

TRIPHENYLIMINOPHOSPHORANES A PARTIR D' α -CYANO α -BROMOSUCCINIMIDES

II. MECANISME DE FORMATION

Marie-France CHASLE, Evelyne MARCHAND 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)

L'action d'un dérivé du phosphore trivalent sur un composé carbonylé α -halogéné conduisant à la formation d'une liaison phosphore oxygène est généralement interprétée en admettant une attaque du phosphore soit sur l'atome d'halogène, soit sur le carbonyle.

Avec les α -bromoimides ou les α -bromoamides, les produits obtenus lors de leur réaction avec les phosphites d'alcoyle ou de phényle (phosphates ou oxazaphosphorine) (1)(2)(3) peuvent s'expliquer par les deux modes d'attaque précédents et, en particulier, il n'est pas possible d'exclure, a priori, une attaque sur le carbonyle. Une attaque sur l'oxygène a d'ailleurs été proposée pour interpréter l'action des phosphites et phosphines sur le N-bromosuccinimide (4). Nous avons, dans la précédente publication (5) montré que les α -cyano α -bromoimides (I, R"=CH₃) en présence de P \emptyset ₃ conduisaient aux iminophosphoranes (II) : les carbonyles de l'imide ne semblent pas participer à la réaction. Nous apportons ici de nouveaux renseignements concernant l'action de la triphénylphosphine sur les imides (I).

Par ébullition d'une solution benzénique du succinimide Ia pendant 70 h; on obtient (Rdt = 50%) un sel de quasiphosphonium (Va), F = 196°. Ce sel est stable même dans le méthanol à chaud. I.R.(CCl₄) : 3425 cm⁻¹ (ν_{NH}) et (nujol) : 2200; 1735 et 1584 cm⁻¹. RMN : multiplet (protons aromatiques) à δ = 7,5-8.

Toutefois, les succinimides (I, R" = H), traités par P \emptyset ₃, dans le benzène anhydre à froid, conduisent à des composés (III), qui traités par le méthanol donnent quantitativement les acyliminophosphoranes (IV). Ces mêmes iminophosphoranes sont obtenus lorsque l'action de P \emptyset ₃ est conduite dans le méthanol.

IVa, F = 196°; I.R.(CCl₄) 3404 (forte), 1792 (faible), 1744 et 1732 cm⁻¹ (fortes).

RMN(CDCl₃) δ = 4,46 (singulet, 1 H, \underline{CH}) δ = 7,5-8 (multiplet, 23 H aromatiques).

IVb, F = 115°; I.R.(CCl₄) 3408 (forte), 1803 et 1789 (faibles), 1748 et 1732 cm⁻¹ (fortes).

RMN(CDCl₃) δ = 3,17 (singulet, 2 H, (\emptyset - $\underline{CH_2}$) δ = 3,13 (quadruplet, 2 H, \emptyset - $\underline{CH_2}$), δ = 3,77 singulet, 1 H, \underline{CH}), δ = 7,5-8 (multiplet, 25 H aromatiques).

IVc, F = 210°; I.R.(CCl₄) 3300 (forte), 1796 (faible) 1744, 1732 cm⁻¹, (fortes).

RMN(CDCl₃) : δ = 4,53 (singulet, 1 H, \underline{CH}) δ = 7,5-8 (multiplet, 25 H aromatiques).

Dans ces composés, l'atome d'hydrogène fixé en γ du phosphore est mobile (il est aisément échangé avec le deutérium en présence de D_2O). Par suite, le couplage avec le phosphore n'est pas observé. En présence de ICH_3 , à l'ébullition dans le benzène, (IIIb) et (IIIc) conduisent aux iminophosphoranes (II) correspondants qui donnent, dans les conditions utilisées ici, la réaction de condensation déjà décrite (5). Ces résultats nous conduisent à attribuer à ces composés (III) la structure d'une bétaine (schéma 1).

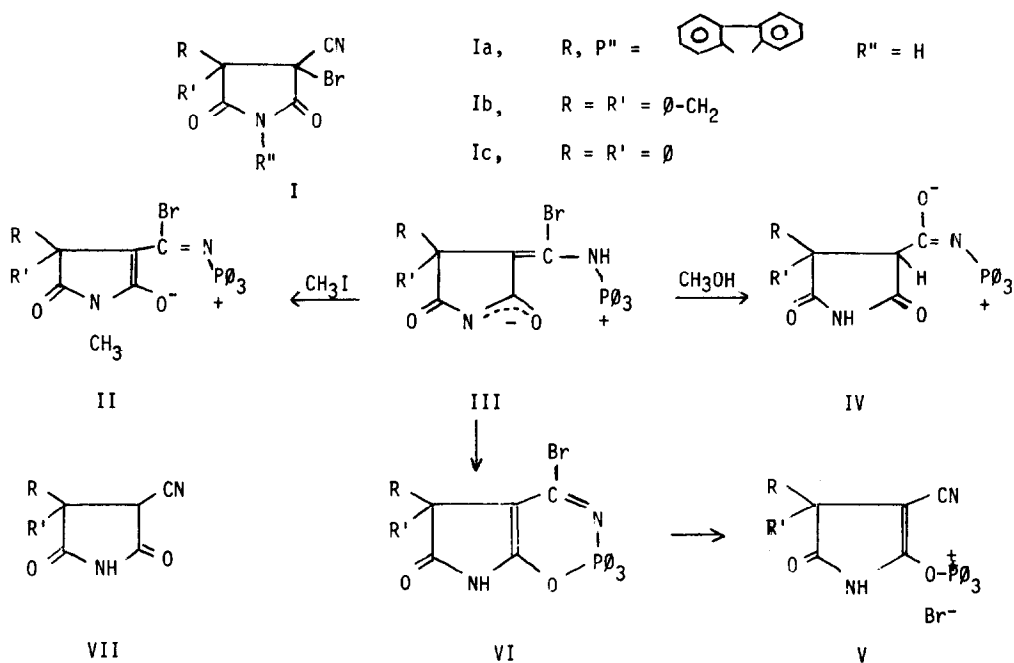
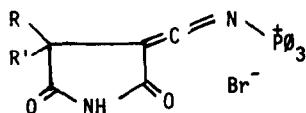


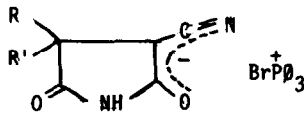
Schéma 1

La formation du sel de quasiphosphonium (V) pourrait s'expliquer en admettant le passage par la bétaine (III), puis par une forme cyclique (VI), analogue à celle qui a été isolée par action du phosphite de phényle sur l'imide (I, $R = R' = \emptyset$; $R' = CH_3$) (2). Cette réaction permet d'exclure une attaque initiale de la triphénylphosphine sur le carbonyle, attaque que les résultats déjà connus ne permettraient pas d'écarter. En effet, on obtiendrait alors directement le sel (Va) qui est stable et ne peut donner la bétaine (IIIa).

La formation des bétaines (III) peut s'interpréter comme suit : on peut admettre soit une attaque de la phosphine sur le groupe nitrile, ce qui conduit à l'intermédiaire A qui se réarrange rapidement en (III), soit une attaque sur l'atome de brome, qui conduirait à la paire d'ions B, bien que, en solution dans le méthanol, $P\theta_3$ transforme les imides (I) en acyliminophosphoranes (IV) et non en imides réduites (VII). En effet, lorsque $R'' = H$ la recombinaison des ions B pour donner (III) peut être plus rapide que la protonation qui conduit à l'imide (VII).



A



B

Tous les produits isolés ont des analyses correctes.

Références

1. M.F. CHASLE, M. SOENEN et A. FOUCAUD, Comptes rendus, Acad. Sci., 1969, 269C, 499.
2. M. LEDUC, M.F. CHASLE et A. FOUCAUD, Tetrahedron Letters, 1970, 1513.
3. O. MITSUNOBO, T. OBATA et T. MUKAIYAMA, J. org. Chem., 1965, 30, 1071.
4. G.M. BLACKBURN et J.S. COHEN, " Topics in phosphorus chemistry ", Interscience, N.Y. 1969, 6, 187.
5. M.F. CHASLE et A. FOUCAUD, publication précédente.