

UNE VOIE SIMPLE ET EFFICACE D'ACCES AUX β -CETOPHOSPHONATES

Philippe SAVIGNAC et François MATHEY

INSTITUT NATIONAL DE RECHERCHE CHIMIQUE APPLIQUEE

91710 VERT-le-PETIT (FRANCE)

(Received in France 21 May 1976; received in UK for publication 2 July 1976)

Les β -cétophosphonates sont d'importants agents d'oléfination fréquemment utilisés en synthèse organique notamment dans le domaine des produits naturels (1). Cependant, de tous les phosphonates fonctionnels ils sont certainement les plus difficiles d'accès. En effet, la réaction d'un trialkyl phosphite avec une α -halogénocétone fournit outre le β -cétophosphonate attendu (réaction d'ARBUZOV) un phosphate d'énol (réaction de PERKOW) en proportions très variables suivant les conditions opératoires et les réactifs (2). De ce fait plusieurs procédés de préparation ont été proposés. Ce sont principalement : l'action d'un dialkylphosphite sodé sur une α -halogéno cétone bloquée (3), la formation d'une énamine phosphonate suivie de son hydrolyse acide (4), l'hydratation d'un phosphonate acétylénique (5), l'homologation des β -cétophosphonates les plus simples pour obtenir les termes supérieurs (6), et la condensation d'un ester carboxylique avec un α -lithio phosphonate (7).

Malgré l'intérêt de chacun de ces procédés, leur emploi présente souvent des difficultés et l'expérience montre qu'il y a de nombreux cas où aucun d'eux n'est réellement satisfaisant. Par exemple, la plus générale de ces méthodes, celle de COREY (7) nécessite l'emploi de deux équivalents d' α -lithiophosphonate pour un d'ester ; le rendement en β -cétophosphonate ne peut donc excéder 50 % par rapport au phosphonate de départ qui doit, de plus, être convenablement choisi pour faciliter sa séparation d'avec le produit final.

$ \begin{array}{c} (\text{RO})_2 \quad \text{P} \quad \text{CH}_2 \quad \text{C} \quad \text{R}' \\ \parallel \quad \quad \quad \parallel \\ \text{Y} \quad \quad \quad \text{O} \end{array} $				
R	R'	Y	Cu X	Rdt %
CH ₃	CH ₃	O	Cu I	80
C ₂ H ₅	CH ₃	O	CuCl	52
C ₂ H ₅	CH ₃	O	CuBr	85
C ₂ H ₅	CH ₃	O	Cu I	95
C ₂ H ₅	(CH ₂) ₄ CH ₃	O	Cu I	87
C ₂ H ₅	CH ₂ -CH(CH ₃) ₂	O	Cu I	92
C ₂ H ₅	C(CH ₃) ₃	O	Cu I	95
C ₂ H ₅	$ \begin{array}{c} \text{C} = \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} $	O	Cu I	100*
C ₂ H ₅	CH ₂ Br	O	Cu I	100*
CH ₃	CH ₃	S	CuBr	78
CH ₃	CH ₃	S	Cu I	93
C ₂ H ₅	CH ₃	S	Cu I	75

* produit difficilement distillable ; rendement brut (pureté vérifiée par RMN du proton).

BIBLIOGRAPHIE

- 1) G. STURTZ Colloq Int. Cent Nat Rech Sci p. 217 (1970)
J. BOUTAGY et R. THOMAS Chem. Rev. Vol. 74 p. 87 (1974)
- 2) J.P. BIANCHINI et E.M. GAYDOU C.R. Acad. Sci. PARIS 280, C p. 1521 (1975);
E.M. GAYDOU et J.P. BIANCHINI Chem. Commun p. 541 (1975) et références citées.
- 3) G. STURTZ Bull. Soc. Chim. p. 2340 (1964).
- 4) G. STURTZ Bull. Soc. Chim. p. 1345 (1967), M.S. CHATTA et A.M. AGUIAR J. Org.
Chem. 37 p. 1845 (1972 ; ibidem J. Org. Chem. 38 2908 (1973)).
- 5) G. STURTZ C. CHARRIER et H. NORMANT Bull. Soc. Chim. p. 1707 (1966).
- 6) P.A. GRIECO et C.S. POGONOWSKI J. Amer. Chem. Soc. 95 p. 3071 (1973).
- 7) E.J. COREY et G.T. KWIATOWSKI J. Amer. Chem. Soc. 88 p. 5654 (1966).
- 8) J.F. NORMANT Synthesis p. 63 (1972).
- 9) A. HERCOUET et M. LE CORRE Tetrahedron Letters p. 825 (1976).