

ALCOYLATION DES PHOSPHORAMIDES β AMINÉS :
PRÉPARATION D'ÉTHYLÈNE DIAMINES

Michel Dreux, Philippe Savignac* et Jacques Chenault

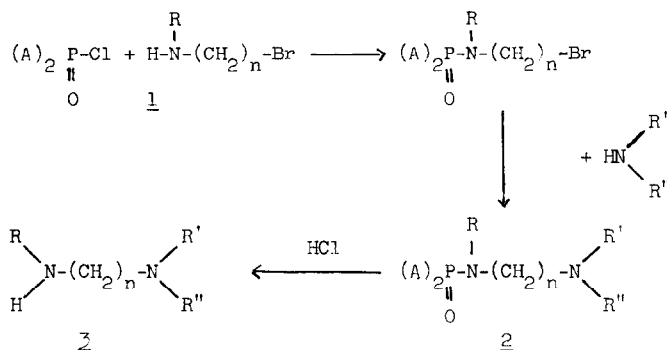
* Laboratoire de Synthèse Organique, Equipe de recherche associée au C.N.R.S.
Faculté des Sciences, 1 rue Victor Cousin, Paris 5e

et

Chimie Organique du Phosphore - C.N.R.S. - Orléans la Source(45)

(Received in France 22 September 1971; received in UK for publication 30 September 1971)

Récemment, nous avons proposé une nouvelle voie d'accès aux éthylène et propylène diamines (1) qui procède selon le schéma suivant :

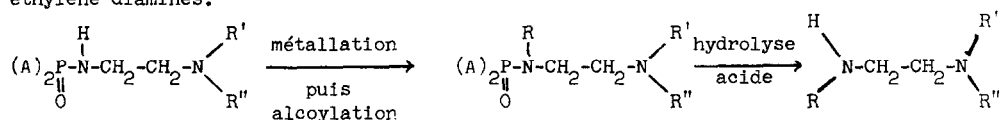


Si les amines bromées 1 utilisées dans cette synthèse sont aisément préparées (2) lorsque R = H, CH₃, C₂H₅, par contre, elles sont d'un accès difficile lorsque R est différent. De ce fait, la diversité des diamines 3 préparées était limitée par le choix de R.

Cependant, si l'on considère le phosphoramidaminé 2, il possède lorsque R = H un hydrogène susceptible d'être métallé puis engagé dans une réaction d'alcoylation.

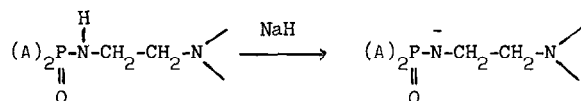
Divers travaux sur la métallation des phosphoramides ont été rapportés. Les auteurs utilisent soit le couple métal (Na, K)-solvant (benzène, éther de pétrole, dioxanne) (3), soit le couple hydrure de sodium-solvant (benzène, DME) (4). Normant et Cuvigny (5) ont montré l'importance du rôle du solvant lors de la formation et de la réaction des anions à l'azote.

Nous décrivons ici les résultats relatifs à l'étude de la métallation et de l'alcoylation des phosphoramides du type $(A)_2 \text{P}(=\text{O})(\text{H})\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{N}(\text{R}')(\text{R}'')$, dans lesquels la fonction amine est tertiaire ; ces intermédiaires libèrent après hydrolyse acide les éthylène diamines.



- Formation de l'anion à l'azote :


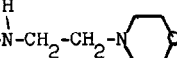
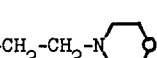
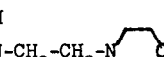
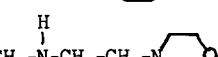
Nous avons utilisé comme agent de métallation l'hydrure de sodium.



Cette réaction nous a permis de préciser l'influence du groupement A sur la mobilité du proton porté par l'azote. Ainsi, lorsque $A = \text{C}_6\text{H}_5\text{O}$, la diminution de densité électronique au niveau de l'atome de phosphore modifie la nature de la liaison P-N de manière à augmenter le caractère sp^2 de l'azote. L'accroissement d'acidité du proton qui en résulte, se traduit par une métallation du phosphoramide dès la température ambiante dans le benzène. Cependant, après hydrolyse nous ne recouvrons que les deux tiers du phosphoramide de départ. Nous mettons ainsi en évidence le fait suivant : la présence d'un groupement phénoxy sensibilise le phosphoramide à l'action des bases. Si nous effectuons la métallation avec $A = \text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ ou iso $\text{C}_3\text{H}_7\text{O}$, elle n'est réalisée qu'à reflux du benzène ; dans un solvant polaire (THF, DME), elle a lieu dès la température ambiante. Nous récupérons quantitativement le phosphoramide de départ après hydrolyse.

En définitive, cette réaction nous permet de préparer avec de bons rendements des phosphoramides alcoylés à l'azote et d'obtenir après hydrolyse acide de nouvelles diamines ; le tableau II rend compte des résultats obtenus :

Tableau II

DIAMINES	Eb ° C/mm Hg	Rdt %
$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{Bu}-\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N} \end{array}$ 	118/12	73
$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N} \end{array}$ 	104/12	77
$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N} \end{array}$ 	105/0.1	78
$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{CH}_3-\text{O}-\text{CH}_2-\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N} \end{array}$ 	122/12	52
$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N} \end{array}$ 	140/0,1	25

Références

- (1) P. Savignac, M. Dreux, J. Chenault et G. Plé, *Tetrahedron Letters*, 1557, (1971)
- (2) F. Cortese, *Organic Syntheses, Coll. Vol. 2*, p. 91, John Wiley and Sons, Inc. New York (1946)
- (3) B.A. Arbuzov, P.I. Alimov, M.A. Zvereva, I.D. Neklesova, and M.A. Kudrina, *Izvest. Akad. Nauk. SSSR, Otdel. Khim. Nauk.* 1954. 1047
P.I. Alimov, O.N. Fedorova and I.V. Cheplanova, *Izvest. Kazan. Filial. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. Nauk*, 1957, 49
V. Gutmann, G. Moertl, and K. Utvary, *Monatsh.* 94, 897, (1963)
- (4) R.S. Edmunson and T.A. Moran, *J. Chem. Soc.* 1009 (1970)
W.S. Wadsworth, Jr. and W.D. Emmons, *J. Org. Chem.*, 32, 1279 (1967)
R.T. Major and R.J. Hedrick, *J. Org. Chem.*, 30, 1268 (1965)
- (5) H. Normant et Th. Cuvigny, *Bull. Soc. Chim. France*, 1867 (1965)

- Alcoylation :

Afin d'étudier l'importance du milieu réactionnel sur le taux d'alcoylation nous avons traité le phosphoramidure par le bromure de butyle dans trois solvants, le benzène, le THF et le DME. L'addition de HMPT (10 % en volume) à chacun d'eux est également étudiée. Deux possibilités d'introduction sont envisagées :

- dès la métallation
- lors de l'alcoylation

Les rendements en produits d'alcoylations de $(A)_2 P(=O)(Bu)-N(CH_2)_2-N$ (cyclohexane)

ainsi que ceux en diamines correspondantes obtenues par hydrolyse acide sont consignés dans le tableau I.

Tableau I

Solvant	C_6H_6		THF		DME		
	C_2H_5O	C_6H_5O	C_2H_5O	C_2H_5O	C_2H_5O	C_2H_5O	
(A) ₂ P(=O)(Bu)-N(CH ₂) ₂ -N (cyclohexane)	0	a) 77 b) 88	75	b) 81	80	a) 48 b) 53	

H-N(CH ₂) ₂ -N (cyclohexane)	0	a) 58 b) 73	46	b) 70	50	a) 37 b) 42	

L'addition de HMPT favorise et accélère essentiellement la réaction d'alcoylation ; sa présence n'est donc souhaitable que lors de cette deuxième étape. Par contre, l'addition de HMPT au DME est défavorable.