

ETUDE COMPAREE DES PROCESSUS DE O-PHOSPHORYLATION INTRAMOLECULAIRE LORS DE LA CONDENSATION D'ALDEHYDES AVEC DES CARBANIONS PHOSPHONATES PRESENTANT PLUSIEURS SITES NUCLEOPHILES

Daniel DANION et Robert CARRIÉ

(Groupe de recherches de physicochimie structurale)
U.E.R. Structure et propriétés de la matière, Université de Rennes I, FRANCE.

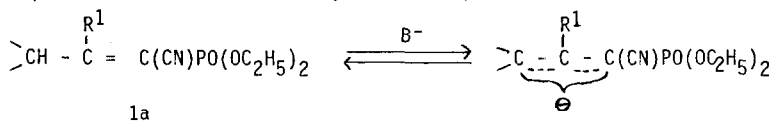
(Received in France 16 July 1971; received UK 24 July 1971)

Si l'addition aux dérivés carbonylés des carbanions phosphonates en α du phosphore est bien connue (réaction de Horner) (1) (2), on connaît peu d'exemples faisant intervenir des sites différents. Martin, Gordon et Griffin ont reporté un exemple de condensation sur le site β (3). Cette réaction conduit à un ester acide phosphonique β -éthylénique suivant un mécanisme apparenté à celui de la réaction de Stobbe (4) qui fait intervenir un déplacement nucléophile intramoléculaire d'ion éthylate.

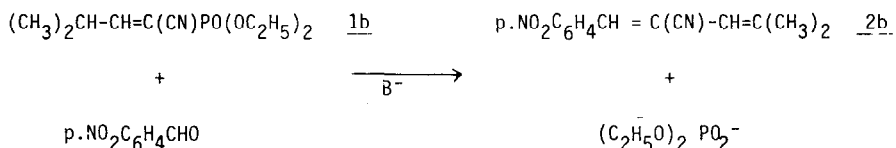
La compétition entre les sites en α , β ou γ du phosphore au cours de condensations sur les aldéhydes est étudiée. Ces réactions font intervenir une attaque intramoléculaire de l'oxyanion intermédiaire sur le phosphoryle; le déplacement d'ion éthylate est observé pour le site γ tandis que la rupture de la liaison P-C conduit à un réarrangement phosphonate-phosphate pour le site β .

I. Condensation de carbanions phosphonates allyliques.

Lorsqu'un carbone en γ porte un hydrogène, les cyano-1 vinylphosphonates 1a (5) (6) conduisent à des carbanions allyliques sous l'action de bases comme NaH en milieu aprotique ou OH⁻ en milieu hydroalcoolique.

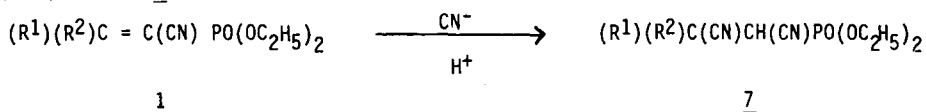


1. Le phosphonate 1b donne lieu exclusivement à la réaction de Horner faisant intervenir le site α :

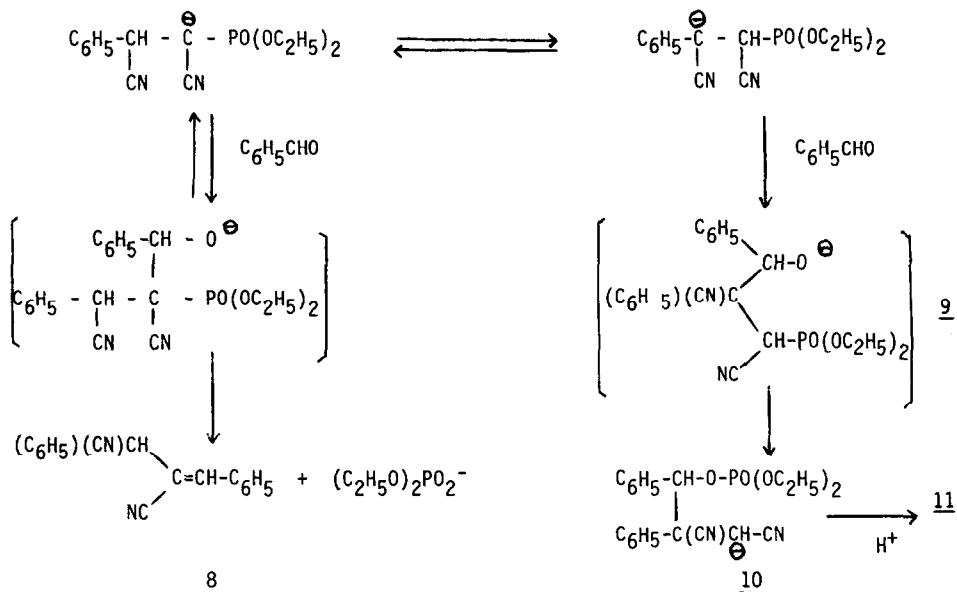


II. Condensation de carbanions phosphonates tautomères.

Les vinylphosphonates 1 additionnent l'ion cyanure pour conduire aux cyano-1,2 éthylphosphonates 7 après acidification du milieu :



Lorsque R^1 ou $R^2 = H$, les phosphonates 7 vont présenter deux sites réactionnels en α et β du phosphore. Les deux réactions compétitives sont observées lors de la condensation du phosphonate 7 ($R^1 = C_6H_5$, $R^2 = H$) sur le benzaldéhyde :

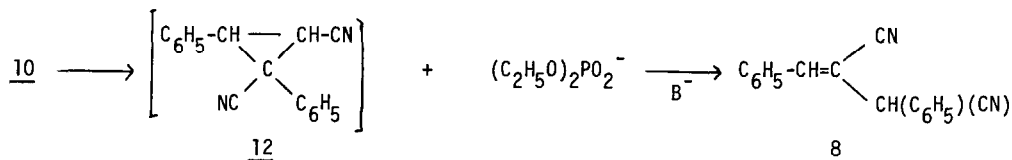


L'addition sur le carbone α conduit aux dinitriles itaconiques, isomères géométriques, 8a et 8b (réaction de Horner). Nous avons vérifié que ce mode d'addition est général dans la série des dicyanophosphonates 7.

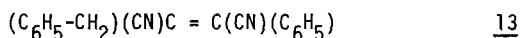
L'addition sur le site β conduit au mélange des phosphates diastéréoisomères 11a et 11b. L'oxyanion intermédiaire 9 évolue avec rupture de la liaison P-C pour conduire au carbanion phosphate 10 qui est protoné dans le milieu. Ces condensations sont, en effet, réalisées en milieu hydroalcoolique saturé en $NaHCO_3$, base faible permettant d'éviter la dicyanuration des phosphonates 7 qui conduit aux dérivés 1.

Cette addition d'un carbanion phosphonate en β sur les aldéhydes doit être comparée à celle des carbanions en α sur les époxydes (7)(9). Cette réaction conduit aux cyclopropanes avec élimination de phosphate de diéthyle par l'intermédiaire d'un carbanion phosphate analogue à 10. Traités par une suspension de NaH dans le HMPT, les phosphates 11 donnent effectivement lieu à l'élimination de phosphate de

diéthyle. Toutefois on n'obtient pas le cyclopropane 12 mais les dinitriles itaconiques 8.



L'ouverture de cyclopropanes de structure voisine a été observée en milieu basique (10)(11). La stéréochimie est thermodynamiquement contrôlée, ce que l'on peut vérifier en traitant l'isomère de position 13 dans les mêmes conditions expérimentales.



- 8a : F = 68° ; 58 %* ; U.V. : $\lambda_M = 284 \text{ nm}$, $\epsilon_M = 18\,500$; R.M.N. : $\delta = 4,86$ ($\text{C}_6\text{H}_5\text{-}\underline{\text{C}}\text{H-CN}$)
8b : F = 104° ; 7 %* ; U.V. : $\lambda_M = 272 \text{ nm}$, $\epsilon_M = 17\,000$; R.M.N. : $\delta = 5,25$ ($\text{C}_6\text{H}_5\text{-}\underline{\text{C}}\text{H-CN}$)
11a : F = 90° ; 29 %* ; R.M.N. : >CH-OP , $\delta = 5,47$ ($J_{\text{PH}}=9,5$) ; $\text{-CH}_2\text{CN(AB)}$, $\delta = 3,47$ ($J_{\text{AB}} = 17,5$)
11b : F = 159° ; 6 %* ; R.M.N. : >CH-OP , $\delta = 5,75$ ($J_{\text{PH}}=8,7$) ; $\text{-CH}_2\text{CN(AB)}$, $\delta = 3,04$ ($J_{\text{AB}} = 16,2$)

En outre, contrairement aux observations de Martin, Gordon et Griffin (3), il convient de remarquer que cette addition sur un site β ne conduit pas à une élimination d'ion éthylate. Ce fait doit être attribué à la stabilisation du carbanion 10 par le groupement nitrile en α , stabilisation qui est probablement le facteur déterminant dans l'évolution de l'oxyanion intermédiaire.

Références

1. L. HORNER, H. HOFFMANN et H.G. WIPPEL, Chem. Ber., 91, 61 (1958).
2. A.W. JOHNSON, Ylid Chemistry, Academic Press, New-York, London, 1966.
3. D.J. MARTIN, M. GORDON et C.E. GRIFFIN, Tetrahedron, 23, 1831 (1967).
4. W.S. JOHNSON et G.H. DAUB, Organic Reactions, tome VI, J. Wiley and Sons, New-York, London, 1957.
5. M. KIRILOV et I. PETROVA, Compt. Rend. Acad. Bulgare Sci., 17, 45 (1964).
6. D. DANION et R. CARRIÉ, Tetrah. Lett., 4537 (1968).
7. W.S. WADSWORTH et W.D. EMMONS, J. Am. Chem. Soc., 83, 1733 (1961)
8. G. LAVIELLE et G. STURTZ, Bull. Soc. Chim., 1369 (1970).
9. G. STURTZ, Bull. Soc. Chim., 2349 (1964).
10. P. DE MAYO, Molecular rearrangements, J. Wiley and Sons, New-York, London, 1963, p. 283.
11. W.G. BROWN et F.H. GREENBERG, J. org. Chem., 31, 394 (1966).

* Pourcentages relatifs évalués à l'aide de la R.M.N.