

REACTION DU BENZONITRILE AVEC LES ANIONS DERIVES
DES PHOSPHONATES ET DES OXYDES DE PHOSPHINES

APPLICATION A LA SYNTHÈSE DE NOUVEAUX
HÉTÉROCYCLES PHOSPHORÉS A 7 CHAINONS

François Mathey et Jean-Pierre Lampin

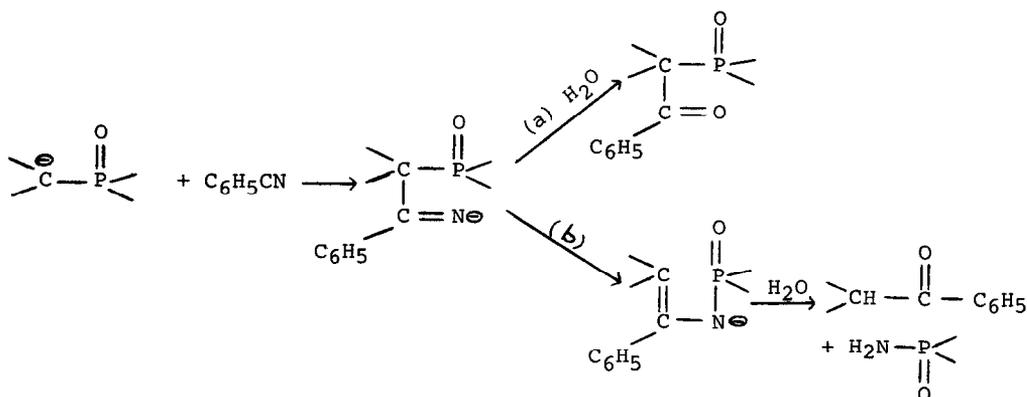
Institut National de Recherche chimique appliquée 91-Vert-le-Petit

(Received in France 28 March 1972; received in UK for publication 5 April 1972)

Quelques travaux¹⁻² ont décrit la réaction du benzonitrile avec les ylures phosphorés. Par analogie, nous nous sommes intéressés à la réaction des anions obtenus par métallation des phosphonates et des oxydes de phosphines avec ce même nitrile. On peut, a priori, envisager deux possibilités :

a) on obtient l'imine normalement attendue qui, par hydrolyse, fournit une cétone phosphorylée.

b) l'imine se transpose comme dans le cas des ylures et on obtient un composé ène-amidophosphoré qui, par hydrolyse, peut fournir une cétone.



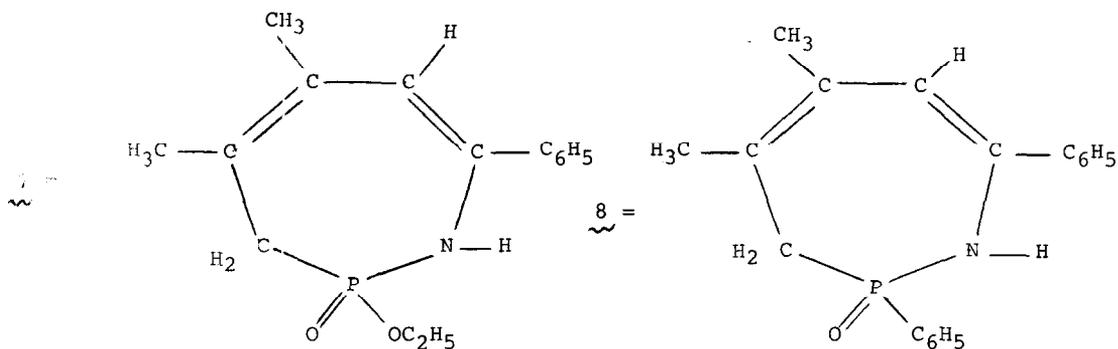
Nous avons observé les deux cas :

- Avec l'oxyde de méthyldiphénylphosphine 1, nous avons obtenu l'oxyde de

(benzoylméthyl) diphénylphosphine 2 déjà préparé par Richard et Banks³ par réaction du benzoate d'éthyle sur le dérivé métallé de 1.

- Par contre, dans le cas du benzylphosphonate d'éthyle 3 et de l'oxyde de benzyldiphénylphosphine 4, nous avons observé la transposition qui conduit ici à la benzylphénylcétone 5. Nous avons, en outre, isolé dans le cas de 4, l'amide de l'acide diphénylphosphinique 6.

Nous avons utilisé les résultats ainsi acquis pour expliquer la réaction du benzonitrile avec les dérivés lithiés des oxo-1 phospholènes-3, sur lesquels nous avons déjà publié quelques travaux^{4 à 6}. Dans ce cas, la transposition se produit, mais le composé ène-amidophosphoré résiste à l'hydrolyse grâce à une stabilisation par résonance. On obtient donc ainsi une nouvelle famille d'hétérocycles phosphorés à 7 chaînons, dont nous avons préparé les deux premiers représentants : le oxo-2 éthoxy-2 phényl-7 diméthyl-4.5 aza-1 phospha-2 heptadiène-4.6 7 et le oxo-2 diphényl-2.7 diméthyl-4.5 aza-1 phospha-2 heptadiène-4.6 8.



Une publication ultérieure⁷ précisera les propriétés de ces hétérocycles.

Données R.M.N. - (produits en solution saturée dans CDCl_3)

δ en ppm - J en hertz - référence : TMS interne - fréquence : 60 MHz

Produit 7

Les CH_3 situés sur les carbones 4 et 5 donnent lieu à des dédoublements qui sont vraisemblablement dus à la présence des deux configurations stéréochimiques possibles au niveau du phosphore. On observe trois pics à $\delta = 1,80$; $1,90$ et $1,96$.

$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$: δ $\text{CH}_3 = 1,33$ (triplet) δ $\text{OCH}_2 = 4,14$ (multiplet)

CH_2P : $\delta = 2,57$ (doublet dissymétrique) $J_{\text{H-P}} = 18,2$

NH : $\delta = 5,52$ $\text{CH} =$: $\delta = 5,60$ C_6H_5 massif centré à $7,38$

Produit 8 : La remarque faite à propos de 7 est là encore valable.

$\text{CH}_3\text{-C}_{(4)}$: $\delta = 1,35$ (légèrement dédoublé) $\text{CH}_3\text{-C}_{(5)}$: $\delta = 1,81$ (dédoublé)

On constate une polarisation de la double liaison dirigée du $\text{C}_{(5)}$ vers le $\text{C}_{(4)}$

CH_2P : $\delta = 2,88$ (doublet dissymétrique) $J_{\text{H-P}} = 17,3$

NH : $\delta = 5,37$ $\text{CH} =$: $\delta = 5,67$ C_6H_5 massif centré à 7,41.

Partie expérimentale :

Les masses moléculaires ont été mesurées par tonométrie comparative. Les points de fusion instantanés, non corrigés, ont été pris sur un bloc Maquenne. Les rendements sont calculés par rapport aux dérivés phosphorés de départ.

1) - Réaction du benzonitrile avec le dérivé métallé de 1.

On traite 0,1 mole de 1 en solution dans un mélange de 150 ml de tétrahydrofurane et de 30 ml de tétraméthyléthylènediamine par 55 ml d'une solution de nbutyllithium à 22 % dans l'hexane (environ 0,12 mole) à température ambiante pendant 4 h. On ajoute ensuite 0,16 mole de benzonitrile dissout dans 50 ml de tétrahydrofurane. On chauffe à reflux pendant 24 h, puis on hydrolyse et on neutralise avec de l'acide chlorhydrique 3N. 2 est précipité de la solution organique par l'éther. $F = 141^\circ\text{C}$ (diméthoxyéthane) [$\text{litt}^3 = 140^\circ\text{C}$] $\text{Rdt} = 35\%$ $\nu(\text{C=O}) = 1679\text{cm}^{-1}$.

2) - Réactions du benzonitrile avec les dérivés métallés de 3 et 4.

On opère comme ci-dessus :

a) dans le cas de 3, la couche organique brute cristallise spontanément. 5 est recristallisé dans l'éther à -80°C . $F = 59^\circ\text{C}$ [$\text{litt} = 60^\circ\text{C}$] $\text{Rdt} = 72\%$.

b) dans le cas de 4, 6 est isolé par précipitation de la couche organique brute à l'éther.

$F = 165^\circ\text{C}$ (diméthoxyéthane) [$\text{litt}^8 = 165. 167^\circ\text{C}$] $\text{Rdt} = 70\%$.

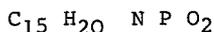
Par concentration de la couche étherée, 5 cristallise spontanément.

$F = 59^\circ\text{C}$ $\text{Rdt} = 72\%$.

3) - Réaction du benzonitrile avec les dérivés lithiés de l'oxo-1 éthoxy-1 diméthyl-3.4 phospholène-3 et de l'oxo-1 phényl-1 diméthyl-3.4 phospholène-3.

La réaction de métallation est conduite, comme ci-dessus, à une température de -70°C pendant 1/2 h. On ajoute alors 16,5 g de benzonitrile et on laisse réagir pendant 1 h 1/2 en maintenant toujours la température à -70°C . On hydrolyse par un mélange de 40 ml de méthanol et de 10 ml d'eau. On laisse revenir à température ambiante et on traite comme ci-dessus. La couche organique brute est précipitée à l'éther.

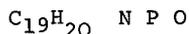
Produit 7 F = 174°C (diméthoxyéthane) Rdt = 27 %



Masse moléculaire Cal 277 Tr 271

| | | | | | |
|---------|-------|---------|--------|--------|---------|
| Analyse | Cal % | C 64,97 | H 7,27 | N 5,05 | P 11,16 |
| | Tr | 64,85 | 7,29 | 5,07 | 11,17 |

Produit 8 F = 195°C (diméthoxyéthane) Rdt = 42 %



Masse moléculaire Cal 309 Tr 305

| | | | | | |
|---------|-------|---------|--------|--------|---------|
| Analyse | Cal % | C 73,77 | H 6,51 | N 4,53 | P 10,01 |
| | Tr | 73,57 | 6,49 | 4,53 | 10,03 |

R E F E R E N C E S

- 1 - A. Blade-Font, W. Mc. Ewen et W. Vanderwerf, J. Am. Chem. Soc., 82, 2646 (1960)
- 2 - R. Gordon, J. Barnhardt et W. Mc Ewen, J. Am. Chem. Soc., 89, 7009 (1967)
- 3 - J.J Richard et C.V. Banks J. Org. chem., 28, 123 (1963)
- 4 - F. Mathey et J.P Lampin Compt. Rend. Acad. Sci, 270, 1531 (1970)
- 5 - J.P Lampin et F. Mathey Compt. Rend. Acad. Sci, 271, 169 (1970)
- 6 - J.P Lampin, F. Mathey et B. Bartet Bull. Soc. Chim. France, 317 (1971)
- 7 - J.P Lampin et F. Mathey à paraître
- 8 - I.N Zmurova, I. Ju. Wojcechovskaja et A.V. Kirsanov. Z. Obsch. Khim. 29, 2083 (1959)