

N-PROPARGYLPHOSPHORAMIDES - NOUVEAUX REACTIFS DE SYNTHESE

Bernard CORBEL et Jean-Paul PAUGAM

Laboratoire de Chimie Hétéro-Organique, U E R Sciences, F-29283 Brest Cedex (France)

Michel DREUX et Philippe SAVIGNAC

Laboratoire de Synthèse Organique associé au CNRS - tour 44-45

4, Place Jussieu 75230 Paris Cedex 05 (France)

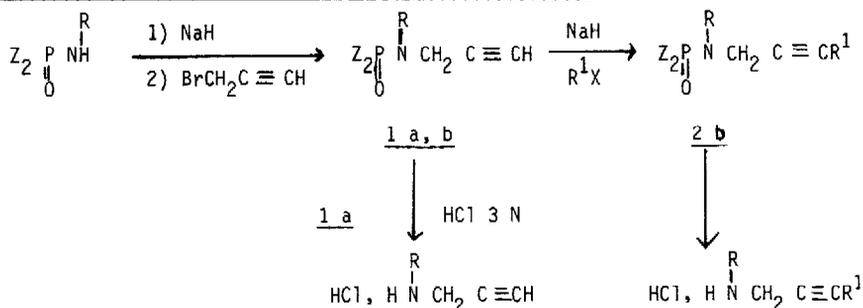
(Received in France 21 January 1976; received in UK for publication 2 February 1976)

Ayant récemment montré que des entités phosphorées réagissent différemment selon l'entourage du phosphoryle (1,2) nous avons été amenés à comparer la réactivité chimique des N-propargylphosphoramides 1 a et 1 b et à présenter ici quelques unes de leurs applications en synthèse



- A partir de ces composés, nous avons étudié
- la préparation d'amines propargyliques
 - la préparation de cétones vinyliques et α éthyléniques
 - la préparation d'aminocétones éthyléniques

1 - Préparation d'amines propargyliques vraies et substituées



a Z = C₂H₅O R = R¹ = alkyle

b Z = (CH₃)₂N

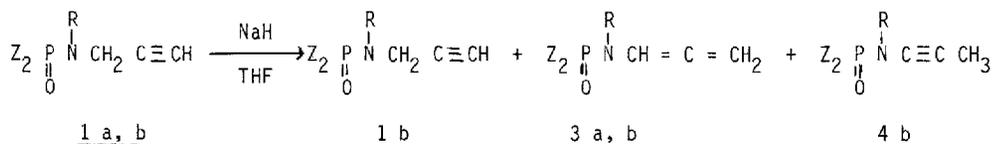
Les phosphoramides présentent la propriété remarquable d'être sensibles à l'hydrolyse acide, le groupe phosphoryle joue le rôle de groupe protecteur de la fonction amine (3) 1 a (Z = C₂H₅O), plus fragile à l'hydrolyse acide que 1 b (Z = (CH₃)₂N) est préféré pour la préparation d'amines propargyliques vraies 1 b, en raison de son analogie de structure avec l'HMPT, voit son proton acétylénique aisément substitué dans le THF alors que 1 a ne réagit que partiellement quand on opère selon un procédé déjà décrit (4)

L'hydrolyse acide de 1 b conduit aux amines propargyliques substituées
Les amines obtenues sont répertoriées dans le tableau suivant

HCl, $\begin{array}{c} \text{R} \\ \\ \text{HNCH}_2 \\ \\ \text{C} \equiv \text{CH} \end{array}$	Rdt	F°	HCl, $\begin{array}{c} \text{R} \\ \\ \text{HNCH}_2\text{C} \equiv \text{CR}^1 \end{array}$	Rdt	F°
R = C ₂ H ₅	90	154	R = CH ₃ R ¹ = n-C ₃ H ₇	67	90
R = C ₆ H ₅ CH ₂	85	190	R = C ₂ H ₅ R ¹ = C ₂ H ₅	47	141
R = C ₆ H ₁₁	85	205	E = n-C ₄ H ₉ R ¹ = C ₂ H ₅	68	140

2 - Phosphoramides alléniques synthons cétoniques

Nous avons cherché à réaliser le réarrangement des phosphoramides propargyliques 1 a, b en phosphoramides alléniques 3 a, b. L'hydrure de sodium suffit à provoquer cette prototropie



Lorsque Z = C₂H₅O (1 a) 1h 30 à reflux du THF suffisent pour obtenir quantitativement 3 a et ce quel que soit R (CH₃, C₂H₅, CH₂Φ)

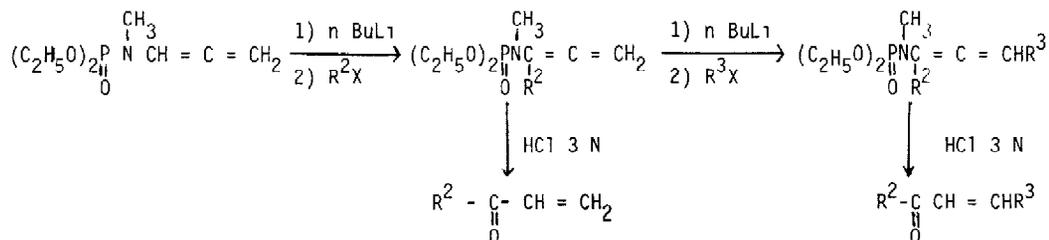
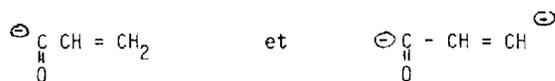
Lorsque Z = (CH₃)₂N (1 b) on obtient toujours un mélange

soit de 1 b et 3 b

soit de 3 b et 4 b selon le temps de réaction

Les exemples d'isomérisation amines-énamines sont nombreux et largement utilisés en synthèse, les énamines possédant une fonction carbonyle masquée (5)(2)

L'emploi de 3 a permet, après métallation, d'accéder aux éne-phosphoramides qui se comportent comme les anions équivalents de

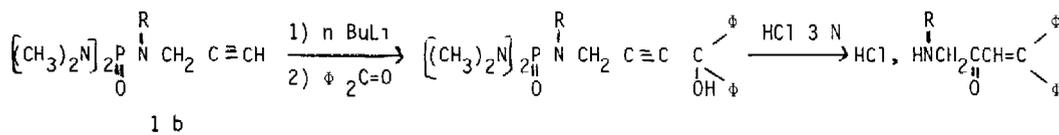


Nous donnons ci-dessous un exemple des résultats obtenus

$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ (\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P} \text{N} \text{C} = \text{C} = \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2\phi \end{array}$	Rdt 80 brut	Eb	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ (\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P} \text{N} \text{C} = \text{C} = \text{CH} \text{CH}_2 \phi \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Rdt 70 brut	Eb
$\phi \text{CH}_2 \text{C} \text{CH} = \text{CH}_2 \\ \\ \text{O}$	65	85/1 mm	$\text{CH}_3 \text{C} \text{CH} = \text{CH} \text{CH}_2 \phi \\ \\ \text{O}$	50	80/0,4 mm

3. - Carbanions acétyléniques Préparation d'aminocétone éthyléniques

Seul le phosphoramide 1 b conduit aux aminocétone éthyléniques dérivés de la benzophénone



Citons deux produits obtenus

$\text{HCl, } \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{HNCH}_2\text{CCH}=\text{C} \\ \\ \text{O} \end{array}$	Rdt 61	F° 223
$\text{HCl, } \begin{array}{c} n \text{ C}_4\text{H}_9 \\ \\ \text{HNCH}_2\text{CCH}=\text{C} \\ \\ \text{O} \end{array}$	56	130

Avec les cétones énolisables, nous récupérons le chlorhydrate de la propargylamine

De l'ensemble de ces résultats, il ressort que l'environnement du phosphore joue un rôle primordial qui détermine les applications en synthèse des nouveaux réactifs que nous venons de décrire. Nous développons actuellement ces diverses voies de synthèse

BIBLIOGRAPHIE

- (1) G STURTZ, B CORBEL, C R Acad Sci , C 1973, 276, 1807
- (2) P SAVIGNAC, P COUTROT, Y LEROUX C R Acad Sci , C 1974, 279, 609
- (3) P SAVIGNAC, M DREUX, J CHENAULT et G PLE, Tetrahedron Lett , 1971, 4557
M DREUX, P SAVIGNAC et J CHENAULT, Tetrahedron Lett , 1971, 4109
P SAVIGNAC, M DREUX, J CHENAULT, C R Acad Sci , C 1972, 274, 1099
P SAVIGNAC, M DREUX et G PLE, J Organometall Chem 1973, 60, 103
- (4) G STURTZ, J P PAUGAM, B CORBEL, Synthesis 1974, 730
- (5) M JULIA, A SCHOUTEETEN, M BAILLARGE, Tetrahedron Lett , 1974, 3433