

NOUVELLE SYNTHÈSE DE SELS D'ALCADIEN-1,3 YL PHOSPHONIUM

Françoise Plénat

Laboratoire de Chimie Organique E.N.S.C.M.

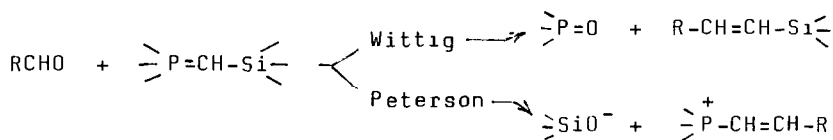
(Equipe de Recherche Associée au C.N.R.S. N° 610)

8, rue de l'École Normale - 34075 Montpellier - (France)

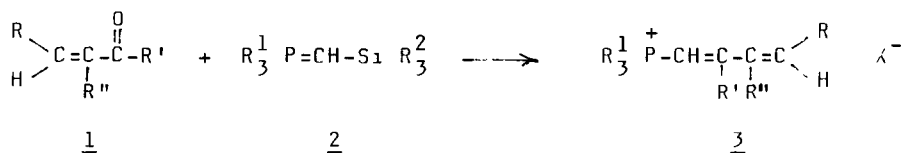
Summary : A new synthetic route to alcadien-1,3 yl phosphonium salts is given.

Les sels d'alcadién-1,3 yl phosphonium, composés vinylogues des sels de vinylphosphonium existent en nombre encore relativement restreint¹⁻⁸. Leur intérêt a été plus particulièrement mis en évidence dans l'utilisation qui en a été faite dans les réactions d'annulation^{5-7,9,10}. Nous proposons ici une nouvelle méthode de synthèse de ces composés.

Il est reconnu que les ylures de silicium, par une réaction analogue à la réaction de Wittig, peuvent être à l'origine d'alcènes : c'est l'"oléfination de Peterson"¹¹. Par ailleurs, la plupart des exemples relevés dans la littérature, concernant un substrat unique organosilicié-organophosphoré à même de conduire à une oléfination de Wittig ou de Peterson, montrent une intervention préférentielle de la réaction de Peterson¹².



Dans cet esprit, la réaction d'un composé carbonyle α, β -insaturé 1 sur un ylure mixte de silicium et de phosphore 2 devrait privilégier l'obtention de silanolates d'alcadién-1,3 yl-1 phosphonium 3 ($X = \text{R}_3^2 \text{SiO}^-$).



Nous avons effectué la réaction sur le triméthylsilylméthylène triphénylphosphorane 2 ($\text{R}^1 = \text{C}_6\text{H}_5$, $\text{R}^2 = \text{CH}_3$), en mélange avec le chlorure de méthyl-

triphénylphosphonium (cf. schéma 1), provenant de la méthode de synthèse de 2 à partir du méthylènetriphénylphosphorane et du chlorure de triméthylsilyle¹³. Nos résultats montrent que la réaction évolue comme prévu à partir des aldéhydes. Un facteur stérique peut être invoqué pour justifier le rendement moindre obtenu à partir de la méthacroléine. Il a en effet été reporté, dans le même temps, que l'action d'aldéhydes saturés sur des ylures mixtes encombrés (triméthylsilyl-alkyl (ou acyl) méthylène triphénylphosphoranes) fournit au mieux 30 % de triméthylsilylanolate de vinylphosphonium¹⁴. Les triméthylsilylanolates d'alcaadién-1,3

<u>3</u> X = Br ⁻					Rendement % ^{a)}	δ ³¹ P ^{b)}
R	R'	R''	R ¹	R ²		
CH ₃	H	H	C ₆ H ₅	CH ₃	86 ^{c)}	+ 19,8
C ₆ H ₅	H	H	C ₆ H ₅	CH ₃	100 ^{c)}	+ 19,7
H	H	CH ₃	C ₆ H ₅	CH ₃	50 ^{c)}	+ 20,6
C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	H	C ₆ H ₅	CH ₃	<5 ^{c,d)}	

a) estimé par intégration RMN ¹H par rapport au signal du méthyle de (C₆H₅)₃P⁺-CH₃ Br⁻, après échange d'anions, et confirmé par réaction de Wittig^{*)}. b) PO₄H₃ comme référence interne. c) - 63°C, dans (C₂H₅)₂O. d) 85° dans le glyme.

yl phosphonium ont été transformés en bromures correspondants par échange d'anion et caractérisés comme tels; ces derniers peuvent en effet être séparés quantitativement du bromure de triphényl méthylphosphonium résiduel, en soumettant le mélange correspondant d'ylures à la réaction de Wittig en présence de benzaldéhyde.

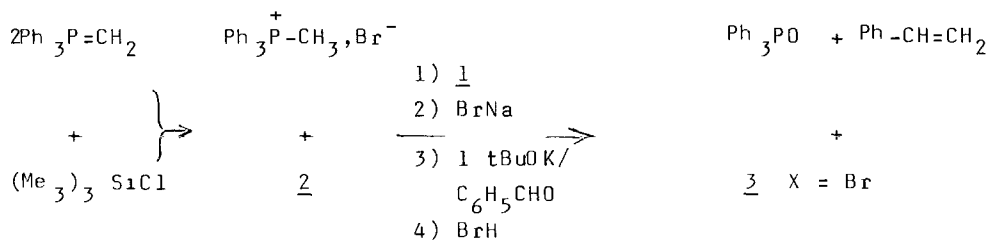


Schéma 1

On isole ainsi :

le bromure de méthyl-4 butadién-1,3 yl phosphonium : F = 195°C. RMN ¹H (CDCl₃) : δ (ppm) 1,92, 1H, d, J = 6,4 Hz ; 5,9-7,5, m, 4H ; 7,5-8,3, m, 15H. UV λ_{max}^{EtOH} (ε) : 226 (29300) et 263 (29600) nm.

*) Cf. mode expérimental.

-le bromure de phényl-4 butadién-1,3 yl phosphonium : F = 244°C RMN ^1H (CDCl_3) δ (ppm) 6,5 à 8,5 dont 15 H à δ 7,8 ppm.

UV : $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ (ϵ) : 225,5 (29800), λ_{inf1} : 239 (17600), 261,5 (5800), 269,5 (7500), 277 (9200) et 322,5 (33700) nm.

La synthèse que nous proposons semble limitée à l'utilisation d'aldéhydes : la benzalacétophénone conduit essentiellement à la formation d'oxyde de triphénylphosphine, même dans des conditions plus sévères (aucune contre-partie siliciée n'a pu être mise en évidence). Toutefois, il semble que cette limitation puisse être contournée, dans la mesure où la bétaine intermédiaire peut également résulter de l'action de la triphénylphosphine sur l' α,β -époxyasilane approprié¹⁵.

Mode expérimental : A une solution étherée de 0,01 mole de triméthylsilylméthylène triphénylphosphorane préparé selon ¹³(rapport molaire $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}_2/(\text{Me}_3)_3\text{SiCl}$ 2:1), non filtrée, on ajoute en une seule fois, à - 63°, 0,01 mole de composé carbonylé. On laisse ensuite 15 mn à - 63°, puis laisse réchauffer lentement à température ambiante. On traite alors par une solution aqueuse 1N de HBr. La phase étherée est décantée ; la phase aqueuse est extraite au chloroforme. L'ensemble des phases organiques est lavé par de l'eau saturée de NaBr, séché sur Na_2SO_4 , évaporé sous vide poussé. Le résidu est dissous dans un minimum de chloroforme et ajouté goutte à goutte à 10-15 fois son volume d'éther, vigoureusement agité. Le précipité obtenu est essoré, séché sous vide poussé en présence de P_2O_5 . L'échantillon est alors utilisé pour l'analyse spectrographique RMN ^1H et ^{31}P . Le mélange est ensuite soumis à la réaction de Wittig, dans l'éther anhydre à 20°, avec la quantité de tBuOK, de benzaldéhyde correspondant à la quantité de bromure de triphénylméthylphosphonium présent dans le mélange. On traite ensuite par une solution aqueuse 1N de HBr et isole le composé 3 X = Br^- comme ci-dessus.

Références

- 1) U. SCHOLLKOPF, Angew. Chem. Intern. Edit., 71, 260 (1959).
- 2) J.A. FORD et C.V. WILSON, J. Org. Chem., 26, 1433 (1961).
- 3) N. NESMEYANOV et O. REUTOV, Proc. Acad. Sci. USSR, 169, 1042 (1966).
- 4) D.G. BORDEN, Brevet allemand 1.815.868 ; Chem. Abstr. 73, P 40481 w (1970).
- 5) P.L. FUCHS, Tetrahedron Letters, 4055 (1974).
- 6) G. BUCHI et M. PAWLAK, J. Org. Chem., 40, 100 (1975).
- 7) S.F. MARTIN et S.R. DESAI, J. Org. Chem., 43, 4673 (1978).
- 8) R. KETARI et A. FOUCAUD, Tetrahedron Letters, 2563 (1978).
- 9) K.B. BECKER, Tetrahedron, 36, 1717 (1980).

- 10) J. Mc INTOSH et F.P. SEGUIN, *Canad. J. Chem.*, 3526 (1975).
- 11) D.J. PETERSON, *J. Org. Chem.*, 33, 780 (1968) ; L. BIRKOFER et O. STUHL dans "Topics in Current Chemistry", Springer Verlag, 88, 1 (1980).
- 12) H. GILMAN et R.A. TOMASI, *J. Org. Chem.*, 27, 3647 (1962) ; D.J. PETERSON, *J. Org. Chem.*, 33, 780 (1968) ; F.A. CAREY et A.S. COURT, *J. Org. Chem.*, 37, 939 (1972) ; H. SCHMIDBAUR et H. STUHLER, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 12, 321 (1973) ; C. TRINDLE, J.T. HWANG et F.A. CAREY, *J. Org. Chem.*, 38, 2664 (1973) ; H. PAULSEN et W. BARTSCH, *Chem. Ber.*, 108, 1732 (1975) ; W. MALISH, H. BLAU et S. VORAN, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 17, 780 (1978).
- 13) D. SEYFERTH et G. SINGH, *J. Am. Chem. Soc.*, 87, 4156 (1965).
- 14) H.J. BESTMANN, *Pure and Applied Chemistry*, 52, 771 (1980).
- 15) F. PLÉNAT, Travaux non publiés.

(Received in France 3 August 1981)