

ACTIVATION ANIONIQUE DU PHOSPHITE DE DIETHYLE PAR LE FLUORURE DE POTASSIUM

DEPOSE SUR ALUMINE, SYNTHESE DE PHOSPHONATES FONCTIONALISES

Didier VILLEMIN et Rassem RACHA

Unité associée 403 CNRS
Ecole Nationale Supérieure de Chimie de PARIS
11, rue Pierre et Marie Curie
75231 PARIS Cedex 05, FRANCE

SUMMARY : Dry reactions of diethylphosphite on $\text{KF-Al}_2\text{O}_3$ with different electrophiles conduct to the synthesis of functionalized phosphonates.

Le phosphite de diéthyle réagit facilement avec les aldéhydes en présence d'alumine (1a), de fluorure de potassium ou de césium (1b) et forme des α -hydroxyphosphonates. Le phosphite de diéthyle a un pKa de 13(2) et il faut admettre que des bases faibles comme l'alumine peuvent former l'anion phosphite.

Nous avons montré (3) que l'alumine joue un rôle synergique en augmentant l'activité basique de KF dans le fluorure de potassium déposé sur alumine ($\text{KF-Al}_2\text{O}_3$) et que $\text{KF-Al}_2\text{O}_3$ était un catalyseur des réactions de Michael. (4a). Récemment Clark (4b), puis Laszlo et al(4c) ont montré qu'il s'agissait d'un catalyseur remarquable.

Il nous a paru intéressant d'étendre les réactions sèches du phosphite de diéthyle avec $\text{KF-Al}_2\text{O}_3$ au lieu de KF.

Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau à la page suivante : les aldéhydes (a,b) conduisent aux hydroxyphosphonates selon une réaction rapide très exothermique.

Le phosphite de diéthyle en présence de $\text{KF-Al}_2\text{O}_3$ sans solvant s'additionne facilement selon Michael et conduit à des phosphonates fonctionnalisés (c,d,e,f). Bien que l'addition de Michael d'un phosphite a été décrite (5) notre méthode est de loin la plus simple.

L'ouverture de la lactone (g) a lieu très lentement à l'ambiante, mais elle est plus rapide à chaud et conduit à un phosphonoacide. Enfin le phosphite s'additionne sur l'imine (h) et conduit à l'aminophosphonate.

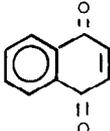
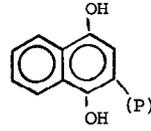
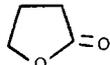
Un mode expérimental typique est le suivant :

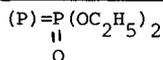
L'acrylate de méthyle (5mmol) et le phosphite de diéthyle (5mmol) sont mélangés (7).

Le mélange est adsorbé par $\text{KF-Al}_2\text{O}_3$ (4g) (8), agité en flacon bouché 2h à 20°C et laissé 22 h à l'ambiante. Le produit est élué avec $\text{CH}_3\text{-CN}$, le solvant est évaporé et le résidu est distillé.

Toutes les réactions décrites ici sont simples, faciles à mettre en oeuvre et n'exigent aucun solvant anhydre ou matériel sophistiqué. Elles permettent la synthèse de phosphonates fonctionnalisés intéressants au point de vue synthétique.

Réaction du diéthyle phosphite en présence de $\text{KF-Al}_2\text{O}_3$ sans solvant

exp.	Electrophile	conditions temps		Eluant	Phosphonates	Rend. % (9)	Réf.
a)	$\text{C}_6\text{H}_5\text{-CHO}$	20°C	2h	CH_2Cl_2	$\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH-(P)}$ OH	95	1a
b)	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH=CH-CHO}$	20°C	2h	CH_2Cl_2	$\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH=CH-CH(P)}$ OH	85	1a
c)	$\text{CH}_2=\text{CH-CO-CH}_3$	20°C	24h	CH_2Cl_2	$(\text{P})\text{-(CH}_2)_2\text{-CO-CH}_3$	72	5a
d)	$\text{CH}_2=\text{CH-COOCH}_3$	20°C,	24h	$\text{CH}_3\text{-CN}$	$(\text{P})\text{-(CH}_2)_2\text{-COOCH}_3$	80	5b
e)	$\text{CH}_2=\text{CH-CN}$	20°C,	24h	$\text{CH}_3\text{-CN}$	$(\text{P})\text{-(CH}_2)_2\text{-CN}$	68	5c
f)		20°C,	24h	$\text{CH}_3\text{-CN}$		56	10
g)		80°C,	1h	CH_3OH	$(\text{P})\text{-(CH}_2)_3\text{-COOH}$	52	5d
h)	$\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH=N-C}_6\text{H}_5$	20°C	24h	CH_3OH	$\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH-NH-C}_6\text{H}_5$ (P)	85	5e



Les auteurs remercient M. Ricard (PARIS VI) pour la documentation concernant les phosphonates.

Références et notes :

- a) F. Texier-Boulet et A. Foucaud, *Tetrahedron Lett.*, 1980, 2161 ; *Synthetic* 1982, 155 ;
b) F. Texier-Boulet et A. Foucaud, *Synthesis* 1982, 916.
- J.P. Guthrie, *Can. J. Chem.*, 1979, 57, 236.
- D. Villemin et M. Richard, *Tetrahedron Lett.*, 1984, 25, 1059.
- D. Villemin, J.C.S. *Chem. Comm.*, 1983, 1092 ; b) J.H. Clark, D.J. Cork et M. Roberston, *Chem. Lett.*, 1983, 1145, c) P. Laszlo et P. Pennetreau, *Tetrahedron Lett.*, 1985, 26, 2645.
- a) T. Myers, R. Harvey, E. Jensen, *J. Amer. Chem. Soc.* 1955, 77, 3101, b) H. Coover, M. Mc Call, J. Dickey, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1957, 79, 1963, c) R. Harvey, *Tetrahedron*, 1966, 22, 2561, d) E. Tsyetkov, R. Malevannaya, M. Kabachnik, *J. Gen. Chem. USSR*, 1975 45, 706 ; *Chem. Abstr.*, 83, 8931 p, e) E. Field, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1952, 74, 1528 ; A. Pudovik, *Doklady Akad. Nauk. USSR*, 1952, 83, 865 ; *Chem. Abstr.*, 47, 4300h.
- Les phosphonates ont été identifiés par leurs données spectroscopiques (IR, 1H RMN, S.M.) et par comparaison avec des échantillons authentiques.
- Dans les cas où le mélange obtenu n'est pas liquide du CH_2Cl_2 (2ml) est ajouté.
- $\text{KF-Al}_2\text{O}_3$ (9,8 méq/g de KF) a été préparé comme nous l'avons décrit (3)
- Rendement en produit pur isolé
- Ce produit n'a pas été décrit : F=104-106°C ; SM(M/e) = 296(M⁺), 268, 222 ; IR : 3400-3200 (νOH), 2350 (νOH_{as.}), 1595, 1250 (νP=O) cm^{-1} .

(Received in France 26 February 1986)