

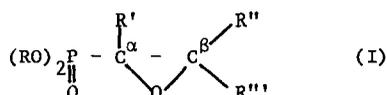
ACTION DU n-BUTYLLITHIUM SUR LES EPOXY-1,2 ALKYL PHOSPHONATES DE DIALKYLE,
 MOYEN D'ACCES A DIVERS ALCOOLS ALLYLIQUES

Georges STURTZ et Annick PONDAVEN-RAPHALEN

Laboratoire de Chimie Hétéroorganique (ERA 612), Faculté des
 Sciences et Techniques, 6, Avenue Le Gorgeu, 29283 BREST Cédex.

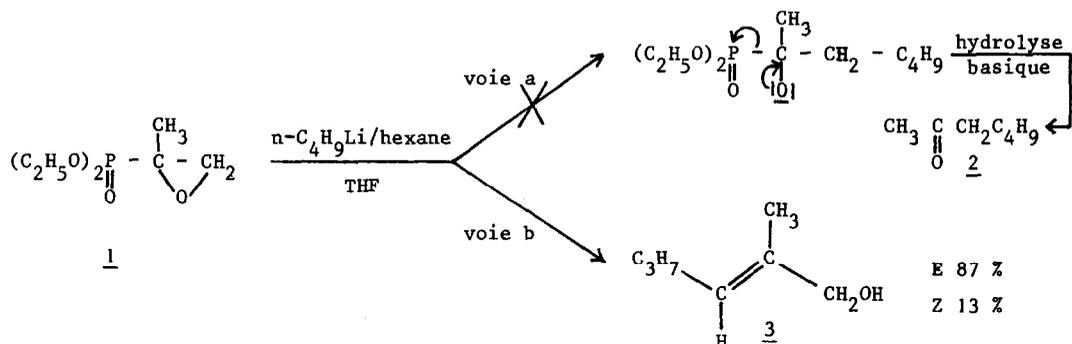
(Received in France 2 November 1977; received in UK for publication 22 December 1977)

Dans le but de situer la réactivité des époxy-1,2 alkyl phosphonates de dialkyle (I) dans le cadre plus général de la réactivité des oxirannes vis-à-vis d'agents basiques, nous avons été amenés à étudier l'action du n-butyllithium sur divers composés de cette série



Par analogie avec les travaux décrits dans la littérature (1), on pouvait normalement envisager une attaque préférentielle sur le carbone le moins substitué.

De ce fait, la condensation du n-butyllithium sur l'époxy-1,2 propyl phosphonate de diéthyle 1 aurait pu conduire à la formation directe d'une cétone 2 (voie a), provenant de l'intermédiaire α -hydroxyphosphonate, intermédiaire instable en milieu basique aqueux (2) :



Or, nous avons constaté la formation du méthyl-2 hexène-2 ol-1 3 (voie b). Cet alcool α -éthylénique α -méthylé a été caractérisé par IR ($\nu_{\text{C}=\text{C}} = 1680 \text{ cm}^{-1}$) par RMN (dans CDCl_3 à 5,4 ppm-1H-t, à 3,96 et 4,10 ppm-2H-2s et à 1,68 ppm-3H-1s) et par SM ($m/e = 114$). Sa stéréochimie - 87 % trans - est déterminée par étude de son spectre de RMN de ^1H (3).

Dans le solvant utilisé (THF), la proportion d'alcool 3 isolé est indépendante de la température de réaction et ne semble être fonction que de la quantité d'organométallique utilisé. Avec un seul équivalent de butyllithium la réaction est incomplète, on obtient seulement 20 % d'alcool et l'on récupère près de 30 à 40 % du phosphonate de départ. L'emploi

de deux équivalents permet d'atteindre le rendement maximum de 45 % en composé 3. Un excès supplémentaire de butyllithium ne modifie par ce rendement. Le remplacement de $R = C_2H_5$ de l'époxy-1,2 propyl phosphonate 1 par un groupement méthyl ou isopropyl défavorise la formation d'alcool. Lorsque $R = iso-C_3H_7$, on isole environ 10 % de la cétone 2.

La réaction donne aussi lieu à la formation de produits lourds qui n'ont pas pour l'instant été identifiés, ceux-ci se décomposant à la distillation.

La généralisation de cette réactivité aux époxy-1,2 alkyl phosphonates diversement substitués a été étudiée. Les résultats obtenus (voir Tableau I) nous conduisent à écrire le schéma suivant :

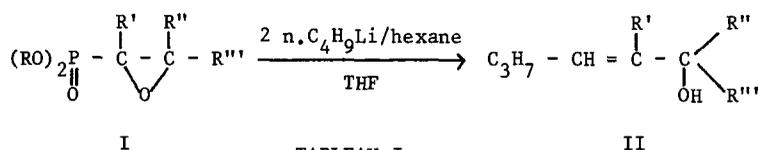
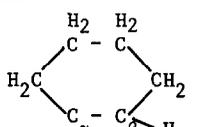
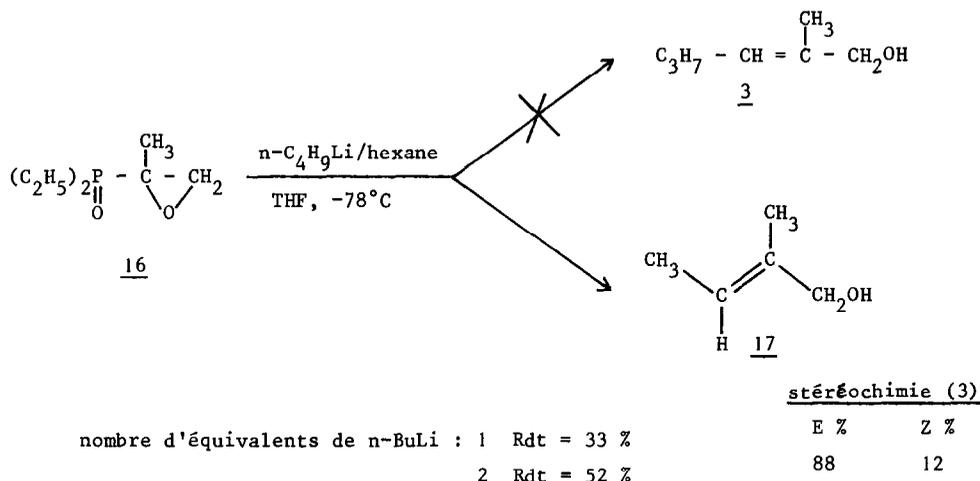


TABLEAU I

Epoxy phosphonates I					Conditions opératoires solvant : THF	Alcools éthyléniques II			
n°	R	R'	R''	R'''		n°	Rdt %	Stéréochimie E % Z %	
<u>4</u>	C ₂ H ₅	H	H	H	2h à -78°C	<u>10</u>	20	-	-
<u>5</u>	C ₂ H ₅	CH ₃	H	CH ₃	2h à -78°C 2h à +20°C	<u>11</u>	32 30	82	18
<u>6</u>	C ₂ H ₅	H	CH ₃	CH ₃	2h à -78°C 2h à +20°C	<u>12</u>	25 28	78	22
<u>7</u>	C ₂ H ₅	H	H	CH ₃	2h à -78°C	<u>13</u>	20	75	25
<u>8</u>	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	CH ₃	2h à -78°C	<u>14</u>	15	100	
<u>9</u>	C ₂ H ₅				2h à -78°C	<u>15</u>	65	78	22
						lit.(4)			

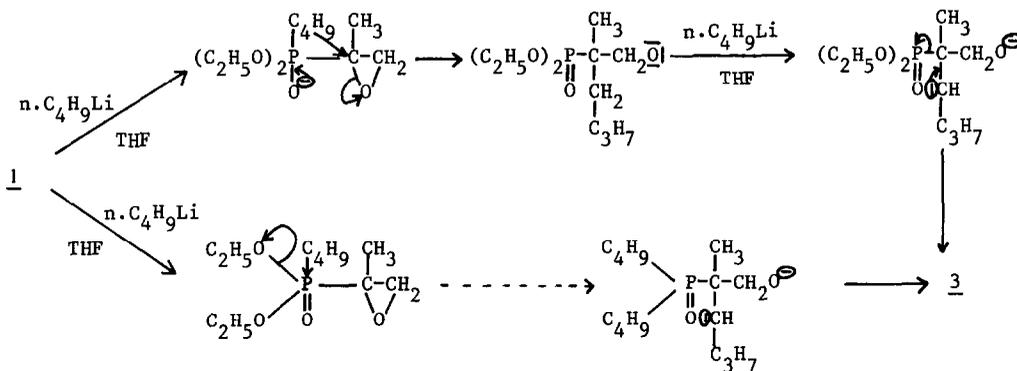
Les alcools obtenus ont été caractérisés par leurs spectres de IR, RMN et de masse. Leur stéréochimie a été déterminée par étude de leurs spectres de RMN de ¹³C par comparaison avec les résultats obtenus pour certains alcools allyliques (5).

Dans le but d'éviter la réaction secondaire de condensation du butyllithium sur l'anion du phosphite de diéthyle (6) qui pouvait être formé en cours de réaction, nous avons synthétisé le composé 16. L'action du butyllithium dans le THF à -78°C a conduit au méthyl-2 butène-2 ol-1 17 :



Cet alcool 17 a été identifié par son spectre de IR ($\nu_{\text{C}=\text{C}} = 1685 \text{ cm}^{-1}$) et son spectre de RMN de ^1H (dans CDCl_3 , à 5,4 ppm-1H-m, à 3,95 et 4,10 ppm - 2H - 2s et à 1,68 ppm et 1,58 ppm - 6H - 2s élargis).

L'interprétation de ces résultats apparaît délicate dans la limite où il ne nous a pas été possible d'isoler de produits intermédiaires. Le groupement phosphoryle (P=O) paraît susceptible d'initier l'attaque nucléophile sur le carbone en α . On pourrait par exemple envisager un intermédiaire pentacoordiné susceptible d'évoluer selon le schéma réactionnel suivant :



Il est bien évident que l'on peut aussi concevoir la formation de l'intermédiaire époxy-1,2 propyl oxyde de dibutyl phosphine résultant d'une réaction addition-élimination bien connue dans la chimie du phosphore tétracoordiné.

Ces approches réactionnelles seraient susceptibles d'expliquer les résultats obtenus avec le composé 16, le carbanion éthyle se formant in situ selon :

