

RÉACTIONS DES DÉRIVÉS DU PHOSPHORE TRIVALENT AVEC LES COMPOSÉS À HALOGENE POSITIF—IV PHOSPHITE DE TRIPHÉNYLE AVEC LES α -CYANO α -HALONITRILES ET α -CYANO α -HALO ESTERS: SYNTHÈSE ET PROPRIÉTÉS DE TRIPHÉNOXYIMINOPHOSPHORANES

M. SVILARICH-SOENEN et A. FOUCAUD*

Département de physique cristalline et chimie structurale Université de Rennes, 35 Rennes-Beaulieu,
France

(Received in France 5 June 1972; Received in the UK for publication 18 June 1972)

Résumé—Les α -bromo α,β -dicyano nitriles réagissent avec le phosphite de triphényle pour donner des triphénoxyiminophosphoranes stables. Les α -bromo α,β -dicyano esters conduisent, dans les mêmes conditions, aux triphénoxyiminophosphoranes correspondants. Ces phosphoranes sont cyclisés, par les acides, en Δ^2 -pyrrolines substituées.

Abstract— α -Bromo- α,β -dicyano nitriles react with triphenylphosphite to give stable triphenoxyimino-phosphoranes. α -Bromo- α,β -dicyano esters are converted, with triphenylphosphites, into the corresponding triphenoxyiminophosphoranes. These phosphoranes cyclise with acids to give substituted Δ^2 -pyrrolines.

INTRODUCTION

IL A DÉJÀ ÉTÉ montré que les phosphites d'alcoyle $P(OR_1)_3$ transformaient les α -bromo α -cyano nitriles **1** en trialcoxyiminophosphoranes^{1,2} et les α -bromo α -cyano esters **2** en phosphates d'énol et céténimines N-phosphorylés après élimination de bromure d'alcoyle R_1Br .^{3,4,5} Le phosphite de triphényle est moins réactif que les phosphites d'alcoyle: l'élimination du bromure de phényle à partir du sel $R-\overset{+}{P}(O\phi)_3Br^-$ est plus difficile que celle du bromure d'alcoyle R_1Br à partir du sel $R-\overset{+}{P}(OR_1)_3Br^-$. Ces considérations laissent prévoir un comportement particulier du phosphite de triphényle vis à vis des nitriles **1** et **2**, ce qui nous a conduit à examiner ces réactions.

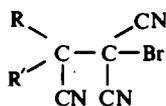
RESULTATS

Action du phosphite de triphényle sur les nitriles 1

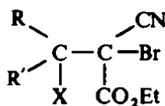
Les nitriles **1**, en solution dans le benzène anhydre, réagissent rapidement, à froid, avec la quantité stoechiométrique de phosphite de triphényle, pour donner des triphénoxyiminophosphoranes **3**, caractérisés par leurs propriétés spectroscopiques. Un seul isomère (Z ou E) apparaît dans les spectres de RMN; sa structure n'a pas été déterminée. La réaction, conduite en présence d'un peu de MeOH, donne uniquement le nitrile **4**.

* à qui la correspondance doit être adressée.

Ces phosphoranes sont plus stables que les trialkoxyiminophosphoranes correspondants;^{1,2} ils peuvent être recristallisés dans EtOH et ne sont pas altérés en milieu acide à froid, mais, à chaud, ils conduisent à divers produits: le nitrile **4**, le N-acylphosphoramide **5** et la Δ^2 -pyrroline **6**.

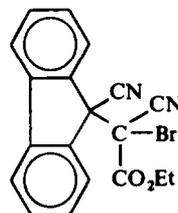


1



2a, X = H, R = R' = Ph

2b, X = CN



2c

La formation de ces divers composés pourrait s'expliquer en admettant que la protonation de l'imino-phosphorane **3** peut se faire sur l'un ou l'autre des deux sites azotés: l'atome d'azote lié au phosphore et l'atome d'azote d'un groupe nitrile. (Schéma 1).

La cyclisation en Δ^2 -pyrroline **6a** (ou sa forme tautomère **6b**) ou le déplacement du phosphate de phényle ou du phénol par l'eau se comprennent alors aisément.

Les amines primaires déplacent rapidement le groupe phosphoryle à froid. Après acidification, le nitrile **4** est isolé.

Action du phosphite de triphényle sur les esters 2

L'action du phosphite de triphényle sur les esters **2b** et **2c**, en suspension dans l'éther anhydre, conduit aux triphénoxyiminophosphoranes **7**, mais, en présence de EtOH, seuls les esters **8b** et **8c** sont obtenus. L'ester **2a** ne réagit pas avec le phosphite de triphényle, ce qui montre l'importance du groupe CN en β de l'atome de brome. Par contre, les phosphites d'alcoyle réagissent avec l'ester **2a**.⁴

Les iminophosphoranes **7** sont caractérisés par leurs propriétés spectroscopiques. Ils sont beaucoup plus réactifs que les iminophosphoranes **3**. Seul, le composé (**7**, R = R' = Bz) a pu être obtenu à l'état cristallisé. L'action de l'eau ou de l'alcool en excès, à froid, entraîne un transfert du groupe phosphoryle et conduit à l'ester **8** (Schéma 2).

Traité par la quantité stoechiométrique d'acide chlorosulfonique, le phosphorane **7**, en solution étherée, est cyclisé en sel de quasiphosphonium (**9**, X = ClSO₃).

Après action du MeOH anhydre sur ce sel (**9**, X = ClSO₃), nous avons isolé le sel de quasiphosphonium (**9**, X = CH₃OSO₃) et la Δ^2 -pyrroline **12**, accompagnés d'une petite quantité d'ester **8**. Les sels **9**, chauffés en présence de MeOH anhydre, sont transformés en Δ^2 -pyrroline **10**.

Lorsqu'une très petite quantité d'eau est ajoutée à une solution étherée du phosphorane **7**, une partie de ce phosphorane conduit à l'ester **8** et l'acide bromhydrique libéré transforme lentement l'excès de phosphorane en sel (**9**, X = Br). Lorsque R' = R'' = Bz, le phosphorane **7**, ne donne pas, dans les conditions précédentes, la Δ^2 -pyrroline **10** mais uniquement la pyrroline **12**.

Les composés **10** présentent une structure chélatée, mise en évidence par la présence, dans les spectres IR d'une bande large, à 3250 cm^{-1} (ν_{NH}), insensibles à la dilution (CCl_4). L'hydrolyse, en milieu acide, des composés **10** et **12** conduit aux succinimides **13** correspondants.

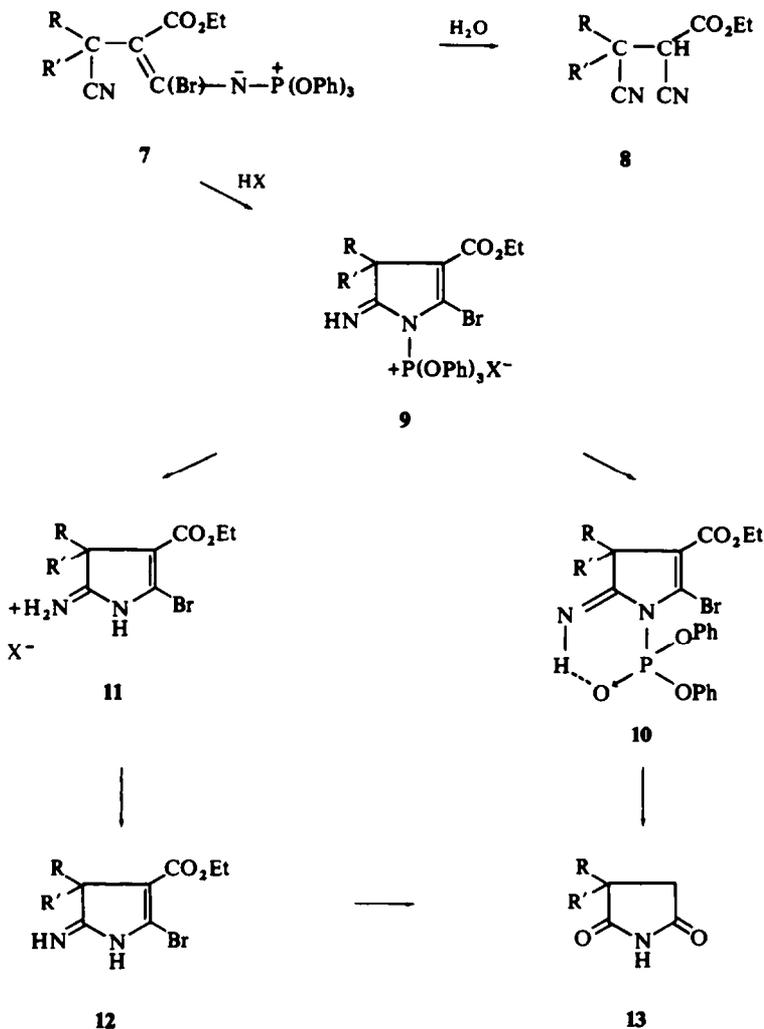
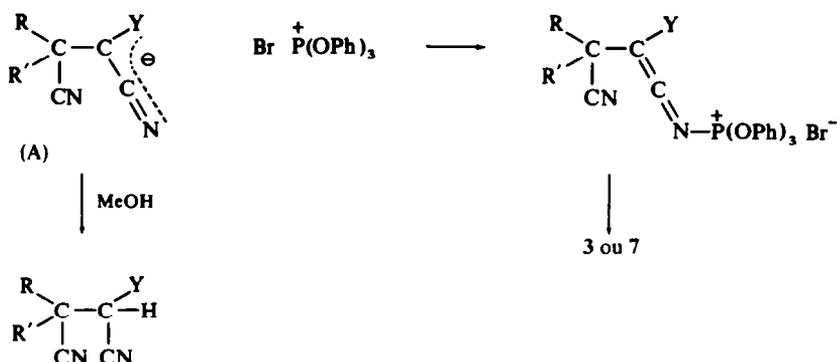


SCHÉMA 2

Par analogie avec les phosphites d'alcyle, il est probable que le phosphite de triphényle attaque, dans une première étape, l'atome de brome très positif des composés **1** ou **2** pour donner une paire d'ions A, dont l'anion est protoné si un peu de MeOH est présent dans le milieu réactionnel, ou qui, en l'absence de proton, se réarrange par une attaque nucléophile de l'azote sur le phosphore :



L'oxygène du groupe ester de 2 n'intervient pas dans la réaction, contrairement à ce qui est observé avec $P(OMe)_3$ ou $P(OEt)_3$.⁴

CONCLUSION

Le comportement du phosphite de triphényle diffère notablement de celui des phosphites d'alcoyle dans le cas des esters 2. Il peut être rapproché du comportement de la triphénylphosphine avec le chloroacétonitrile.^{5,6} La stabilité des iminophosphoranes obtenus dépend beaucoup de la nature du groupe Y qui, situé en γ du phosphore, stabilise le phosphorane: pour cela, un groupe nitrile est plus efficace qu'un groupe ester.

PARTIE EXPERIMENTALE

Les spectres de RMN sont enregistrés à 100 MHz avec un appareil Jeol 4 H 100, sur des échantillons en solution dans $CDCl_3$; les signaux sont donnés en unités δ (TMS $\delta = 0$). Les spectres IR sont pris avec un spectrophotomètre Perkin-Elmer 225 (échantillons en suspension dans le nujol, sauf indication contraire, ν en cm^{-1}).

Triphényliminophosphoranes 3. On ajoute, à une solution de 0.01 mole de nitrile 1 dans le benzène anhydre, à la température ambiante, 0.01 mole de $P(O\phi)_3$. Une coloration jaune pâle apparait, la solution s'échauffe légèrement: le benzène est évaporé et les phosphoranes cristallisent par addition d'éther. Ils sont recristallisés dans EtOH à 95° (Tableaux I et II).

TABLEAU I. SPECTRES IR ET RMN DES PHOSPHORANES 3

R	R'	F(°C)	$\nu_{C\equiv N}$		$\nu_{C=C}$	δ_{CH_2}	δ_{CH_3}
Ph	Ph	131-2	2230 f	2190 F	1560 F	—	—
Bz	Bz	109-110	2235 f	2200 F	1570 F	2.92 q(4H)	—
Ph	Me	112-3	2235 f	2195 F	1560 F	—	1.81 s(3H)
Ph	Et	93-4	2230 f	2195 F	1560 F	2.13 m(2H)	0.88 t(3H)

Hydrolyse en milieu acide du phosphorane (3, R = Ph, R' = Et). 1 g de phosphorane (3, R = Ph, R' = Et), dissous dans 15 ml EtOH et 5 ml de HCl concentré, est porté à reflux (15 mn). Puis l'alcool est chassé. Le résidu, additionné de 5 ml d'eau, est extrait à l'éther. La solution aqueuse acide est alors neutralisée: le composé 6 précipite (35%). La solution étherée est extraite à la soude. Par neutralisation, la soude abandonne le nitrile 4 (45%). Il reste, en solution dans l'éther, le phosphate de phényle et le phosphoramidate 5 (20%), qui sont séparés par addition de CCl_4 (où le phosphate de phényle est très soluble).

Δ^2 -Pyrroline (6, R = Ph, R' = Et); F = 240–241° (CHCl₃-éther de pétrole). IR ν_{\max} 3380 (N—H), 2190 (C≡N), 1662 (C=N). RMN (CDCl₃ + TFA) δ 1.01 (t, 3H, CH₂CH₃), 2.43 (q, 2H, CH₂CH₃). (Tr: N, 14.41. Calc: N, 14.48%).

Phosphoramidate (5, R = Ph, R' = Et); F = 190–191 (EtOH). IR ν_{\max} 3060 (NH), 2240 (C≡N), 1736 (C=O). RMN (CDCl₃ + TFA), δ 0.91 (t, 3H, CH₂CH₃); 2.32 (m, 2H, CH₂CH₃), 4.09 (s, 1H, CH). (Tr: C, 65.79; H, 4.80; N, 8.86; P, 6.72. Calc: C, 65.35; H, 4.79; N, 9.15; P, 6.75%).

Triphénoxyiminophosphoranes 7 et 7c. On ajoute, sous azote, 0.01 mole de phosphite de triphényle à une solution (ou suspension) de 0.01 mole d'ester 2 dans l'éther anhydre. Après 1 ou 2 hr, le phosphorane précipite, sauf dans le cas où R = R' = Ph, où l'éther doit être évaporé pour obtenir 7.

7, R = R' = Bz, 75%₀, F = 138–139°. IR ν_{\max} 2235 (C≡N), 1722 (C=O), 1626 (C=C). RMN δ 5.71 (q, 4H, CH₂Ph) 3.84 (q, 2H, OCH₂CH₃) 0.93 (t, 3H, OCH₂CH₃). (Tr: N, 3.72; P, 4.07; Br, 10.91. Tr: N, 3.88; P, 4.30; Br, 11.10%).

7, R = R' = Ph. IR (film liquide) ν_{\max} 1708 (C=O), 1616 (C=O).

7c, IR (film liquide) ν_{\max} 1702 (C=O), 1620 (C=C).

Sels de phosphonium 9. 9, X = Br, R = R' = Ph. La solution étherée contenant le phosphorane (7, R = R' = Ph) est abandonnée à l'air: le sel cristallise lentement. F = 150–151°; 40%₀. IR ν_{\max} 1702 (C=O), 1672 (C=N). RMN ((CD₃)₂SO) δ 3.90 (q, 2H, OCH₂CH₃), 0.96 (t, 3H, OCH₂CH₃). (Tr: C, 57.35; H, 4.03; N, 3.71; Br, 21.04; P, 4.08. Calc: C, 57.36; H, 4.00; N, 3.62; Br, 20.67; P, 4.00%).

9, R = R' = Ph, X = CH₃OSO₃. On ajoute la quantité stoechiométrique de ClSO₃H à la solution étherée du phosphorane (7, R = R' = Ph): une huile se dépose rapidement. On ajoute alors un excès de MeOH anhydre. Le sel 9 précipite, F = 146–147°; 40%₀. IR ν_{\max} 1704 (C=O), 1634 (C=N). RMN δ 4.00 (q, 2H, CH₂CH₃), 3.68 (s, 3H, OCH₃), 1.02 (t, 3H, CH₂CH₃). (Tr: C, 55.96; H, 4.32; N, 3.64; Br, 9.34; P, 3.80. Calc: C, 56.64; H, 4.22; N, 3.48; Br, 9.94; P, 3.85%).

TABLEAU II. ANALYSES DES PHOSPHORANES 3

R	R'	Rdt %	C %		H %		N %		Br %		P %	
			Calc.	Tr.	Calc.	Tr.	Calc.	Tr.	Calc.	Tr.	Calc.	Tr.
Ph	Ph	87	65.01	65.21	3.87	3.85	6.50	6.56	12.38	12.14	4.80	4.93
Bz	Bz	70	65.87	66.22	4.30	4.50	6.23	6.30	11.87	11.59	4.60	4.75
Ph	Me	89	61.64	61.57	3.94	3.97	7.19	7.27	13.70	13.22	5.31	5.32
Ph	Et	76	62.21	62.31	4.18	4.27	7.02	7.14	13.09	13.11	5.21	4.93

Δ^2 -Pyrrolines 10. Le sel de phosphonium 9 est dissous à chaud dans EtOH: la Δ^2 -pyrroline 10 cristallise par refroidissement; elle est recristallisée dans EtOH. Le rendement est quantitatif.

10, R = R' = Ph, F = 163–164°. IR (CCl₄) ν_{\max} 3250 (NH), 1706 (C=O), 1635 (C=N). (Tr: C, 60.19; H, 4.03; Br, 13.02. Calc: C, 60.29; H, 4.21; Br, 12.97%).

10, R, R' = ortho-C₆H₄-C₆H₄-ortho, F = 194–195°. IR (CCl₄) ν_{\max} 3270 (NH), 1712 (C=O), 1648 (C=N). (Tr: C, 60.15; H, 4.00; N, 4.56; Br, 13.17. Calc: C, 60.48; H, 3.90; N, 4.55; Br, 13.00%).

Δ^2 -Pyrroline (12, R = R' = Ph). Ce composé est obtenu lors de la préparation du sulfate (9, X = CH₃OSO₃). Il reste en solution dans l'éther. Il cristallise par évaporation du solvant. F = 250°; 34%₀. IR ν_{\max} 3330 (NH), 1674 (C=O), 1644 (C=N). RMN (CDCl₃ + TFA) δ 1.10 (t, 3H, CH₂CH₃) 4.03 (q, 2H, CH₂CH₃). (Tr: C, 59.13; H, 4.43; N, 7.27; O, 8.20. Tr: C, 59.22; H, 4.41; N, 7.27; O, 8.31%).

Δ^2 -Pyrroline (12, R = R' = Bz). On ajoute la quantité stoechiométrique de ClSO₃H à une suspension de 7 (R = R' = Bz) dans l'éther. Après 12 hr une huile se dépose au fond du ballon. On ajoute un excès de MeOH anhydre. La solution étherée est alors lavée à l'eau: la pyrroline 12 précipite. Elle est recristallisée dans le mélange benzène-éther de pétrole. F = 224–225°. IR ν_{\max} 3380 (NH), 1644 (C=O et C=N). RMN (CDCl₃ + TFA) δ 4.96 (q, 2H, CH₂CH₂) 3.53 (q, 4H, C₆H₅CH₂) 1.45 (t, 3H, CH₂CH₃). (Tr: C, 61.54; H, 5.17; N, 6.32. Calc: C, 61.02; H, 5.08; N, 6.78%). Le sel 11 (R = R' = Bz, X = Br) précipite par addition d'un peu d'eau à une solution benzénique de phosphorane 7. IR ν_{\max} 3220 (NH), 1680 (C=O), 1672 (C=N).

BIBLIOGRAPHIE

- ¹ R. Leblanc et A. Foucaud, *Tetrahedron Letters* 2441 (1969)
- ² R. Leblanc, E. Corre et A. Foucaud, *Tetrahedron* (à paraître)
- ³ A. Foucaud et R. Leblanc, *Tetrahedron Letters* 509 (1969)
- ⁴ R. Leblanc, E. Corre, M. Soenen-Svilarich, M. F. Chasle et A. Foucaud, *Tetrahedron* (à paraître)
- ⁵ R. D. Partos et A. J. Speziale, *J. Am. Chem. Soc.* **87**, 5068 (1965)
- ⁶ R. D. Partos et K. W. Ratts, *Ibid.* **88**, 4996 (1966)