

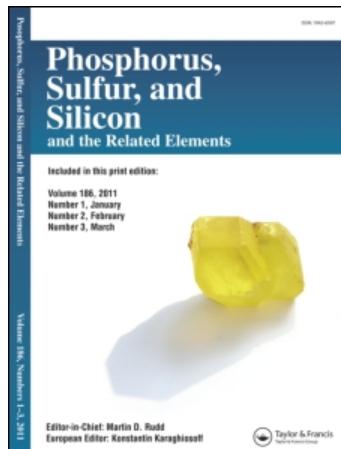
This article was downloaded by:

On: 28 January 2011

Access details: Access Details: Free Access

Publisher Taylor & Francis

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713618290>

ACTION DU DIETHYLPHOSPHITE ET DE LA P-CHLORODIPHENYLPHOSPHINE SUR LES β -ACYLACRYLATES ET LES 2-ENE-1,4-DIONES: SYNTHESE DE $\gamma\beta'$ -CETOESTERPHOSPHONATES ET DE 3-(DIPHENYLPHOSPHINEOXDE)-FURANES

Soufiane Touil^a; Hedi Zantour^a

^a Laboratoire de Synthèse Organique, Faculté des Sciences, Tunis, Tunisie

To cite this Article Touil, Soufiane and Zantour, Hedi(1997) 'ACTION DU DIETHYLPHOSPHITE ET DE LA P-CHLORODIPHENYLPHOSPHINE SUR LES β -ACYLACRYLATES ET LES 2-ENE-1,4-DIONES: SYNTHESE DE $\gamma\beta'$ -CETOESTERPHOSPHONATES ET DE 3-(DIPHENYLPHOSPHINEOXDE)-FURANES', *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 131: 1, 183 — 189

To link to this Article: DOI: 10.1080/10426509708031606

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/10426509708031606>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

ACTION DU DIETHYLPHOSPHITE ET DE LA P-CHLORODIPHENYLPHOSPHINE SUR LES β-ACYLACRYLATES ET LES 2-ENE-1,4-DIONES

SYNTHESE DE γ,β' -CETOESTERPHOSPHONATES ET DE 3-(DIPHENYLPHOSPHINEOXIDE)-FURANES

SOUFIANE TOUIL and HEDI ZANTOUR

Laboratoire de Synthèse Organique, Faculté des Sciences, 1060- Tunis (Tunisie)

(Received 3 July 1997; In final form 2 September 1997)

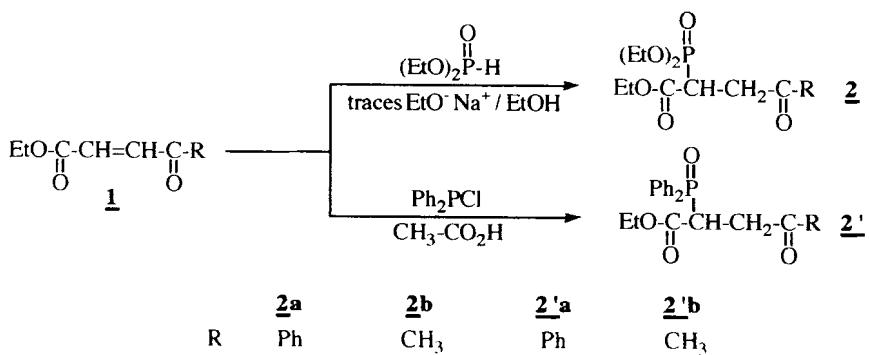
Diethylphosphite and p-chlorodiphenylphosphine react with β -acylacrylates to give γ,β' -ketoester-phosphonates **2** and **2'**. When reacted with 2-ene-1,4-diones, in the same conditions, p-chlorodiphenylphosphine leads directly to 3-(diphenylphosphineoxide)-furans **4**. The structure of all obtained products is confirmed by NMR and IR spectroscopy.

Keywords: Ketoesterphosphonate; phosphofuran; ^{31}P NMR; ^{13}C NMR; ^1H NMR; IR

INTRODUCTION

Dans de précédentes publications, nous nous sommes intéressés à la synthèse et à la réactivité de cétones α , β et γ -phosphonatées.^[1–4] Poursuivant cette étude, nous avons envisagé la synthèse de γ,β' -dicéto et cétoesterphosphonates. A notre connaissance, peu de travaux relatifs à la synthèse de tels composés, ont été publiés.^[5–7] Parmi ces travaux, la méthode décrite par Kreutzkamp et Coll,^[5] faisant intervenir l'addition basocatalysée du diéthylphosphite sur le dibenzoyléthylène, s'avère la plus directe. Il nous a paru donc, intéressant d'étendre ce procédé à quelques β -acylacrylates d'éthyle.

D'autre part, nous montrons dans ce travail, que l'action de la p-chlorodiphénylphosphine sur les β -acylacrylates et les 2-ène-1,4-diones, dans les con-



ditions de la réaction de Conant,^[8] constitue une voie originale et performante d'accès aux γ,β' -cétoesterphosphonates et aux 3-phosphofuranes.

RESULTATS ET DISCUSSION

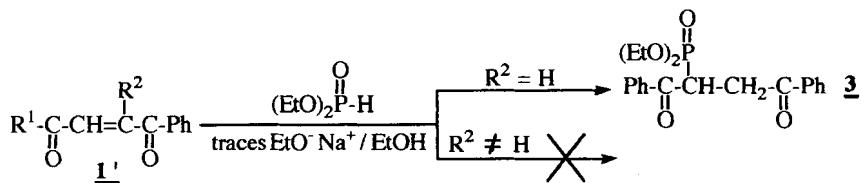
Action du diéthylphosphite et de la p-chlorodiphénylphosphine sur les β -acylacrylates d'éthyle: Synthèse des γ,β' -cétoesterphosphonates

Pour accéder aux γ,β' -cétoesterphosphonates, nous avons utilisé deux stratégies de synthèse.

La première fait intervenir l'addition baso-catalysée du diéthylphosphite sur les β -acylacrylates 1. Le catalyseur étant un alcoolate de sodium en solution dans son alcool. (Schéma 1).

La deuxième méthode, que nous avons élaboré pour accéder à ce type de composés, utilise l'action de la p-chlorodiphénylphosphine sur les éthyléniques 1, en présence d'acide acétique. Réalisée dans les conditions de la réaction de Conant,^[8] cette voie de synthèse conduit aux composés 2' avec des rendements de l'ordre de 90%. (Schéma 1).

Nous avons constaté que le phosphore s'additionne régiosélectivement sur le carbone éthylénique en α du CO_2Et ; en effet, les résultats de la RMN du ^{13}C montrent que la constante de couplage entre le phosphore et le carbone cétonique varie de 10,9 à 16,6 Hz. Ces valeurs correspondent bien à un couplage en ^3J , conformément aux données de la littérature concernant les constantes de couplage J_{CP} dans les cétones β et γ -phosphonatées.^[2-3] Cette régiosélectivité peut être attribuée au fait que dans les β -acylacrylates d'éthyle, le groupement acyle (COPh ou COCH_3) est plus attracteur d'électrons que le substituant CO_2Et . En



SCHEMA 2

effet, les travaux antérieurs concernant l'addition du nitrométhane^[9] et du méthanol^[10-11] sur le β -benzoylacrylate de méthyle, montrent que l'attaque se fait sélectivement sur le carbone éthylénique en α de la fonction ester. En plus, les calculs de densité électronique des carbones éthyléniques dans de tels β -acrylates, effectués à l'aide de la méthode de Hückel, montrent que le carbone en α de la fonction ester est le plus électrophile.^[10-11]

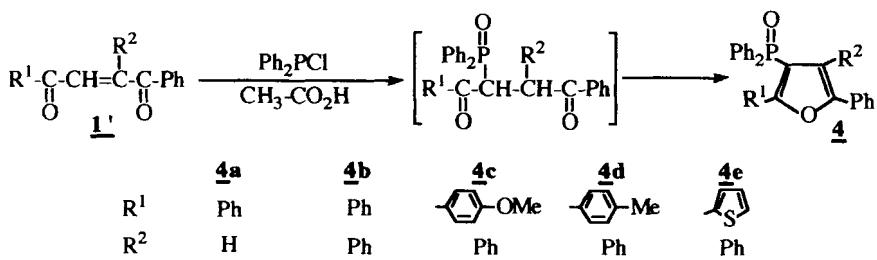
Action du diéthylphosphite sur les 2-ène-1,4-diones

L'action du diéthylphosphite sur les 2-ène-1,4-diones **1'**, dans les mêmes conditions, ne conduit à la dicétone phosphorée attendue que dans le cas du 1,2-dibenzoyléthylène ($\text{R}^2 = \text{H}$). Dans les autres cas ($\text{R}^2 \neq \text{H}$), on récupère les produits de départ, même après un chauffage prolongé à reflux d'éthanol. (Schéma 2).

Action de la p-chlorodiphénylphosphine sur les 2-ène-1,4-diones: Synthèse des 3-phosphofuranes

En opposant les éthyléniques **1'** à la p-chlorodiphénylphosphine, dans les mêmes conditions que précédemment, nous avons remarqué que la réaction ne s'arrête pas au stade de la dicétone phosphorée, mais conduit directement au 3-phosphofuran correspondant **4**, avec des rendements allant de 70 à 85%. (Schéma 3).

Comparée avec les méthodes d'accès aux furanes phosphorés, décrites dans la littérature^[5-7] qui sont limitées par la difficulté d'obtention des produits de base, par l'utilisation de plusieurs étapes, ou bien par les conditions opératoires drastiques, la méthode que nous décrivons ici s'avère plus simple et plus générale.

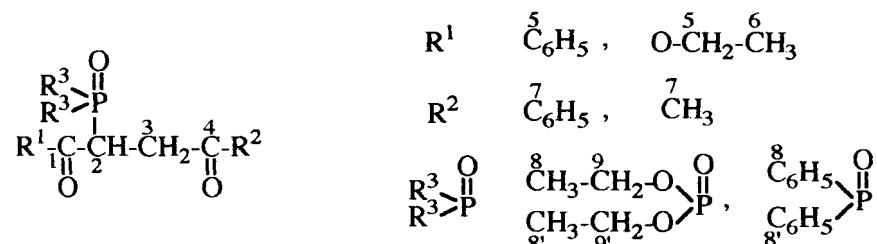


ETUDE SPECTROGRAPHIQUE

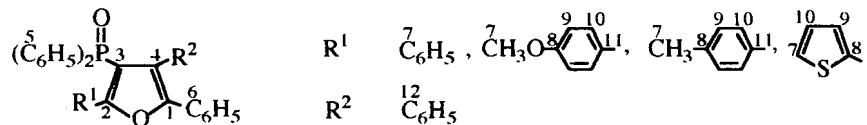
Les résultats de la RMN du ^1H et du ^{13}C (Tableaux I et II) sont conformes aux structures des composés obtenus. L'analyse de ces données révèle que pour les composés **2**, **2'** et **3**, les deux groupements éthoxy, ainsi que les deux groupements phényle directement liés au phosphore, sont magnétiquement non équivalents; ceci peut être dû au fait que le phosphore est en α d'un carbone asymétrique.^[3]

Pour les furanes phosphorés **4**, les déplacements chimiques des carbones du cycle furanique (Tableau II) sont conformes à certaines données de la littéra-

TABLEAU I ^{13}C NMR pour les composés **2**, **2'** et **3**: δ en ppm (J_{CP} en Hz)



	2a	2b	2'a	2'b	3
C_1	172,5	171,6	168,6	168,0	197,8
C_2	28,4(135,8)	27,9(131,4)	43,4(59,7)	42,8(59,5)	45,4(252,6)
C_3	33,1	36,9	35,1	38,9	39,0
C_4	197,3(16,6)	205,4(14,5)	196,7(11,9)	204,6(12,1)	201,7(10,9)
C_5	60,2	59,4	61,4	60,9	126,1-136,8
C_6	14,0	13,2	13,3	12,9	-
C_7	125,4-136,3	30,0	128,1-135,8	29,1	126,1-136,8
C_8	15,9(7,1)	15,6(5,4)	128,1-135,8	127,8-131,9	15,9(7,1)
C_8'	16,2(5,9)	16,3(2,4)	128,1-135,8	127,8-131,9	16,1(7,0)
C_9	63,4(5,8)	62,4(6,7)	-	-	64,7(6,1)
C_9'	63,6(6,4)	62,9(6,3)	-	-	64,9(6,0)

TABLEAU II ^{13}C NMR pour les 3-phosphofuranes 4: δ en ppm (J_{CP} en Hz)

	4a	4b	4c	4d	4e
C ₁	152,3(13,3)	147,2	148,1	147,5	146,9
C ₂	158,6(15,8)	151,9	153,7	152,3	153,0
C ₃	113,5(115,8)	124,3(174,2)	124,8(170,5)	124,0(171,4)	120,3(166,2)
C ₄₋₆	110,6-133,0	123,2-133,6	114,1-134,2	121,4-137,6	122,5-134,0
C ₇	110,6-133,0	123,2-133,6	55,5	21,0	143,0
C ₈	-	-	163,2	121,4-137,6	145,1
C ₉₋₁₁	-	-	114,1-134,2	121,4-137,6	122,5-134,0
C ₁₂	-	123,2-133,6	114,1-134,2	121,4-137,6	122,5-134,0

ture.^[12] Les carbones en α , α' de l'oxygène résonnent vers 150 ppm. Le carbone directement lié au phosphore résonne dans la région de $\delta = 110$ à 125 ppm et montre un couplage avec le phosphore avec une constante de couplage $^{1}\text{J}_{\text{CP}}$ variant entre 115 et 175 Hz.

PARTIE EXPERIMENTALE

Les spectres de RMN de ^{31}P , ^{13}C , ^1H ont été enregistrés en solution dans CDCl_3 sur un spectrographe Bruker 300. Les déplacements chimiques, exprimés en ppm, sont comptés positivement à champ faible par rapport au TMS comme référence interne pour le ^1H et le ^{13}C et par rapport à H_3PO_4 à 85% comme référence externe pour le ^{31}P . Pour la RMN du ^1H , les multiplicités des signaux sont indiquées par les abréviations suivantes: s: singulet, d: doublet, t: triplet, q: quadruplet, qp: quintuplet, m: multiplet.

Les spectres IR ont été réalisés en solution dans le CHCl_3 sur un spectromètre Perkin Elmer Paragon 1000 PC dont la précision de mesure est de 4 cm^{-1} dans le domaine 4000-400 cm^{-1} .

Les points de fusion ont été déterminés par la méthode des capillaires avec un appareil Buchi.

La séparation des produits a été faite par chromatographie sur colonne de gel de silice 60 (Fluka).

Synthèse des γ, β' -cétoesterphosphonates 2

A un mélange de 0,05 mole de l'éthylénique 1^[13] et 0,05 mole de diéthylphosphite dans 25 ml d'éthanol absolu, on ajoute goutte à goutte et sous agitation, une solution de 0,25 g de sodium dans 5 ml d'éthanol absolu. Une fois l'addition

terminée, on porte sous reflux d'éthanol pendant 2 heures. Après évaporation de l'éthanol, on ajoute 50 ml de chloroforme. La phase organique est lavée à l'eau (2×25 ml), sèchée sur MgSO_4 puis concentrée sous vide. Le résidu obtenu est chromatographié sur colonne de gel de silice en utilisant l'éther comme éluant.

2a: Huile, Rdt = 67%, RMN ^{31}P : δ = 20.4, RMN ^1H : δ = 1.05–1.27(m, 9H, $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-O}$), 3.36(m, 2H, $\text{CH}_2\text{-C(O)}$), 3.74(m, 1H, CH-P(O)), 3.96–4.12(m, 6H, $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-O}$), 7.22–7.90(m, 5H, H arom.), IR: $\nu_{\text{C=O}} = 1686 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{CO}_2\text{Et}} = 1728 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{P=O}} = 1276 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{P-O-C}} = 1066 \text{ cm}^{-1}$.

2b: Huile, Rdt = 71%, RMN ^{31}P : δ = 20.3, RMN ^1H : δ = 1.03–1.47(m, 9H, $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-O}$), 2.14(s, 3H, $\text{CH}_3\text{-C(O)}$), 2.57(m, 2H, $\text{CH}_2\text{-C(O)}$), 3.23(m, 1H, CH-P(O)), 3.92–4.27(m, 6H, $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-O}$), IR: $\nu_{\text{C=O}}$, $\nu_{\text{CO}_2\text{Et}}$: 1723 cm^{-1} , $\nu_{\text{P=O}} = 1272 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{P-O-C}} = 1068 \text{ cm}^{-1}$.

Synthèse des γ, β' -cétoesterphosphonates 2'

Un mélange de 0,055 mole de l'éthylénique **1** dans 50 ml d'acide acétique glacial est additionné goutte à goutte et sous agitation à 0,05 mole de p-chlorodiphénylphosphine, sous atmosphère d'azote. Une fois l'addition terminée, on ajoute 0,5 ml d'eau distillée et on porte sous reflux pendant 2 heures. Après retour à la température ambiante, on ajoute 150 ml d'eau et on extrait avec un égal volume de chloroforme. La phase organique obtenue est lavée avec 150 ml d'une solution aqueuse saturée de NaHCO_3 , sèchée sur MgSO_4 puis concentrée sous vide. Le résidu obtenu est chromatographié sur colonne de gel de silice en utilisant l'éther comme éluant.

2'a: Fusion: 114°C, Rdt = 98%, RMN ^{31}P : δ = 30.5, RMN ^1H : δ = 0.85(t, 3H, $^3\text{J}_{\text{HH}} = 7.1 \text{ Hz}$, $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-O}$), 3.71(m, 2H, $\text{CH}_2\text{-C(O)}$), 3.89(q, 2H, $^3\text{J}_{\text{HH}} = 7.1 \text{ Hz}$, $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-O}$), 4.29(m, 1H, CH-P(O)), 7.29–7.94(m, 15H, H arom.), IR: $\nu_{\text{C=O}} = 1686 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{CO}_2\text{Et}} = 1729 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{P=O}} = 1267 \text{ cm}^{-1}$.

2'b: Huile, Rdt = 84%, RMN ^{31}P : δ = 29.9, RMN ^1H : δ = 0.85(t, 3H, $^3\text{J}_{\text{HH}} = 7.0 \text{ Hz}$, $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-O}$), 2.08(s, 3H, $\text{CH}_3\text{-C(O)}$), 3.07(m, 2H, $\text{CH}_2\text{-C(O)}$), 3.85(q, 2H, $^3\text{J}_{\text{HH}} = 7.0 \text{ Hz}$, $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-O}$), 4.10(m, 1H, CH-P(O)), 7.20–8.10(m, 10H, H arom.), IR: $\nu_{\text{C=O}}$, $\nu_{\text{CO}_2\text{Et}}$: 1722 cm^{-1} , $\nu_{\text{P=O}} = 1269 \text{ cm}^{-1}$.

Synthèse de la γ, β' -dicétophosphonate 3

Le composé **3** est préparé à partir du 1,2-dibenzoyléthylène, selon le même mode opératoire utilisé pour la synthèse des cétoesters phosphonatés 2.

3: Fusion: 93°C; Rdt = 83%, RMN ^{31}P : δ = 22.8, RMN ^1H : δ = 1.19–1.35(m, 6H, $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-O}$), 3.59(m, 2H, $\text{CH}_2\text{-C(O)}$), 3.87(m, 1H, CH-P(O)),

4.00–4.25(m, 4H, $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-O}$), 7.25–8.11(m, 10H, H arom.), IR: $\nu_{\text{C=O}} = 1681 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{P=O}} = 1271 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{P-O-C}} = 1036 \text{ cm}^{-1}$.

Synthèse des 3-phosphofuranes 4

Les furanes **4** ont été préparés à partir des éthyléniques **1'**,^[14–15] selon le même mode opératoire utilisé pour la synthèse des composés **2'**.

4a: Fusion: 180°C, Rdt = 85%, RMN ^{31}P : $\delta = 20.9$, RMN ^1H : $\delta = 6.27$ (d, 1H, $^{2}\text{J}_{\text{PH}} = 6.1$ Hz, H furyl), 6.93–8.05(m, 20H, H arom.), IR: $\nu_{\text{P=O}} = 1277 \text{ cm}^{-1}$.

4b: Fusion: 75°C, Rdt = 70%, RMN ^{31}P : $\delta = 16.8$, RMN ^1H : $\delta = 6.88$ –8.00(m, 25H, H arom.), IR: $\nu_{\text{P=O}} = 1286 \text{ cm}^{-1}$.

4c: Fusion: 95°C, Rdt = 75%, RMN ^{31}P : $\delta = 18.2$, RMN ^1H : $\delta = 3.84$ (s, 3H, O-CH₃), 6.90–8.10(m, 24H, H arom.), IR: $\nu_{\text{P=O}} = 1285 \text{ cm}^{-1}$.

4d: Fusion: 89°C, Rdt = 72%, RMN ^{31}P : $\delta = 17.5$, RMN ^1H : $\delta = 2.35$ (s, 3H, CH₃), 6.95–8.02(m, 24H, H arom.), IR: $\nu_{\text{P=O}} = 1282 \text{ cm}^{-1}$.

4e: Fusion: 103°C, Rdt = 82%, RMN ^{31}P : $\delta = 17.0$, RMN ^1H : $\delta = 6.72$ –7.98(m, 23H, H arom.), IR: $\nu_{\text{P=O}} = 1285 \text{ cm}^{-1}$.

References

- [1] A. Ben Akacha, S. Barkallah et B. Baccar, *Phosphorus, Sulfur and Silicon*, **69**, 163 (1992).
- [2] S. Barkallah, M. Boukraa, H. Zantour et B. Baccar, *Phosphorus, Sulfur and Silicon*, **108**, 51 (1996).
- [3] S. Touil, E. Kremp, B. Baccar et H. Zantour, *J. Soc. Chim. Tunisie*, (1997) (sous presse).
- [4] S. Touil, M. T. Ben Dhia, H. Zantour et B. Baccar, *Phosphorus, Sulfur and Silicon*, **1**, 295 (1996).
- [5] N. Kreutzkamp et W. Mengel, *Arch. Pharm. (Weinheim)*, **300**, 389 (1967).
- [6] F. Ramirez, O. P. Madan et C. P. Smith, *J. Org. Chem.*, **30**, 2284 (1965).
- [7] I. Truel, A. Mohamed-Hachi, E. About-Jaudet et N. Collignon, *Synth. Commun.*, **27**, 1165 (1997) et références citées.
- [8] J. B. Conant, J. Braverman et R. Hussey, *J. Am. Chem. Soc.*, **45**, 168 (1921).
- [9] G. P. Rice, *J. Am. Chem. Soc.*, **65**, 222 (1923).
- [10] N. Sugiyama, T. Gasha, H. Kataoka et C. Kashima, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, **41**, 971 (1968).
- [11] N. Sugiyama, T. Gasha, H. Kataoka et C. Kashima, *J. Chem. Soc., (B)*, 1060 (1969).
- [12] M. Dandarova et D. Vegh, *Magn. Reson. Chem.*, **30**, 1141 (1992).
- [13] N. El-Ghandour, O. Henri-Rousseau et J. Soulier, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 2817 (1972) et références citées.
- [14] F. R. Japp et F. Klingemann, *J. Chem. Soc.*, 662 (1890).
- [15] S. H. Demirdji, M. J. Haddadin et C. H. Issidorides, *J. Heterocyclic Chem.*, **22**, 495 (1985).