

## Preliminary communication

### Formation et réactivité de carbanions $\alpha$ phosphoramides. Mise en évidence d'une nouvelle réaction d'élimination

PHILIPPE SAVIGNAC et YVES LEROUX

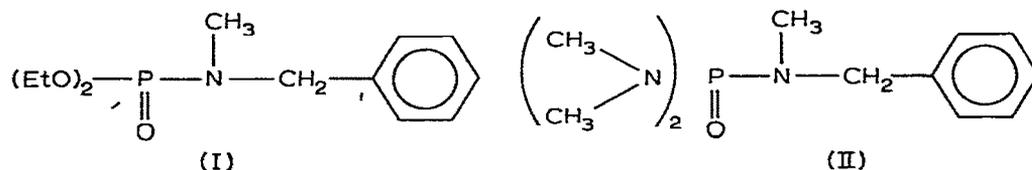
Laboratoire de Synthèse Organique, E.R.A. CNRS no. 31, Université de Paris VI,  
Tour 44–45, 3e étage, 4 Place Jussieu, 75230 Paris Cedex 05 (France)

(Reçu le 20 juin 1973)

#### SUMMARY

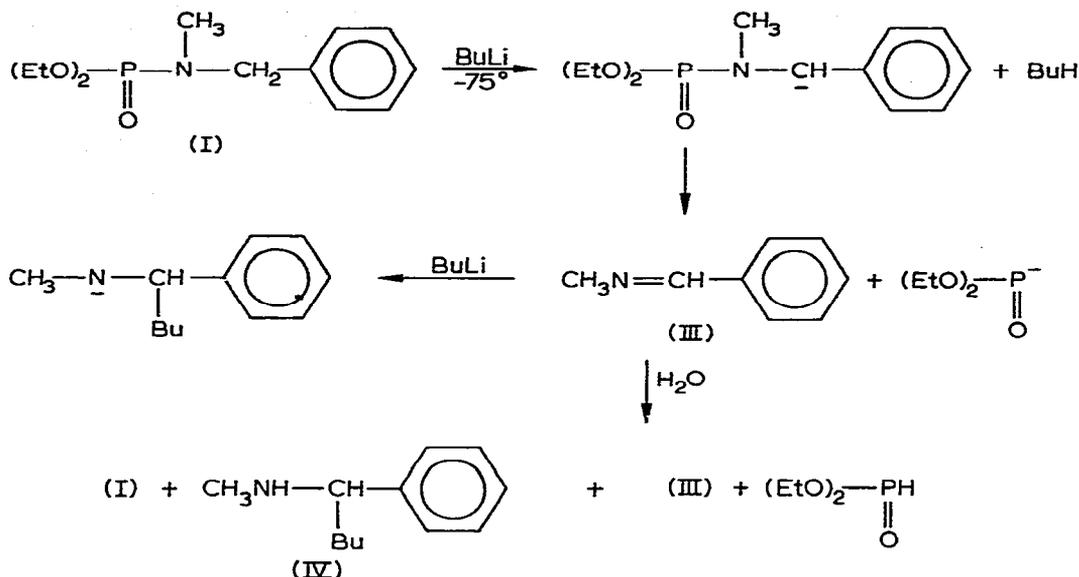
The reactivity of (diethoxy)-*N*-methyl-*N*-benzyl phosphoramidate (I) and bis(dimethylamino)-*N*-methyl-*N*-benzyl phosphoramidate (II) when treated with strong bases (RLi, R<sub>2</sub>NLi) is very different: (I) gives a novel elimination, whereas (II) under the same experimental conditions gives a stable carbanion whose reactivity has been investigated.

En relation avec nos études antérieures<sup>1</sup> portant sur la réactivité de la liaison P–N, nous avons été surpris de constater que les phosphoramides (I) et (II) ont un comportement différent vis-à-vis des bases fortes (RLi, R<sub>2</sub>NLi).



#### Cas de (I)

(I) traité par un équivalent de *n*-butyllithium (BuLi) ou de méthyllithium (MeLi) dans le THF à  $-70^{\circ}$  fournit en quelques minutes après hydrolyse, trois composés (I, III, IV). On peut rendre compte de la formation de ces produits selon le schéma réactionnel suivant:



Puisque, d'après ce schéma, on consomme 2 équivalents de BuLi, il est normal de récupérer une quantité importante de produit de départ (I) lorsqu'on en utilise un seul équivalent. Il est intéressant de noter que (I) est récupéré inchangé après réaction avec un hydrure ou un amidure alcalin (NaH, NaNH<sub>2</sub>), avec un organomagnésien (CH<sub>3</sub>MgX) ainsi qu'avec le pipéridinure lithien. Les proportions relatives de (III), (IV) et (I) sont variables et dépendent du sens d'introduction des réactifs et de la durée de la manipulation ainsi que de la quantité de BuLi ajoutée. La composition des produits de la réaction est consignée dans le tableau 1.

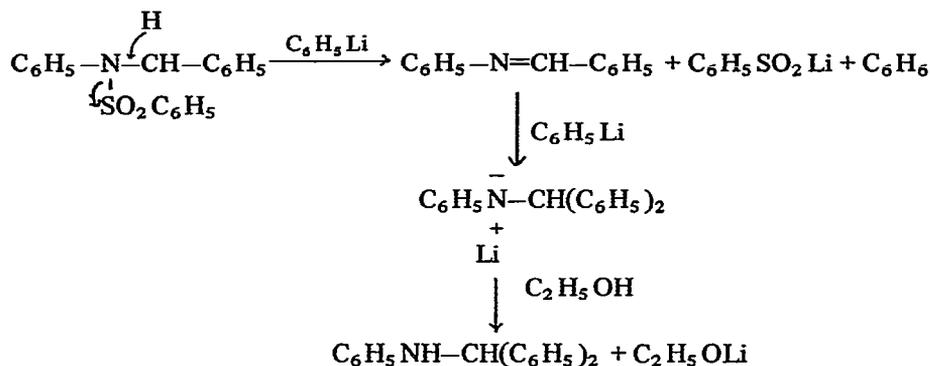
TABLEAU 1  
 RÉACTIONS DE (I) AVEC BuLi ET H<sub>2</sub>O

Méthode d'Addition	Produits
Addition 1 équiv. BuLi puis H <sub>2</sub> O	(I) (III) → (IV) (traces)
Addition 2 équiv. BuLi puis H <sub>2</sub> O	(III) → (IV)
Addition inverse 2 équiv. BuLi	(IV)

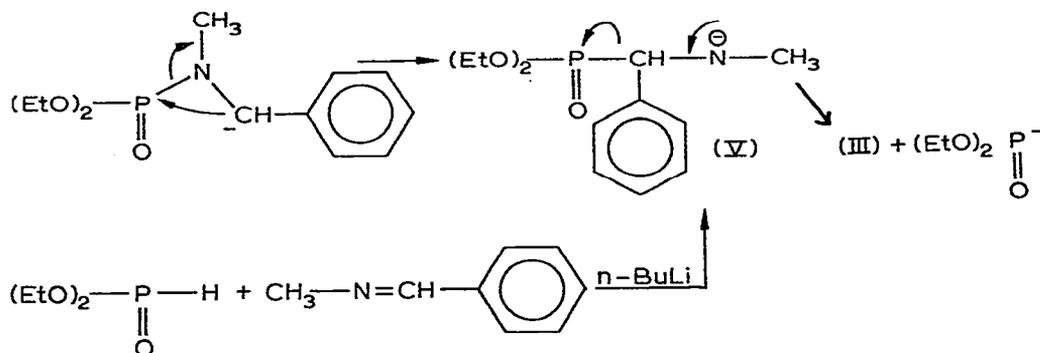
L'utilisation de (i-Pr)<sub>2</sub>NLi dans les mêmes conditions a permis d'éliminer le stade de butylation de l'imine (III), mais dans ce cas, (III) doit sûrement être métallé par l'amidure présent et se dégrade lentement dans le milieu. Si, dans cette expérience, l'hydrolyse est effectuée quelques minutes après la fin de l'addition du réactif, on obtient après distillation l'imine (III) non souillée en quantité appréciable (40–45%).

Cette nouvelle réaction d'élimination est comparable à la coupure basique d'aryl-sulfonamides déjà mentionnée dans la littérature<sup>2</sup>. Negishi et Day<sup>3</sup> sur un substrat très

voisin du nôtre, constatent le même phénomène: addition du phényllithium ( $C_6H_5Li$ ) sur l'imine formée dans la première étape:



Pour notre part, bien que l'hypothèse d'une  $\beta$  élimination soit la plus probable, nous pensons qu'il ne serait peut être pas déraisonnable d'envisager un mécanisme faisant intervenir en premier lieu un réarrangement électrophile 1,2 du type Wittig suivi d'une  $\beta$  élimination. Ceci permettrait de rendre compte plus logiquement de la coupure de la liaison P-N dont on connaît la stabilité en milieu basique. Un réarrangement de ce type a été proposé pour la première fois par Corbel et Sturtz<sup>4</sup> dans le cas de carbanions phosphorylés. Dans notre cas, le produit de réarrangement serait (V). Par ailleurs, nous avons vérifié que la métallation (par *n*-BuLi ou *i*-Pr<sub>2</sub>NLi dans les conditions précédentes) de l' $\alpha$  amino-phosphonate obtenu selon Fields<sup>5</sup> par addition du diéthyl phosphite sur l'imine III, fournit quantitativement les mêmes produits de réaction que précédemment.



#### Cas de (II)

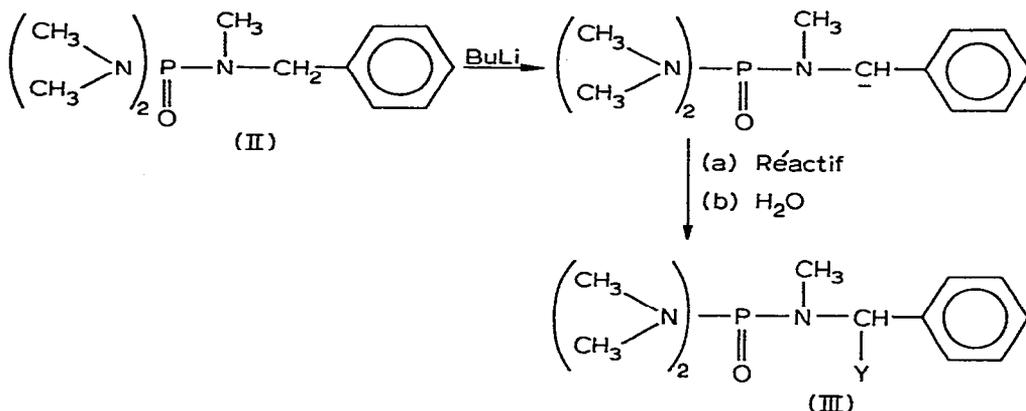
Les tentatives de métallation de (II) au moyen des amidures lithiens dans le THF n'ont donné aucun résultat, (II) est récupéré inchangé après hydrolyse bien qu'une coloration rouge durable puisse laisser croire à la présence d'un carbanion benzylique. Un équilibre doit probablement exister, les acidités des deux entités étant sûrement voisines. Par contre, (II) traité par un équivalent de *n*-BuLi dans le THF à  $-70^\circ$  donne une solution

colorée en rouge très foncé. Cette couleur ne disparaît pas dans le temps. Après une heure de contact, l'hydrolyse fournit (II) inchangé. Nous sommes donc en présence d'un carbanion stable. Sa réactivité est en cours d'étude et dans le tableau 2, nous avons consigné quelques résultats obtenus avec divers réactifs électrophiles.

TABLEAU 2

REACTIONS DE (II) AVEC DIVERS REACTIFS ELECTROPHILES

Réactif	Produit	Rdt (%)
$\text{ICH}_3$	$\text{Y} = \text{CH}_3$	100
$\text{ClCH}_2\text{OCH}_3$	$\text{Y} = \text{CH}_2\text{OCH}_3$	100
$n\text{-BuBr}$	$\text{Y} = n\text{-Bu}$	80
$\text{BrCH}_2\text{-CH=CH}_2$	$\text{Y} = \text{CH}_2\text{-CH=CH}_2$	80
$\text{C}_6\text{H}_5\text{-CHO}$	$\text{Y} = \text{CHOH-C}_6\text{H}_5$	75
$p\text{-Cl-C}_6\text{H}_4\text{-CHO}$	$\text{Y} = \text{CHOH-C}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-Cl}$	80
$\text{C}_6\text{H}_5\text{COC}_6\text{H}_5$	$\text{Y} = \text{C(OH)(C}_6\text{H}_5)_2$	86
$\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_3$	$\text{Y} = \text{C(OH)(CH}_3\text{)C}_6\text{H}_5$	45



Nous pensons que ces résultats sont très encourageants tant par la nature des substituants que des substrats libérables par hydrolyse acide de la fonction P-N: amines, amino alcools, etc.

## BIBLIOGRAPHIE

- P. Savignac, M. Dreux, J. Chenault et G. Plé, *Tetrahedron Lett.*, (1971) 1557.  
P. Savignac, M. Dreux et J. Chenault, *Tetrahedron Lett.*, (1971) 4109.
- W. Paterson et G.H. Proctor, *Proc. Chem. Soc.*, (1961) 248.  
W.M. Speckamp, H. de Koning, U.K. Pandit et H.O. Huisman, *Tetrahedron*, 21 (1965) 2517.
- E. Neqishi et A.R. Day, *J. Org. Chem.*, 30 (1965) 43.
- G. Sturtz, *Colloque International sur la Chimie Organique du Phosphore no. 182*, (CNRS), Editions du CNRS, (1970) p. 217.  
B. Corbel, *Thèse de 3e cycle*, Brest, (juillet 1972).  
G. Sturtz et B. Corbel, *C.R. Acad. Sci. Paris, Série C*, (à paraître), 1973.
- E.K. Fields, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74 (1952) 1528.