

P-HALOGÈNE-ALCOYLIDÈNE-PHOSPHORANES

Oleg I. Kolodiazhnyi

Institut de Chimie organique de l'Académie des Sciences d'Ukraine, Kiev, URSS

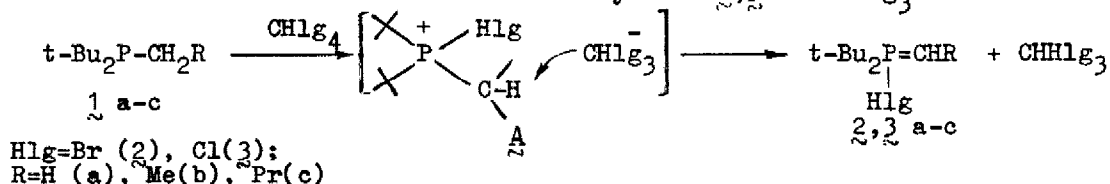
Abstract - The phosphines $t\text{-Bu}_2\text{P-CH}_2\text{R}$ ($\text{R}=\text{H, Alk}$) react with CCl_4 and CBr_4 to give ylids with a halogen atom at P. Ylids $t\text{-Bu}_2\text{P(Hlg)=CHR}^+$ treated with CO_2 and PhN=C=O give ketens $t\text{-Bu}_2\text{P(O)-CR=C=O}$ and ketenimines $t\text{-Bu}_2\text{P(O)CR=C=NPh}$, respectively.

Dans cette Note, nous proposons une synthèse des composés très réactifs $t\text{-Bu}_2\text{P(Hlg)=CHR}$ ($\text{R}=\text{H}$ ou alcoyle).

La réaction des phosphines très encombrées $\underline{1}$ avec les tétrahalogénures de carbone conduit à la formation des P-halogène-alcoylidène-phosphoranes $\underline{2,3}$.

Précédemment, nous avons décrit la synthèse de plusieurs "P-halogénylures" $\underline{2,3}$, substitués par des groupement électroattracteurs ($\text{R}=\text{CO}_2\text{R, SO}_2\text{R, Ar, etc}$)¹⁻³

L'action des dérivés du phosphore trivalent R_3P sur CHlg_4 commence par une attaque nucléophile du phosphore sur l'halogène positif avec formation d'un cation phosphonium associé à l'anion CHlg_3^- . L'évolution ultérieure de cette paire d'ions dépend de la nature de R; lorsque $\text{R}=\text{Ph, n-Bu}$ l'anion CHlg_3^- attaque rapidement le cation phosphonium très électrofile, avec expulsion d'ion chlorure.^{4,5} Mais, dans le cas des phosphines $\underline{1}$, probablement par empêchement stérique ($\text{R}=\text{t-Bu}$), l'attaque de l'anion CHlg_3^- sur un hydrogène mobile en α conduit à la formation des ylures $\underline{2,3}$ et CHHlg_3 :



L'addition de CBr_4 à une solution de phosphine $\underline{1}$ dans l'éther de pétrole à -100° conduit à la formation du précipité orange, qui présente probable-

ment un complexe A. Celui-ci devient peu à peu incolore et se dissout à $-80-30^{\circ}$. On obtient une solution d'ylures $\underline{2}$.

La réaction des phosphines $\underline{1}$ sur le tétrachlorure de carbone dans l'éther de pétrole à $-30-0^{\circ}$ conduit aux ylures $\underline{3}$.

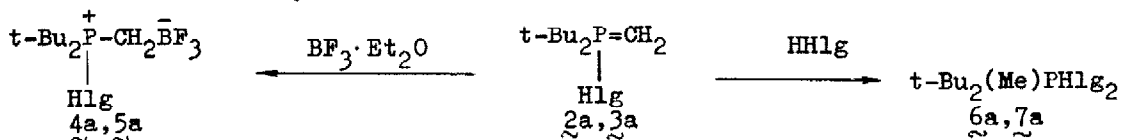
Les composés $\underline{2}, \underline{3}$ sont instables à la température ambiante. Les ylures $\underline{2a}, \underline{3a}$ (R=H) sont plus stables que d'autres. Ils peuvent être isolés et conservés durant quelques heures à la température basse.

Brome-méthylène-di(tert-butyle)phosphorane $\underline{2a}$. Un liquide jaune pâle.

IR ν 1000 cm^{-1} (P=C). RMN: ^1H (δ , ppm, CCl_4) 1.6, d (CH_2), 1.9, d, $^3\text{J}(\text{PH})$ 17 Hz (CH_3); ^{31}P δ 105 ppm.⁶

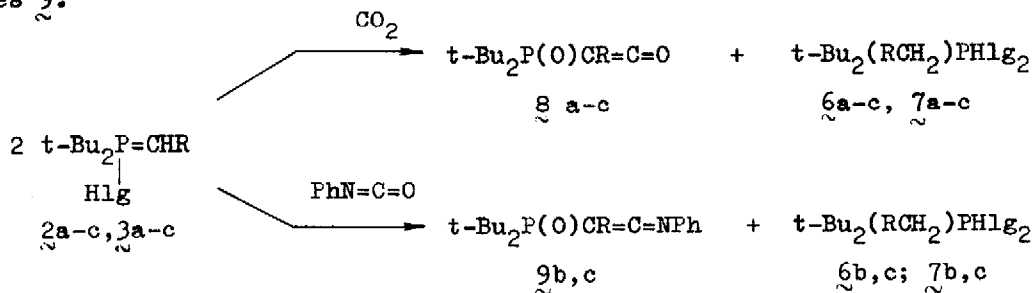
Chlore-méthylène-di(tert-butyle)phosphorane $\underline{3a}$. Un liquide incolore, fumant à l'air. IR ν 1000 cm^{-1} . RMN: ^1H (δ , ppm, CCl_4) 1.6, d, $^2\text{J}(\text{PH})$ 21 Hz, 2H (CH_2); 1.74, d, $^3\text{J}(\text{PH})$ 16.5 Hz, 18H (CH_3); ^{31}P δ 116.5 ppm.

Les ylures $\underline{2}, \underline{3}$ sont très réactifs. Les réactions caractéristiques des ylures $\underline{2}, \underline{3}$ sont en relation étroite avec leur propriétés nucléophiles: ils réagissent dans l'éther éthylique à -10° avec $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ pour donner les bétaines $\underline{4}, \underline{5}, \underline{7}$ additionnent facilement les hydracides halogénés.⁸



Hlg=Br ($\underline{4a}, \underline{6a}$); Cl ($\underline{5a}, \underline{7a}$)

Les ylures $\underline{2}, \underline{3}$ réagissent sur le gaz carbonique et le phénylisocyanate dans l'éther de pétrole à -20° en donnant respectivement les cétènes $\underline{8}$ et les céténimines $\underline{9}$.

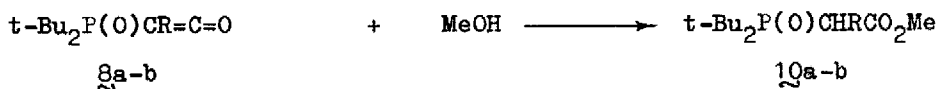


Cette réaction constitue une nouvelle méthode d'obtention des cétènes et céténimines du phosphore.^{9,10} Le cétène monosubstitué $\underline{8a}$ est instable et ne peut être distillé sans décomposition. Les cétènes disubstitués $\underline{8b,c}$ et les céténimines $\underline{9b,c}$ sont très stables et on peut les isoler à l'état pur. Ils se distillent sans décomposition sous la pression réduite et se conservent à la température ambiante.

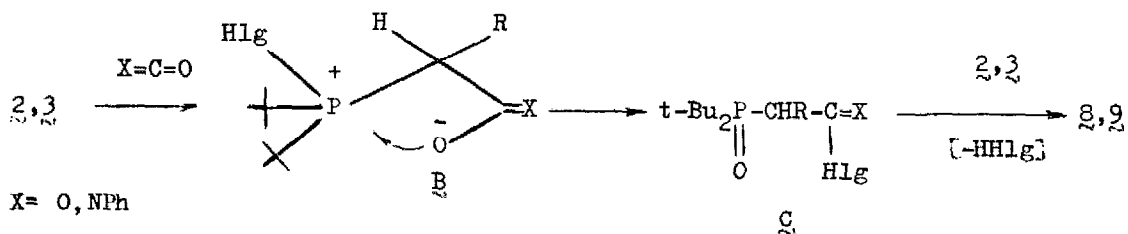
Tableau. $t\text{-Bu}_2\text{P(O)CR=C=O}$ ($\underline{8}$), $t\text{-Bu}_2\text{P(O)CR=C=NR}$ ($\underline{9}$), $t\text{-Bu}_2\text{P(O)CHRCO}_2\text{Me}$ ($\underline{10}$)

Composés	Rdt %	E _b	n _D ²⁰	IR(ν , cm ⁻¹)	RMN ¹ H(δ , ppm, CCl ₄)	δ P
$\underline{8a}$, R=H	-	-	-	1170(P=O) 2115(C=C=O)	-	57
$\underline{8b}$, R=Me	70 ^B	98	1.4935	1155(P=O) 2100(C=C=O)	1.65, d, J 14.5 Hz, 18H [(CH ₃) ₃ C]; 2.22, d, J 8.5 Hz, 3H (CH ₃)	57
$\underline{8c}$, R=Pr	60 ^B	102	1.4950	1155(P=O) 2100(C=C=O)	1.3-1.8, m(CH ₂ CH ₂); 1.58, d, J 14.5 Hz [(CH ₃) ₃ C]; 2.2, dt, J 7 Hz, J 8 Hz(CH ₂ C=C)	56.6
$\underline{9b}$, R=Me	45 ^B	150	1.5550	1150(P=O) 2000(C=C=N)	1.58, d, J 14.5 Hz, 18H [(CH ₃) ₃ C]; 2.2, d, J 8.5 Hz, 3H(CH ₃); 7.7, m, 5H(C ₆ H ₅)	55.5
$\underline{9c}$, R=Pr	45 ^B	150	1.5500	1150(P=O) 2000(C=C=N)	1.3-1.8, m, 5H(CH ₂ CH ₂); 1.54, d J 14.5 Hz, 18H [(CH ₃) ₃ C]; 2.54, dt, J 7 Hz, J 8 Hz, 2H(CH ₂ C=C); 7.7, m, 5H(C ₆ H ₅)	54.8
$\underline{10a}$, R=H	60 ^B	100	1.4880	1140(P=O) 1735(C=O)	3.25, d, J 11 Hz, 2H(P-CH ₂); 4.02, s, 3H(CH ₃ O)	57.2
$\underline{10b}$, R=Me	85	105	1.4890	1140(P=O) 1720, 1727 (C=O)	3.56, dq, J(HH) 7 Hz, J(PH) 16 Hz, 1H(PCH); 4.0, s, 3H(CH ₃ O)	58.8
$\underline{10c}$, R=Pr	85	105	1.4863	1140(P=O) 1720, 1725 (C=O)	3.4, dt, J(HH) 7 Hz, J(PH) 13 Hz 1H(PCH); 4.0, s, 3H(CH ₃ O)	57

Le méthanol se combine aux cétènes $\underline{8}$ avec dégagement de chaleur, en donnant les esters correspondants



Le schéma suivant présente la formation des composés $\underline{8,9}$ à partir des ylures $\underline{2,3}$.



L'action des ylures 2,3 sur $\text{X}=\text{C}=\text{O}$ conduit à la formation de la bétaine B, qui réarrange rapidement et irréversiblement en C. L'halogénure intermédiaire C, sous l'influence des ylures 2,3, qui sont des bases fortes, perd de l'acide halogénhydrique en se transformant en 2,2.

RÉFÉRENCES ET NOTES

- 1 - O.I.Kolodiazhnyi, Zh.Obshch.Khim., 47,2159(1977); 49,104(1979).
- 2 - O.I.Kolodiazhnyi, V.P.Kukhar, Zh.Obshch.Khim. 45,2556(1975); Zh.Org.Khim., 13,275(1977); International Conference on Phosphorus Chemistry, Halle(Saale), September 17-21,1979. Abstracts of papers,III,217.
- 3 - O.I.Kolodiazhnyi, Zh.Obshch.Khim., 50, 1485(1980).
- 4 - R.Appel, Angew.Chem.Internat.Edit., 14, 801(1975).
- 5 - G.Lavielle, J.C.Combret, J.Villiéras, Bull.Soc.Chim.Fr., 2047(1971).
- 6 - Les déplacements chimiques sont comptés positivement vers les champs faibles par rapport à une référence externe (solution de H_3PO_4 à 85%).
- 7 - 4a: Rdt 70%⁸, F 182-184°(déc.)($\text{CHCl}_3+\text{Et}_2\text{O}$); IR ν 1030 cm^{-1} (B-F); RMN: ^1H (δ , ppm, CDCl_3) 2.1, d, J(PH) 20 Hz, 18H $[(\text{CH}_3)_3\text{C}]$, 3.2, d, J(PH) 10Hz, 2H(CH_2); ^{19}F δ 58 ppm($\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$); ^{31}P δ 112.4 ppm.
5a: Rdt 70%, F 220°(déc.); RMN ^{31}P δ 126 ppm.
6a: Rdt 60%, F 94-96°($\text{CHCl}_3+\text{Et}_2\text{O}$); RMN: ^1H (δ , ppm, CDCl_3) 2.08, d, J 19.5Hz, 18H $[(\text{CH}_3)_3\text{C}]$, 3.38, d, J 10Hz, 3H(CH_3); ^{31}P δ 115 ppm.
7a: (t-Bu₂(Me)PBrCl): Rdt 80%, F 101-102°($\text{CHCl}_3+\text{Et}_2\text{O}$); RMN ^{31}P δ 125 ppm.
- 8 - Tous les rendements sont donnés sur la base de 1 mis en jeu.
- 9 - O.I.Kolodiazhnyi, Zh.Obshch.Khim., 49,716(1979); O.I.Kolodiazhnyi, V.I.Iakovlev, V.P.Kukhar, Zh.Obshch.Khim., 49,2458(1979); 50, 1418(1980).
- 10 - O.I.Kolodiazhnyi, V.I.Iakovlev, Zh.Obshch.Khim., 50, 55(1980).
- 11 - Les analyses élémentaires de tous les composés isolés sont satisfaisantes.

(Received in France 31 July 1980)