

REACTION DE WITTIG "ANORMALE"

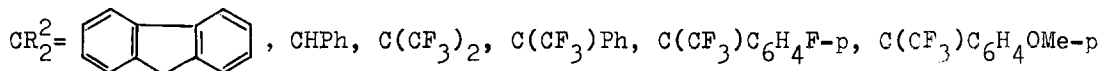
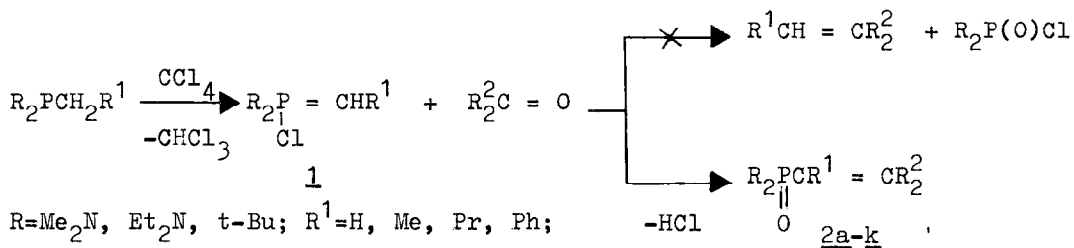
O l e g I. K o l o d i a z h n y i

Institut de chimie organique de l'Académie des Sciences d'Ukraine,
 rue Mourmanskaya, № 5, KIEV, 252094, URSS

ABSTRACT: The reaction of P-chloroylids with aldehydes and ketones gives vinylphosphine oxides.

Les P-chloroylures **1**, composés accessibles et très réactifs, possèdent des propriétés chimiques intéressantes.^{1,2} Dans le cadre de nos travaux sur la réactivité des ylures P-hétérosubstitués^{3,4} nous avons entrepris l'étude de l'action des P-chloroylures **1** sur les composés carbonylés. Il était, en effet, intéressant de voir si ces ylures conduisaient ou non à des résultats identiques à ceux qui ont été obtenus avec des ylures de triphénylphosphoniums.

Nous avons constaté contrairement aux ylures de triphénylphosphoniums que les P-chloroylures **1** réagissent sur les aldéhydes et les cétones sans rupture de la liaison phosphore-carbone pour donner les alcènes phosphorés **2** (voir Tableau 1)



La réaction des ylures **1** sur les cétones s'effectue facilement en solution dans l'éther à $-10+20^\circ C$ dans la proportion 2:1 des réactifs de départ. Un excès de l'ylure est indispensable pour la déshydrochloration d'un oxaphosphétane intermédiaire **3** qui donne un oxyde de vinylphosphine **2** et un sel de phosphonium **4**. Le sel **4** peut être facilement séparé par filtration

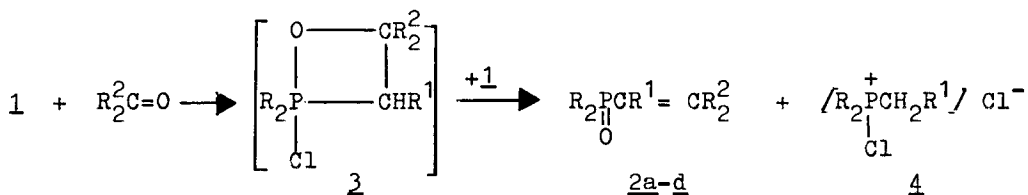
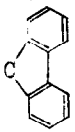


TABLEAU 1. Oxydes de vinyl phosphines 2a-k

N°	Composé	Rdt %	F solvant	IR, cm ⁻¹ ν _{C=O}	RMN ¹ H (CCl ₄ , δ _{C=CH} , ppm, JHz)	δ _P , ppm*
2a	t-Bu ₂ P(O)CH = 	40	160° C hexane	1630	7.05, d ² J(PH) 19.5	+52.0
2b	(Me ₂ N) ₂ P(O)CPh=C(CF ₃)Ph	85	124 hexane	1630	-	+21.4
2c	(Et ₂ N) ₂ P(O)CPh=C(CF ₃)Ph	80	135 hexane	1630	-	+22.8
2d	(Et ₂ N) ₂ P(O)CPh=C(CF ₃)C ₆ H ₄ F-p	85	143 hexane	1630	-	+21.8
2e	t-Bu(Et ₂ N)P(O)CH=C(CF ₃) ₂	50	56 pentane	1630	7.4, d ² J(PH) 13	+33.3
2f	t-Bu(Et ₂ N)P(O)CH=C(CF ₃)Ph	60	Eb _{0.1} 150°	1630	7.1, dq ² J(PH) 17, ⁴ J(HF) 1	+33.0
2g	t-Bu ₂ P(O)CH=C(CF ₃)C ₆ H ₄ OMe-p	70	116 hexane	1630	7.1, dq ² J(PH) 20, ⁴ J(HF) 1	+49.2
2h	t-Bu ₂ P(O)CH=CHPh	80	106 heptane	1625	7.08, dd ³ J(HH) 25, ² J(PH) 19; 7.95, dd ³ J(PH) 15	+50.0
2i	t-Bu(Et ₂ N)P(O)CH=CHPh	80	106 hexane	1630	6.75, dd ³ J(HH) 22.5, ² J(PH) 17; 7.7, dd ³ J(PH) 12	+42.3
2j	t-Bu ₂ P(O)C(Me) = CHPh	85	90 hexane	1625	8.0, dq ³ J(PH) 20, ⁴ J(HH) 1.5	+52.3
2k	t-Bu ₂ P(O)C(Pr) = CHPh	80	Eb _{0.08} 160	1625	7.1, d ³ J(PH) 16	+53.2

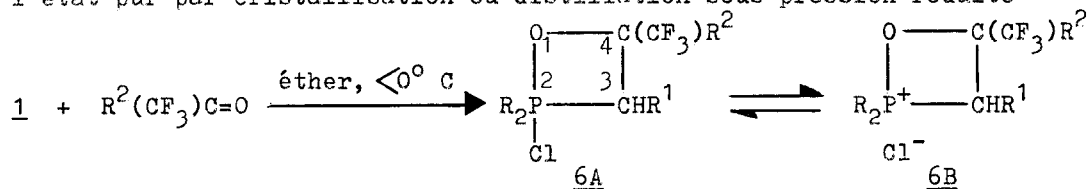
* RMN de ¹⁹F / CCl₄, δ ppm, (composé) /: +21.05 (2b); +20.95 (2c); +20.80 (CF₃), -29.3 (C₆H₄F) (2d); +13.5, q⁴J(FF) 4Hz; +19.5, q⁴J(FF) 4Hz (2e); +14.25 (2g)

TABLEAU 2. 2-Chloro-1,2λ⁵-oxaphosphétanes 6a-f⁵

N°	R ₂	R ¹	R ²	Eb(mmHg); F solvant	RMN ¹ H (δ _{P-CH} , ppm, JHz)	RMN ¹⁹ F (CCl ₄ , δ _F ppm)	δ _P (ppm, ether)
6a*	i-Pr ₂	Ph	Ph	165° (0.01)	6.35, d ² J(PH) 31	+1.08; +1.64	+1.23; +0.53
6b	t-Bu ₂	H	Ph	84° hexane	4.35, dd ² J(HH) 17, ² J(PH) 22; 4.55, dd ² J(PH) 21	+1.0	+9.94
6c	t-Bu ₂	H	C ₆ H ₄ OMe-p	20 pentane	4.33, dd ² J(HH) 16, ² J(PH) 22; 4.83, dd ² J(PH) 22	+7.35	+13.60
6d	t-Bu ₂	H	C ₆ H ₄ F-p	109 hexane	4.15, dd ² J(HH) 16, ² J(PH) 19; 4.6, dd ² J(PH) 21	+7.2 (CF ₃); -32.9 (C ₆ H ₅ F)	+9.0
6e*	t-Bu(Et ₂ N)	H	Ph	140 (0.05)	4.2, m	+6.06; +6.09	+5.01; +9.13
6f	t-Bu(Et ₂ N)	H	CF ₃	115 (12)	4.25, m	+2.65, q; 2.94, q ⁴ J(FF) 4 Hz	-2.6

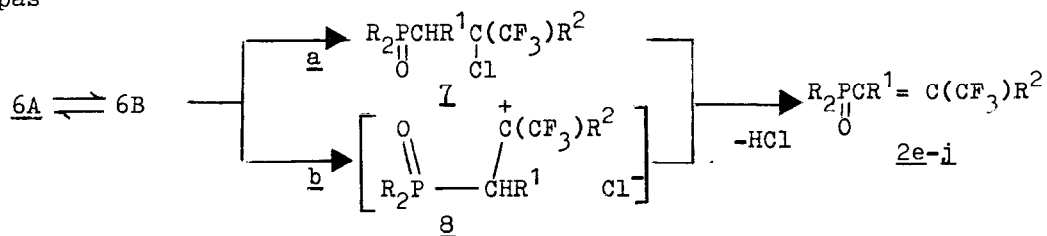
* Mélangé de deux diastéréoisomères

Dans certains cas la réaction des ylures 1 sur les cétones comportant un groupe CF_3 fournit des 2-chloro-1,2 λ^5 -oxaphosphétanes stables 6 qui peuvent être isolés à l'état pur par cristallisation ou distillation sous pression réduite

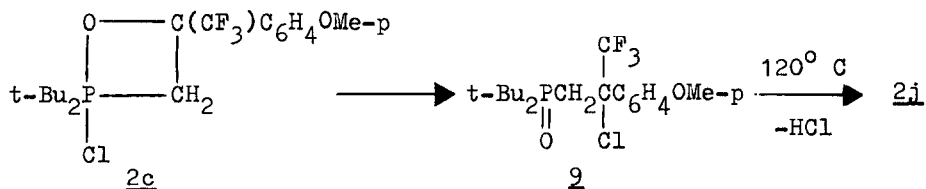


La structure des composés 6 a été confirmée par leurs spectres de masse (pics moléculaires), de RMN ^1H , ^{19}F et ^{31}P (voir Tableau 2). Les déplacements chimiques ^{31}P de ces composés dépendent de la nature des solvants et de la présence des acides de Lewis (AlCl_3 , SbCl_5) dans la solution. Par exemple, les valeurs de δ_{P} du composé 6b ($\text{R}=\text{t-Bu}$, $\text{R}^1=\text{H}$, $\text{R}^2=\text{Ph}$) sont: +9 (pentane), +10 (éther), +22 (CH_2Cl_2), +30 (CHCl_3), +35 (CH_3CN), +45 à 60 ppm (CHCl_3 + 3 à 6% AlCl_3). Ces δ_{P} démontrent l'existence de l'équilibre entre les formes tétra- et pentacoordinées $\text{6A} \rightleftharpoons \text{6B}$.⁵

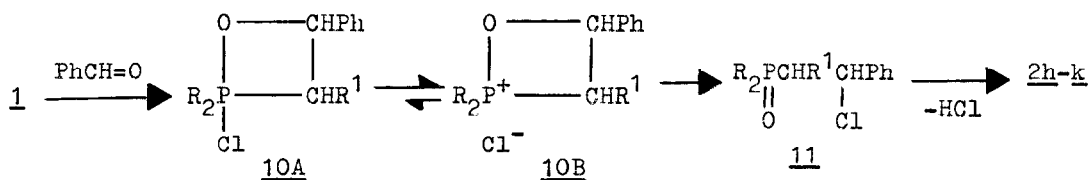
L'élévation de la température (120-160 $^\circ$ C, sans solvant) conduit à la transformation des 2-chlorooxaphosphétanes 6 en oxydes de vinylphosphines 2e-j. Les produits "normaux" de la réaction de Wittig, alcènes non-phosphorés, ne se forment pas



L'ouverture du cycle à 4 chaînons des 2-chlorooxaphosphétanes se réalise probablement par une attaque de Cl^- sur l'atome de carbone-4 (voie a) ou par la formation d'un cation carbonium 8 qui se déprotonne facilement en donnant l'oxyde de vinylphosphine 2 (voie b). La voie a nous semble plus probable que la voie b. En effet, le composé 2c à +20 $^\circ$ C se transforme lentement (7-8 jours) en oxyde de 2-chloroalkylphosphine 2 qui est stable à la température ordinaire. Un chauffage de ce produit fournit l'oxyde de vinylphosphine 2j.⁶



La réaction des ylures 1 sur les aldéhydes donne aussi les oxydes de 2-chloroalkylphosphines stables 11 qui vers 160-180 $^\circ$ C dégagent HCl et se transforment aux oxydes de vinylphosphines 2h-k avec de très bons rendements



Les 2-chlorooxaphosphétanes 10 comportant un atome d'hydrogène sur le carbone-4 sont très instables et ne peuvent être observés que par RMN ^{31}P à -50°C . Leurs déplacements chimiques ^{31}P montrent que l'équilibre $10\text{A} \rightleftharpoons 10\text{B}$ est déplacé vers la forme tétracoordonnée 10B: $\delta_{\text{P}} = +105$ ppm ($\text{R} = t\text{-Bu}$); $+85$ et $+92$ ppm ($\text{R}_2 = t\text{-Bu}(\text{Et}, \text{N})$) - mélange de deux diastéréoisomères. Au-dessus de -40°C les oxaphosphétanes 10 se réarrangent quantitativement en oxydes de 2-chloroalkylphosphines 11, que nous avons déjà isolés.²

MODES OPERATOIRES TYPES

Oxyde de vinyl phosphine 2b. On ajoute 0.01 mole de $\text{Ph}(\text{CF}_3)\text{C}=\text{O}$ à la solution de 0.02 mole de $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{P}(\text{Cl})=\text{CHPh}$ dans 15 ml d'éther à -20°C . On laisse revenir le mélange réactionnel à température ambiante. Après filtration du sel de phosphonium 4, on évapore le solvant et on recristallise le résidu dans l'hexane. Rendement 85%. Cristaux incolores. F 124°C .

2-Chloro-1,2 λ^5 -oxaphosphétane 6c. On ajoute 0.01 mole de $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4(\text{CF}_3)\text{C}=\text{O}$ à 0.01 mole de $t\text{-Bu}_2\text{P}(\text{Cl})=\text{CH}_2$ dans 10 ml d'éther à -70°C . Après retour à l'ambiante, on évapore le solvant et on recristallise le résidu dans le pentane à -70°C . Rendement 80%.

Oxyde de vinyl phosphine 2g. On chauffe le 2-chlorooxaphosphétane 6c à $+120^\circ\text{C}$. On observe le dégagement de HCl gazeux. Après élimination de HCl, on recristallise le produit obtenu dans l'hexane. Rendement 70%. Cristaux incolores. F 116°C .

REFERENCES ET NOTES

- Les P-chloroylures 1 sont synthétisés par action de CCl_4 sur $\text{R}_2\text{PCH}_2\text{R}^1$, selon: O.I. Kolodiaznyy. Zh.Obshch.Khim., 51, 2466 (1981); 50, 1885 (1980); Tetrahedron Lett., 21, 3983 (1980).
 $(\text{Et}_2\text{N})_2\text{P}(\text{Cl})=\text{CHPh}$. Liquide orange. Eb_{0.05} 120°C . RMN: ^1H (δ ppm, CCl_4) 2.95, d $^2\text{J}(\text{PH})$ 18 Hz ($\text{P}=\text{CH}$); ^{31}P , $\delta_{\text{P}} + 62.2$ ppm.
 $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{P}(\text{Cl})=\text{CHPh}$. Liquide orange. RMN de ^{31}P , $\delta_{\text{P}} + 62.0$ ppm.
 $i\text{-Pr}_2\text{P}(\text{Cl})=\text{CHPh}$. Liquide jaune. Eb_{0.05} 110°C . RMN: ^1H (δ ppm, CCl_4) 4.16, d $^2\text{J}(\text{PH})$ 13 Hz ($\text{P}=\text{CH}$); ^{31}P , $\delta_{\text{P}} + 74.8$ ppm.
- O.I. Kolodiaznyy. Tetrahedron Lett., 22, 1231 (1981).
- O.I. Kolodiaznyy. Zh.Obshch.Khim., 49, 104 (1979); 50, 1485 (1980); 52, 1086, 1314, 1538 (1982); 54, 966 (1984) et références citées dans: ⁴
- O.I. Kolodiaznyy, V.P. Kukhar. Russian Chem. Review, 52, 1096 (1983).
- Les 2-chloro- et 2-bromo-1,2 λ^5 -oxaphosphétanes sont en détail décrits: O.I. Kolodiaznyy. Zh.Obshch.Khim., sous presse.
- Composé 9: F 123.5°C (heptane). RMN: ^1H (δ ppm, J Hz, CCl_4) 1.21, d $^3\text{J}(\text{PH})$ 14 /9H, $(\text{CH})_3\text{C}^{\text{a}}$ /; 1.51, d $^3\text{J}(\text{PH})$ 14 /9H, $(\text{CH}_3)_3\text{C}^{\text{b}}$ /; 2.95, d $^3\text{J}(\text{PH})$ 8 (1H, PCH^{a}); 2.98, d $^2\text{J}(\text{PH})$ 7.5 (1H, PCH^{b}); 4.15, s (3H, CH_3O); 7.25, d, J(HH) 9; 8.2, d, J(HH) 9 (4H, C_6H_4). ^{19}F , $\delta_{\text{F}} - 0.56$ ppm. ^{31}P , $\delta_{\text{P}} + 58$ ppm.
- Tous les composés isolés ont fourni des résultats analytiques en C, H, P(Cl, F) correspondant à la formule à $\pm 0.1\%$ au plus.
- Les déplacements chimiques sont comptés positivement vers les champs faibles par rapport à une référence externe /TMS (^1H), $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ (^{19}F), H_3PO_4 à 85% (^{31}P).

(Received in France 25 October 1984)