (1,12).

Le méthano-oxaphospholane 2a accessible plus simplement par action de l'épichlorhydrine sur le méthylènetriphénylphosphorane (1) conduit, comme nous l'avons déjà montré (1), à des alkylidènecyclopropylcarbinols.

Le propano-oxaphospholane 2c, a été séparé du dérivé 3c formé simultanément ; il se condense avec les aldéhydes par simple reflux en milieu toluénique, et conduit par exemple avec le méthanal au méthylène-2 cyclopentylcarbinol avec un rendement de 85% :



4 : $E_{10} = 68-70^\circ$, F (p-nitrobenzoate) = $24-25^\circ$.

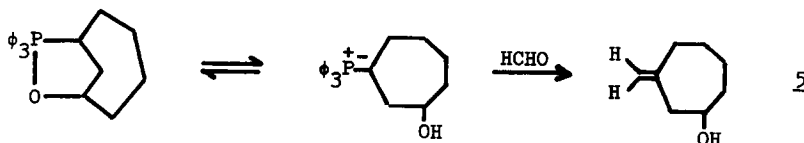
Les oxaphospholanes cyclopentanique 3b et cyclobutanique 2b, n'ont pu être séparés.



Toutefois l'étude de ce mélange montre que si les aldéhydes très réactifs tel que le méthanal mènent, quelles que soient les conditions, à un mélange d'oléfines, les aldéhydes de réactivité moyenne comme le benzaldéhyde peuvent être condensés sélectivement avec l'oxaphospholane le plus réactif 3b.

Le benzylidènecyclopentanol a été préparé de cette manière, sous la forme d'un mélange Z + E, avec un rendement de 35%. ($E_{0,3} = 115^\circ$).

L'oxaphospholane 3d, très facilement hydrolysé en oxyde de phosphine, n'a pas été isolé ; on a utilisé directement la solution toluénique après cyclisation de l'époxy-ylure, pour préparer par action du méthanal, le méthylène-3 cycloheptanol avec un rendement de 54% :



5 : $E_9 = 82-83^\circ$, F (p-nitrobenzoate) = $45-46^\circ$.

Références et notes

- (1) A. TURCANT et M.M. LE CORRE, *Tetrahedron Letters*, 1277, (1976).
- (2) A.W. JOHNSON, *Ylid Chemistry*, Academic Press, 1966, p. 111.
- (3) H.J. BESTMANN, *Organic Phosphorus chemistry*, G.M. KOSOLAPOFF et L. MAIER, Wiley-Interscience, 51, 3, (1972).
- (4) La cyclisation de carbanions époxydiques a fait récemment l'objet de plusieurs publications : époxy-nitriles (5,6) époxy-cétones (7), époxy-sulfones (8).
- (5) G. STORK, L.D. CAMA et D.R. COULSON, *J. amer. chem. Soc.*, 5269, 96, (1974), G. STORK et J.F. COHEN, *J. amer. chem. Soc.*, 5270, 96, (1974).
- (6) J.Y. LALLEMAND et M. ONANGA, *Tetrahedron Letters*, 585, (1975).
- (7) Y. GAONI, *Tetrahedron*, 5525, 28, (1972).
- (8) Y. GAONI, *Tetrahedron Letters*, 503, (1976).
- (9) F. BOHLMANN et P. HERBST, *Chem. Ber.*, 1959, p. 1319.
- (10) Obtenus par action du *t*-amylate de sodium sur les sels de phosphonium eux-mêmes préparés par action du bromo-époxyde correspondant sur la triphénylphosphine.
- (11) A.C. KNIPE et C.J.M. STIRLING, *J. Chem. Soc.*, 67, C, (1968).
- (12) A.R. HANDS et A.J.H. MERCER, *J. Chem. Soc.*, 2448, C, (1968).