

ACTION DU PHOSPHITE DE METHYLE SUR LES α -BROMO
 $\alpha\beta$ -DICYANOPROPANOATES D'ETHYLE SUBSTITUES

André FOUCAUD et René LEBLANC

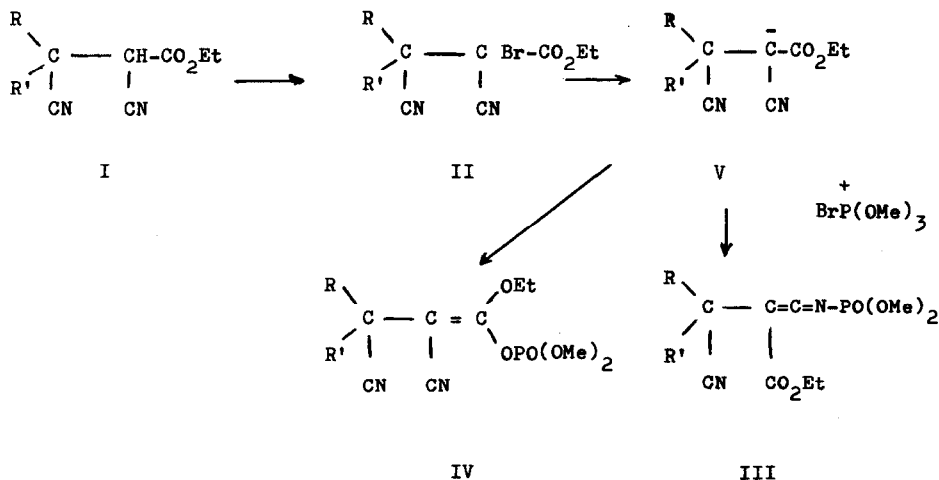
(Groupe de Recherches de Physicochimie Structurale
 Faculté des Sciences, Rennes, FRANCE).

(Received in France 3 November 1968; received in UK for publication 23 December 1968)

L'action du brome, en présence de carbonate de sodium, sur les α,β -dicyanopropanoates d'éthyle en solution dans l'éthanol conduit aux dérivés bromés II avec un bon rendement. Lorsque R diffère de R' (R = C₆H₅, R' = CH₃ ou C₂H₅), deux diastéréoisomères prennent naissance, en quantités sensiblement égales, comme le montre le dosage par R.M.N.

Il nous a paru intéressant d'examiner le comportement de ces esters II vis à vis des phosphites. En effet, il a été montré que les halomalonates d'éthyle donnaient à froid, avec le phosphite d'éthyle, la réaction de Perkow (1). Avec le bromocyanacétamide, on observe une réaction mettant en jeu le groupe amide (3) et avec le chlorocyanacétate d'éthyle il se forme le phosphite de cyano-2 éthoxy-1 vinyle (4).

Plus récemment, une modification de la réaction de Perkow a été observée en traitant le diphénylchloroacétonitrile par le phosphite d'éthyle : on obtient un céténimine (2). Or, les esters II peuvent conduire, a priori, aussi bien au céténimine III qu'au phosphate IV.



En fait, l'action à froid, du phosphite de méthyle sur un ester II, en proportions stoechiométriques, dans l'éther ou le benzène, conduit surtout au céténimine III caractérisé par son spectre d'absorption infrarouge.

III, $R = R' = C_6H_5$, $1716cm^{-1}$ ($\nu_{C=O}$), $2240cm^{-1}$ ($\nu_{C \equiv N}$), $2050cm^{-1}$ ($C=C=N$).

III, $R = R' = C_6H_5CH_2$, $1701cm^{-1}$ ($\nu_{C=O}$), $2240cm^{-1}$ ($\nu_{C \equiv N}$), $2055cm^{-1}$ ($C=C=N$).

III, $R = C_6H_5$, $R' = CH_3$, $1712cm^{-1}$ ($\nu_{C=O}$), $2235cm^{-1}$ ($\nu_{C \equiv N}$), $2050cm^{-1}$ ($C=C=N$).

III, $R = C_6H_5$, $R' = C_2H_5$, $1715cm^{-1}$ ($\nu_{C=O}$), $2240cm^{-1}$ ($\nu_{C \equiv N}$), $2050cm^{-1}$ ($C=C=N$).

Les bandes vers $2050cm^{-1}$ sont très intenses.

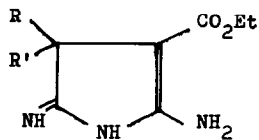
Le spectre de RMN montre un doublet pour les protons $P(OMe)_2$ couplés avec le phosphore ($J = 11$ Hz), ainsi que les signaux des groupes OC_2H_5 , R et R' . Si la réaction est conduite en présence de méthanol, on obtient uniquement l'ester de départ I, ce qui est en accord avec la formation intermédiaire de la paire d'ions V. Par contre, le céténimine étant formé, l'action du méthanol donne un composé différent de l'ester I, comme nous le verrons ci-dessous.

Les céténimines réagissent aussi avec l'ammoniac et les amines pour donner des produits d'addition qui peuvent conduire à des hétérocycles. En traitant le mélange réactionnel contenant le céténimine (III, $R = R' = C_6H_5$) en solution benzénique par l'ammoniac on obtient l'amino-2 Δ^2 pyrroline VII (Rdt 85%) et l'ester I de départ (environ 15%), ce qui montre que le rendement en céténimine III est au moins de 85%.

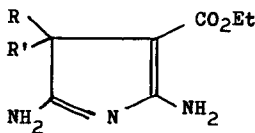
La structure de la Δ^2 pyrroline VII est confirmée par son hydrolyse, en milieu acide en succinimide α, α -disubstitué correspondant d'une part, par spectroscopie d'autre part.

VII, $R = R' = C_6H_5$, $F = 268-270^\circ$, I.R. (nujol) 1680, 1624 et $1600 cm^{-1}$.

Le spectre de R.M.N. révèle la présence du groupe OC_2H_5 et l'absence de proton sur le carbone portant le groupement $CO_2C_2H_5$, ce qui nous conduit à proposer, pour les formes tautomères prédominantes dans le chloroforme, VIIa et VIIb.



VIIa



VIIb

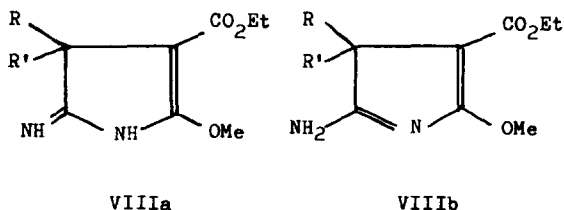
Traité par le méthanol absolu, en excès, le céténimine III conduit à une méthoxy-2 Δ^2 pyrroline VIII a (ou à la forme tautomère VIII b).

VIII, R = R' = C₆H₅CH₂, F = 256°.

I.R. (nujol) $\nu_{C=O} = 1685\text{cm}^{-1}$, $\nu_{C=N} = 1646\text{cm}^{-1}$; $\nu_{NH} = 3265$ et 3060cm^{-1} .

R.M.N. (CDCl₃) $\delta_{OCH_3} = 3,62$ ppm; on observe aussi les signaux des protons des groupes OEt et C₆H₅CH₂.

L'hydrolyse par l'acide chlorhydrique donne l' α, α -dibenzylsuccinimide.

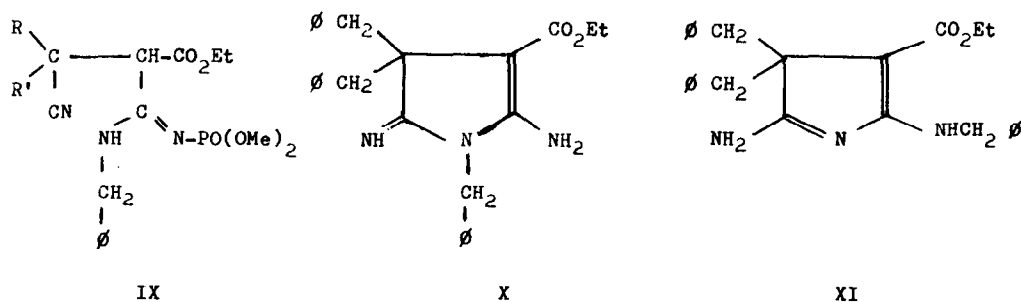


L'addition de la benzylamine conduit à une amidine IX dont la structure est confirmée par I.R. et R.M.N.

IX, R = R' = C₆H₅.CH₂, F = 128-130° C.

I.R. (nujol) $\nu_{C=O} = 1733\text{cm}^{-1}$, $\nu_{C=N} = 1621\text{cm}^{-1}$ et $\nu_{N-H} = 3356\text{cm}^{-1}$.

R.M.N. (CDCl₃) : $\delta_{CH-CO_2Et} = 5,16$ ppm. Le méthylène du groupement benzyle donne un doublet ($\delta = 4,47$ et $4,42$ ppm), par suite du couplage avec le proton fixé sur l'atome d'azote voisin ($J = 5$ Hz), ce qui permet de préciser la forme tautomère qui prédomine dans CDCl₃(8). Contrairement à ce qui est observé avec les céténimines, les groupes OCH₃ liés au phosphore apparaissent comme magnétiquement non équivalents : on observe deux doublets d'égale intensité centrés à 3,62 et 3,64 ppm, les composantes de chaque doublet étant séparées par 11 Hz. On connaît quelques exemples de non équivalence magnétique des groupes OEt liés au phosphore dans le cas de phosphonates (5 - 7).



Traité par HCl, le composé (IX, $R = R' = \text{O} \text{CH}_2$) perd le groupe phosphoryle et est cyclisé en imino-2 Δ^2 pyrroline X soluble dans l'éther, et en son isomère XI insoluble dans l'éther. Ces structures sont confirmées par l'hydrolyse, en milieu acide, en N, α , α -tribenzylsuccinimide pour le composé X et en α , α -dibenzylsuccinimide pour le composé XI.

X, $F = 150-152^\circ$; I.R. (nujol) 1668 et 1640cm^{-1} ($\nu_{\text{C=O}}$ et $\nu_{\text{C=N}}$); R.M.N. $\delta_{\text{CH}_3} = 1,46$ (triplet), $\delta_{\text{C-CH}_2} \varnothing = 3,22$ (quadruplet) $\delta_{\text{N-CH}_2} \varnothing = 4,39$ (singulet).

XI, $F = 218-220^\circ$; I.R. (nujol) 1676 et 1625cm^{-1} ($\nu_{\text{C=O}}$ et $\nu_{\text{C=N}}$); R.M.N. $\delta_{\text{CH}_3} = 1,43$ (triplet), $\delta_{\text{C-CH}_2} \varnothing = 2,93$ (quadruplet) $\delta_{\text{NH-CH}_2} \varnothing = 4,20$ (doublet).

Les protons identifiés correspondent à une bonne intégration. Pour ces deux composés plusieurs formes tautomères sont possibles. La forme X paraît seule présente dans le premier cas, et XI paraît comme une forme possible présente dans le second cas, car il n'y a pas de proton fixé sur le carbone qui porte le groupe ester.

L'étude de la réactivité des β -cyanocéténimines est actuellement poursuivie.

Références

1. F. CRAMER et K.G. GÄRTNER, Chem. Ber., 1958, 91, 704.
2. R.D. PARTOS et A.J. SPEZIALE, J. amer. chem. Soc., 1965, 87, 5068.
3. T. HATA et T. MUKAIYAMA, Bull. Chem. Soc. Japan, 1962, 35, 1106.
4. Y. NISKIZAWA, Bull. agr. chem. Soc. Japan, 1961, 25, 229.
5. T.H. SIDDALL III, J. Phys. Chem., 1966, 70, 2249.
6. K.D. BERLIN, D.H. BURPO, R.U. POGILAGAN et D. BUDE, Chem. Commun., 1967, 20, 1060.
7. K.D. BERLIN, R.T. CLAUNCH et E.T. GAUDY, J. org. Chem., 1968, 33, 3090.
8. A. FOUCAUD et P. PLUSQUELLEC, Bull. Soc. Chim., 1968, p. 3813.