

ORTHOALKYLATION SUR LE NOYAU AROMATIQUE D'UN PHENOXYVINYLPHOSPHORANE

L. Labaudinière et R. Burgada

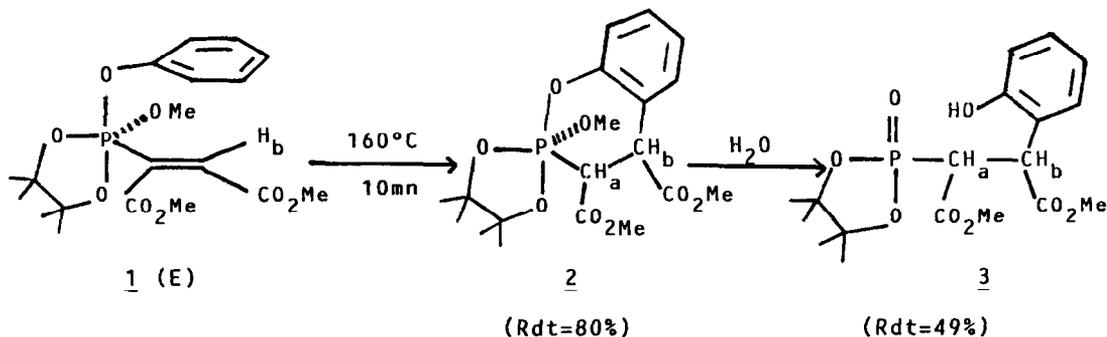
Laboratoire de Chimie des Organo-éléments, Université P. & M. Curie  
 Tour 44, 4, place Jussieu 75230 PARIS Cédex 05 France

*Abstract* : We describe the first orthoalkylation of a phenoxyvinylphosphorane leading to a spirophosphorane. At 160°C, the reaction is fast and stereoselective. When the ortho positions are substituted, a non stereoselective paraalkylation occurs.

Bien que la réaction d'orthoalkylation d'un phénol ou d'un phénate soit bien connue en chimie organique<sup>1</sup>, elle n'a pas encore été observée, à notre connaissance, dans le cas où l'atome d'hydrogène du groupe OH du phénol est remplacé par un atome de phosphore. Nous décrivons dans cette note le premier exemple d'orthoalkylation, probablement intramoléculaire, d'un phénoxyvinylphosphorane 1 de structure E<sup>2</sup>, conduisant à un spirophosphorane 2 (Rdt = 80%)<sup>3</sup>.

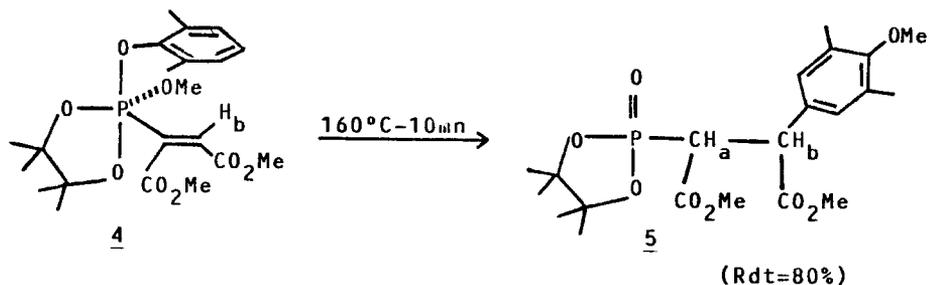
Le spirophosphorane 2 apparaît en RMN <sup>31</sup>P<sup>4</sup> sous forme de deux signaux δ<sub>α</sub> = -43,1 ppm (ddq: <sup>2</sup>J<sub>PCH</sub> = 11,6, <sup>3</sup>J<sub>POCH</sub> = 13,4 et <sup>3</sup>J<sub>PCCH</sub> = 24,4 Hz) et δ<sub>β</sub> = -45,7 ppm (ddq: <sup>2</sup>J<sub>PCH</sub> = 6,1, <sup>3</sup>J<sub>POCH</sub> = 13,4 et <sup>3</sup>J<sub>PCCH</sub> = 24,4 Hz) dont les proportions varient de manière réversible avec la température. Ainsi, à 25°C, le rapport α/β est voisin de 40/60<sup>3</sup>. Il est inversé vers -10°C.

RMN <sup>1</sup>H (250 MHz) : 2 α H<sub>a</sub> : 4,54 ppm (dd, <sup>2</sup>J<sub>HaP</sub> = 11,4 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HaHb</sub> = 12,3 Hz); H<sub>b</sub> : 3,94 ppm (dd, <sup>3</sup>J<sub>HbHa</sub> = 12,3 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HbP</sub> = 24,3 Hz). 2 β H<sub>a</sub> : 4,64 ppm (dd, <sup>3</sup>J<sub>HaHb</sub> = 13,1 Hz, <sup>2</sup>J<sub>HaP</sub> = 7,0 Hz); H<sub>b</sub> : 4,00 ppm (dd, <sup>3</sup>J<sub>HbHa</sub> = 13,1 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HbP</sub> = 24,9 Hz). L'intégration des signaux en RMN <sup>1</sup>H indique que le rapport α/β est voisin de 35/65. L'hydrolyse du composé 2 par un équivalent d'eau (CHCl<sub>3</sub>, 60°C, 3h) conduit à la formation d'un seul des deux diastéréoisomères possibles du phosphonate 3.



3 F = 137-8°C (acétone); RMN <sup>31</sup>P: δ = +33,1 ppm (dd, <sup>2</sup>J<sub>PCH</sub> = 7,9 Hz et <sup>3</sup>J<sub>PCCH</sub> = 20,8 Hz); RMN <sup>1</sup>H: 7,44-6,86 (m, 4H, H aromatiques), 6,09 (s large, 1H, OH), 4,85 (dd, <sup>2</sup>J<sub>HaP</sub> = 8 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HaHb</sub> = 12 Hz, 1H, H<sub>a</sub>), 3,87 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HbHa</sub> = 12 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HbP</sub> = 20 Hz, 1H, H<sub>b</sub>), 3,84 et 3,66 (2s, 2x3H, 2xCO<sub>2</sub>Me), 1,62-1,05 (m, 12H, Me du dioxo-

phospholane). RMN  $^{13}\text{C}$ :  $C_a$ :  $\delta=49,4\text{ppm}(d, {}^1J_{\text{CaP}}=124,2\text{Hz})$ .  $C_b$   $\delta=46,8\text{ppm}(s)$ . Lorsque les positions ortho du groupe phénoxy sont occupées, la réaction est alors une paraalkylation.



Le composé 4 a été préparé quantitativement selon la méthode utilisée pour 1<sup>2</sup>.  
4 RMN  $^{31}\text{P}$   $\delta=-55,9\text{ppm}(dq, {}^3J_{\text{POCH}}=14,7\text{Hz}$  et  ${}^3J_{\text{PCCH}}=21,4\text{Hz})$ ; RMN  $^1\text{H}(100\text{MHz})$ : 7,11-6,75(m, 3H, H aromatiques), 6,57(d,  ${}^3J_{\text{HCCP}}=22\text{Hz}, 1\text{H}, H_b$ ), 3,81 et 3,74(2s, 2X3H, 2XCO<sub>2</sub>Me), 3,72(d,  ${}^3J_{\text{HOCP}}=14\text{Hz}, 3\text{H}, \text{P-OMe}$ ), 2,30(s, 6H, 2Me en ortho de O), 1,19 et 1,04(2s, 12H, Me du dioxaphospholane).  
 Le phosphonate 5 est un mélange de deux diastéréoisomères avec deux rotamères chacun. En RMN  $^{31}\text{P}$  on observe 4 signaux à  $\delta=+32,6$ ;  $+32,2$ ;  $+31,9$  et  $+30,8\text{ppm}$ . L'un des diastéréoisomères a pu être isolé en petite quantité par cristallisation dans l'éther (la phase non cristallisée a été appauvrie en produits à  $+32,6$  et  $+32,2\text{ppm}$ ). RMN  $^{31}\text{P}$   $\delta=+29,1\text{ppm}$  75%(dd,  ${}^2J_{\text{PCHa}}=7,9\text{Hz}$  et  ${}^3J_{\text{PCChb}}=18,3\text{Hz}$ ) et  $+29,4\text{ppm}$ . 25%. RMN  $^1\text{H}(100\text{MHz})$  7,05-6,81(m, 2H, H aromatiques), 4,32(dd,  ${}^2J_{\text{HaP}}=8\text{Hz}$ ,  ${}^3J_{\text{HaHb}}=12\text{Hz}, H_a$ ), 3,86(dd,  ${}^3J_{\text{HbHa}}=12\text{Hz}$ ,  ${}^3J_{\text{HbP}}=18\text{Hz}, H_b$ ), 3,71(s, 6H, CO<sub>2</sub>Me), 3,54(s, 3H, P-OMe), 2,22(s large, 6H, Me en ortho de OMe), 1,65-1,11(m, 12H, Me du dioxaphospholane). En RMN  $^{13}\text{C}$ , le groupe méthoxy du noyau aromatique apparaît sous forme de singulet à 59,5ppm. Il provient probablement d'une attaque nucléophile de l'anion phénate intermédiaire sur le P-OMe de 4, tout comme dans la deuxième étape d'une réaction d'Arbuzov. L'obtention d'un seul diastéréoisomère pour le phosphonate 3 montre que la réaction 1 → 2 + 3 est diastéréosélective alors que la paraalkylation ne l'est pas. Nous pensons que l'absence de rotamères dans le phosphonate 3 contrairement au phosphonate 5 résulte dans 3 d'une liaison hydrogène intramoléculaire entre la fonction P=O et l'atome d'hydrogène phénolique. La structure représentée pour le phosphorane 2 ne correspond qu'à l'un des modèles possibles parmi les quatre couples de diastéréoisomères susceptibles de se former.

*Remerciements* - Nous remercions le C.N.R.S. (UA 473) pour son aide financière.

#### Références et Notes

1. "Advanced Organic Chemistry : Reactions, Mechanisms and Structure", J. March, International Student Edition (1977) p. 497
2. R. Burgada, Y.O. El Khoshnieh et Y. Leroux, *Tetrahedron*, 1985, 41, 1207 et 1223
3. Valeur obtenue par intégration des signaux en RMN  $^{31}\text{P}$
4. Solvant :  $\text{CDCl}_3$  pour tous les spectres RMN
5. R. Burgada, *Bull. Soc. Chim. France*, 1975, p. 407 et références citées
6. "Dynamic Stereochemistry of pentacoordinated phosphorus and related Elements". R. Luckenbach, G. Thieme Verlag, 1973
7. E.L. Muettterties, *Acc. Chem. Res.*, 1970, 3, 266.

(Received in France 17 June 1985)