

PHOSPHATES D'ENOLS III - STEREO SPECIFICITE
DE LA REACTION DE PERKOW

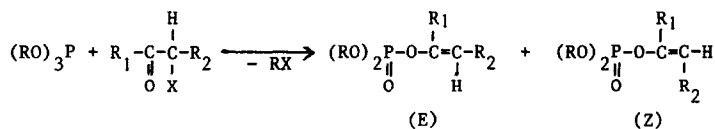
Emile M. GAYDOU

Institut Universitaire de Technologie de Marseille-Nord

Traverse Susini - 13397 MARSEILLE CEDEX 4 - FRANCE

(Received in France 19 September 1972; received in UK for publication 25 September 1972)

La réaction de Perkow est la principale voie d'accès aux phosphates d'énols (1 à 4). Suivant la nature du composé carbonylé α -halogéné, il est possible d'obtenir les deux isomères géométriques E et Z :



Selon Borowitz (4,5), le E-vinylphosphate est toujours prépondérant quelle que soit la nature de l'halogène et de la cétone. Nous avons rassemblé dans les tableaux 1, 2 et 3 les pourcentages relatifs des deux configurations possibles dans le cas des aldéhydes, des phénylcétones, et des méthylcétones α -halogénés.

On peut remarquer que :

- dans le cas des aldéhydes le E-vinylphosphate est toujours prépondérant,
- dans le cas des phénylcétones, le Z-vinylphosphate est toujours prépondérant, contrairement à ce qui a été initialement avancé (4),
- dans le cas des méthylcétones, il est possible d'obtenir préférentiellement le E ou le Z-vinylphosphate suivant que l'on utilise comme halogène le chlore ou le brome.

Les configurations E et Z ont été déterminées en utilisant essentiellement les constantes de couplages $^4\text{J}_{\text{POCCH}}$ cisoïde et transoïde à différentes températures (7,8,9) et $^3\text{J}_{\text{CCCH}}$ cis et trans (6).

Les pourcentages E et Z ont été déterminés soit par C.P.G. soit par R.M.N. du ^1H . Les analyses des phosphates d'énols nouveaux sont correctes. Leurs propriétés physiques et spectrales feront l'objet d'une publication ultérieure.

Certains auteurs ont effectué l'étude cinétique de la réaction de trialkoxyphosphites sur diverses cétones α -halogénées (5, 10, 11).

Tableau I Vinylphosphate obtenu par action de				Tableau II Vinylphosphate obtenu par action de			
$(\text{CH}_3\text{O})_3\text{P} + \text{H} - \text{C} = \text{C} - \text{X}$ $\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{C} \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{R} \end{array}$				$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{P} + \emptyset - \text{C} = \text{C} - \text{X}$ $\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{C} \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{R} \end{array}$			
X	R	E(%)	Z(%)	X	R	E(%)	Z(%)
Cl	CH ₃	75	25	Cl	CH ₃	39	61
Br	CH ₃	94	6	Br	CH ₃	30	70
Cl	Cl	80	20	Cl	Cl	40	60
Br	Br	95	5	Br	Br	3	97

Tableau III : Vinylphosphate obtenu par action de $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{P} + \text{CH}_3 - \text{C} = \text{C} - \text{X}$
 $\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{C} \\ || \\ \text{O} \\ | \\ \text{R} \end{array}$

X	R	E(%)	Z(%)	X	R	E(%)	Z(%)
Cl	CH ₃	75	25	Cl	CO ₂ Et	70	30
Br	CH ₃	35	65	Br	CO ₂ Et	20	80
Cl	∅	62	38	Br	Br	100	0
Br	∅	25	75				

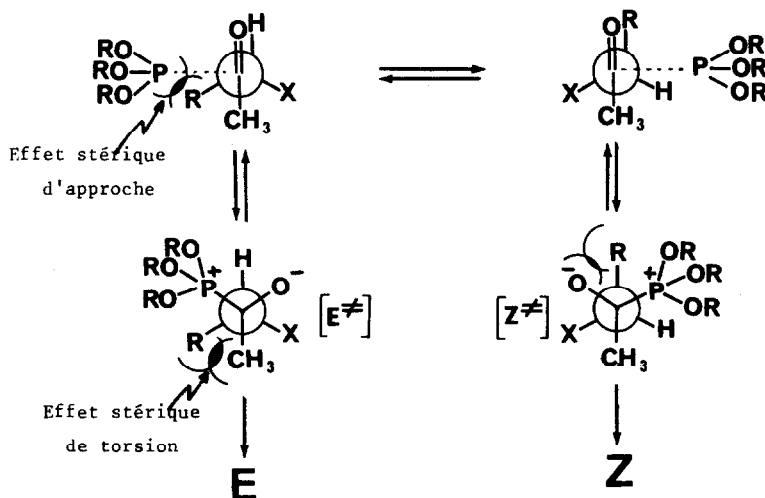
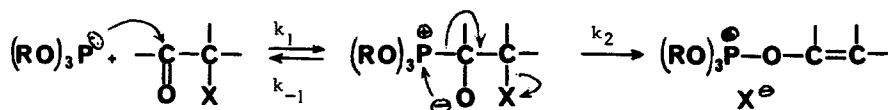


Figure I

De ces différentes études il ressort que l'attaque du phosphite se fait sur le carbone du carbonyle :



Il est bien connu que les réactions d'addition sur les carbonyles sont réversibles (13). Cependant, dans le cas de la réaction de Perkow, à l'heure actuelle, le problème est de savoir si la première étape de la réaction, de vitesse k_1 est réversible ou non (5). L'addition du phosphite sera réversible si $k_1 > k_2$, et elle sera irréversible si $k_1 < k_2$.

Si l'on se réfère aux travaux de Geneste et Lamaty (12), il semblerait que le carbone du carbonyle soit proche d'un carbone sp^3 , dans l'état de transition, compte tenu des valeurs déterminées pour la constante ρ de Hammet (5,11). L'augmentation de 1,89 à 2,37 de la constante ρ , lorsque l'on passe des acétophénones α -chlorées (11) aux isobutyrophénones α -chlorées (5) peut s'interpréter par une certaine rupture de la liaison C-Cl dans l'état de transition. Ce phénomène a déjà été rencontré dans le cas de la réaction de Favorskii et a été interprété par BORDWELL (14). Compte tenu du fait que la constante ρ est plus faible avec les isobutyrophénones bromées (1,89) que avec les isobutyrophénones chlorées (2,37) d'après BOROWITZ (5), on peut penser que la réaction sera plus réversible avec les dérivés bromés ($k_{-1} \geq k_2$) qu'avec les dérivés chlorés ($k_{-1} < k_2$). La réaction aura tendance à être contrôlée thermodynamiquement avec les dérivés bromés et cinétiquement avec les dérivés chlorés. Il semble possible de justifier expérimentalement ces faits en considérant la stéréospécificité de la réaction. En effet, dans le cas des méthylcétones α -halogénées, il est possible d'envisager deux états de transitions E^\ddagger et Z^\ddagger (figure 1), conduisant aux E et Z methyl-1 vinylphosphates. Quelle que soit la structure exacte de l'état de transition, il apparait clairement que les contraintes stériques d'approche et de torsion seront plus importantes dans E^\ddagger que Z^\ddagger . On sait en effet qu'une interaction C \ddagger C est de 0,85 kcal / mole alors que l'interaction C \ddagger O n'est que de 0,4 kcal / mole (15). Si la réaction est réversible, on isolera essentiellement le Z phosphate énolique. Si la réaction est irréversible on isolera essentiellement le E phosphate énolique à condition que la conformation de la cétone α -halogénée (telle que l'hydrogène géminé à l'halogène, éclipe le carbonyle) soit prépondérante. C'est le cas de la chloro-3 butanone-2 (16).

Il semble possible, dans le cas des aldéhydes et des phénylcétones α -halogénées, d'interpréter les proportions des deux configurations Z et E par un raisonnement analogue. Ceci fera l'objet d'un mémoire plus détaillé.

Remerciements : Nous remercions vivement Mr. Le Professeur I.J. BOROWITZ pour les
----- discussions enrichissantes que nous avons eues au cours de la réalisation
de ce travail.

REFERENCES.

- (1) W. PERKOW, Chem. Ber, 1954, 87, 755
- (2) F.W. LICHTENTHALER, Chem. Rev., 1961, 61, 607
- (3) E. M. GAYDOU, J. LLINAS, G. PEIFFER et A. GUILLEMONAT, Ann. Fac. Sci. Marseille, 1970, 43, 83
- (4) I. J. BOROWITZ, S. FIRSTENBERG, E. W. R. CASPER et R.K. CROUCH J. Org. Chem., 1971, 36, 3282.
- (5) I.J. BOROWITZ, S. FIRSTENBERG, G.B. BOROWITZ et D. SCHUESSLER J. Amer. Chem. Soc., 1972, 94, 1623
- (6) J.A. STUBBE et G. KENYON, Biochemistry, 1971, 10, 2669
- (7) E.M. GAYDOU, Tet. Letters, (mémoire précédent)
- (8) A.R. STILES et Coll., J. Org. Chem. 1961, 26, 3960
- (9) E.M. GAYDOU, J. LLINAS, Bull. Soc. Chim. (à paraître)
- (10) E.M. GAYDOU, G. BUONO et R. FREZE, Bull. Soc. Chim. (à paraître)
- (11) A. ARCORIA, S. FISICHELLA, Tet. Letters, 1971, 3347
- (12) P. GENESTE, G. LAMATY et J.P. ROQUE, Tet. Letters, 1970, 5007
- (13) S. PATAI "THE CHEMISTRY OF THE CARBONYL GROUP" John WILEY, New York, 1966, chap. 12.
- (14) a) F.G. BORDWELL, M.W. CARLSON et A. C. KNIPE, J. Amer. Chem. Soc, 1969, 91, 3949
b) F.G. BORDWELL, Acc Chem. Res., 1970, 3, 281.
- (15) H. FELKIN "CONFORMATIONAL ANALYSIS", G. CHIURDOGLU Ed., Academic Press, Vol.21, New York, 1971, p 65.
- (16) A. CARISTAN, H. BODOT et P. BOTHOREL, Bull. Soc. Chim, 1969, p.2589.