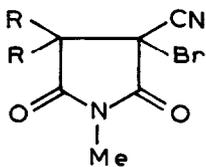


MECANISME DE LA FORMATION DE BETAINES PAR ACTION DES TRIPHENYLPHOSPHINE, TRIPHENYL-
ARSINE ET TRIPHENYLSTIBINE SUR LES DICHLORO-1,3 CYANO-3 PYRROLIDINEDIONES-2,5.

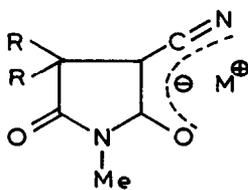
par D. LEGUERN, G. MOREL et A. FOUCAUD
Groupe de Recherches de Chimie Structurale, ERA N° 389, Université de Rennes, B.P. 25 A,
35031 Rennes Cédex - FRANCE.

(Received in France 30 January 1974; received in UK for publication 6 February 1974)

Nous avons déjà montré que $P\phi_3$ réagit avec l'imide 1, en milieu aprotique, pour conduire à la paire d'ions 2a qui se réarrange en sel de quasiphosphonium 3 ^(1,2). Par contre, les réactions de 1 avec $As\phi_3$ et $Sb\phi_3$ s'arrêtent au stade des paires d'ions 2b et 2c dont l'hydrolyse conduit à l'imide 4.



1

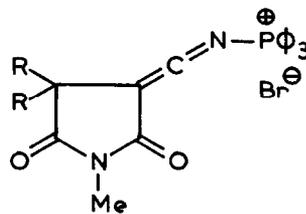


2a, M = $BrP\phi_3$

2b, M = $BrAs\phi_3$

2c, M = $BrSb\phi_3$

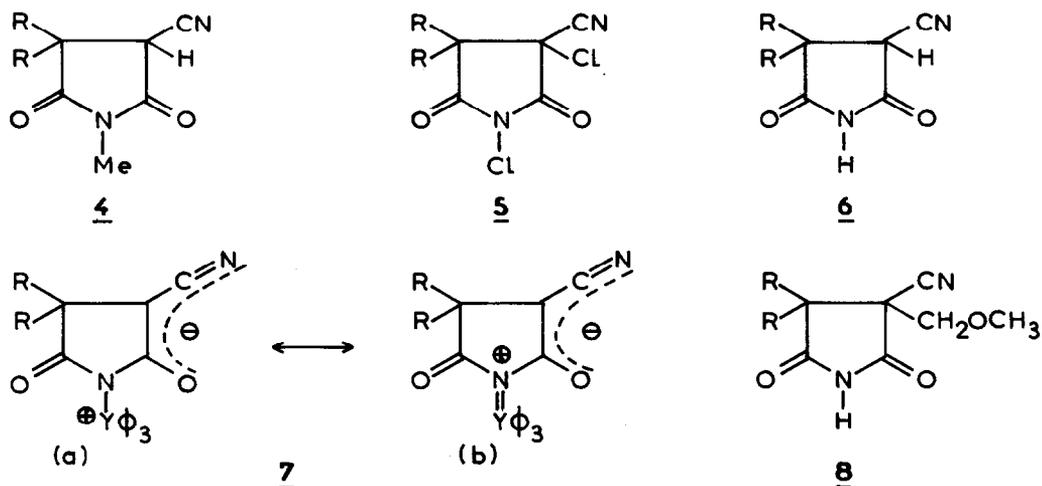
2d, M = Na



3

Nous décrivons ici une réaction tout à fait différente, obtenue en traitant une mole d'imide dichloré 5 par 2 moles de $Y\phi_3$ (Y = P, As, Sb), dans le benzène anhydre à l'ébullition. Nous isolons des composés cristallisés, stables, auxquels nous attribuons la structure 7, sur la base de leurs propriétés spectroscopiques (tableau I). En particulier, les spectres IR montrent un nitrile conjugué dont la fréquence est proche de celle observée avec les sels 2d ($\nu_{C=N} = 2152 \text{ cm}^{-1}$). L'importante différence constatée entre les fréquences $\nu_{C=O}$ s'explique par la forte aptitude du phosphore à subir une expansion de valence, dans les bêtaïnes 7. Cette aptitude est moindre pour l'arsenic ⁽³⁾ et l'antimoine. Ainsi, le poids de la structure limite 7b devient plus grand lorsque Y = P, d'où une fréquence $\nu_{C=O}$ plus élevée. En RMN, l'équivalence magnétique des méthylènes des deux groupes R = $C_6H_5-CH_2$ est en accord avec la présence d'un plan de symétrie pour la molécule 7. Les spectres de masse confirment cette structure 7.

On observe, en particulier, un pic attribuable au fragment $\emptyset_3Y-N=C=O^+$ (Y=P, As).



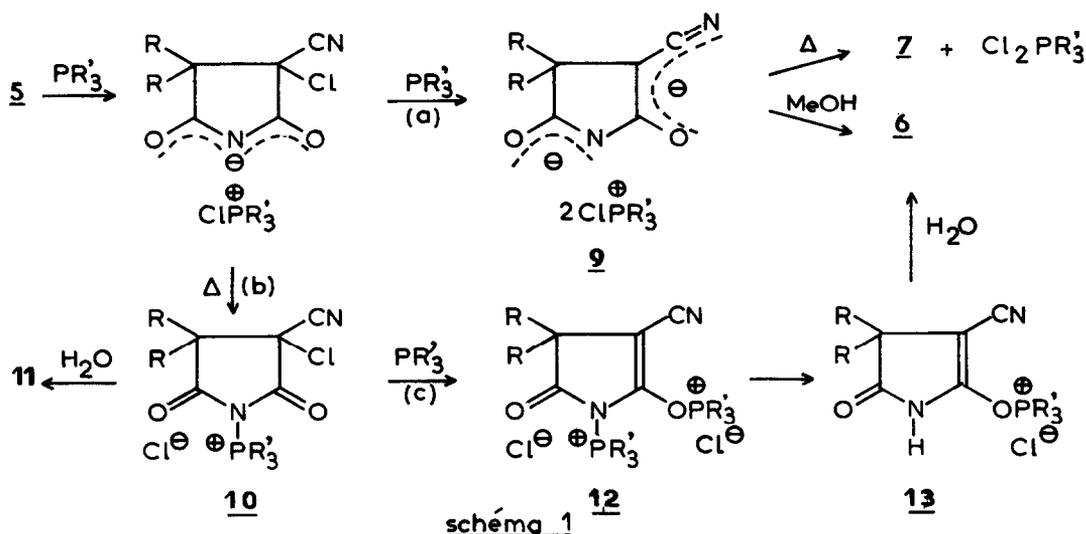
La structure bétaïnique attribuée aux composés 7 est également confirmée par leur réactivité : l'hydrolyse par HCl, dans l'acétone à chaud, conduit à l'imide 6 et l'alcoylation par $ClCH_2OCH_3$ donne, après traitement à l'eau, l'imide 8 uniquement alcoylé sur le carbone ; ICH_3 n'est pas un agent d'alcoylation des bétaïnes 7.

TABLEAU I

	<u>14</u>		<u>7</u> , Y=P		<u>7</u> , Y=As		<u>7</u> , Y=Sb	
	R = \emptyset	R = $\emptyset CH_2$	R = \emptyset	R = $\emptyset CH_2$	R = \emptyset	R = $\emptyset CH_2$	R = \emptyset	R = $\emptyset CH_2$
F°C	112	105	237	236	220	220	120	142
Rdt %	~10	~10	54	90	50	51	50	50
$\nu_{C=O}$	1800	1797	1802	1800	1730	1720	1730	1728
$\nu_{C\equiv N}$	2199	2198	2178	2175	2158	2153 2160	2180	2170
$\nu_{C=C}$	1650	1644	1631	1625	1648	1660 1671	1600	1605
$\delta_{\emptyset CH_2}$	-	3,08q	-	3,03q	-	-	-	-

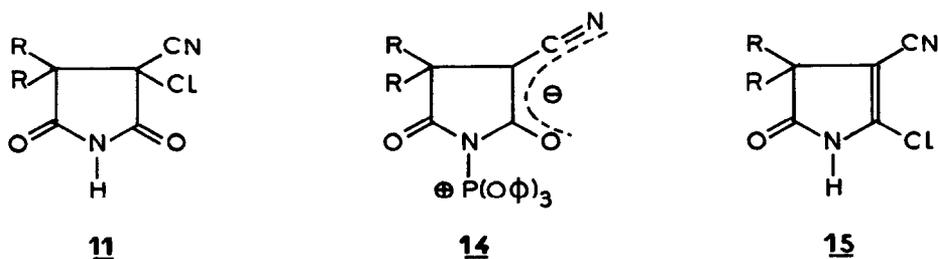
Le schéma 1 résume le mécanisme de la formation des bétaïnes 7, lorsque Y = P. L'action de 2 moles de $P\emptyset_3$ sur une mole d'imide 5, dans le benzène anhydre à 5°C, conduit rapidement au sel 9 qui précipite ($\nu_{C\equiv N} = 2160 \text{ cm}^{-1}$). Ce sel est transformé en bétaïne après un court chauffage à 80°. En présence d'un peu de méthanol, le sel 9 donne quantitativement l'imide 6. En utilisant une seule mole de $P\emptyset_3$ pour une mole d'imide 5, dans le benzène anhydre à reflux, on obtient le chlorure de phosphonium 10 ($\nu_{C=O} = 1772, 1734 \text{ cm}^{-1}$) que l'on peut hy-

drolyser en imide 11. Cette réaction est analogue à celle observée avec les phosphites et les N-haloimides (4,5). Traité par PO_3 , le sel 10 ne donne pas la bétaine 7, mais un autre sel de quasiphosphonium 12 dont l'hydrolyse ménagée à l'air humide conduit au sel 13 (IR : 2205, 1749, 1646 cm^{-1}) qui est finalement hydrolysé en imide 6.



Lors de l'étape (c) la phosphine n'attaque donc pas l'atome de chlore du sel 10 car, s'il en était ainsi, on obtiendrait la bétaine 7. Elle attaque probablement l'oxygène du carbonyle qui est rendu suffisamment électrophile par l'accumulation des groupes électroattracteurs CN, Cl et $^+\text{P}\text{O}_3$. L'attaque d'une phosphine sur l'atome d'oxygène d'un carbonyle activé a déjà été envisagé à plusieurs reprises (6). La formation de 13 selon la voie (c) est encore observée lorsque le solvant est un mélange de benzène et de méthanol, alors que la formation de la bétaine selon la voie (a) est inhibée dans ces conditions.

L'obtention de 7 par action de 2 moles de YO_3 sur une mole de 5 résulte donc du fait que l'étape (a) est beaucoup plus rapide que l'étape (b). Ce n'est plus le cas lorsque YO_3 est remplacé par $\text{P}(\text{O}\text{O})_3$: à côté d'une faible quantité de bétaine 14, on obtient essentiellement la Δ_2 -pyrrolinone 15 ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$, $\text{F} = 220^\circ$; IR (CCl_4) : 3433, 2215, 1760, 1615 cm^{-1} ; RMN : $\delta = 3,18\text{q}$). Ce composé résulte du déplacement du groupe $\text{OP}(\text{O}\text{O})_3$ par Cl^- , dans le sel de phosphonium (13, $\text{R}' = \text{O}\text{O}$).



BIBLIOGRAPHIE

Les analyses élémentaires sont en accord avec les structures proposées pour tous les composés décrits.

- 1 - M.F. CHASLE, E. MARCHAND et A. FOUCAUD, Tetrahedron Letters, 1971, p. 963.
- 2 - M.F. CHASLE et A. FOUCAUD, Tetrahedron Letters, 1971, p. 959.
- 3 - A.W. JOHNSON, J. Org. Chem., 1960, 25, 183.
- 4 - A.K. TSOLIS, W.E. Mc EVEN et C.A. WANDERWERF, Tetrahedron Letters, 1964, p. 3217.
- 5 - E. GAYDOU, G. PEIFFER, A. GUILLEMONAT et J.C. TRAYNARD, Comptes Rendus Acad. Sci., 1972, 275C, 547.
- 6 - F. RAMIREZ, C.P. SMITH, J.F. PILOT et A.S. GULATI, J. Org. Chem., 1968, 33, 3787.
R.F. STOCKEL, Chem. Comm., 1968, 1594.
D.M. ROUNDHILL et G. WILKINSON, J. Org. Chem., 1970, 35, 3561.
M.I. SHEVCHUK, M.V. KHALATURNIK, A.V. DOMBROVSKII, Zh. Obshch. Khim., 1973, 43, 758.