

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>

COMPORTEMENT COMPARE DE L'EPICHLORHYDRINE, DE L'EPIBROMHYDRINE ET DE LEURS HOMOLOGUES VIS A VIS DU METHYLENETRIPHENYLPHOSPHORANE

H. Daniel^a, A. Turcant^a; M. Le Corre^a

^a Laboratoire de Synthèse Organique, Université de Rennes I, U.A. CNRS n° 415, Rennes Cedex, France

To cite this Article Daniel, H. , Turcant, A. and Corre, M. Le(1987) 'COMPORTEMENT COMPARE DE L'EPICHLORHYDRINE, DE L'EPIBROMHYDRINE ET DE LEURS HOMOLOGUES VIS A VIS DU METHYLENETRIPHENYLPHOSPHORANE', *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 29: 2, 211 – 217

To link to this Article: DOI: 10.1080/03086648708080504

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/03086648708080504>

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.

COMPORTEMENT COMPARE DE L'EPICHLORHYDRINE, DE L'EPIBROMHYDRINE ET DE LEURS HOMOLOGUES VIS A VIS DU METHYLENETRIPHENYLPHOSPHORANE

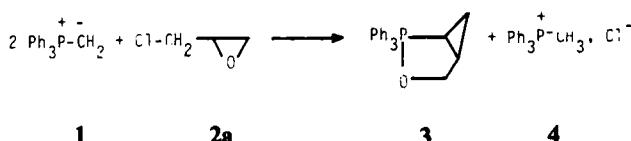
H. DANIEL, A. TURCANT et M. LE CORRE*

*Laboratoire de Synthèse Organique, Université de Rennes I, U.A. CNRS n°
415, Avenue du Général Leclerc, 35042 Rennes Cedex, France*

(Received November 5, 1985; in final form January 21, 1986)

Condensation of methylenetriphenylphosphorane with epihalohydrines ($X = Cl$ or Br) leads to 2,2-dihydro-2,2,2-triphenyl-3,4-methano-1,2-oxaphospholane. The first step of this reaction depends on the nature of the halogene: a) attack on the epoxide group with $X = Cl$; b) attack on the halogenated function when $X = Br$. With 1-halogeno 2,3-epoxy butanes the reaction occurs according to b) and gives 2,2-dihydro-2,2,2-triphenyl-3,4-methano-5-methyl-1,2-oxaphospholane.

Lors d'une étude réalisée il y a quelques années, nous avons montré¹ que l'épichlorhydrine se condense très facilement avec le méthylénetriphénylphosphorane selon un schéma différent de celui des autres époxydes en donnant l'oxaphospholane bicyclique **3** accompagné du sel de phosphonium **4** (Schéma 1).



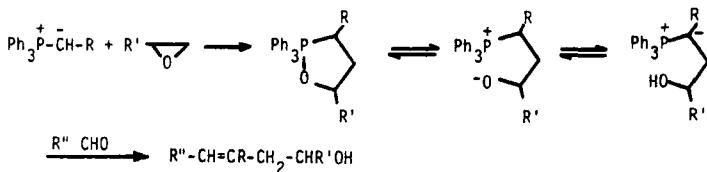
SCHEMA 1

Dans le cadre des recherches réalisées au laboratoire sur les oxaphospholanes² nous avons voulu préciser le mécanisme de la réaction et examiner l'influence de la nature de l'halogène et de l'encombrement stérique de l'époxyde sur le cours de la réaction.

Les travaux antérieurs relatifs aux condensations des électrophiles sur les ylures ont montré que:

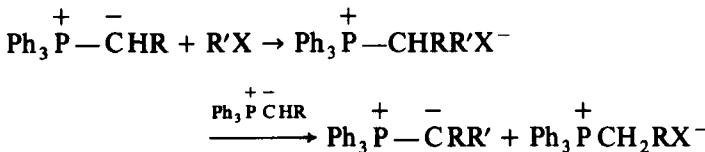
—les époxydes conduisent aux oxaphospholanes, susceptibles d'exister sous plusieurs formes tautomères comme le montre leur condensation avec les dérivés carbonylés^{3,4} Schéma 2.

*Author to whom all correspondence should be addressed.



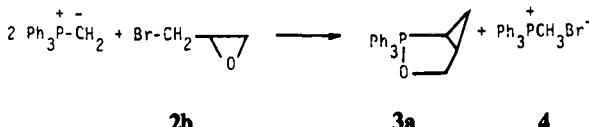
SCHEMA 2

Les dérivés halogénés conduisent à un sel de phosphonium pouvant ultérieurement être déprotoné par une seconde mole d'ylure de départ⁴



Résultat de nos travaux

Comme l'épichlorhydrine, l'épibromhydrine réagit très rapidement avec le méthylènetriphénylphosphorane (la réaction est complète après quelques minutes à 50–60 °) en donnant le même composé bicyclique 3a:



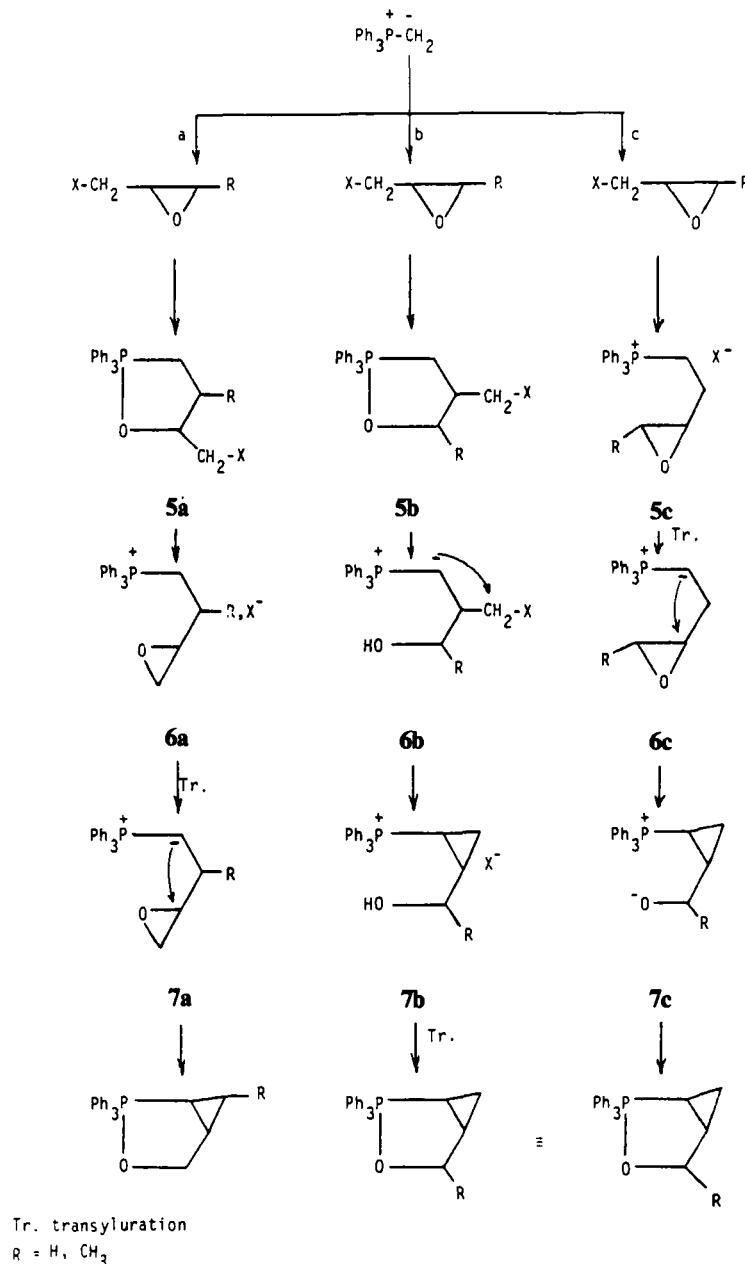
SCHEMA 3

L'obtention des mêmes produits réactionnels n'implique pas un mécanisme identique dans les deux cas. Les halogéno-époxydes de ce type présentent en effet trois sites électrophiles et la formation de l'oxaphospholane peut résulter de trois mécanismes différents comme le montre le Schéma 4.

La voie (a) met en jeu les étapes suivantes: attaque de la fonction époxyde en position gamma (γ) par rapport à l'halogène conduisant à l'oxaphospholane 5a, puis attaque intramoléculaire de l'oxanion, correspondant à la forme ouverte de l'oxaphospholane, sur le carbone porteur de l'halogène pour donner le sel de phosphonium époxyde 6a, libération de l'époxy-ylure 7a sous l'action d'une mole d'ylure de départ et enfin attaque intramoléculaire de la fonction époxyde.

La voie (b) correspond à une attaque de la fonction époxyde menant à 5b. L'ylure 6b résultant d'une prototropie intramoléculaire peut donner lieu à une attaque intramoléculaire, avec élimination de l'halogénure, donnant le sel 7b et élimination de HX par action d'une mole d'ylure de départ.

La voie (c) met en jeu une alkylation, suivie d'une transyluration qui conduit à l'ylure 6c, puis une attaque intramoléculaire de la fonction époxyde.



SCHEMA 4

Les étapes clés de ce schéma sont confirmées par les observations suivantes:

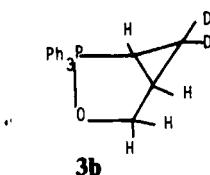
—le sel de phosphonium époxydique **6a** ou **5c** (avec R = H), préparé à partir du bromo-4 époxy-1,2 butane, conduit directement à l'oxaphospholane **3**,¹

—les sels de phosphonium γ -halogénés se cyclisent très aisément en sels de cyclopropylphosphonium.⁴

Dans le cas de l'épichlorhydrine et l'épibromhydrine $R = H$ il n'est évidemment pas possible de préciser la nature du mécanisme réactionnel. Nous avons donc condensé sur le méthylènetriphénylphosphorane les deux dérivés deutériés.

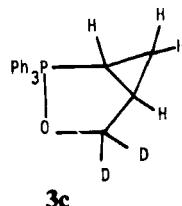


Dans le cas de l'épichlorhydrine dideutériée l'étude par RMN avait montré qu'il se forme essentiellement l'oxaphospholane 3b:



On observe en effet un signal correspondant au méthylène en α de l'oxygène présentant une intensité relative (déterminée par rapport aux protons aromatiques) de 1.75 protons et corrélativement un signal correspondant à 2.25

Dans le cas de l'épibromhydrine dideutériée il se forme par contre exclusivement l'oxaphospholane 3c:



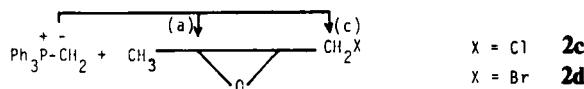
Le méthylène en α de l'oxygène disparaît totalement et les protons du cycle cyclopropanique apparaissent intégralement.

De ces résultats il ressort que l'épichlorhydrine et l'épibromhydrine réagissent sur $\text{Ph}_3\text{P}^+ - \text{C}^- \text{H}_2$ selon deux mécanismes différents.

—dans le cas de l'épichlorhydrine l'attaque de l'ylure intervient sur le méthylène époxydique (voie a),

—dans le cas de l'épibromhydrine la voie (a) est exclue et il est vraisemblable que l'attaque de l'ylure a lieu sur la fonction halogénure selon la voie (c). Tous les travaux relatifs aux attaques nucléophiles sur les époxydes ont en effet mis en évidence la plus faible réactivité du carbone époxydique tertiaire

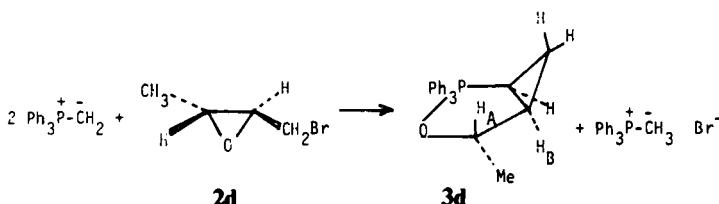
La différence de réactivité de l'épichlorhydrine et de l'épibromhydrine nous a amenés à comparer le comportement des deux homologues chlorés et bromés 2c et 2d. La présence d'un substituant sur la fonction époxyde doit normalement, par suite de l'encombrement stérique, favoriser une orientation de la condensation selon (c) plutôt que selon (a):



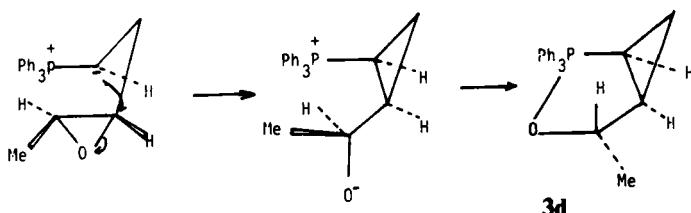
Dans le cas de l'épibromhydrine, la formation de l'oxaphospholane avait été interprétée (voir ci-dessus) par une attaque de la fonction halogénure, avec le dérivé **2d** homologue il est normal d'envisager un mécanisme identique.

Conformément à cette hypothèse, on observe la formation exclusive de l'oxaphospholane substitué en α de l'oxygène.

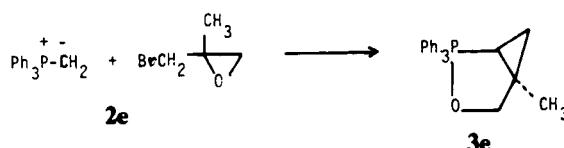
La structure de cet hétérocycle a été démontrée sans difficulté par RMN 1H . A 300 MHz on observe un doublet à 1.06 ppm pour le méthyle ($J = 6$ Hz) et un octet à 3.3 ppm pour le proton H_A couplé avec CH_3 et le proton H_B ($J = 3$ Hz). Cette attribution a été confirmée par irradiation du méthyle. Compte-tenu des angles de liaison observés sur le modèle moléculaire, la valeur du couplage H_A-H_B correspond à la stéréochimie trans représentée ci-dessus. Ce résultat est conforme au mécanisme puisque l'époxyde bromé de départ est lui-même trans (Schéma 6).



SCHEMA 5



SCHEMA 6



SCHEMA 7

En série chlorée, compte-tenu du mécanisme retenu pour l'épichlorhydrine on peut s'attendre, en raison de l'encombrement stérique apporté par le méthyle, à un changement d'orientation avec le chloro-époxyde 2c. Effectivement l'analyse du produit réactionnel révèle la présence d'un seul produit, identique à celui obtenu avec le dérivé bromé, c'est-à-dire qu'il y a attaque de la fonction halogénure. Contrairement à ce que l'on observe avec les épihalohydrines les chloro et bromo époxydes 2c et 2d présentent donc un comportement identique et peuvent être utilisés indifféremment pour la synthèse d'oxaphospholanes substitués.

A titre de confirmation nous avons étudié la condensation du bromo-1 méthyl-2 époxy-2,3 butane 2e. Comme prévu on isole avec un bon rendement l'oxaphospholane isomère 3e (Schéma 7).

La structure de tous ces oxaphospholanes a été confirmée par la présence en RMN ^{31}P d'un signal compris entre -55 et -59 ppm par rapport à H_3PO_4 , c'est-à-dire dans le domaine du phosphore PV.

PARTIE EXPERIMENTALE

Les halogéno-époxydes non commerciaux ont été préparés par action de l'acide m-chloroperoxybenzoïque sur les halogéno-alcènes correspondants.

Les dérivés deutériés ont été synthétisés selon une technique décrite par Buddrus et Kimpengauss⁶ à partir des alcools $\text{XCH}_2-\text{CHX}-\text{CD}_2\text{OH}$. Spectres de RMN ^1H : à 60 MHz Varian EM 360 L, à 300 MHz Bruker AM 300 WR; ^{31}P : Bruker WP 8005.

PREPARATION DES OXAPHOSPHOLANES

Mode opératoire général. On porte 15 minutes, à reflux, sous vive agitation, une suspension de 0.1 mole (35.7 g) de bromure de méthyltriphenylphosphonium dans 215 ml de toluène, distille 50 ml de ce solvant, puis ajoute la quantité stoechiométrique de t-butoxyde de potassium. Après 30 minutes de reflux supplémentaire on ajoute une solution de 0.06 mole d'époxyde dans 25 ml de toluène distillé et maintient le reflux jusqu'à décoloration de l'ylure (de 0.5 à 2.5 heures). Après filtration du sel de phosphonium on isole l'oxaphospholane par évaporation du toluène et recristallisation dans le minimum d'acetonitrile sec ou d'acétate d'éthyle sec.

Dihydro-2,2-triphenyl-2,2,2-methano-3,4-oxaphospholane-1,2 (3a). La condensation de l'épibromhydrine sur le méthylènetriphénylphosphorane menée selon le mode opératoire général conduit après 30 min. de reflux à l'oxaphospholane attendu purifié par recristallisation dans l'acetonitrile sec. Rdt = 75%. Mêmes caractéristiques que le produit obtenu à partir de l'épichlorhydrine¹. $\delta_{\text{CH}_3\text{CN}} = 127-8^\circ$. Spectre RMN (CDCl_3): δ en ppm: ^{31}P , -58.88 ; ^1H , 1.4 (m, 4 H, cyclopropanique); 3.3 (dq, 2 H, $J_{\text{AB}} = 8.5$ Hz, $J_{\text{AX}} = 13$ Hz, $J_{\text{BX}} = 2.5$ Hz, CH_2-O); 7.35 (m, 15 H, Ar—H).

Dihydro-2,2-triphenyl-2,2,2-dideuteriomethano-3,4-oxaphospholane-1,2 (3b). Même mode opératoire et mêmes caractéristiques (sauf RMN) que 3a. Spectre RMN (CDCl_3): δ en ppm: ^1H , 1.4 (m, 2.25 H, cyclopropanique); 3.3 (dq, 1.75 H, $J_{\text{AB}} = 8.5$ Hz, $J_{\text{AX}} = 13$ Hz, $J_{\text{BX}} = 2.5$ Hz, CH_2O); 7.35 (m, 15 H, Ar—H).

Dihydro-2,2-triphenyl-2,2,2-methano-3,4-dideutero-5,5-oxaphospholane-1,2 (3c). Même mode opératoire et mêmes caractéristiques (sauf RMN) que 3a. Spectre RMN (CDCl_3): δ en ppm: ^1H , 1.4 (m, 4 H, cyclopropanique); 7.35 (m, 15 H, Ar—H).

Dihydro-2,2-triphenyl-2,2,2-methano-3,4-methyl-5-oxaphospholane-1,2 (3d)

Par condensation du bromo-1 époxy-3,4 butane. Effectuée selon le mode opératoire général, la réaction est complète après 30 min. au reflux du toluène. L'oxaphospholane est recristallisé dans l'acetonitrile sec. Rdt: 84%; $F = 185^\circ\text{C}$. Spectre RMN (CDCl_3) en ppm: ^{31}P , -59.04 ; ^1H : 1.05 (d, $J_{\text{AB}} = 6$ Hz, CH_3); 1.35 (m, 7 H, CH_3 -cyclopropanique); 3.25 (qd, 1 H, $J_{\text{AB}} = 6$ Hz, $J_{\text{AC}} = 3$ Hz, $\text{CH}-\text{O}$); 7.4 (m, 15 H, Ar—H).

Analyse: $C_{23}H_{23}OP$:

	C %	H %	O %	P %
th.	79.77	6.65	4.62	8.96
tr.	79.53	6.61	4.19	9.08

Par condensation du chloro-1-époxy-3,4-butane. Après 2 h 30 min. de reflux la décoloration de l'ylure est totale. L'oxaphospholane isolé par recristallisation dans l'acétate d'éthyle est identique à celui obtenu par condensation du dérivé bromé. Rdt: 72%; F = 184-5°C.

Dihydro-2,2-triphenyl-2,2-methano-3,4-methyl-4-oxaphospholane-1,2 (3e). La condensation du bromo-1-méthyl-2-époxy-3,4 propane sur le méthylénetriphénylphosphorane selon le mode opératoire général conduit, après 30 min. au reflux du toluène à l'oxaphospholane attendu purifié par recristallisation dans l'acétate d'éthyle sec. Rdt brut: 88%; Rdt après cristallisation: 57%; F = 140-1°C. Spectre RMN ($CDCl_3$) en ppm: ^{31}P : -56.85; 1H : 0.97 (m, 1 H, cyclopropanique); 1.3 (s, 3 H, CH_3); 1.5 (m, 1 H, cyclopropanique); 1.75 (m, 1 H cyclopropanique); 2.8 (d, 1 H, J_{AB} = 9 Hz, $CH-O$); 3.5 (dd, 1 H, J_{AB} = 9 Hz, J_{AX} = 14.5 Hz, CHO); 7.35 (m, 15 H, Ar-H).

Analyse: $C_{23}H_{23}OP$:

	C %	H %	O %	P %
th.	79.77	6.65	4.62	8.96
tr.	79.31	6.76	4.87	8.30

BIBLIOGRAPHIE

1. A. Turcant et M. Le Corre, *Tetrahedron Letters*, **16**, 1277, (1976).
2. A. Turcant, M. Le Corre, *Tetrahedron Letters*, 789, (1977) et travaux non publiés.
3. A. R. Hands et A. J. Mercer, *J. Chem. Soc.*, 2448 (1968).
4. H. J. Bestmann et R. Zimmermann, *Methoden der Organischen Chemie*, Houben Weyl, vol. E1, p. 616, G. Thieme Verlag, Stuttgart (1982).
5. M. S. Malinovski, *Epoxydes and their derivatives*, Sivan Press, Jerusalem (1965).
6. J. Buddrus et W. Kimpfenhauss, *Chem. Ber.*, **106**, 1648 (1973).