

EXTENSION DE LA REACTION DE PERKOW AUX COMPOSES THIOCARBONYLES α -HALOGENES

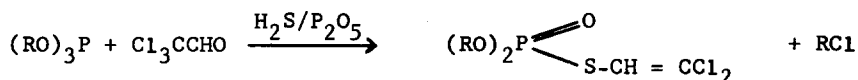
Emile GAYDOU, Gilbert PEIFFER et André GUILLEMONAT

I.U.T. de Marseille Traverse Susini 13 - MARSEILLE (13e)

(Received in France 11 December 1970; received in UK for publication 17 December 1970)

L'action d'un trialkoylphosphite sur un composé carbonylé α -halogéné permet d'obtenir un vinylphosphate et un β - cétophosphonate en proportion variable suivant la nature du composé carbonylé, de l'halogène, du phosphite et du mode opératoire (1, 2).

L'extension aux composés thiocarbonylés α - halogénés n'a été faite, à notre connaissance, que dans le cas des α - chlorothioaldéhydes (3). On obtient le phosphate d'énethiol correspondant.



Nous avons fait réagir sur des composés organiques du phosphore trivalent de la thioacétone α - chlorée. A basse température (-10°C) il y a addition de deux molécules de cette dernière. Par élévation de température (70°C) le produit d'addition se dissocie partiellement en libérant une molécule de thioacétone α - chlorée dont la couleur rouge intense réapparaît. L'apport d'une nouvelle molécule de dérivé phosphoré fait disparaître cette coloration.

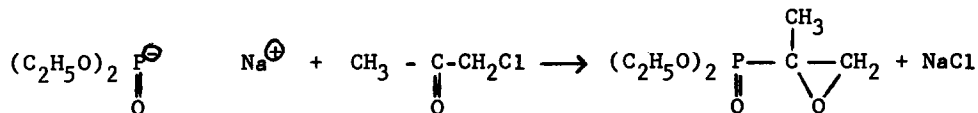
L'étude systématique d'une série de composés thiocarbonylés α - halogénés ou non, est en cours actuellement vis-à-vis des composés du phosphore trivalent, de formule générale A_3P . Nous pouvons déjà signaler un certain nombre de résultats.

- Il se forme dans tous les cas, avec des rendements variables le composé $\text{A}_3\text{P} = \text{S}$.

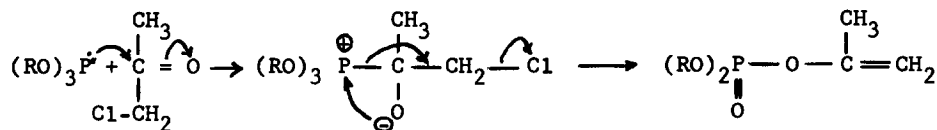
- Dans le cas du triméthyl- et du triéthylphosphite, nous isolons par

distillation^(*) avec un rendement de 50 à 60% un dialcoylphosphonothiaïrane (IIa, IIb) dont la structure a été déterminée par R.M.N. du ³¹P et du ¹H, spectrométrie de masse et microanalyse.

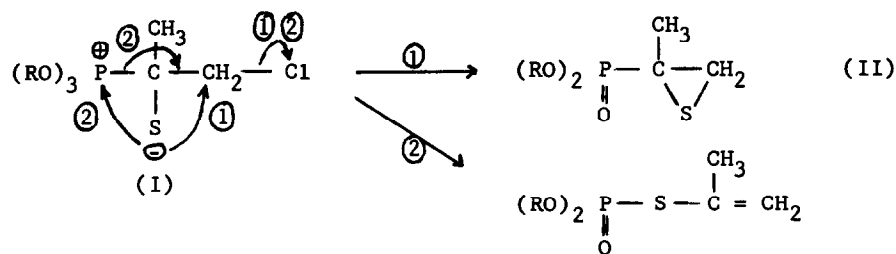
Signalons qu'aucun composé de ce type n'a été mis en évidence, à notre connaissance. On peut toutefois signaler que des oxaiïrannes du même type ont déjà été obtenus par certains auteurs (4, 5), en faisant réagir de la chloracétone sur du diéthylphosphite sodé.



Des travaux antérieurs (7, 2) ont montré que la première étape de la réaction de PERKOW est une attaque nucléophile sur le carbone du carbonyle :



D'autre part à la suite d'une modification des conditions opératoires, l'étude en R.M.N. du ¹H effectuée sur le milieu réactionnel a montré la présence de protons vinyliques (5 à 10% de produits). On peut donc avancer avec les dérivés thiocarbonylés un mécanisme d'attaque sensiblement identique, l'anion thiolate permet d'avoir les deux réactions :

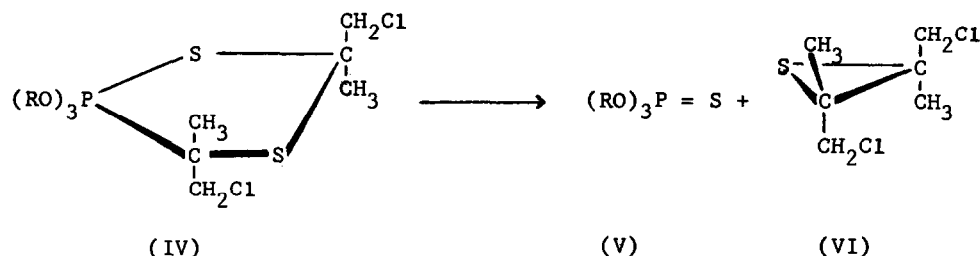
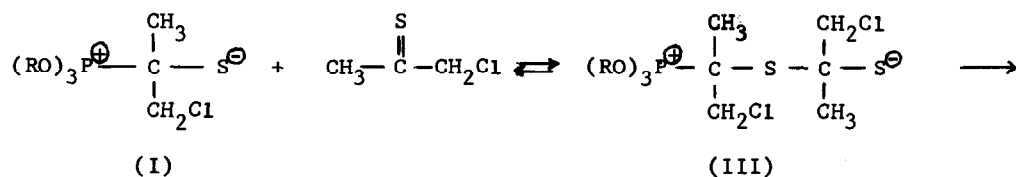


avec R = OCH₃ ou OC₂H₅.

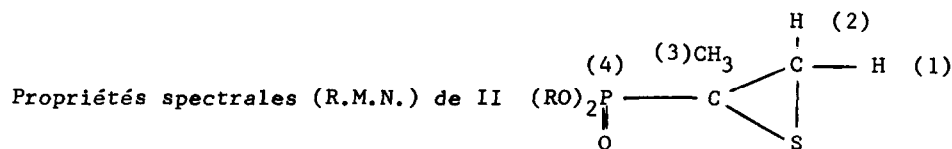
(*) Eb_{1,5} = 93°C pour R = C₂H₅, Eb₁ = 80°C pour R = CH₃

Par ailleurs l'étude en R.M.N. du ^{31}P du milieu réactionnel avant décomposition du produit résultant de l'addition de 2 moles de thioacétone α -chlorée sur le triéthylphosphite, conduit à penser qu'il se forme le triéthoxy-2,2,2 diméthyl-3-5 dichlorométhyl-3,5 dithiaphospholane-1,4,2 (IV). On observe en effet un déplacement chimique du ^{31}P de $+117,5 \cdot 10^{-6}$ par rapport à $\text{P}_4\text{O}_6^{(*)}$. Or RAMIREZ (6) a trouvé pour un dioxaphospholane-1,4,2 un déplacement de $+34 \cdot 10^{-6}$ par rapport à H_3PO_4 à 85%. On sait d'autre part que la substitution, par un atome de soufre, d'un atome d'oxygène adjacent à un atome de phosphore entraîne un abaissement d'environ $30 \cdot 10^{-6}$ du déplacement chimique du ^{31}P .

Nous proposons donc les schémas réactionnels suivants :



Ainsi que nous l'avons dit plus haut, le composé (V) a été mis en évidence dans tous les cas étudiés, c'est-à-dire où le groupement monovalent lié au phosphore est OCH_3 , OC_2H_5 , SC_2H_5 ou C_6H_5 . Ce schéma réactionnel semble donc général.



.../

(*) $\delta_{\text{H}_3\text{PO}_4} = +112,5 \cdot 10^{-6}$ (P_4O_6)

R	$\delta_4 \cdot 10^6 (P_4O_6)$ Phosphore	Proton $\delta \cdot 10^6$ (TMS)					J (Hz)			
		1	2	3	5	6	1,2	3,4	5,6	5,4
CH ₃ -CH ₂ - (6) (5)	+ 88,5	2,68	2,38	1,62	4,02	1,28	10,5	11,5	7	9
CH ₃ - (5)	+ 86,0	2,72	2,35	1,66	3,72	-	10,5	12,0	-	11,5

- (1) F.W. LICHTENTHALER, Chem. Rev., 1961, 61, 607.
- (2) G. PEIFFER, A. GUILLEMONAT, J.C. TRAYNARD et E. GAYDOU, Bull. Soc. Chim., 1969, 1304.
- (3) BREVET ANGLAIS n° 783697 (1952). Chem. Abstr., 1958, 52, 8194.
- (4) B.A. ARBUZOV, V.S. VINOGRADOVA et N.A. POLEZHAEVA, Izvest. Akad. Nauk S.S.S.R. Otdel. Khim. Nauk, 1959, 41, Chem. Abstr., 1959, 53, 15035.
- (5) G. STURTZ. thèse Paris 1964.
- (6) F. RAMIREZ, A.V. PATWARDHAN et S.R. HELLER, J. Amer. Chem. Soc., 1964, 86, 514.
- (7) I.J. BOROWITZ, M. ANSCHEL et S. FIRSTENBERG, J. Org. Chem. 1967, 32, 1723.