

TRANSPOSITION (2-3) D'ESTERS PHOSPHINEUX
D'ENYNOLS ET D'ALLENOLS

Michel HUCHÉ et Pierre CRESSON

Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris
11 rue P. et M. Curie, 75005 - PARIS, France.

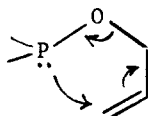
(Received in France 26 October 1972; received in UK for publication 30 October 1972)

Récemment ¹, SCHOLLKOPF a fait remarquer que les réarrangements de WITTIG, STEVENS, MEISENHEIMER... sont isoélectroniques et pourraient donc procéder par un même mécanisme. Celui-ci serait radicalaire dans le cas de la migration d'un reste alkyle (CIDNP), mais pourrait être concerté lorsque la transposition intéresse un groupe allyle ou propargyle (réactions sigmatropiques d'ordre 2-3).

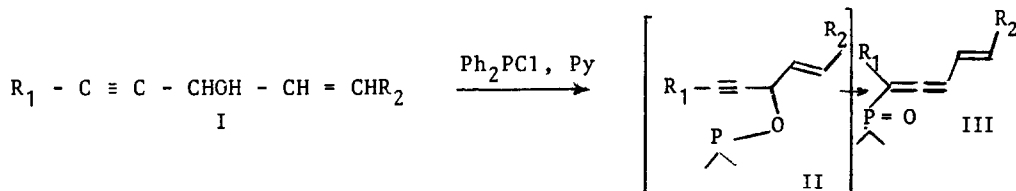
L'interconversion 2-3 sulfénate sulfoxyde en série allylique est reconnue généralement comme étant concertée ².

Le réarrangement analogue des esters phosphineux en oxydes de phosphine est caractérisé également par une très grande stéréosélectivité ³.

Plusieurs auteurs ⁴ proposent un mécanisme concerté pour l'attaque nucléophile du phosphore sur le méthylène terminal.



Nous avons étudié le comportement d'esters phosphineux dérivant d'alcools α -acétyléniques α' -éthyléniques I.



Les esters II se transposent uniquement du côté de la triple liaison, conduisant aux oxydes de phosphine III, ène-alléniques.

Les rendements sont moyens.

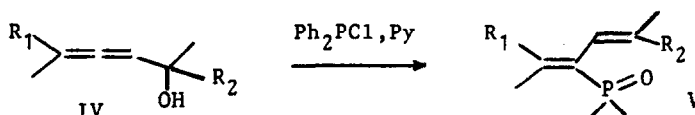
L'état de transition pratiquement plan (à priori moins favorable géométriquement que celui intéressant la double liaison) isoconjugué, d'après DEWAR ⁵, à un anion cyclopentadiényle, serait responsable de cette réaction. La participation de la double liaison nécessiterait le passage (d'après les modèles) par une forme enveloppe plus lâche.

On sait aussi ⁶ que l'attaque nucléophile d'une triple liaison est en général plus facile que celle d'une double liaison.

Oxydes de phosphine III

R ₁	R ₂	ν _{C=C}	F/n _D ²³	ν _{P=O}	λ _{max}	ε
CH ₃	H	1930	63°C	1180	222	24000
CH ₃	CH ₃	1935	1,5932	1180	223	27000
Ph	H	1920	75°C	1190	220	30000
					246	21000

De la même façon, les alcools alléniques IV conduisent aisément aux oxydes de phosphine diéniques V ; la double liaison (R₂=H) est exclusivement trans et confirme la stéréosélectivité du réarrangement.



Les esters phosphineux intermédiaires ne sont pas isolés.

Oxydes de phosphine V

R ₁	R ₂	F/n _D ²⁰	ν _{P=O}	λ _{max}	ε
CH ₃	H	90°C	1175	220	22000
CH ₃	CH ₃	110°C	1170	220	35000
C ₂ H ₅ ^x	H	1,5784	1180	220	23000
H ^{x,x}	H	1,5926	1190	220	13000

^x La présence de l'autre isomère (méthyle et P=O en trans) est confirmée par RMN
^{xx} Uniquement la structure E d'après les spectres de RMN

- Bibliographie -

- 1 - U. SCHOLLKOPF, Ang. Chem. Int. Ed. 9 763 (1970)
- 2 - P.A. GRIECO, J. Chem. Soc. Chem. Comm. 702 (1972) et réf. citées
- 3 - A. SEVIN, W. CHODKIEWICZ, Bull. Soc. Chim. 4016 (1969)
- 4 - Voir (3) et M.P. SAVAGE, S. TRIPETT, J. Chem. Soc. C 1842 (1966)
- 5 - M.J.S. DEWAR, Ang. Chem. Int. Ed. 423 (1967)
- 6 - J. MARCH, Advanced Org. Chem. Mc Graw-Hill 575 (1968)