

TRIPHENYLIMINOPHOSPHORANES A PARTIR D' $\alpha$ -CYANO  $\alpha$ -BROMOSUCCINIMIDES.

I. REACTIONS D'AUTOCONDENSATION.

Marie-France CHASLE et André FOUCAUD

*Groupe de recherches de physicochimie structurale  
Université de Rennes, B.P. 25 A, Rennes, FRANCE.*

(Received in France 8 March 1971; received in UK for publication 16 March 1971)

En présence d'un  $\alpha$ -halonitrile substitué en  $\alpha$  par un groupement carbonyle, un phosphite (ou une phosphine) peut réagir en donnant soit un phosphate ou un sel de quasiphosphonium (réaction avec le carbonyle), soit un céténimine ou un iminophosphorane (réaction avec le nitrile).

Nous avons montré que le phosphite de méthyle réagissait sur un  $\alpha$ -cyano  $\alpha$ -bromosuccinimide N-méthylé en donnant un phosphate (1), alors que le phosphite de méthyle conduisait à une oxazaphosphorine (2). Nous avons examiné le comportement de  $P\theta_3$  et nous décrivons ici, la réaction nouvelle obtenue en traitant l'imide (I), en solution dans le benzène anhydre, par la triphénylphosphine. Nous obtenons, en opérant à la température ambiante, des iminophosphoranes (II) instables à l'humidité. Certains ont pu être isolés (IIa et IIb).

IIa, F = 182° déc. I.R.(nujol) : 1728, 1672  $cm^{-1}$ ; IIb, F = 150° déc. I.R.(nujol) : 1730, 1676  $cm^{-1}$ .

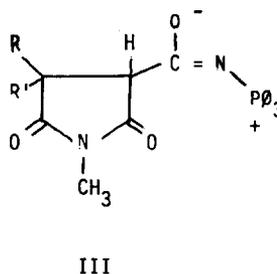
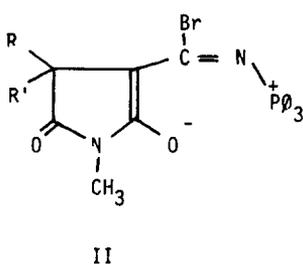
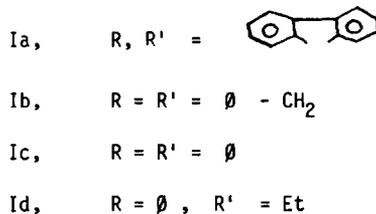
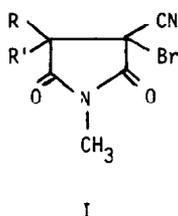
Ces produits sont trop peu solubles dans les solvants inertes pour qu'il soit possible d'enregistrer leurs spectres de RMN du proton et du phosphore.

Par contre, tous les iminophosphoranes (II) ont été transformés en acyliminophosphoranes (III), stables, en ajoutant du méthanol à leur solution benzénique. Une réaction analogue est signalée par Speziale (3).

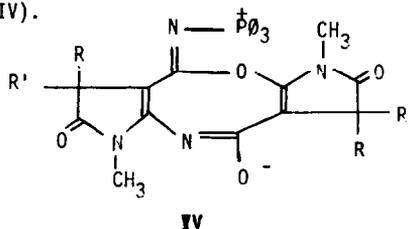
IIIa, F inst. = 228°, I.R.(nujol) 1768, 1695, 1593  $cm^{-1}$ . RMN(CDCl<sub>3</sub>) :  $\delta$  = 4,31 ( $\underline{CH}$ ; 1 H, doublet  $J_{PH}$  = 2,6 Hz)  $\delta$  = 3,16 (N- $\underline{CH}_3$ ; 3 H, singulet),  $\delta$ ' = 7,5-8 (H aromatiques, multiplet).

IIIb, F = 185°; I.R. (nujol) 1770, 1696, 1605  $cm^{-1}$ . RMN(CDCl<sub>3</sub>) :  $\delta$  = 2,59 (N- $\underline{CH}_3$ , 3 H, singulet)  $\delta$  = 2,85 ( $\theta$ - $\underline{CH}_2$ , 2 H, quadruplet),  $\delta$  = 3,27 ( $\theta$ - $\underline{CH}_2$ , 2 H, singulet),  $\delta$  = 3,77 ( $\underline{CH}$ , 1 H, doublet,  $J_{PH}$  = 4,3 Hz à 100 et 60 MHz),  $\delta$  = 7,5-8 (H aromatiques, multiplet).

IIIc, F = 252°, I.R.(nujol) 1766, 1692, 1614  $cm^{-1}$ . RMN(CDCl<sub>3</sub>) :  $\delta$  = 3;02 (N- $\underline{CH}_3$ ; 3 H, singulet)  $\delta$  = 4,68 ( $\underline{CH}$ , doublet,  $J_{PH}$  = 5,2 Hz).



En portant la solution benzénique de IIB, IIC ou IID à l'ébullition, on observe une précipitation de  $Br_2P\phi_3$  que l'on filtre. Puis, par évaporation de la solution benzénique, on isole des composés cristallisés, jaune vif, auxquels nous attribuons la structure (IV).



#### Preuves de structure de IV

1°) Les spectres I.R.(nujol) révèlent la disparition du système de bandes caractéristiques des groupes carbonyles des succinimides :

IVb,  $F = 270^\circ$ , 1734, 1675 et  $1653\text{ cm}^{-1}$ , IVc,  $F = 234^\circ$ , 1738, 1682 et  $1644\text{ cm}^{-1}$ ;  
IVd,  $F = 256^\circ$ , 1740, 1727, 1669 et  $1655\text{ cm}^{-1}$ .

Le composé IVb est assez stable pour donner un chlorhydrate cristallisé, incolore, dont le spectre I.R. ( $1754, 1705$  et  $1660\text{ cm}^{-1}$ ) montre toujours l'absence du système de bandes des carbonyles d'imide. Ce sel, lavé par l'eau, redonne le produit de départ IVb.

2°) Les spectres de RMN ( $CDCl_3$ ) révèlent la présence de deux groupes  $N-CH_3$  et deux systèmes R, R' différents.

IVb,  $\delta = 7,5-8$  ( 35 H, multiplet, H aromatiques)  $\delta = 3,54$  ( 4 H, quadruplet,  $(\text{O}-\text{CH}_2)_2$ )  $\delta = 2,72$  ( 3 H, singulet, N- $\text{CH}_3$ )  $\delta = 2,37$  ( 4 H, singulet large,  $(\text{O}-\text{CH}_2)_2$ ) et  $\delta = 2,06$  ( 3 H, singulet, N- $\text{CH}_3$ ). Chaque système  $(\text{O}-\text{CH}_2)_2$  présente donc des  $\text{CH}_2$  équivalents, mais les protons d'un  $\text{CH}_2$  ne sont pas nécessairement équivalents.

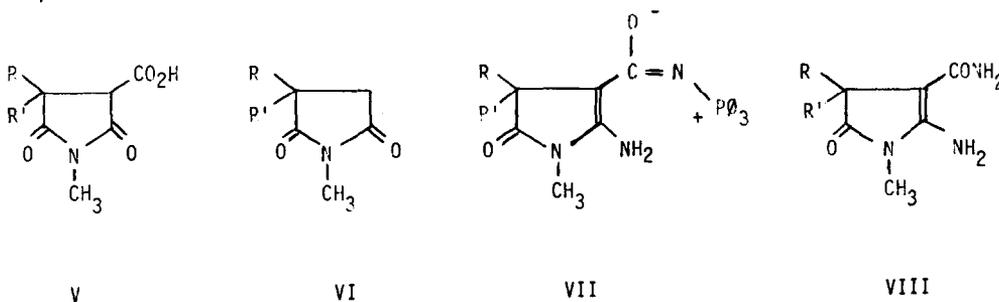
IVd,  $\delta = 7,5-8$  ( 25 H, multiplet, H aromatiques)  $\delta = 3,35$  ( 3 H, singulet, N- $\text{CH}_3$ ),  $\delta = 2,92$  ( 3 H, singulet, N- $\text{CH}_3$ ),  $\delta = 2,67$  et  $2,00$  ( 2 x 2 H, multiplets,  $\text{CH}_2-\text{CH}_3$ ),  $\delta = 0,71$  et  $0,42$  ( 2 x 3 H, triplets,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ;  $\delta = {}^{31}\text{P} = -15,2$  ppm (référence  $\text{H}_3\text{PO}_4$  à 85%).

La position de la raie de  ${}^{31}\text{P}$  indique que l'atome de phosphore n'est pas inclus dans un cycle (4).

3°) L'hydrolyse, en milieu acide, du composé (IV) entraîne une rupture du cycle à 8 chaînons aux niveaux des liaisons C-O et C=N. On obtient ainsi, d'une part, l'imide acide (V), qui se décarboxyle en imide (VI) et d'autre part, un acyliminophosphorane (VII) ou son produit d'hydrolyse (VIII).

VIIc,  $F = 270^\circ$ . I.R.(nujol) : 3360, 1710, 1643 et 1580  $\text{cm}^{-1}$ . RMN( $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta = 3,06$  ( 3 H, singulet, N- $\text{CH}_3$ )  $\delta = 7,5-8$  (25 H, multiplet, H aromatiques).

Les composés (VII) sont transformés, par HCl 1/3 à chaud, en amino-2  $\Delta$ -2-pyrrolinones (VIIIb), (VIIIc), (VIIId), dont les formules sont en accord avec les spectres RMN et IR.



#### Mécanisme de la formation de (IV)

Les iminophosphoranes (II) possèdent un centre nucléophile (l'oxygène d'un carbonyle) et un centre électrophile : le carbone en  $\beta$  de l'atome de phosphore. ( les sels de vinylphosphonium possèdent aussi un centre électrophile : l'atome de carbone en  $\beta$  du phosphore)(5).

On peut ainsi concevoir une réaction entre deux molécules d'imino-phosphorane (II) qui conduit au dérivé A. Cet intermédiaire se réarrange par une attaque nucléophile d'un groupe iminophosphorane sur le carbone en  $\beta$  lié à un oxygène

(schéma 1), puis élimination de  $\text{Br}_2\text{P}^+\text{O}_3^-$ .

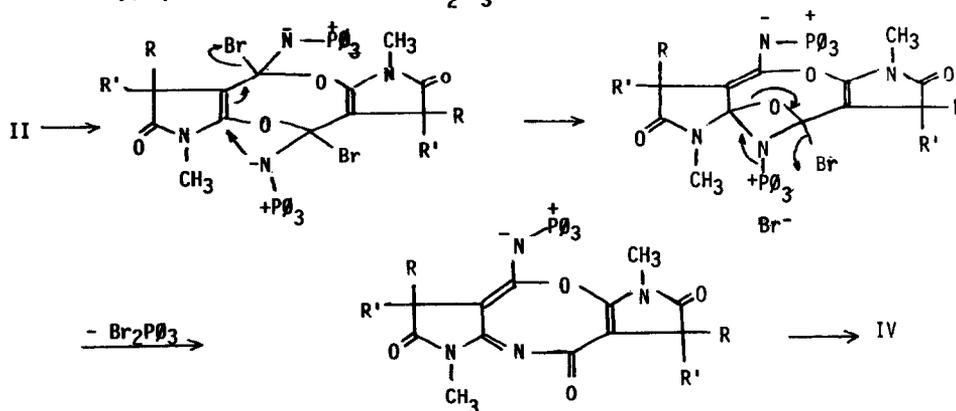


schéma 1

Les analyses élémentaires de tous les composés isolés et les masses moléculaires de (IV) sont satisfaisantes.

#### Références

1. M.F. CHASLE, M. SOENEN et A. FOUCAUD, *Comptes Rendus Acad. Sci.*, 1969, 269 C, 499.
2. M. LEDUC, M.F. CHASLE et A. FOUCAUD, *Tetrahedron Letters*, 1970, 1513.
3. R.D. PARTOS et A.S. SPEZIALE, *J. amer. chem. Soc.*, 1965, 87, 5068.
4. V. MARK, C.H. DUNGAN, M.M. CRUTCHFIELD et J.R. VAN WAZER, "Topics in Phosphorus Chemistry", 1970, 5, 227.
5. E. ZBIRAL, *Tetrahedron Letters*, 1970, 5107.