

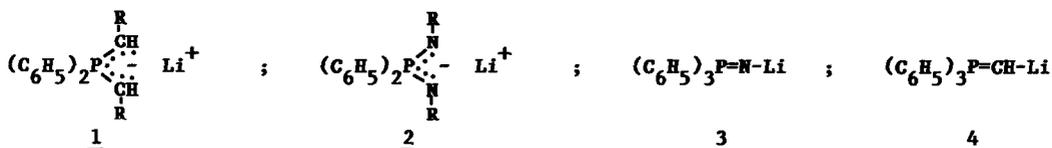
L'AZA-YLURE N-LITHIÉE $(C_6H_5)_3P=N-Li$, REACTIF D'AMINATION

H.J. CRISTAU*, L. CHICHE, J. KADOURA et E. TORREILLES*

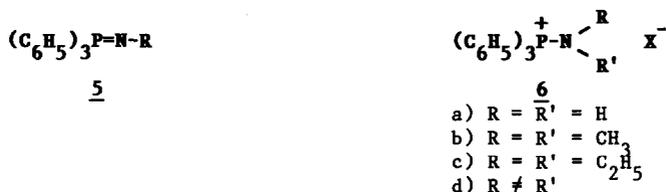
Laboratoire de Chimie Organique, associé au CNRS, ENSCM, 8, rue de l'Ecole Normale,
 34075 - MONTPELLIER France

The preparation of the lithiated aza-ylide 3 has been improved and its one-pot reactivity toward alkyl and acyl halides to give amino-phosphonium salts and accordingly amines is described.

Dans le contexte de nos travaux^{1(a,b)} sur la réactivité d'ylures de phosphonium métallés 1 et 2, nous avons étendu nos recherches à l'aza-ylure lithié 3, analogue azoté de l'ylure lithié 4^{2(a,b),3(a,b)}.

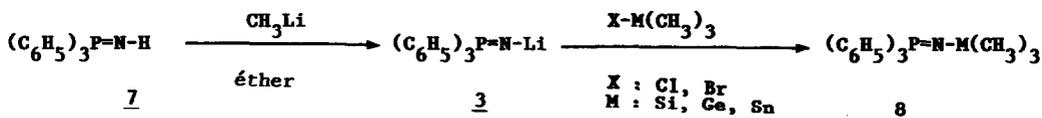


Dans la présente communication, nous montrons que le composé 3 permet d'atteindre à partir de produits de départ simples et de manipulation aisée les monophosphazènes 5 ou les sels d'aminophosphonium 6.

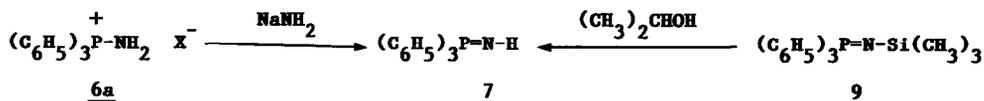


Les méthodes de synthèse des phosphinimines 5 les plus généralement utilisées procèdent soit par réaction de Staudinger⁴, avec action d'une phosphine sur l'azoture N_3R , soit par déprotonation du sel de phosphonium résultant de l'action du bromure de triphénylphosphonium sur l'amine primaire H_2NR ^{5(a,b)}

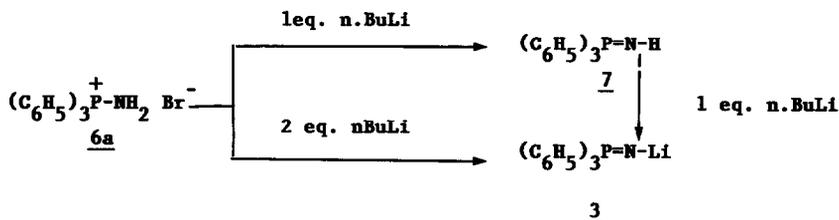
Le réactif 3 a déjà été décrit dans la littérature, mais seul son comportement vis-à-vis d'halogénures métalliques a été jusqu'ici considéré⁶⁻⁸. Il a été préparé comme indiqué ci-dessous :



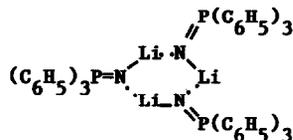
la phosphinimine 7 a été obtenue soit par action d'une base, telle NaNH_2 ⁷, sur le sel d'aminophosphonium 6a ($\text{R}=\text{R}'=\text{H}$), soit par désilylation de la silylphosphinimine 9¹⁰.



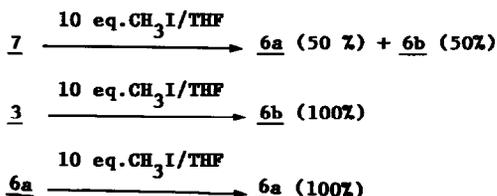
Nous avons modifié ces processus opératoires en effectuant la déprotonation du sel 6a ainsi que la métallation de la phosphinimine résultante 7, par un seul agent, le *n*-butyllithium¹¹. Selon les quantités utilisées en *n*-BuLi, cette réaction se fait en une ou deux étapes.



Les résultats sont identiques si l'on opère à basse température (-60°C) ou à température ambiante, et ceci quelle que soit la nature du solvant, THF, DME ou DMSO. Le cours de la synthèse du dérivé métallé 3 a été suivi par rnm^{31}P . Si l'on procède en deux étapes on observe d'abord la formation de la phosphinimine 7 ($\delta^{31}\text{P} = 22,0$ ppm). L'ajout d'un deuxième équivalent de *n*-BuLi provoque sa disparition et l'apparition d'un ou deux signaux, selon que le solvant est soit chélatant comme le DME (singulet à $\delta = 4,9$ ppm) ou fortement dissociant par effet donneur tel le DMSO (signal à $\delta = -11,9$ ppm), soit au contraire moins donneur comme le THF (deux signaux élargis à $\delta^{31}\text{P} : -4,9$ ppm (75 %) et $-7,5$ ppm (25 %)). Les proportions deviennent 50/50 lorsque l'on opère dans le THF en présence de 1,2 équivalent de TMEDA. La présence des deux signaux peut raisonnablement être attribuée à l'existence d'agrégats du même genre que ceux décrits pour les imines lithiées avec formation et empiement de cycles à 4 ou 6 atomes¹² :



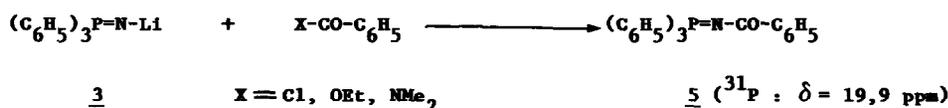
Le déplacement chimique observé, de -4 à -11 ppm, est en accord avec une métallation entraînant un blindage de l'atome de phosphore. De plus, la nature phosphinimine du composé 3 est vérifiée par sa réactivité comparée à celle de son homologue 7, comme indiqué ci-après :



L'action¹⁴ d'un excès d'iodure de méthyle sur la phosphinimine non métallée 7 conduit à un mélange équimoléculaire des sels de phosphonium dialkylés 6b ($R=R'=CH_3$) ($^{31}P \delta = 46,6$ ppm) et non substitué 6a ($R=R'=H$) ($^{31}P \delta = 35,7$ ppm). Par contre avec le dérivé 3 un même traitement¹⁴ conduit exclusivement au diméthylaminophosphonium 6b. Nous avons vérifié que l'action d'iodure de méthyle sur le sel 6a laisse ce dernier inchangé. Les résultats obtenus avec 7 sont en parfait accord avec ceux décrits par Appel et Coll¹³ à propos de la réaction de ce composé 7 avec l'iodure d'éthyle, qui donne un mélange équimoléculaire de sel dialkylé 6c ($^{31}P \delta = 45,7$ ppm) et non substitué 6a. Nous avons vérifié que ce même agent alkylant C_2H_5I réagissant dans les mêmes conditions sur la phosphinimine métallée 3 conduit uniquement au sel 6c.

Il faut noter que dans aucun cas nous n'avons observé d'orthoalkylation^{2(a,b)} sur les noyaux aromatiques du groupement triphénylphosphonio.

Le comportement de l'ylure métallé 3 vis-à-vis d'agents alkylant ou acylant, utilisés en quantités équimoléculaires, est également compatible avec la structure proposée. On observe le passage par la phosphinimine 5 correspondante, (rmn ^{31}P du milieu réactionnel). Dans certains cas, cette dernière est isolable sans dégradation. C'est ainsi qu'avec le chlorure de benzoyle on isole la phosphinimine acylée 5 ($R = COC_6H_5$)¹⁴ pure, par simple extraction avec un rendement de 80 %.



Un résultat comparable est obtenu en utilisant des agents acylants, tels le benzoate d'éthyle et le N,N-diméthylbenzamide, qui conduisent à la benzoyl triphénylphosphinimine 5 avec des rendements de l'ordre de 60 à 70 % dans le THF (ces valeurs n'ont pas été optimisées). Notons que la phosphinimine non métallée 7 ne réagit pas avec ces deux derniers réactifs.

Avec un équivalent d'halogénure d'alkyle (RI avec $R=CH_3, i.C_3H_7, CH_2C_6H_5$) le passage par l'aza-ylure 5 correspondant est vérifiable par rmn ^{31}P . Le spectre présente à côté d'un signal majoritaire (environ 60 à 90 %) se situant aux environs de 20 ppm attribuable à la phosphinimine correspondante¹⁵, un pic entre 2 à 5 ppm (représentant le complément à 100 %), qui disparaît comme celui de la phosphinimine lorsqu'on ajoute de l'acide trifluoracétique pour donner un seul singulet dû au sel d'aminophosphonium correspondant 6 ainsi formé. Un tel comportement suggère la possibilité d'une chélation du lithium par la phosphinimine substituée, mais cette hypothèse est actuellement en cours d'étude.

Compte tenu de la sensibilité^{5b} des phosphinimines N-alkylées 5 considérées (tableau), nous les avons transformées par hydrolyse acide en leur sel de N-alkyltriphénylphosphonium 6 dérivé.

L'identification des dérivés 6 ainsi obtenus a été faite par comparaison de leurs caractéristiques physiques à celles données dans la littérature pour ces mêmes composés¹⁴ ainsi que par analyse rmn ^{31}P d'un mélange de chacun d'eux avec un échantillon authentique du même produit, obtenu par la méthode de Zimmer^{5a}, par action de $(C_6H_5)_3P/Br_2$ sur l'amine primaire H_2NR correspondante.

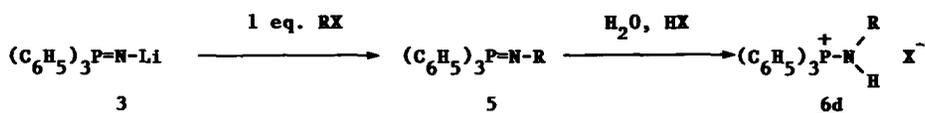


Tableau : Réaction de **3** avec 1 eq. de RX.

X	R	5		6d	
		^{31}P δ_{ppm}	(Solvant)	Rdt* %	^{31}P δ_{ppm}
Cl	COC_6H_5	19,9	(THF),	60	
OEt	COC_6H_5	19,9	(THF),	70	
$\text{N}(\text{CH}_3)_2$	COC_6H_5	19,9	(THF),	68	
I	CH_3	24,5	(THF/ CHCl_3)		39,3 (CHCl_3),
I	i. C_3H_7	23,2	(THF/ CHCl_3)		38,4 (CHCl_3),
Br	$\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	23,8	(THF),	55	38,7 (CHCl_3),
Br	$\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	23,8	(DMSO),	75	

* Les rendements ne sont exprimés que pour les produits isolés purs (par rapport au produit de départ, le sel **6a**) et pourraient être optimisés en modifiant la nature du solvant, ainsi que celle du nucléofuge (RX).

Ces premiers résultats montrent l'intérêt synthétique présenté par l'aza-ylure métallé **3**, qui permet par une seule manipulation de passer de l'ammoniac à certaines amines primaires ou secondaires, ces dernières pouvant être obtenues par hydrolyse^{5b} du sel **6** correspondant.

BIBLIOGRAPHIE ET NOTES

- 1 - a) H.J. CRISTAU, Y. RIBEILL, F. PLENAT et L. CHICHE, Phosphorus and Sulfur, (1987), **30**, 135. b) H.J. CRISTAU, Y. RIBEILL et C. ARMINJON, Fifth European Symposium on Organic Chemistry (Jérusalem), Abstracts, (1987), p. 103.
- 2 - a) B. SCHAUB, T. JENNY et M. SCHLOSSER, Tetrahedron Letters, (1984), **25**, 4097. b) B. SCHAUB et M. SCHLOSSER, Tetrahedron Letters, (1985), **26**, 1623.
- 3 - a) E.J. COREY et J. KANG, J. Amer. Chem. Soc., (1982), **104**, 4724. b) E.J. COREY, J. KANG et K. KYLER, Tetrahedron Letters, (1985), **26**, 555.
- 4 - P.H. LAMBERT, M. VAULTIER et R. CARRIE, J. Org. Chem., (1985), **50**, 5752 et Réf. 7 citée.
- 5 - a) H. ZIMMER, M.Y. AYAMANT et P. GUTSCH, J. Org. Chem., (1970), **35**, 2826. b) H. ZIMMER et G. SINGH, J. Org. Chem., (1963), **28**, 483.
- 6 - E.W. ABEL et S.A. MUCKLEJOHN, Phosphorus and Sulfur, (1981), **9**, 235.
- 7 - B. ROSS et K.F. REETZ, Chem. Ber., (1974), **107**, 2720.
- 8 - H. SCHMIDBAUR et G. JONAS, Chem. Ber., (1967), **100**, 1120.
- 9 - R. APPEL et A. HAUSS, Angew. Chem. Int. Ed. Engl., (1959), **71**, 626.
- 10 - A.S. SHTEPANUK, L.M. TOCHILKINA et A.V. KIRSANOV, J. Gen. Chem. USSR, Ed. Engl. (1975), **45**, 2085.
- 11 - Synthèse de l'azaylure **3** : On opère sous atmosphère d'azote sec. 1,29 g (3,46 mmol) de sel $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}^+\text{NH}_2\text{Br}$ sont mis en suspension dans 17 ml de T.H.F. anhydre. L'on additionne le n-BuLi en solution dans l'hexane (2 éq.) goutte à goutte sous agitation à température ambiante, en 30 mn le milieu réactionnel devient homogène et coloré en rouge orangé.
- 12 - D. BARR, W. CLEGG, R.E. MULVEY, R. SNAITH et K. WADE, J. Chem. Soc. Chem. Comm., (1986), p. 295.
- 13 - R. APPEL et H. HAUSS, Z. Anorg. Allg. Chem., (1961), **311**, 290.
- 14 - Synthèse des composés **5** et **6**. A la solution d'aza-ylure **3** on ajoute n eq. du réactif RX. Les conditions de réaction (solvant, température, durée et le traitement) dépendent du réactif. Quant à la nature et la pureté des composés **5** et **6** isolés, elles ont été vérifiées par microanalyse (satisfaisante à 0,2 % près) et par comparaison de leur pF et de leurs caractéristiques spectroscopiques (IR, rnm^1H , ^{31}P) avec celles données dans la littérature. a) **6b**^{5b} (n = 10 eq. RX = CH_3I , THF, t. amb., 72h, H_2O), Rdt. = 90 % ; **6c**^{5b} (RX = $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$, THF, reflux, 48h, Rdt. = 78 %). b) **5** (R = COC_6H_5)^{15(a,c)} (n = 1,2 eq. RX = $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}$, THF, reflux, 16h, H_2O), Rdt. = 80 % ; **5** (R = COC_6H_5) (RX = $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOC}_2\text{H}_5$, THF, reflux, 24h, H_2O), Rdt. = 70 % ; **5** (R = COC_6H_5) (RX = $\text{C}_6\text{H}_5\text{CON}(\text{CH}_3)_2$, THF, reflux, 36h, H_2O), Rdt. = 68 % ; **6d** (R = H, R' = $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$)¹⁶ (RX = $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Br}$, THF, reflux, 17h, H_2O), Rdt. 55 % ; **5** (R = $\text{CH}_2\text{-C}_6\text{H}_5$) (RX = $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Br}$, DMSO, t. amb., 20h, H_2O), Rdt = 75 % ; **6d** (R = H, R' = CH_3)^{5b} (RX = $\text{-CH}_3\text{I}$, DMSO, t. amb., 24h, H_2O) ; **6d** (R = H, R' = $\text{-IC}_3\text{H}_7$)^{5b} (RX = $\text{-IC}_3\text{H}_7\text{I}$, THF, t. amb., 24h, H_2O).
- 15 - a) M. BIDDLESTONE et R.A. SHAW, J. Chem. Soc., Dalton, (1975), p. 2527 ; b) H.R. KRICHELDORF, Synthesis (1972), p. 695 ; c) G.I. DERKACH, E.S. GUBNITSKAYA, V.A. SHOKOL et A.A. KISILENKO, J. Gen. Chem. URSS (english), (1964), **34**, 80.
- 16 - J. GARCIA, F. URPE et J. VILARRASSA, Tetrahedron Letters, (1984), **25**, 4841.

(Received in France 30 April 1988)