

Nouvelle voie d'accès aux β -cétophosphonates γ,δ -éthyléniques

GILBERT PEIFFER

Institut Universitaire de Technologie de Marseille, Rue des Géraniums - 13337 Marseille Cedex 3, France

ET

PIERRE COURBIS

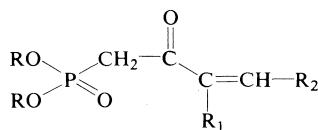
Ecole Supérieure de Chimie de Marseille, Traverse de la Barasse - 13013 Marseille, France

Reçu le 25 février, 1974

GILBERT PEIFFER et PIERRE COURBIS. *Can. J. Chem.* **52**, 2894 (1974).

L'addition d'alcools aux phosphonates ényaniques $(RO)_2P(=O)-C\equiv C-C(R_1)=CH-R_2$ en

présence de trifluorure de bore, conduit avec des rendements pouvant atteindre 70% à une nouvelle famille de cétophosphonates éthyléniques, les β -cétophosphonates γ,δ -éthyléniques.

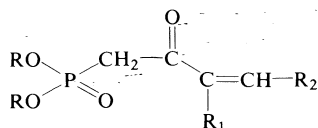


Que l'on parte des isomères *Z* ou *E* des dérivés ényaniques, on obtient dans tous les cas étudiés le cétophosphonate *E*. Les moments dipolaires de ces deux familles de composés ont été mesurés.

GILBERT PEIFFER and PIERRE COURBIS. *Can. J. Chem.* **52**, 2894 (1974).

The addition of enynic phosphonates $(RO)_2P(=O)-C\equiv C-C(R_1)=CH-R_2$ to alcohols in the

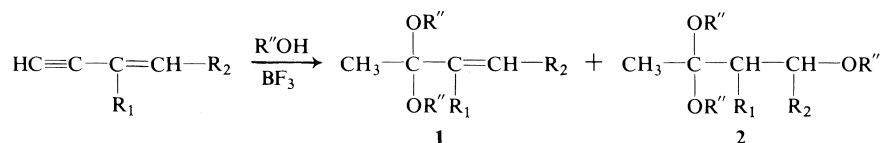
presence of boron trifluoride, leads to γ,δ -ethylenic β -ketophosphonates.



Yields of 70% have been obtained. Whether *Z* or *E* enynic derivatives are starting materials the *E* ketophosphonate is obtained in both cases. The dipole moments of both families of compounds have been measured.

L'étude de la réactivité de l'enchaînement ényinique conjugué a fait l'objet de nombreux travaux. En ce qui concerne l'addition des alcools, en présence de trifluorure de bore, les

résultats ne sont pas toujours concordants. Ainsi Favorskaya et ses collaborateurs (1-3) isolent dans la plupart des cas des dérivés de di- et de triaddition 1 et 2



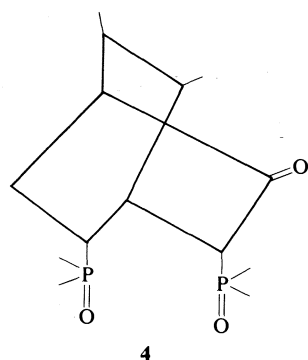
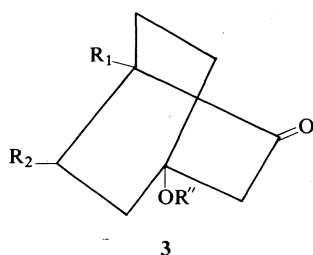
Reprenant une telle étude, l'un d'entre nous (4) a montré qu'il se formait à côté de ces composés, des dérivés de la bicyclo[2,2,2]-

octanone-2 3, avec des rendements voisins de 80%. Compte tenu de ces résultats, nous pensions pouvoir accéder aux composés 4

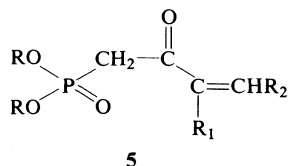
TABLEAU 1. Constantes physiques des phosphonates énynes $(RO)_2P-C\equiv C-C=CHR_2$

Nature des groupements			Isomère	Point d'ébullition (°C/mmHg)	n_d^t	d_4^t	Rendement (%)
R	R ₁	R ₂					
CH ₃	CH ₃	H		71/0.1	1.4760/21	1.130/21	52
C ₂ H ₅	CH ₃	H		110/2	1.4670/23	1.063/23	32
CH ₃	C ₂ H ₅	H		80/0.2	1.4818/24	1.121/24	54
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H		82/0.1	1.4702/25	1.042/25	60
CH ₃	CH ₃	CH ₃	Z	81/0.1	1.4855/24	1.100/24	30
C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	Z	86/0.1	1.4753/23	1.043/23	58
CH ₃	CH ₃	CH ₃	E	92/0.2	1.5093/23	1.196/23	52
C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	E	102/0.2	1.4810/20	1.069/20	52
C ₂ H ₅				147/0.05	1.5030/23	1.106/23	77

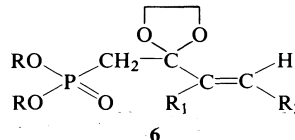
par condensation d'éthanol sur des phosphonates ényniques:



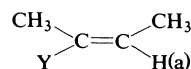
En fait la réaction évolue différemment et conduit avec un rendement pouvant atteindre 70% à une nouvelle famille de cétophosphonates éthyléniques, les β -cétophosphonates γ,δ -éthyléniques 5:



Ce résultat présente un certain intérêt, d'autant plus que, comme l'a montré Sturtz *et al.* (5), l'oxydation des phosphonates ényniques en présence d'ions mercuriques ne conduit pas au produit normalement attendu. Il est à noter cependant que l'utilisation de l'éthylèneglycol conduit non pas à un cétophosphonate mais à l'acétal correspondant 6



Les travaux de Bertrand et Monti (6, 7) relatifs à la préparation de dérivés cyclopropaniques par addition d'éthylèneglycol aux énynes conjugués suivi d'une réaction de Simmons Smith (11, 12), nous ont permis de déterminer la configuration des produits obtenus. Que l'on parte des énynes Z ou E, on obtient toujours l'isomère E. L'acétal intermédiaire étant également de forme E. Par comparaison avec les travaux de McGreer *et al.* (8) sur l'étude r.m.n. des isomères Z et E de la méthyl-3 pentène-3 one-2, nous avons pu préciser sans équivoque la structure E pour tous nos cétophosphonates obtenus:



En particulier, le proton (a) sort sous forme d'une quadruplet dans tous les cas, avec un déplacement chimique égal à 6.84 p.p.m., et

TABLEAU 2. Déplacements chimiques et constantes de couplage des phosphonates énynes

Phosphonates	Déplacements chimiques (p.p.m.)										Phosphore	Constantes de couplage (Hz)		
	Protons											J_{P-Hc}	J_{c-d}	J_{e-b}
	(a)		(b)		(c)		(d)		(e)					
	Ex	Th	Ex	Th	Ex	Th	Ex	Th	Ex	Th				
CH₃-O CH₃-O P O C≡C C=CH₂ (a) (c) (b) CH₃ CH₃ m 5.60 t 1.98 d 3.72 12														
CH₃-CH₂-O CH₃-CH₂-O P O C≡C C=CH₂ (a) (d) (c) (b) CH₃ CH₃ m 5.58 d 5.50 t 1.97 t 1.95 m 4.10 t 1.35 9 7														
CH₃-O CH₃-O P O C≡C C=CH₂ (a) (c) (b) (e) CH₂ CH₃ d 5.52 d 5.80 m 2.18 q 2.23 d 3.74 t 1.14 t 1.14 12 7.5														
CH₃-CH₂-O CH₃-CH₂-O P O C≡C C=CH₂ (a) (d) (c) (b) (e) CH₂ CH₃ d 5.52 d 5.50 m 2.16 q 2.22 m 4.08 t 1.38 t 1.15 t 1.12 9 7 7.5														
CH₃-O CH₃-O P O C≡C C=C (b) (c) (b) (a) CH₃ H m 5.97 m 1.90 d 3.72 3.7 12														
CH₃-CH₂-O CH₃-CH₂-O P O C≡C C=C (b) (d) (c) (b) (a) CH₃ H m 6.05 m 1.90 m 4.09 t 1.36 6.8 9 7														

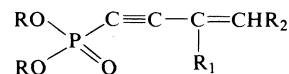
Déplacements chimiques (p.p.m.)

NOTE: m, massif; s, singulet; d, doublet; q, quadruplet; t, triplet.

TABLEAU 4. Déplacements chimiques et constantes de couplage des cétophosphonates

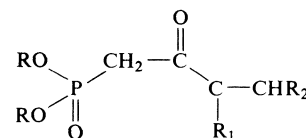
Cétophosphonates	Déplacement chimique des protons (p.p.m.)												Constantes de couplage (Hz)								
	(a)			(b)			(b')			(c)			(d)			(e)					
	Ex	Th		Ex	Th		Ex	Th		Ex	Th		Ex	Th		Ex	Th		J_{P-Hc}	J_{a-b}	J_{P-Hc}
	q	q		d	d		s	m		m			t								
	6.84	6.83		1.89	1.84		1.74	1.70		3.96			1.22			9	7	22			
	d	d		s	m					4.02			t								
	5.97	5.96		1.83	1.82								1.26			9		22			
	d	d		q	q		t	t		m			t								
	5.98	5.95		2.22	2.18		0.99	0.99		4.00			1.25			9	1.4	22			
	q	q		d	d		s	m					d								
	6.92	6.84		1.90	1.86		1.76	1.70					3.70			12	7	22			

TABLEAU 5. Détermination des moments dipolaires des phosphonates énynes



Composés			Isomère	Solvant	ϵ_1	d_1^t	γ (D)
R	R ₁	R ₂					
C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	Z	C ₆ H ₆	2.0148	0.7738/25	3.68
C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	Z	C ₆ H ₆	2.0148	0.7738/25	3.44
CH ₃	CH ₃	CH ₃	Z	C ₆ H ₆	2.0148	0.7738/25	3.57
CH ₃	CH ₃	CH ₃	E	C ₆ H ₆	2.0148	0.7738/25	2.82
CH ₃	C ₂ H ₅	H		CCl ₄	2.2363	1.5843/25	3.45
C ₂ H ₅	CH ₃	H		CCl ₄	2.2363	1.5843/25	3.28

TABLEAU 6. Détermination des moments dipolaires des β-cétophosphonates



Composés			Isomère	Solvant	ϵ_1	d_1^t	γ (D)
R	R ₁	R ₂					
C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	E	C ₆ H ₆	2.0148	0.7738/25	3.12
CH ₃	CH ₃	CH ₃	E	CCl ₄	2.2363	1.5843/25	3.18
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H		C ₆ H ₆	2.0148	0.7738/25	3.09
C ₂ H ₅	CH ₃	H		CCl ₄	2.2363	1.5843/25	3.15

25°C) comme solvants à l'aide d'un dipolmètre WTW type DM 01 comportant des cellules du type DFL2. Les résultats obtenus se trouvent rassemblés dans les tableaux 5 et 6.

- I. A. FAVORSKAYA et L. V. FEDEROVA. Zh. Obshch. Khim. **23**, 47 (1953).
- I. A. FAVORSKAYA et L. V. FEDEROVA. Zh. Obshch. Khim. **24**, 242 (1954).
- I. A. FAVORSKAYA et E. AUVINEN. Zh. Org. Khim. **484**, (1965).
- G. PEIFFER, R. FREZE et A. GUILLEMONAT. Bull. Soc. Chim. **4117** (1969).
- G. STURTZ, C. CHARRIER et H. NORMANT. Bull. Soc. Chim. **1707** (1966).
- M. BERTRAND et H. MONTI. Tetrahedron Lett. **9**, 1069 (1968).
- H. MONTI. C.R. **265**, 522 (1967).
- D. E. MCGREER, N. W. K. CHIU et M. G. VINJE. Can. J. Chem. **43**, 1398 (1965).
- G. PEIFFER et M. FAURE. C.R. **268**, 358 (1969).
- M. FAURE. Thèse, Docteur ingénieur. Marseille, n° CNRS A.O. 7878 (1973).
- P. ARNAUD, R. PERRAUD et Y. ARMAND. Bull. Soc. Chim. **1893** (1965).
- L. V. QUANG et P. CADIOT. Bull. Soc. Chim. **1525** (1965).
- E. GAYDOU, J. LLINAS, G. PEIFFER et A. GUILLEMONAT. Ann. Fac. Sci. Marseille, **43A**, 83 (1970).
- G. HEDESTRAND. Z. Phys. Chem. **2** (B), 428 (1939).
- E. M. GAYDOU. J. Chim. Phys. **69**, 1733 (1972).