

REACTIONS DES COMPOSES DU PHOSPHORE TRICOORDINE
 AVEC LES CETONES ET LES ESTERS ETHYLENIQUES :
 PROTOTROPIE, CYCLISATION, EXPANSION DE CYCLE

Y. Leroux, D. El Manouni et R. Burgada

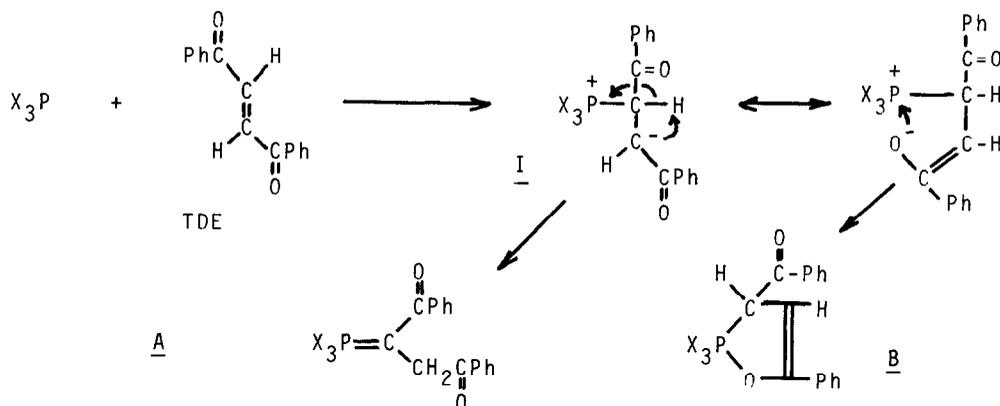
Laboratoire des Organo-Eléments, ERA 825

Université P. et M. Curie, 4, place Jussieu 75230 PARIS Cédex 05

Summary :

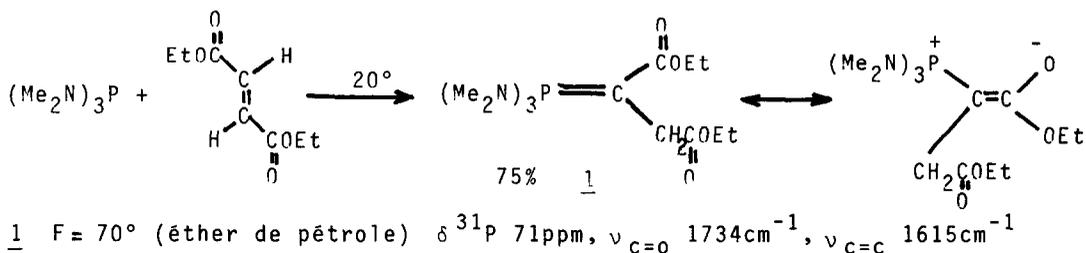
Addition of trivalent phosphorus compounds with α,β -ethylenic ketones and esters leads to examples of prototropy or cyclisation or rearrangement with ring expansion from 5 to 7 atoms.

L'addition des composés du phosphore tricoordiné sur le trans dibenzoyléthylène (TDE) peut se représenter selon le schéma général suivant :

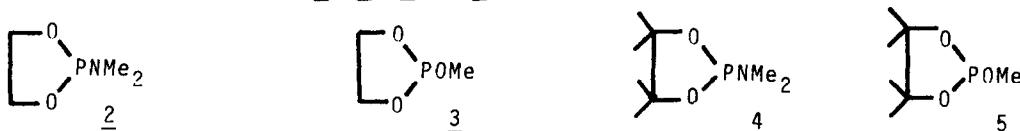


Ramirez et coll. (1) ont montré que le triméthyl phosphite $P(O\text{Me})_3$ et la trisdiméthylaminophosphine $P(\text{NMe}_2)_3$ réagissaient avec le TDE pour conduire non à un phosphorane comme B, mais à un ylure comme A, ce qui indique que le carbanion intermédiaire I se stabilise préférentiellement par prototropie plutôt que par une structure énolate, précurseur du cycle B.

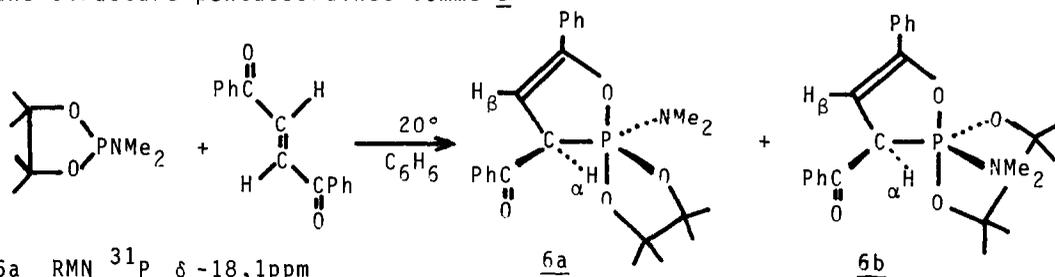
Nous avons observé une réaction analogue avec les esters fumariques :



Nous savons par ailleurs que d'autres cétones éthyléniques comme la benzylidène 2,4-pentanedione $\text{PhCH}=\text{C}(\text{COMe})_2$ conduisent par réaction avec $(\text{MeO})_3\text{P}$ uniquement à un phosphorane (2) comme B ; dans les mêmes conditions des dérivés cycliques du phosphore tricoordiné conduisent à des spiro-phosphoranes (3). Il est clair que deux facteurs interviennent dans l'évolution du carbanion intermédiaire I : la structure de la cétone éthylénique et l'électronégativité des substituants X liés au phosphore. Comme nous l'avons précisé dans de nombreux cas, il n'est pas douteux que les facteurs stériques interviennent pour une part importante dans de telles réactions. Afin de préciser ce point nous avons étudié les réactions des composés cycliques 2, 3, 4 et 5.



Par exemple, la réaction du composé 4 avec le TDE conduit exclusivement à une structure pentacoordinée comme B



6a RMN ^{31}P δ -18,1ppm

^1H (C_6D_6) $\delta_{\text{CH}_3-\text{N}}$ (d): 2,75ppm $J_{\text{H CNP}}$: 9Hz $\delta_{\text{H}\alpha}$ (dd): 5,5ppm
 $J_{\text{H}\alpha\text{P}}$: 39,5Hz

$\delta_{\text{H}\beta}$ (dd): 4,80ppm $J_{\text{H}\beta\text{P}}$: 17,4Hz $J_{\text{H}\alpha\text{H}\beta}$: 3Hz

6b RMN ^{31}P δ -21,9ppm

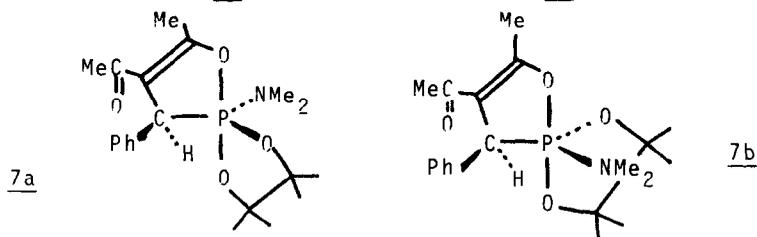
RMN ^1H (C_6D_6) $\delta_{\text{CH}_3-\text{N}}$ (d): 2,65ppm $J_{\text{H CNP}}$: 8Hz $\delta_{\text{H}\alpha}$ (dd): 5,55ppm

$J_{\text{H}\alpha\text{P}}$: 36Hz $\delta_{\text{H}\beta}$ (dd): 4,96ppm $J_{\text{H}\beta\text{P}}$: 25,2Hz

$J_{\text{H}\alpha\text{H}\beta}$: 2,2 Hz

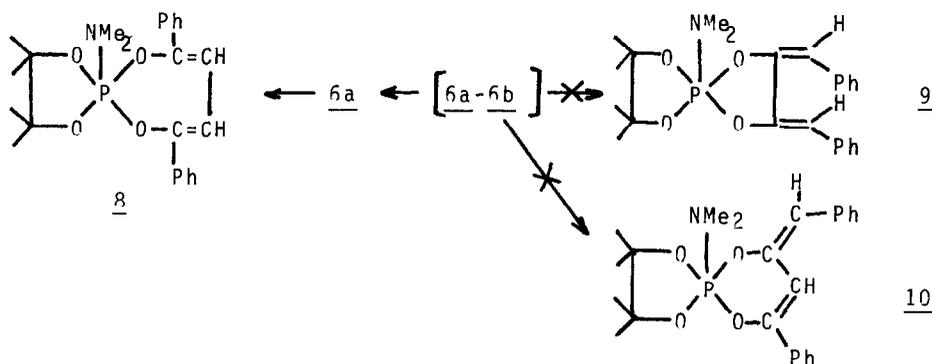
Le composé 6 comporte deux centres d'asymétrie, le Phosphore et le Carbone

qui lui est directement lié ; il est donc normal d'observer la présence d'un couple de diastéréoisomères 6a et 6b. Ceux-ci ont été identifiés sur la base de leurs paramètres de RMN et par comparaison avec le composé 7 dont la structure a été démontrée antérieurement (3) et pour lequel nous avons pu séparer le diastéréoisomère 7a du diastéréoisomère 7b



et prouver l'interconversion $\underline{7a} \rightleftharpoons \underline{7b}$.

6a et 6b ne sont pas isolables car le milieu réactionnel évolue. On observe d'abord la transformation $\underline{6b} \rightarrow \underline{6a}$ (en ^{31}P diminution d'intensité du pic à -22ppm et augmentation d'intensité du pic à -18ppm) ; au bout de quelques heures, un nouveau pic apparaît à -26ppm, ceci au détriment de 6a. Enfin, 60 heures après, l'échantillon ne montre plus que la présence du pic à -26ppm. L'utilisation de CHCl_3 comme solvant ou l'élimination du solvant de réaction accélère considérablement cette évolution.

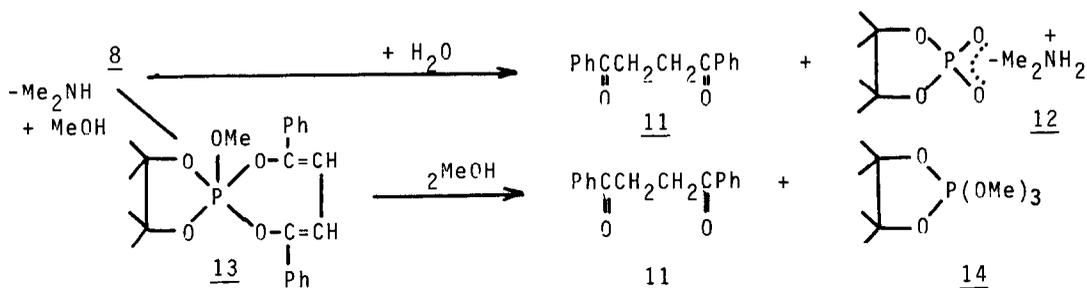


8 RMN ^{31}P δ : -26ppm J_{PNCH} : 8,9Hz (heptuplet)

RMN ^1H (C_6D_6) $\delta_{\text{CH}_3-\text{N}(d)}$: 2,85ppm J_{HCNP} : 10Hz H éthylénique(s) : 6,25ppm

$\delta(\text{CH}_3)_2\text{C}(s)$: 1,0ppm

Les preuves de structure du composé 8 sont fondées, d'une part, sur les paramètres de RMN (le $\Delta\delta$ de -8ppm entre 6a et 8 correspondant au remplacement d'une liaison P-C par une liaison P-O, la disparition dans le spectre ^1H du proton benzylique couplé au phosphore de 6 et l'apparition des protons éthyléniques sous forme de singulet dans 8) et, d'autre part, sur une réaction d'hydrolyse et de méthanolyse de 8.



12 ^{31}P 12,6ppm 14 ^{31}P -54,6ppm J_{POCH} 13Hz (sur les 10 raies théoriquement attendues 8 sont effectivement observables sur le spectre). Le dibenzoyl-éthane 11 F 145° est obtenu avec un rendement de 80% alors qu'une structure telle que 9 aurait conduit à une dicétone α $\text{PhCH}_2\text{C}(\text{O})\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{Ph}$ et 10 à une dicétone β $\text{PhCH}_2-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{Ph}$

De même, la méthanolyse de 8 par un excès de méthanol conduit d'abord au dérivé méthoxylé 13 puis au phosphorane 14, toujours avec formation de dibenzoyl-éthane, qui a été identifié par RMN, microanalyse et comparaison avec un échantillon de référence (1a). Le composé 12 a déjà été décrit (4) ainsi que le phosphorane 14 (5) ; les paramètres de RMN de ces composés sont conformes à ceux trouvés dans ce travail.

Les phosphites 2 et 3 réagissent d'une manière analogue à 4 et 5 mais l'évolution des structures de type 6 obtenues est plus lente et aboutit à plusieurs composés. A partir du phosphite 5, par une suite de transformations identiques à celles que nous venons de décrire, on aboutit directement au phosphorane méthoxylé 13.

En conclusion, nous avons pu montrer dans ce travail que pour une même cétone une variation discrète de l'encombrement stérique du réactif phosphoré tri-coordiné de départ modifiait totalement le déroulement de la réaction, absence de prototropie (composés linéaires) au profit de la cyclisation (composés cycliques). Nous avons également mis en évidence un cas nouveau de réarrangement avec expansion de cycle.

Bibliographie -

- (1) a) F. Ramirez, O.P. Madan et C.P. Smith, *J.Org.Chem.*, 30, 2284 (1965)
- b) F. Ramirez, O.P. Madan et C.P. Smith, *Tetrahedron* 22, 567 (1966)
- c) F. Ramirez, J.F. Pilot et C.P. Smith, *Tetrahedron*, 24, 3735 (1968)
- (2) F. Ramirez, O.P. Madan et R.S. Heller, *J.Amer.Chem.Soc.*, 87, 731 (1965)
- (3) D. Bernard et R. Burgada, *Compt. rend. Acad.Sc.*, 274, C, 888 (1972)
Tetrahedron, 31, 797 (1975)
- (4) D. Bernard et R. Burgada, *Tetrahedron Letters*, 3455 (1973)
- (5) P.D. Bartlett, A.L. Baumstark, M.E. Landis et C.L. Lerman, *J. Amer.Chem.Soc.*, 96, 5268 (1974)