

Preliminary communication

Phosphoramidures lithiens. Alcoylation assistée par un anion lithien en β à l'azote

PHILIPPE SAVIGNAC et GILBERT LAVIELLE

Laboratoire de Synthèse Organique E.R.A. 31 Faculté des Sciences, Tour 44-45, 4 place Jussieu, 75230 Paris Cedex 05 (France)

MICHEL DREUX

Centre M. Delepine, Chimie Organique du Phosphore, CNRS, 45 Orléans-02 (France)

(Reçu le 20 janvier 1973)

SUMMARY

Lithium amides obtained from β amino phosphoramidates are prepared and used in THF; with alkylating reagents elimination or alkylation reactions take place simultaneously with cyclisation.

Comparés aux phosphoramidures sodiques¹, les phosphoramidures lithiens présentent une réactivité nucléophile beaucoup plus faible. Les réactions d'alcoylation, bien que favorisées dans les solvants basiques tel que le THF, sont très limitées. Seuls, l'iodure de méthyle et le bromure d'allyle réagissent bien; le bromure de butyle par contre demeure inactif.

Il est probable que la délocalisation de la charge sur le phosphoryle associée au caractère covalent de la liaison azote lithium entraîne une nette diminution de la réactivité nucléophile de ces composés.

Nous avons pu mettre en évidence les conditions d'activation de ces phosphoramidures lithiens en formant un second anion en β du premier. Nous présentons ici les premiers résultats de cette étude.

Ainsi l'action du butyllithium dans le THF sur le phosphoramide I porteur d'un groupe aminé secondaire en β conduit au dérivé bimétallé II.



Opposé à un halogénure d'alcoyle II fournit après hydrolyse, suivant la nature de l'halogénure, les diamides cycliques ou diazaphospholanes III et IV (Tableau 1).

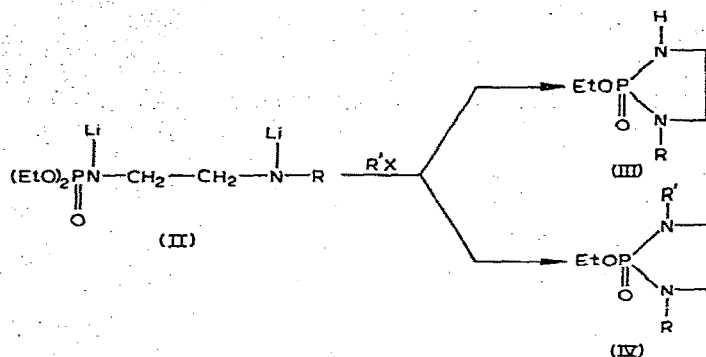
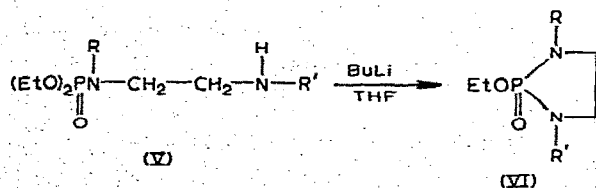


TABLEAU 1

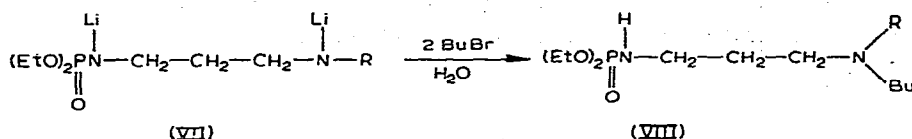
Phosphoramidate I	Réactif	Diazaphospholane	
		III	IV
		Rdt (%)	Rdt (%)
R = CH ₃	ICH ₃		70
R = C ₂ H ₅	ICH ₃		80
R = i-C ₃ H ₇	ICH ₃		80
R = i-C ₃ H ₇	BrBu		65
R = i-C ₃ H ₇	Et ₂ SO ₄	60	
R = i-C ₃ H ₇	ClC(CH ₃) ₃	65	
R = i-C ₃ H ₇	BrCH ₂ CH ₂ C ₆ H ₅	63	
R = t-C ₄ H ₉	ICH ₃		80

Nous verrons que la formation de ces deux composés ne s'explique que par une réaction d'élimination sur l'halogénure dans le cas de III et par une réaction d'alcoylation pour IV simultanées avec la cyclisation.

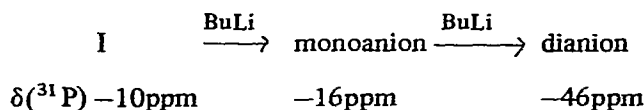
Nous avons vérifié que II en l'absence d'agent alcoylant, ne conduit pas directement à une forme cyclique; d'autre part, nous savons que la cyclisation intramoléculaire des anions lithiens issus de V est extrêmement rapide et conduit au diazaphospholane VI², avec des rendements élevés quels que soient R et R'.



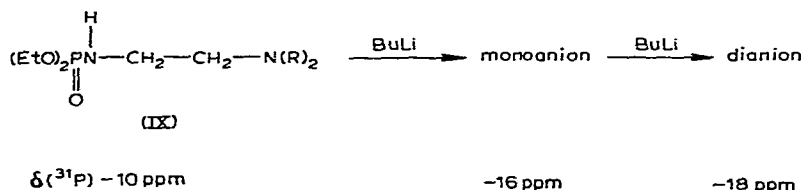
Soulignons enfin que cet effet d'assistance perd toute efficacité sitôt que le second anion est placé en γ ; ainsi, la condensation du bromure de butyle sur l'intermédiaire VII provenant de l'action de deux équivalents de butyllithium conduit à la formation d'un phosphoramide VIII alcoylé uniquement en γ .



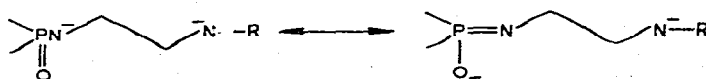
Ces observations nous conduisent à admettre l'existence d'un intermédiaire à partir duquel l'alcoylation ou l'élimination et la cyclisation se feraient simultanément. Cette hypothèse a été vérifiée par les résultats de RMN du ^{31}P (H_3PO_4 en référence externe).



Alors que l'addition d'un équivalent de butyllithium à I ne provoque qu'un léger déplacement chimique vers les champs faibles, il est frappant de constater que l'addition d'un second équivalent de butyllithium fait passer le déplacement chimique de -16 à -46 ppm. On vérifie aisément en opposant IX à deux équivalents de butyllithium que cet effet de déblindage n'est pas dû à la formation directe d'un complexe entre le butyllithium et le monoanion lithien.

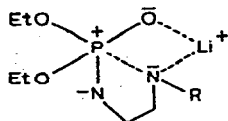


En définitive, il s'agit de rendre cohérents, en faisant intervenir un intermédiaire unique, deux faits expérimentaux. Le premier purement chimique consiste en un accroissement de la nucléophilie et de la basicité de l'anion lithien en α du phosphore. Notons que si une structure linéaire du dianion était conservée, l'amidure de bout de chaîne, non délocalisé, posséderait une réactivité nucléophile supérieure et réagirait le premier.



Le second est cette énorme variation du déplacement chimique que, dans l'état actuel de nos recherches, seule une redistribution des charges autour du phosphore permet d'interpréter. On se trouve dans une zone des déplacements chimiques correspondants aux sels de phosphoniums³.

Il nous paraît logique d'attribuer la structure suivante à l'intermédiaire réactionnel, alcoylation ou élimination et cyclisation se produisant simultanément.



BIBLIOGRAPHIE

- 1 P. Savignac, J. Chenault et M. Dreux, *Tetrahedron Lett.*, (1971) 4109.
- 2 P. Savignac, M. Dreux et G. Lavielle, Travaux inédits.
- 3 L.J. Griffith et M. Grayson (Réd.), *Topics in Phosphorus Chemistry*, Vol. 5, Wiley, New York, 1967.