

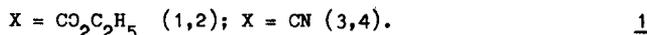
SYNTHÈSE ET STRUCTURE DE CYANO-1 VINYLPHOSPHONATES D'ETHYLE

Daniel DANION et Robert CARRIE

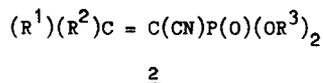
Groupe de Recherches de Physicochimie Structurale,
Faculté des Sciences, Avenue du Général Leclerc, RENNES.

(Received in France 1 July 1968; received in UK for publication 29 July 1968)

Il a été montré que la condensation des aldéhydes sur les phosphonates à méthylène actif peut conduire aux vinylphosphonates 1 suivant le schéma:



La réaction est étendue aux cétones, ce qui permet de préparer une série de cyano-1 vinylphosphonates mono- ou disubstitués de formule générale 2 ($R^3 = C_2H_5$) dont la structure est précisée:



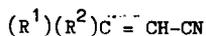
A) Synthèse des cyano-1 vinylphosphonates 2

La condensation des aldéhydes et des cétones sur le cyanométhylphosphonate d'éthyle s'effectue dans le benzène à l'ébullition en présence d'acide acétique et d'acétate d'ammonium. Cette méthode avait permis la synthèse des esters α -cyano-acryliques avec d'excellents rendements (5,6).

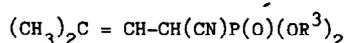
Les rendements observés, les caractéristiques physiques, IR (film liquide ou Nujol, fréquences en cm^{-1}) et UV (EtOH 95°) figurent au tableau I. La condensation des cétones $(R^1)(R^2)C=O$ est sensible à l'effet stérique de R^1 et R^2 ; la p-diméthoxybenzophénone n'a pu être condensée avec un rendement appréciable.

La formation d'acrylonitrile 3 qui résulterait d'une réaction de Horner (7) n'est pas observée. Par contre, diverses réactions secondaires sont mises en évidence:

a) la chromatographie gaz-liquide et les méthodes physiques (RMN, IR) montrent que le phosphonate 2 avec $R^1 = (CH_3)_2CH$, $R^2 = H$, est accompagné de 30% de l'isomère 4 résultant d'une migration de la double liaison. Les dernières fractions de distillation, plus riches en isomère 4 (40%) conduisent rapidement à un pourcentage analogue par addition d'acide ou de base.



3



4

TABLEAU I

Caractéristiques des cyano-1 vinylphosphonates 2

R ¹	R ²	E(°C)mmHg	Rdt %	v(C=N)	v(P=O)	μ(nm)	λ _M ·10 ⁻⁴
(CH ₃) ₂ CH	H	103/3	70	2217	1263	-	-
C ₆ H ₅	H(3)	160/0,06	66	2210	1223	293	2,0
pCH ₃ O.C ₆ H ₄	H	195/0,06	73	2210	1263	330,6	2,6
pCl.C ₆ H ₄	H	171/0,07	62	2210	1261	303	2,2
CH ₃	CH ₃	108/5	32	2218	1265	225	1,02
C ₆ H ₅	CH ₃	152/0,06	30	2214	1257	278	1,03
pCH ₃ OC ₆ H ₄	CH ₃	185/0,06	30	2211	1252	315	1,3
pClC ₆ H ₄	CH ₃	190/0,06	40	2210	1252	278	1,15
C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	210/0,06, F=72°	20	2210	1246	303	1,4
pClC ₆ H ₄	pClC ₆ H ₄	225/0,06, F=60°	13	2210	1270	304,5	1,69

b) La condensation des acétophénones conduit à côté des cyano-1 vinylphosphonates aux dypnones qui résultent d'une crotonisation de la cétone de départ.

B) Structure des cyano-1 vinylphosphonates

Les spectres de R.M.N. (100 MHz, CDCl₃), dont les caractéristiques principales sont indiquées au tableau II, permettent de déterminer la structure des cyano-1 vinylphosphonates 2. Lorsque R² = H l'attribution des signaux et le calcul des constantes de couplage ont été vérifiées par découplage des spins du proton vinylique et du phosphore (8).

a) La condensation des aldéhydes sur le cyanométhylphosphonate conduit à un seul des isomères géométriques attendus. La très nette spécificité des couplages vinyliques entre le proton et le phosphore (3J_{PH} cis = 12 à 25 Hz, 3J_{PH} trans = 30 à 50 Hz) (9,10) permet d'attribuer aux composés 2 monosubstitués la structure 2A.

b) La condensation des acétophénones conduit par contre au mélange des isomères géométriques 2B et 2C.

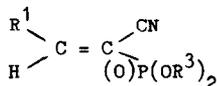
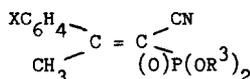
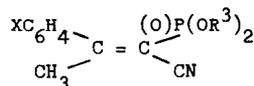
2A2B2C

TABLEAU II

Caractéristiques R.M.N. de cyano-1 vinylphosphonates 2

R ¹	R ²	Structure	%	groupe $\delta \cdot 10^{-6}$ (TMS)	P-C=CH- $^3J_{PH}$ (Hz)	groupe $\delta \cdot 10^{-6}$ (TMS)	P-C=C-CH ₃ $^4J_{PH}$ (Hz)
(CH ₃) ₂ CH	H	A	100	7,85	17,5	-	-
C ₆ H ₅	H	A	100	7,86	20	-	-
pCH ₃ OC ₆ H ₄	H	A	100	7,98	17,5	-	-
pClC ₆ H ₄	H	A	100	7,90	20	-	-
CH ₃	CH ₃	-	-	-	-	2,31-2,21	2,6-1,8
C ₆ H ₅	CH ₃	B	70	-	-	2,64	3,7
-	-	C	30	-	-	2,49	2,5
pCH ₃ OC ₆ H ₄	CH ₃	B	62	-	-	2,61	3,7
-	-	C	38	-	-	2,53	2,5
pClC ₆ H ₄	CH ₃	B	70	-	-	2,61	3,7
-	-	C	30	-	-	2,50	2,7

L'attribution des structures 2B et 2C est fondée sur les observations suivantes:

a) La cycloaddition du diazométhane sur la double liaison du composé 2A (R¹=C₆H₅) conduit à la pyrazoline attendue. La décomposition à froid de cette pyrazoline donne uniquement l'un des deux méthyl-2 cyano-1 vinylphosphonates. Comme il a été établi que les cyano-3 éthoxycarbonyl-3 (ou carbamoyl-3) pyrazolines-1 se thermolysaient d'une manière stéréospécifique (11), il semble logique d'attribuer à l'isomère obtenu la structure 2B.

b) La R.M.N. montre que δ et $^4J_{PH}$ (P-C=C-CH₃) sont plus grands pour 2B que pour 2C, en accord avec la littérature (12,13).

L'isomère 2B obtenu lors de la décomposition de la pyrazoline-1 s'isomérisé par chauffage et conduit à un mélange des isomères 2B et 2C, de même composition que celui obtenu dans la condensation de l'acétophénone sur le cyanométhylphosphonate. Il est logique d'admettre que les pourcentages d'isomères obtenus lors des condensations résultent d'un équilibre pour lequel les facteurs stériques favorisent la structure 2B où les groupements les plus encombrants sont en position trans.

Références

1. A.N. PUDOVIK et N.M. LEBEDEVA, Dokl. Akad. Nauk S.S.S.R., 90, 799 (1953)
2. S. PATAI et A. SCHWARZ, J. Org. Chem., 25, 1232 (1960)
3. W.S. WADSWORTH, U.S. Patent, 3.047.606 (1962)
4. M. KIRILOV et I. PETROVA, Compt. Rend. Acad. Bulgare Sci., 17, 45 (1964)
5. A.C. COPE, C.M. HOFMANN, C. WYCKOFF et E. HARDENBERG, J. Amer. Chem. Soc., 63, 3452 (1941)
6. H. LE MOAL, R. CARRIE, A. FOUCAUD, M. BARGAIN et C. SEVELLEC, Bull. Soc. Chim., 1033 (1966)
7. L. HORNER, H. HOFFMANN et H. WIPPEL, Ber., 91, 61 (1958)
8. Découplage (irradiation de ^{31}P) effectué par la Société JEOLCO que nous remercions.
9. C. BENEZRA et G. OURISSON, Bull. Soc. Chim., 1825 (1966)
10. C. BENEZRA, S. NESIC et G. OURISSON, Ibid., 1140 (1967)
11. J. HAMELIN, Compt. Rend. Acad. Sci. Paris, 261, 4776 (1965)
12. G. MAVEL, R. MANKOWSKI-FAVELIER, C. LAVIELLE et G. STURTZ, J. chim. Phys., 64, 1968, (1967) et références citées.
13. F.J. WELCH et H.J. PAXTON, J. Polym. Sc., A3, 3439 (1965).