

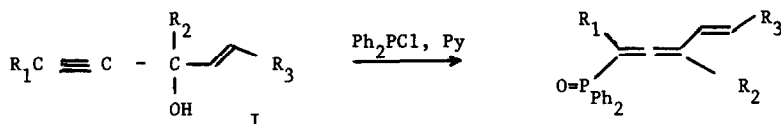
TRANSPOSITIONS (2-3) ET (2-5) DE PHOSPHITES D'ENYNOLS

Michel HUCHE et Pierre CRESSON

Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris
11 rue P. et M. Curie, 75231-PARIS Cedex 05, France

(Received in France 14 September 1973; received in UK for publication 18 September 1973)

Nous avons montré récemment¹ que les esters phosphineux d'alcools α -acétyléniques α' -éthyléniques I conduisaient uniquement aux oxydes de phosphine α -alléniques.

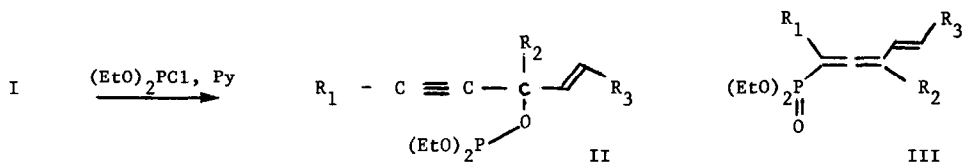


Le réarrangement des esters (non isolés dans les conditions usuelles) présente une énergie d'activation très faible, par rapport à celle des phosphinites d'allyle², et serait probablement concerté.

L'intérêt croissant de la chimie des phosphonates nous a amenés à étudier le comportement des phosphites des mêmes ényols.

L'action du chlorophosphite de diéthyle sur les alcools I conduit, dans des conditions très douces à -10° , aux phosphonates α -alléniques III. La transposition n'intéresse que la triple liaison. Les phosphites II ne sont pas isolés. La géométrie de l'état de transition, "isoconjugué" de l'anion cyclopentadiényl^{3, 1}, expliquerait la sélectivité du réarrangement.

L'influence des facteurs orbitaux est en partie responsable de la différence énorme des barrières d'énergie se rapportant respectivement à l'isomérisation des phosphites d'allyle² et de propargyle⁴.



Les rendements en phosphonates III distillés sont de l'ordre de 40 %.

(IR : $\nu_{\text{C}=\text{C}}$: 1940 cm^{-1} , $\nu_{\text{P}-\text{C}}$: 1440 cm^{-1} , $\nu_{\text{P}-\text{O}}$: 1260 cm^{-1} .)

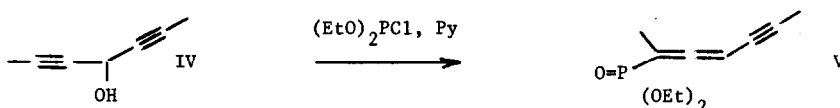
RMN : les protons de $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-O-}$ sont couplés au phosphore, $J_{\text{p-H}} = 9 \text{ Hz}$.

le couplage phosphore-proton (R_1) varie de 12 à 14 Hz).

- Phosphonates III -

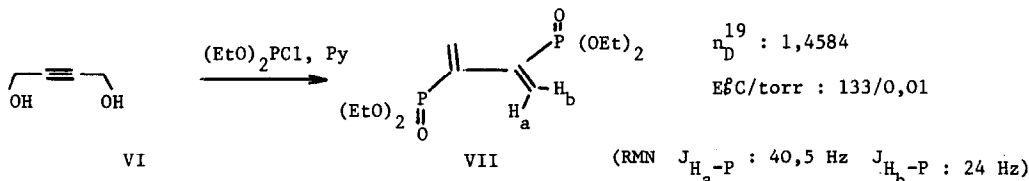
	R ₁	R ₂	R ₃	n _D ²²	E _c /torr
a	CH ₃	H	H	1,4792	78/0,01
b	CH ₃	H	CH ₃	1,4532	94/0,1
c	CH ₃	CH ₃	H	1,4834	87/0,05
d	H	H	H	1,4864	100/0,1
e	H	CH ₃	H	1,4832	96/0,1

Dans les mêmes conditions, l'heptadiynol IV (dipropynyl carbinol) conduit au phosphonate yne-allénique attendu V ($\nu_{C=C-C} : 1950 \text{ cm}^{-1}$) $n_D^{19} : 1,4858$ E_c/torr : 107/0,01.

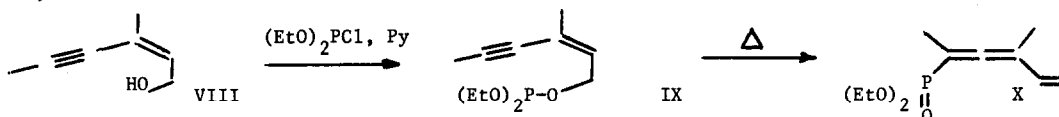


Les caractéristiques RMN sont analogues à celles des composés précédents.

Le butyne diol-1,4 VI conduit d'abord, à -10° , à un mélange de phosphite-phosphonate qui, chauffé, donne le diphosphonate VII, résultant d'un double réarrangement (rendement 65 %).



Il est intéressant de signaler que le méthyl-3 hexène-2Z yne-4 ol-1 VIII (obtenu par transposition du méthyl-3 hexène-1 yne-4 ol-3) conduit, dans les mêmes conditions, à un phosphite IX, stable.



La transposition (2-5) que l'on pouvait attendre est défavorisée (participation de quatre doublets d'électrons⁵, état de transition gauche par opposition à la géométrie des intermédiaires précédents).

IX, chauffé en tube scellé à 130° , conduit lentement au phosphonate X ène-allénique, présentant les mêmes caractéristiques physiques et spectrales que IIIc. Cette transposition, caractérisée par une énergie d'activation beaucoup plus élevée que les précédentes, constitue un rare exemple^{3,5a} de sigmatropie (2-5), s'il s'agit (probablement) d'un processus concerté.

- Bibliographie -

- 1 - M. HUCHE et P. CRESSON, Tetrahédon Letters 4933 (1972).
- 2 - A.W. HERRIOT et K. MISLOW, Tetrahedron Letters 3013 (1968).
- 3 - M.J.S. DEWAR, Angew. Chem. Int. Ed. 10 761 (1971).
- 4 - E. CHERBULIEZ, S. JACCARD, R. PRINCE et J. RABINOVITZ, Helvetica Chim. Acta 48 632 (1965).
- 5 - a) R.B. WOODWARD et R. HOFFMANN, Angew. Chem. Int. Ed. 8 781 (1969).
b) J. MATHIEU, Bull. Soc. chim., 807 (1973).