

ACTION DU PHOSPHITE DE TRIPHENYLE SUR LES  $\alpha, \alpha'$ -DICYANO  $\alpha, \alpha'$ -DIBROMO-GLUTARIMIDES ET  $\alpha$ -CYANO  $\alpha$ -BROMOSUCCINIMIDES

Michel LEDUC, Marie-France CHASLE, André FOUCAUD

Groupe de recherches de physicochimie structurale  
Faculté des Sciences, Rennes, France.

(Received in France 9 February 1970; received in UK for publication 18 March 1970)

L'action des dérivés du phosphore trivalent sur les  $\alpha$ -cyano amides  $\alpha$ -halogénés a été peu étudiée. L' $\alpha$ -bromo  $\alpha$ -cyanoacétamide est connu pour réagir avec les phosphites et donner des phosphates (1), mais le mécanisme de l'attaque du phosphore n'est pas encore clairement établi (2). Par ailleurs, seule la réduction de l' $\alpha$ -cyanosuccinimide (VI,  $R = CH_3$ ,  $R' = \emptyset$ ) par le phosphite de triméthyle a été examinée (3).

Nous décrivons, dans le présent travail, l'action du phosphite de triphényle sur quelques  $\alpha, \alpha'$ -dicyano  $\alpha, \alpha'$ -dibromoglutarimides (I) et  $\alpha$ -cyano  $\alpha$ -bromosuccinimides (VI), qui conduit à des dérivés intéressants.

Deux moles de phosphite de triphényle réagissent, à froid, sous atmosphère d'azote, dans l'éther (ou le benzène) anhydre, avec une mole de glutarimide (I,  $R' = \emptyset$ ,  $R = R'' = CH_3$ ) et donnent, après traitement par l'eau, l'imide (III,  $R' = \emptyset$ ,  $R = R'' = CH_3$ ) et le phosphate de triphényle. Le sel de quasi phosphonium (IIb,  $R = CH_3$ ) (schéma 1) est un intermédiaire probable, caractérisé dans le mélange réactionnel, avant hydrolyse, par son spectre IR (bande de nitrile conjugué à  $2210\text{ cm}^{-1}$ ). En opérant en l'absence de solvant, la réaction est suffisamment exothermique pour conduire, probablement par un déplacement nucléophile sur le phosphore puis sur le carbone porteur de l'halogène de (IIa,  $R = CH_3$ ) (schéma 2), directement à l'imide (V,  $R = CH_3$ ),  $F = 212^\circ$ , spectre I.R. (nujol) :  $1718, 1792\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{C=O}$ );  $2250\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{C\equiv N}$ ). R.M.N. ( $CDCl_3$ ):  $\delta$  C- $CH_3 = 1,98$ ,  $\delta$  N- $CH_3 = 2,35$ .

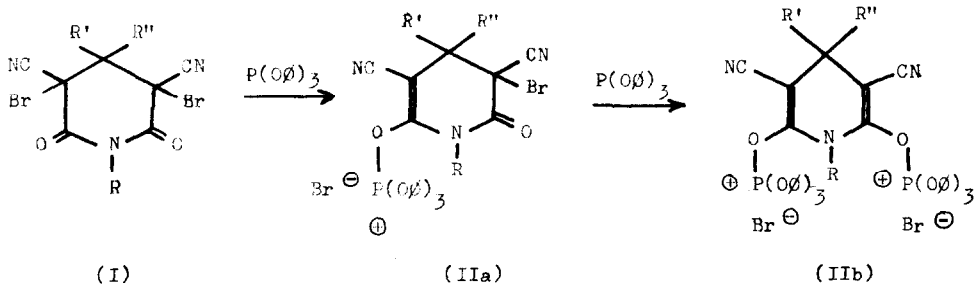
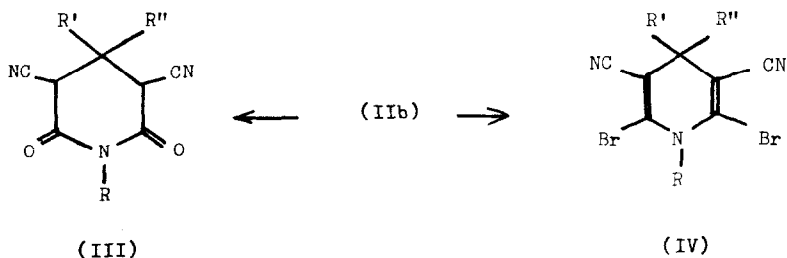


schéma 1

Par contre, traité par 2 moles de  $P(O\emptyset)_3$ , l'imide (I,  $R = H$ ) conduit, après hydrolyse, à côté du phosphate de phényle et du glutarimide (III,  $R = H$ ), à la dihydropyridine (IV,  $R=H$ ) accompagnée, dans le cas où  $R' = \emptyset$ ,  $R'' = CH_3$ , de 20% d'imide (V,  $R = H$ ) ( $F = 250^\circ$ ): spectre I.R. (nujol):  $1740$  et  $1799\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{C=O}$ ):  $2250$ ,  $2265\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{C\equiv N}$ ); R.M.N. :  $\delta_{C-CH_3} = 1,99\text{ ppm}$ .



La structure des dihydropyridines (IV) (Tableau I) est en accord avec les données spectroscopiques. En R.M.N., on observe uniquement les signaux des groupes  $R'$  et  $R''$ . En infrarouge, les bandes d'absorption des carbonyles n'apparaissent plus, mais il existe une bande de nitrile conjugué. Ces composés sont acides et le dérivé N-méthylé (IV,  $R = CH_3$ ) peut être préparé par action de  $ICH_3$  en milieu basique. Les dihydropyridines (IV) sont stables en milieu aqueux; il en résulte que les imides (III,  $R = H$  ou  $CH_3$ ) ne peuvent se former à partir de (IV,  $R = H$  ou  $CH_3$ ).

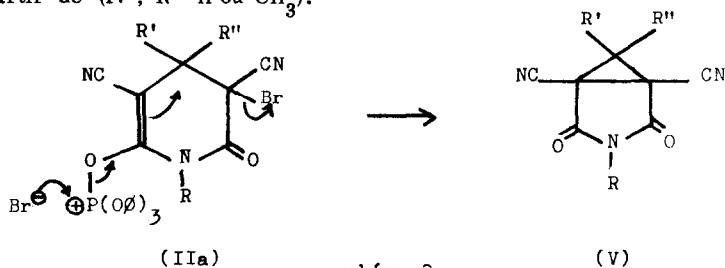


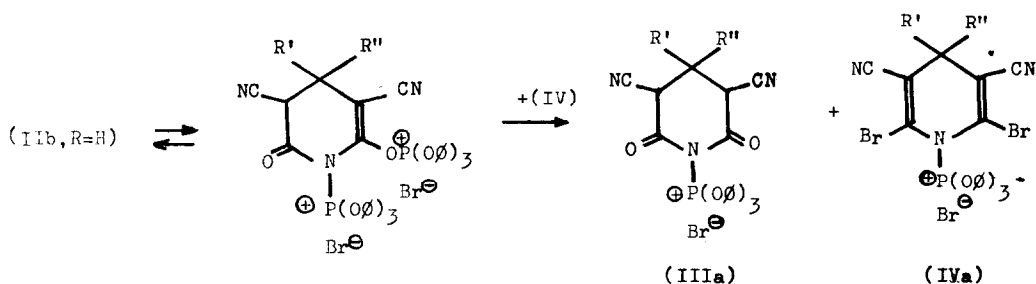
schéma 2

La formation de ces dihydropyridines (IV) pourrait s'interpréter en admettant un sel de quasi phosphonium (IIb) intermédiaire (schéma 1), où les groupes  $PO(O\emptyset)_3$  subissent une substitution nucléophile par  $Br^-$ . Cette réaction est à rapprocher de l'action des dérivés du phosphore trivalent sur les trichloro-2,2,2 acétamides N-substitués, qui conduit aux trichloro-1,2,2 vinylamines (4). L'allongement de la durée de la réaction n'augmente pas le rendement en (IV) qui reste limité par la formation d'imide (III,  $R = H$ ). Cet imide pourrait provenir d'une transformation d'une partie du sel de quasi phosphonium (IIb,  $R = H$ ) (schéma 3). L'intermédiaire (IIIa)

est analogue à celui qui a été suggéré lors de l'action des phosphites sur le N-bromo-succinimide (2) (5) (6). Les sels (IIIa) et (IVa) donnent respectivement, par hydrolyse, les composés (III) et (IV). Lorsque la réaction est conduite en présence d'un excès de méthanol, l'imide (III, R = H) est le seul produit isolé, la solvolysé de (IIb) étant alors rapide et complète.

Tableau I

Imides (I)	Action de $P(O\emptyset)_3$ sur les glutarimides (I)				
	$\begin{cases} R' \\ R'' \end{cases}$	$\emptyset$ $CH_3$	$\emptyset CH_2$ $CH_3$	$(CH_2)_4$	$(CH_2)_5$
(III) Rdt %		25	42	30	33
(IV) Rdt %		42	50	60	61
(IV) F(° C)		272	230	264	238
(IV) I.R. ( $CCl_4$ )					
$\nu_{C\equiv N}(cm^{-1})$		2215	2213	2216	2205
$\nu_{N-H}(cm^{-1})$		3432	3426	3424	3420



La formation de dihydropyridine (IV) n'est pas observée lorsque le brome est remplacé par le chlore dans les imides (I, R = H). Dans ce cas, on obtient uniquement les imides (III) correspondants.

Les  $\alpha$ -cyanosuccinimides (VI) se comportent différemment. Avec les imides (VI, R = H) on met en évidence, dans le mélange réactionnel, les sels de quasi phosphonium (VII) caractérisés par leurs spectres I.R. (film liquide) :

(VIIa, R = H, R' =  $\emptyset$ )  $\nu_{C\equiv N}$  : 2200 $cm^{-1}$ ,  $\nu_{C=O}$  : 1730 $cm^{-1}$ ,  $\nu_{C=C}$  : 1652 $cm^{-1}$ ,  $\nu_{NH}$  : 3160 $cm^{-1}$   
 (VIIb, R=H, R'= $\emptyset CH_2$ )  $\nu_{C\equiv N}$  : 2190 $cm^{-1}$ ,  $\nu_{C=O}$  : 1724 $cm^{-1}$ ,  $\nu_{C=C}$  : 1648 $cm^{-1}$ ,  $\nu_{NH}$  : 3180 $cm^{-1}$

Ces sels sont rapidement hydrolysés, à froid, en imides (VIII) correspondants.

Par contre, les succinimides (VI, R =  $CH_3$ ), traités par  $P(O\emptyset)_3$  dans le benzène, lentement à froid, rapidement à l'ébullition, conduisent à des composés cristallisés et stables et

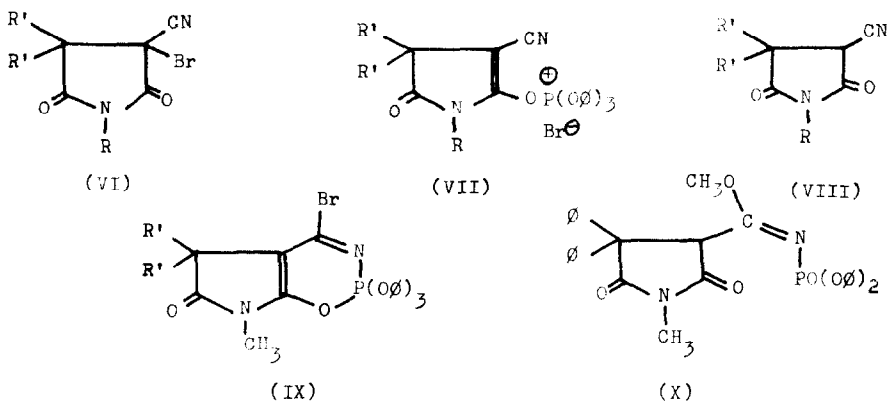
auxquels nous attribuons la structure (IX). En effet, les spectres I.R. ne présentent ni le système des bandes carbonyles caractéristiques d'un succinimide, ni la bande d'absorption du groupe nitrile.

(IXa, R'=∅) : F = 190-192°; R.M.N. :  $\delta$  N-CH<sub>3</sub> : 3,02 ppm (3 H); protons aromatiques : massif entre 7 et 7,5 ppm (25 H). I.R. (CCl<sub>4</sub>) : 1757 cm<sup>-1</sup> ( $\nu$  C=O); 1690 cm<sup>-1</sup> ( $\nu$  C=N); nujol : 1736 cm<sup>-1</sup> ( $\nu$  C=O); 1648 et 1676 cm<sup>-1</sup> ( $\nu$  C=C et  $\nu$  C=N).

(IXb, R'=∅CH<sub>2</sub>) : F = 161-162°; R.M.N. :  $\delta$  N-CH<sub>3</sub> : 2,37 ppm (3 H), protons aromatiques, massif entre 7 et 7,5 ppm (25 H),  $\delta$  CH<sub>2</sub>∅ : 2,62 quadruplet (4 H). I.R. (nujol) : 1742 ( $\nu$  C=O), 1670 et 1684 cm<sup>-1</sup> ( $\nu$  C=C et  $\nu$  C=N).

Traité par le méthanol, (IXa, R' = ∅) conduit quantitativement au phosphoramidate (X).

F = 147-148°, R.M.N. :  $\delta$  O-CH<sub>3</sub> : 3,16 (3 H),  $\delta$  N-CH<sub>3</sub> : 3,05 (3 H), protons aromatiques : massif à 7-7,5 ppm (20 H),  $\delta$  CH : 6,18 (1 H). I.R. (CCl<sub>4</sub>) : 1776-1704 ( $\nu$  C=O), 1672 cm<sup>-1</sup> ( $\nu$  C=N).



Lors de la formation de (IX), le sel de quasi phosphonium (VII, R = CH<sub>3</sub>) n'a pas été mis en évidence. Lorsque le solvant anhydre (benzène) est remplacé par le méthanol, seul l'imide (VIII) est isolé.

Les analyses centésimales sont satisfaisantes pour tous les composés isolés.

#### Bibliographie

1. T. MUKAIYAMA, T. HATA et K. TASAKA, J. org. Chem., 1963, **28**, 481.
2. G.M. BLACKBURN et J. S. COHEN. Topics in phosphorus chemistry, Interscience, N.Y. 1969, **6**, 187.
3. M.F. CHASLE; M. SOENEN et A. FOUCAUD. Comptes rendus, Acad. Sci., 1969, **269 C**, 499.
4. A.J. SPEZIALE et R.C. FREEMAN, J. Amer. Chem. Soc., 1960, **82**, 903.
5. A.K. TSOLIS, W.E. Mc EWEN et C.A. VANDERWERF, Tetrahedron Letters, 1964, 3217.
6. M. MITSUNOBU, T. OBATA et T. MUKAIYAMA, J. org. Chem., 1965, **30**, 1071.