

NOUVELLE ORIENTATION DE LA REACTION DES YLURES DU PHOSPHORE
 AVEC LES ALDEHYDES

Oleg I. Kolodiazhnyi

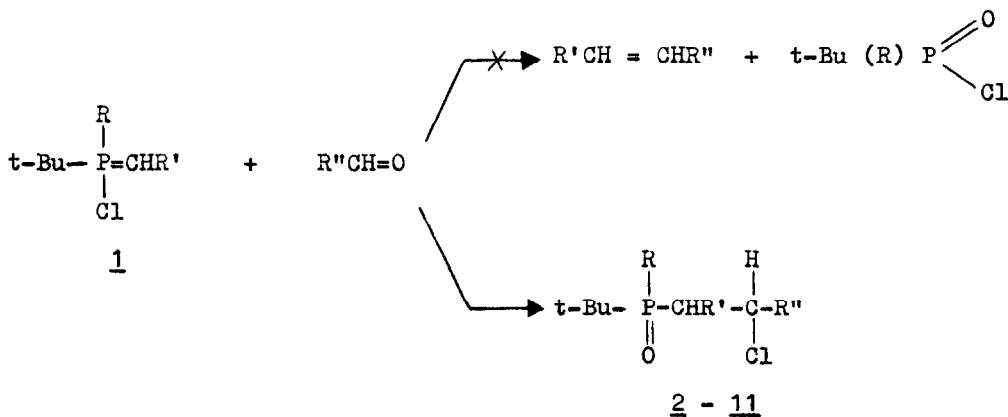
Institut de chimie organique de l'Academie des Sciences d'Ukraine ,
 rue Mourmanskaya 5, Kiev, 252094, USSR

Abstract: A new reaction of ylids **1** with aldehydes is described. C-mono-substituted ylids $t\text{-Bu}_2\text{P}(\text{Cl})=\text{CH-R}'$ give with aldehydes $\text{R}''\text{CH}=\text{O}$ the phosphine oxydes $t\text{-Bu}_2\text{P}(\text{O})-\text{CH}(\text{R}')-\text{CH}(\text{Cl})\text{R}''$ stereoselectively ; the assymetric ylids $t\text{-Bu}(\text{R}_2\text{N})\text{P}(\text{Cl})=\text{CH}_2$ give a mixture of diastereoisomers.

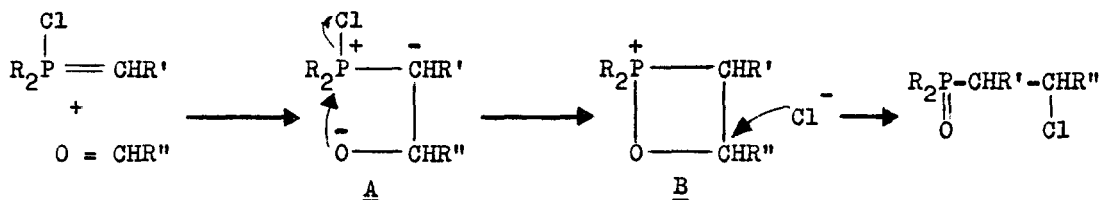
Nous avons récemment décrit une synthèse des nouveaux ylures du phosphore **1** $[\text{R}_2\text{P}(\text{Cl})=\text{CHR}', \text{ou } \text{R}' = \text{H, Alk}]$.^{1,2} Les ylures très réactifs **1** sont intéressants du point de vue synthétique et théorique. Dans une communication précédente, nous avons montré que la réaction de ces composés avec le CO_2 et les isocyanates conduit à la formation des cétènes et des céténimines du phosphore.¹

Il nous a paru intéressant d'étudier leur comportement vis-à-vis des aldéhydes dans les conditions de la réaction de Wittig.

Au cours des essais de synthèse, nous avons constaté, que contrairement aux réactifs de Wittig ($\text{Ph}_3\text{P}=\text{CHR}'$), les ylures **1** réagissent avec les aldéhydes pour donner les oxydes de phosphines **2 - 11** sans rupture de la liaison P-C et sans formation des oléfines.



Le mécanisme réactionnel que nous proposons est le suivant :



Une attaque nucléophile de l'ylure sur le carbone électrophile de groupe C=O donne une betaine A, qui par l'intermédiaire d'un cycle à 4 atomes B et par l'attaque ultérieure d'un anion Cl^- sur le β -atome du carbone se réarrange en oxyde de phosphine.

MODE OPERATOIRE TYPE

Préparation de l'oxyde de 2-chloropropyl-di-t-butylphosphine 2.

On ajoute 6.9 g (0.025 mole) de CCl_4 à une solution de 3.2 g (0.02 mole) de t-Bu₂PMe dans 15 ml de pentane à -80°C . On laisse revenir le mélange réactionnel à température ambiante.

On refroidit le mélange à environ -25°C et on ajoute 0.9 g (0.02 mole) d'acétaldéhyde. On laisse le mélange à température ambiante pendant 30 min. On évapore le solvant sous pression réduite et puis on recristallise le résidu obtenu dans l'hexane. Rendement 60%.⁶ Cristaux incolores. F $87-88^\circ\text{C}$.

L'oxyde de phosphine 2 a été obtenu à partir de l'ylure distillé avec un rendement de 70 %.

REFERENCES ET NOTES

- O.I. Kolodiaznyy, Tetrahedron Letters (sous presse).
- O.I. Kolodiaznyy, Zh. Obshch. Khim. (sous presse).
- O.I. Kolodiaznyy, Zh. Obshch. Khim., 47, 2159 (1977); 49, 104 (1979).
- t-Bu₂P(CH₂)Cl : Rdt 55%, liquide incolore, fumant à l'air, Eb_{0.08} 60°C , n_D^{20} 1.4980. RMN : ¹H (δ , ppm, CCl₄) 1.5, d, ²J (PH) 14.0 Hz (P=CH₂) 1.53, t, ³J (HH) 7.2 Hz (CH₃-CH₂); 1.66, d, ³J (PH) 18.2 Hz (CH₃-C-P); 3.63 (CH₂N); ³¹P δ 94.0 ppm.
- t-Bu₂P(CH₂)Cl : Rdt 75%, Eb_{0.08} 55°C , F 4°C . RMN : ¹H (δ , ppm, CCl₄) 1.8, d, ³J (PH) 16 Hz (CH₃-C-P); 1.87, d, ²J (PH) 11.2 Hz (P=CH₂); ³¹P δ 116.7 ppm.
- Les déplacements chimiques sont comptés positivement vers les champs faibles par rapport à une référence externe (solution de H₃PO₄ à 85%).
- Les rendements en produits isolés sont donnés par rapport à la phosphine de départ 12.
- Les résultats analytiques en C, H, Cl, P correspondent à la formule à $\pm 0.15\%$ au plus.

(Received in France 5 January 1981)