

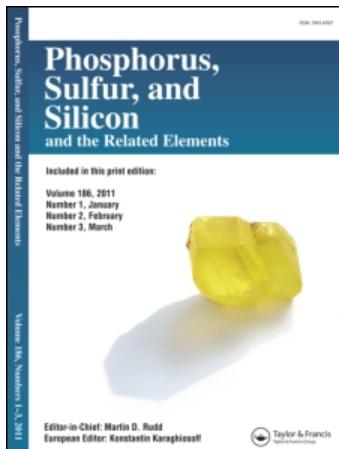
This article was downloaded by:

On: 30 January 2011

Access details: Access Details: Free Access

Publisher Taylor & Francis

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713618290>

Nouveaux Reactifs Precureurs D'Olefines Trisubstituees E: Les Oxydes De Phosphine

J. Seyden-penne^a; G. Etemad-moghadam^a; T. Bottin-strzalko^a; M. -P. Simonnin^a

^a Laboratoire des Réactions Sélectives sur Supports, ERA 316 du C.N.R.S., Université Paris-Sud, ORSAY CEDEX, France

To cite this Article Seyden-penne, J. , Etemad-moghadam, G. , Bottin-strzalko, T. and Simonnin, M. -P.(1983) 'Nouveaux Reactifs Precureurs D'Olefines Trisubstituees E: Les Oxydes De Phosphine', Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 18: 1, 179 – 182

To link to this Article: DOI: 10.1080/03086648308075996

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/03086648308075996>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

NOUVEAUX REACTIFS PRECURSEURS D'OLEFINES TRISUBSTITUEES
E : LES OXYDES DE PHOSPHINE.

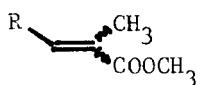
J. SEYDEN-PENNE, G. ETEMAD-MOGHADAM, T. BOTTIN-STRZALKO
et M.-P. SIMONNIN

Laboratoire des Réactions Sélectives sur Supports, ERA 316
du C.N.R.S., Université Paris-Sud, Bât. 410.91405 ORSAY
CEDEX (France)

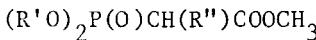
Abstract From NMR data, phosphine oxides 4 show similarity to Pylids and give E trisubstituted olefins from saturated and unsaturated aldehydes.

La synthèse stéréosélective d'oléfines trisubstituées Z ou E est un problème important en chimie des substances naturelles.

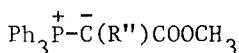
OPPOLZER (1) et KISHI (2) ont obtenu des oléfines trisubstituées 1Z à partir de phosphonates 2a à basse température (3) et 1E à partir d'ylures du phosphore 3a.



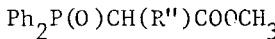
1 Z ou E



2 a) $R'' = CH_3$ b) $R'' = H$



3 a) $R'' = CH_3$
b) $R'' = H$

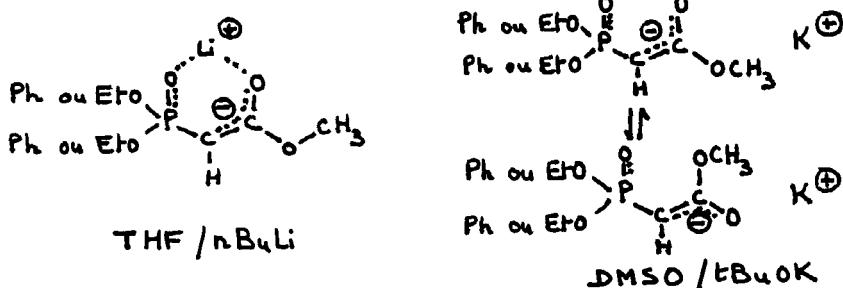


4 a) $R'' = CH_3$ b) $R'' = H$

L'étude RMN de 1H , ^{13}C , ^{31}P , des espèces anioniques formées à partir de 2b, 4b et celle de 3b a permis de déterminer la structure de ces réactifs (4).

Deux points remarquables sont à souligner : 2b et 4b, dans le THF, donnent par action de n-BuLi un chélate stable ; dans le DMSO, en présence de t-BuOK, on constate une différence, au niveau du déplacement chimique du ^{31}P entre les deux types de réactifs : le comportement du réactif formé à partir du phosphonate 2b est singulier (déplacement de 20 ppm à champ faible lors de la formation de

l'espèce anionique) alors que celui de l'oxyde de phosphine 4b est analogue à celui de l'ylure 3b (modification négligeable du $\delta^{31}\text{P}$ lors de la formation de l'anion ou de l'ylure) : 2b et 4b conduisent néanmoins à deux espèces en équilibre lent dans des proportions voisines.



A partir de ces données, on pouvait attendre un comportement différent d'une part des chélates, d'autre part de l'espèce anionique formée à partir d'oxyde de phosphine 4 en milieu dissociant et qui serait comparable à celui de l'ylure du phosphore correspondant, sans présenter les inconvénients de ce dernier.

Nous avons examiné la stéréosélectivité de la réaction d'aldéhydes avec l'oxyde de phosphine 4a en présence de t-BuOK dans le DMF à température ambiante (méthode A) et aux fins de comparaison avec le phosphonate 2a ($\text{R}' = \text{Et}$) en présence de n-BuLi dans le THF à basse température (méthode B)

RESULTATS

Ils figurent dans les tableaux suivants :

TABLEAU I : Réaction des aldéhydes saturés

	Méthode A E/Z	Méthode B E/Z
iPrCHO	90/10	< 2/98
PhCH(CH ₃)CHO	95/5 ^{a)}	< 2/98
C ₅ H ₁₁ CHO	82/18	40/60

a) La formation de produit déconjugué (40 %) est une réaction parasite ; elle peut être évitée en opérant en transfert de phase.

La stéréosélectivité des réactions de l'isobutyraldéhyde ou de l'hydratropaldéhyde avec 2a ou 4a dans d'autres conditions (tBuOK/DMF avec 2a ou BuLi/THF, 20° avec 4a) est moins élevée.

TABLEAU II : Réaction des aldéhydes insaturés

	Méthode A	Méthode B
	<u>E/Z</u>	<u>E/Z</u>
PhCHO	> 98/2	> 98/2
CH ₃ CH=CHCHO	> 98/2	90/10
PhCH=CHCHO	> 98/2	90/10
	> 98/2	pas de réaction a)
	> 98/2	pas de réaction a)

a) > 98/2 à température ambiante.

Sur le plan synthétique, l'utilisation de l'oxyde de phosphine 4a, pour conduire à l'oléfine E est à préconiser avec les aldéhydes saturés. Cette stéréosélectivité est essentiellement due à la décomposition plus lente des intermédiaires en oléfines en raison de la faible charge positive du phosphore, ce qui permet l'équilibration vers le précurseur de l'oléfine E. La réaction suivante confirme cette interprétation :



Ce comportement est comparable aux données de la littérature sur la réaction de Wittig (5).

BIBLIOGRAPHIE

1. W. Oppolzer, Hétérocycles, 14, 1615 (1980).
2. H. Nagaoka et Y. Kishi, Tetrahedron, 37, 3873 (1981).
3. A. Redjal et J. Seyden-Penne, Tetrahedron Lett., 1733 (1974).
4. T. Bottin-Strzalko, G. Etemad-Moghadam, M.-J. Pouet, J. Seyden-Penne et M.-P. Simonnin, N. J. Chimie, 7, 155 (1983).
5. W.E. Mc Ewen, J.V. Cooney, J. Org. Chem., 48, 983 (1983).

ADDENDUM

La réaction effectuée avec la méthacroléine conduit à des résultats inattendus. En effet à côté des diènes attendus 1

($R=CH_2=C^{\text{CH}_3}$), il se forme des composés cycliques 5, le rapport des différents produits variant selon la nature du réactif et les conditions comme l'indique le tableau III.

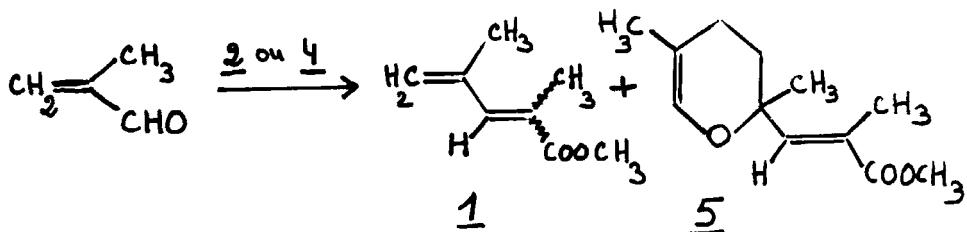


TABLEAU III

Réactif	conditions	<u>1</u> / <u>5</u>
<u>2a</u>	THF/nBuLi/-78°C	90 ^{a)} /10
	THF/tBuOK/20°C	50 ^{b)} /50
<u>4a</u>	THF/tBuOK/20°C	< 5 / > 95
	DMF/tBuOK/20°C	< 5 / > 95

a) Z/E = 35/65 b) Z/E = 5/95

La formation de 5 ne met pas en jeu une réaction de Diels Alder entre 1 et la méthacroléine.