

ACTION DES DERIVES DU PHOSPHORE TRIVALENT SUR LES COMPOSES A HALOGENE POSITIF—VII

CYCLOADDITION AVEC LES SELS D'(α -CETOCETENIMINYL) PHOSPHONIUM

M. F. POMMERET-CHASLE, A. FOUCAUD* et M. HASSAIRI

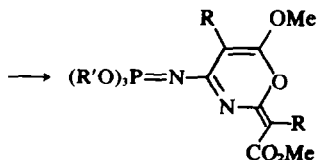
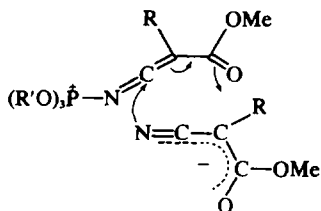
Groupe de Chimie Structurale, Université de Rennes, B.P. 25 A, 35031 Rennes Cédex, France. Equipe associée au CNRS n° 389

(Received in France 28 May 1974; Received in the UK for publication 24 June 1974)

Résumé—L'action des phosphines (PPh_3 , $\text{P}(\text{pMeC}_6\text{H}_4)_3$, $\text{P}(\text{NMe}_2)_3$) sur les α -cyano α -haloimides conduit, après attaque de l'halogène, à une paire d'ions qui se réarrange en sel d'(α -cétocéténiminyl)phosphonium. Toutefois, dans le cas de $\text{P}(\text{NMe}_2)_3$, le réarrangement de la paire d'ions se fait surtout par l'oxygène de l'anion, en conduisant à un sel d'oxyphosphonium. Les sels d'(α -cétocéténiminyl)phosphonium évoluent soit en donnant des α -halo iminophosphoranes, soit en donnant, par une cycloaddition avec des anions mésomères, des oxazines.

Abstract—The reaction of phosphines (Ph_3P , $(\text{pMeC}_6\text{H}_4)_3\text{P}$) with α -cyano α -haloimides gives, by attack on halogen, an ion-pair, which rearranges into a (α -ketoketeniminyl)phosphonium salt. When $\text{P}(\text{NMe}_2)_3$ is used, the nucleophilic attack of the anion O-atom at the halophosphonium cation-P atom is also observed. The α -ketoketeniminyl phosphonium salts give α -haloiminophosphoranes or oxazines by cycloaddition with the anion of the ion pair.

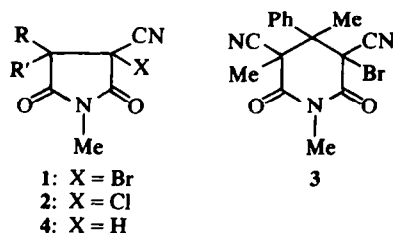
Dans une précédente publication,¹ nous avons montré que les phosphites d'alcyle transformaient les α -cyano α -halo esters en sels de phosphonium comportant un enchaînement céténimine. Ces sels peuvent, soit se réarranger en céténimines N-phosphorylés,² soit donner des oxazines, par une cycloaddition polaire avec le groupe nitrile des anions qui dérivent des α -cyano esters.



On peut se demander si cette réaction, qui met en jeu un groupe céténimine α -carbonylé activé par un groupe phosphonium, présente un caractère de généralité.

Comme il a déjà été montré que les phosphites d'alcyle donnaient avec les α -cyano α -haloimides 1, 2 et 3, uniquement des phosphates d'énol,³ nous avons été conduit à examiner l'action des phosphines sur ces composés, afin de déterminer les possibilités d'obtention

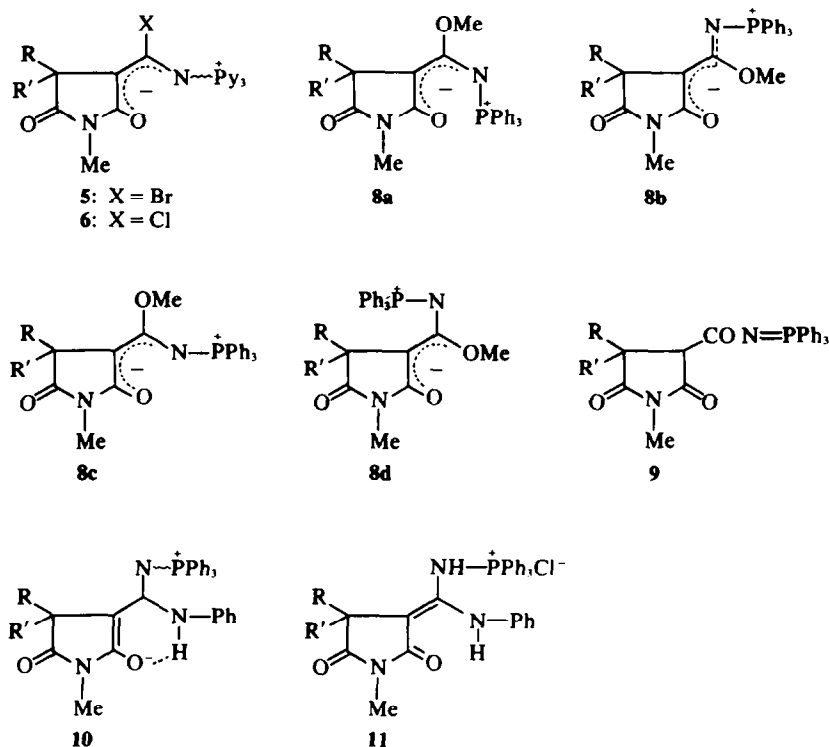
d'un sel de phosphonium présentant un enchaînement α -cétocéténimine, puis d'étudier sa réactivité.



RESULTATS

A la température ambiante, PPh_3 réagit rapidement, sur les α -cyanosuccinimides halogénés 1 ou 2, en solution dans le benzène anhydre et sous atmosphère sèche; on observe la précipitation des iminophosphoranes stabilisés à structure bétainique 5 ou 6, $\text{Y} = \text{Ph}$, qui sont identifiés en IR, par l'absence des bandes caractéristiques dues aux carbonyles du cycle imide et l'apparition de deux bandes de même intensité à 1730 et 1675 cm^{-1} .

La formation de ces bétaines s'interprète bien si on envisage, dans un premier stade, une attaque du phosphore sur l'halogène, pour donner la paire d'ions A ($\text{Y} = \text{Ph}$) (Schéma 1). En effet, si PPh_3 réagit sur l'imide halogéné (1 ou 2) en solution dans le méthanol anhydre, on observe uniquement la formation du dérivé non halogéné 4 qui résulte de la protonation de la paire d'ions A (il sera montré ultérieurement que les bétaines 5 ou 6, traitées par le méthanol anhydre, ne conduisent pas au composé 4). Les ions de A se recombinent ensuite pour donner



l'iminophosphorane stabilisé 5 ou 6, Y = Ph. Le sel de quasiphosphonium B, intermédiaire probable (Schéma 1) n'a pas pu être isolé.

Les bétaines 5 ou 6 ne sont pas isolées lorsqu'on utilise comme réactif la tributyl phosphine (Y = Bu) ou la trisdiméthylaminophosphine (Y = NMe₂). Ces bétaines évoluent alors beaucoup plus rapidement que lorsque Y = Ph, pour donner des produits de condensation (également obtenus mais à chaud, lorsque Y = Ph) et qui sont décrits dans un paragraphe suivant.

Lorsque R = R' = Ph et Y = NMe₂, le produit de condensation qui dérive de 5 est accompagné du sel de

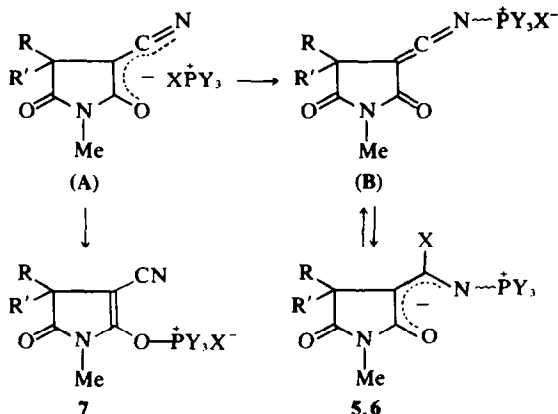
quasiphosphonium 7 (Schéma 1). Ce sel est l'unique produit obtenu lorsque P(NMe₂)₃ réagit sur l'imide 1, R = R' = PhCH₂. Ces sels sont caractérisés en IR par une bande intense attribuée au groupe nitrile conjugué. Ils sont aisément hydrolysables en imides 4.

Le réarrangement de la paire d'ions A se fait donc exclusivement par l'atome d'azote de l'anion si Y = Ph ou Bu; Par contre, les atomes d'oxygène et d'azote de l'anion participent à ce réarrangement si Y = NMe₂.

Action des Nucleophiles sur les Phosphoranes 5 et 6

Les composés 5 et 6 présentent essentiellement des propriétés électrophiles: ils réagissent avec l'eau, le méthanol, les amines.

Ils sont rapidement hydrolysés par l'eau en imides 4. Au contraire, l'action du méthanol anhydre sur 5 conduit au mélange de méthoxy iminophosphorane 8 et d'acyliminophosphorane 9. On peut prévoir, pour les composés 8, 4 isomères, comme il a déjà été proposé à propos d'iminophosphoranes stabilisés par un groupe nitrile.⁴ Deux seulement sont observés. Deux séries de signaux apparaissent dans les spectres de RMN du composé (8, R = R' = PhCH₂) enregistrés dans CDCl₃ à la température ambiante. L'un des isomères possède un N-CH₃ blindé (2-14 ppm) et un O-CH₃ déblindé (3-95 ppm) par rapport à l'autre isomère (δ N-CH₃ = 2-51 et δ O-CH₃ = 2-94 ppm). Le groupe PPh₃ apporte un blindage sur les groupes voisins.^{6,7} Le premier isomère pourrait donc être 8a. Dans un solvant susceptible de donner des liaisons H, 8a est moins bien solvato que les autres isomères, car l'oxygène



SCHEMA 1.

est dégagé.⁸ On observe, effectivement, que les deux isomères sont en proportions voisines dans CDCl_3 , et que l'isomère **8a** devient nettement plus abondant dans l'hexachlorobutadiène, mais il semble difficile de déterminer la structure exacte du deuxième isomère avec les données actuelles.

Les acyliminophosphoranes **9** présentent, dans leurs spectres IR, les bandes caractéristiques du groupe imide; le carbonyle en β du phosphore donne une bande vers 1600 cm^{-1} . En RMN, l'atome d'hydrogène en α de ce carbonyle donne un doublet, dont les composantes sont séparées par 5 Hz, à 100 MHz ou à 60 MHz (couplage avec le phosphore). Un seul isomère apparaît dans les spectres de RMN des composés **9**.

Les amines réagissent également avec les composés **5**. Avec l'aniline, à température ambiante, on obtient un mélange d'imide **4**, de bêtaïne **10** et de bromhydrate d'aniline qui précipite dans ces conditions. Un seul isomère apparaît dans les spectres de RMN. La planéité de la molécule est confirmée par l'équivalence magnétique des méthylènes de R et R', lorsque $\text{R} = \text{R}' = \text{PhCH}_2$. La structure bêtaïnique entraîne, comme pour **5**, **6** et **8**, une modification importante des bandes carbonyle du système imide en IR. La bande ν_{NH} , vers 3100 cm^{-1} , est en accord avec une structure chélatée. L'addition de HCl à une solution benzénique de **10** fait précipiter le chlorhydrate **11**. Les bandes de carbonyles de l'imide apparaissent alors à leurs positions habituelles dans le spectre IR. En RMN, l'atome d'hydrogène fixé sur l'azote en α du phosphore, couplé avec celui-ci ($J_{\text{PH}} = 12.5\text{ Hz}$) est relativement blindé (2.89 ppm), donc probablement non associé par liaison H.

La grande rapidité avec laquelle les composés **5** ou **6** sont, en solution, et à froid, transformés en composés **8**, **9** ou **10**, pourrait s'expliquer en admettant, en solution benzénique, la présence d'un équilibre entre la bêtaïne **5** ou **6** et le sel de quasiphosphonium B. Celui-ci additionne aisément MeOH ou PhNH_2 . Les composés **5** cristallisés, ne sont pas aussi rapidement hydrolysés que lorsqu'ils sont en solution benzénique. On ne voit jamais, dans le

spectre infrarouge d'une solution benzénique où l'on a placé PPh_3 et l'imide **1**, les bandes caractéristiques de **5**, mais celles de l'imide **4** correspondant qui résulterait de l'hydrolyse du sel de quasiphosphonium B.

Cycloaddition

(a) *Réaction avec l'acétone.* Lorsque la réaction de PPh_3 sur l'imide **1**, $\text{R} = \text{R}' = \text{PhCH}_2$ est réalisée en utilisant l'acétone comme solvant, on isole, après addition d'une mole d'eau pour une mole d'imide **1**, un bromhydrate cristallisé, de structure **12** (Schéma 2), à côté de l'imide **4** associé à une molécule d'oxyde de phosphine. La structure **12** est en accord avec les données spectroscopiques (voir Partie Expérimentale). On observe, en particulier, l'équivalence magnétique des groupements benzyles et celle des C-CH₃. L'hydrolyse de ce composé par le benzène humide donne l'imide **4** et le complexe $2\text{Ph}_3\text{PO}$, H_2O , HBr ($F = 135^\circ$). Ce dernier, recristallisé dans le méthanol, conduit à l'oxyde de phosphine. Des complexes semblables ont été précédemment isolés à partir de l'oxyde de triphénylphosphine: $2\text{Ph}_3\text{PO}$, H_2O^9 et Ph_3PO , HBr.¹⁰

La formation de **12** s'interprète en admettant une cycloaddition du sel sur l'acétone. L'hydrolyse partielle du produit **13** obtenu libère HBr qui donne, avec la fraction non hydrolysée, le sel **12** (Schéma 2).

Le comportement des composés **5** vis à vis des composés carbonylés est donc différent de celui des iminophosphoranes.

(b) *Addition de l'anion dérivant de l'imide.* Lorsqu'une solution benzénique de succinimide **1** et de PPh_3 est portée à l'ébullition, on isole, d'une part Br_2PPh_3 et, d'autre part, un composé cristallisé, jaune vif, auquel nous attribuons la structure **14** (Schéma 5). Avec $\text{P}(\text{NMe}_2)_3$, la réaction est déjà rapide à la température ambiante. Avec $\text{P}(\text{NMe}_2)_3$, la formation de **14** est accompagnée de celle du sel de quasiphosphonium **7**.

La formule **14** proposée est en accord avec l'analyse centésimale et les propriétés spectroscopiques. Les spectres IR révèlent un déplacement important des

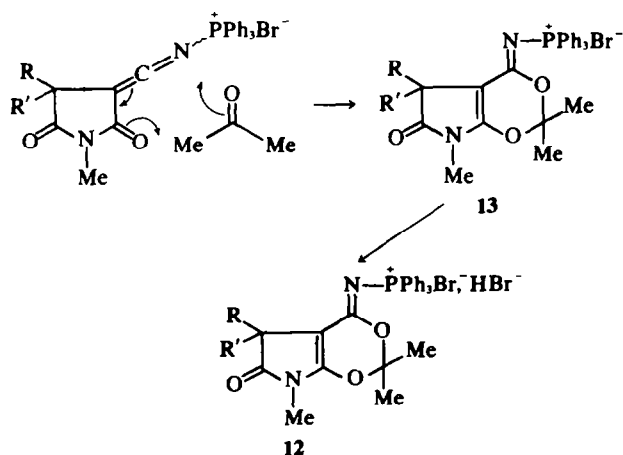


SCHÉMA 2.

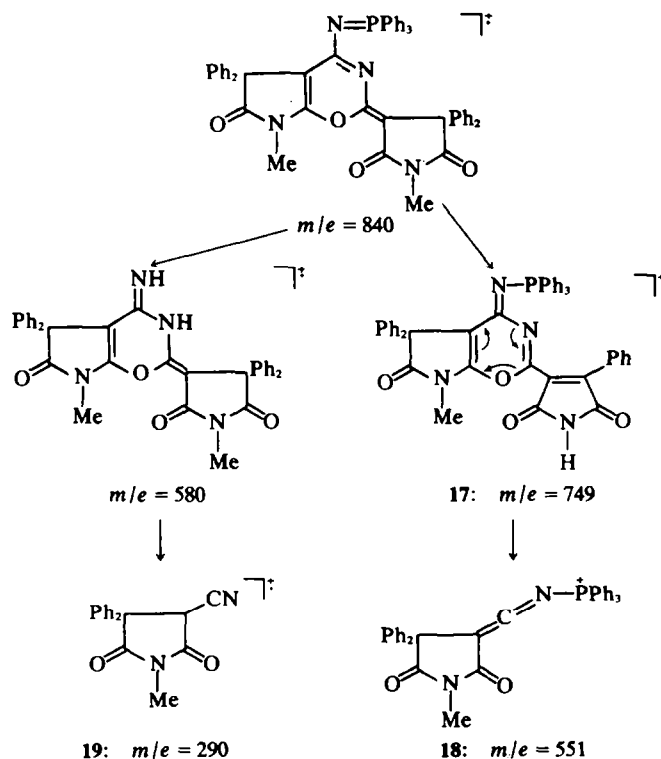
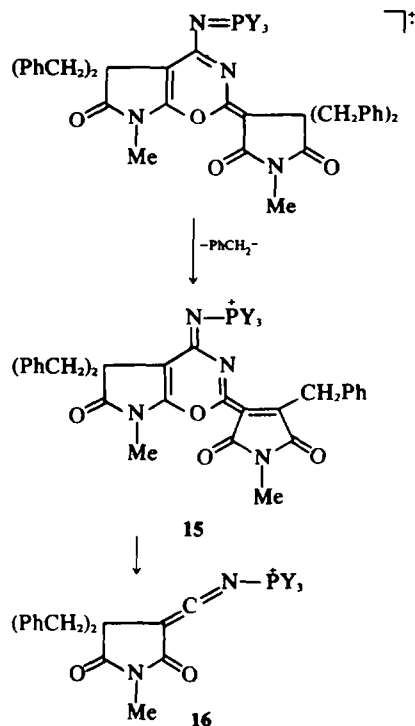
bandes caractéristiques des carbonyles couplés du cycle succinimide, en accord avec la structure bêtaïnique.

Les spectres de masse font apparaître le pic moléculaire M^+ . Lorsque $R = R' = PhCH_2$, on observe un pic important ($M^+ - PhCH_2$)¹ (ion 15) et le pic de l'ion 16 qui dérive de 15 par une réaction analogue à une rétro-Diels-Alder¹² (Schéma 3). On peut expliquer d'une façon analogue la formation des ions 18 et 19 lorsque $R = R' = Ph$ (Schéma 4). Les spectres de RMN des composés 14 dépendent de la température et du solvant.* Ces spectres deviennent simples lorsque la température s'élève suffisamment. On observe alors que les substituants R, R' et Me situés sur un cycle imide ne sont pas magnétiquement équivalents aux mêmes substituants fixés sur l'autre cycle.

Le déplacement chimique de ^{31}P (-15 à -18 ppm par rapport à H_3PO_4 à 85%) permet d'exclure la présence d'un phosphore pentavalent.¹¹

L'hydrolyse des composés 14, (Schéma 5) par un acide, à froid, se traduit par une rupture du cycle oxazine au niveau des liaisons O-C-N qui présentent un caractère d'acétal.² Elle conduit aux composés 22 et 23 dont l'hydrolyse par HCl à chaud donne l'imide 24. La structure de 24 est confirmée par une synthèse non ambiguë: nous avons vu que les amines réagissaient avec les bêtaïnes 5. En traitant 5 par NH_3 , on obtient le composé 23 qui est hydrolysé en milieu acide en imide 24.

*Ce phénomène sera examiné dans une prochaine publication.



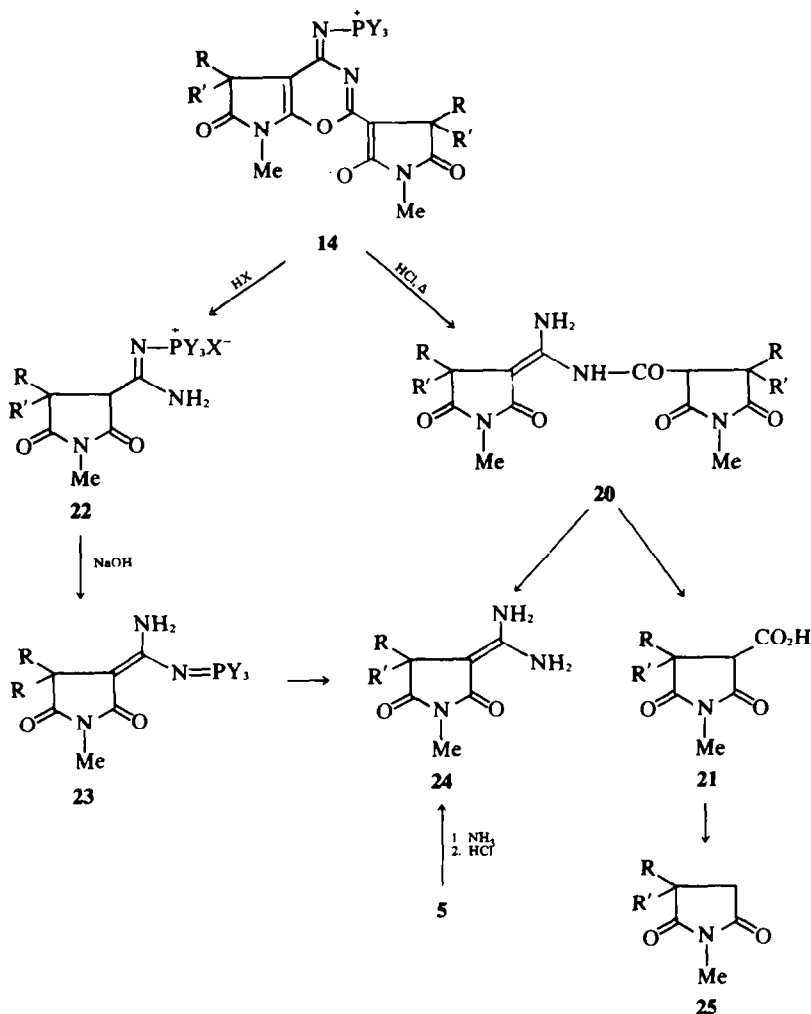


SCHÉMA 5.

A chaud, l'hydrolyse en milieu acide des oxazines 14 provoque l'élimination de PY_3 sous forme de OPY_3 et une rupture du cycle oxazine, ce qui conduit à l'imide amide 20 dont l'hydrolyse plus poussée donne l'imide 24 et l'imide acide 21 qui se décarboxyle en imide 25.¹³

Le comportement des glutarimides 6 vis à vis des phosphines est semblable à celui des succinimides. L'oxazine 26, $Y = Ph$ est isolée et sa structure confirmée par hydrolyse (Schéma 6).

Mécanisme de la formation des oxazines

L'oxazine 14 résulte de l'addition de l'anion de la paire d'ions A sur le sel de quasiphosphonium B (Schéma 7). En effet, l'anion de A peut être formé en traitant une solution benzénique de 1 par un excès de NEt_3 . Nous avons vérifié qu'en introduisant le phosphorane 5, $Y = Ph$ dans cette solution portée à l'ébullition, on obtenait 14. Si on chauffe les phosphoranes 5 ou 6 purs dans le benzène, ils ne donnent pas 14 car la paire d'ions A ne se reforme pas à

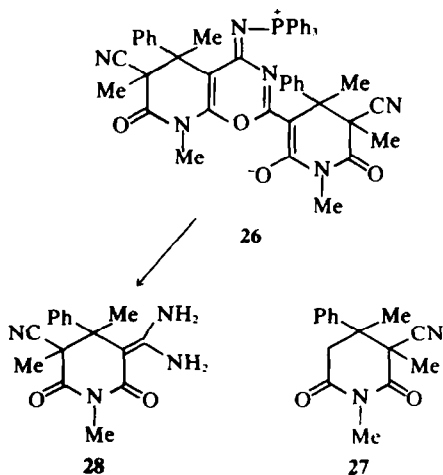


SCHÉMA 6.

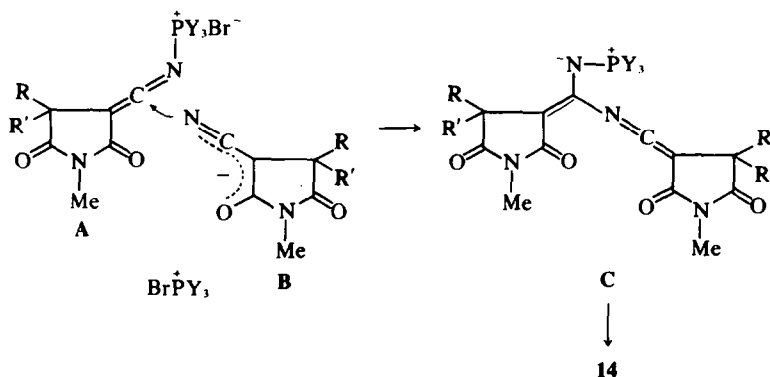


SCHÉMA 7.

partir de 5 ou 6, dans ces conditions. Par contre la thermolyse de 5 sans solvant, vers 150° ou le traitement de 5 par NEt_3 dans le benzène anhydre à l'ébullition détruit partiellement le phosphorane en donnant l'anion de la paire d'ions A. Cet anion se condense sur le composé 5 non transformé et l'oxazine 14 est isolée.

Les propriétés électrophiles de B expliquent bien l'action de l'anion A, mais le céténimine C, intermédiaire probable dans la formation de 14, n'est pas décelé, en particulier par IR.

CONCLUSION

Le réarrangement de la paire d'ions A qui résulte de l'action d'une phosphine sur un α -cyano α -haloimide, se fait toujours par l'atome d'azote de l'anion lorsque le substituant sur le phosphore est $\text{Y} = \text{Ph}, \text{C}_6\text{H}_4\text{Me}; \text{p}$ ou Bu. Ce n'est pas le cas lorsque $\text{Y} = \text{NMe}_2$.

Bien que peu stables, les sels de phosphonium présentant un enchaînement α -cétocéténimine sont aptes à donner des cycloadditions polaires avec des anions énolates.

PARTIE EXPERIMENTALE

Les spectres de RMN sont enregistrés avec un spectrographe JEOLCO MH 100. Les résultats sont donnés en 10^{-4} par rapport au TMS (référence interne), le solvant est CDCl_3 , sauf indications contraires. Les spectres IR sont enregistrés avec un spectrophotomètre Perkin-Elmer 225, les composés étant en suspension solide, sauf indications contraires, les résultats sont en cm^{-1} (intensité: f: faible, F: forte). Les spectres de masse sont enregistrés avec un spectromètre Varian MAT 311, au Centre de Mesures Physiques de l'Ouest.

Bétaïnes 5 et 6, $\text{Y} = \text{Ph}$. On ajoute, sous atmosphère d'azote, 3×10^{-3} mole de PPh_3 dans 4 cm^3 de benzène anhydre, à une solution de 3×10^{-3} mole d'imide 1 ou 2, dans 20 cm^3 de benzène

anhydre. Le courant d'azote sec est maintenu pendant 1/2 h environ afin d'accélérer la précipitation du phosphorane et d'éviter toute trace d'humidité. La bêtaïne 5 ou 6 est essorée, séchée et conservée à l'abri de l'air (Rdt 80%) (Tableau 1).

Méthoxyiminophosphoranes 8 et acyliminophosphoranes 9. Dans un premier temps, le mode opératoire est le même que ci-dessus, mais l'addition de PPh_3 est suivie (après 1 ou 2 min environ) de l'addition de 20 cm^3 de méthanol anhydre. La solution est maintenue à la température ambiante pendant 1 h. Les solvants sont évaporés sous vide, le résidu cristallisé est repris par l'éther dans lequel se dissout l'iminophosphorane 8, mélangé avec un peu d'acyliminophosphorane 9. La séparation de 8 se fait par une succession de lavages au benzène, dans lequel se dissout progressivement l'acyliminophosphorane 9. Méthoxyiminophosphorane 8, $\text{R} = \text{R}' = \text{PhCH}_2$, $F = 260^\circ$, Rdt = 10%. IR: $\nu = 1726, 1662$. RMN (2 conformères): δ : OCH_3 , 3-95s (3H) et 2-94s (3H); PhCH_2 , 3-33s (4H) et 3-49q (4H); N-CH_3 , 2-14s (3H) et 2-51s (3H). Analyse ($\text{C}_{30}\text{H}_{33}\text{N}_2\text{O}_3\text{P}$) Calc. C, 76-72; H, 5-73; N, 4-59; Tr. C, 76-63; H, 5-73; N, 4-46%.

L'acyliminophosphorane 9 qui constitue la fraction insoluble dans l'éther, est recristallisé dans le mélange benzène-éther de pétrole. Lorsque $\text{R}' = \text{Ph}$, $\text{R} = \text{Et}$, on obtient le mélange des deux diastéréoisomères. Le rendement en acyliminophosphorane 9 est quantitatif lorsque le volume de méthanol introduit est réduit (4 cm^3 environ pour 20 cm^3 de benzène), et si le mélange est porté à reflux pendant 1 h (Tableaux 2 et 3).

Iminophosphorane 10, $\text{R} = \text{R}' = \text{PhCH}_2$. A la solution benzénique contenant l'imide 1, $\text{R}' = \text{R} = \text{PhCH}_2$ et PPh_3 , on ajoute 4×10^{-2} mole d'aniline fraîchement distillée. Le mélange est maintenu à la température ambiante pendant 3 h. Le précipité de bromhydrate d'aniline est essoré et la solution benzénique concentrée sous vide. L'huile résiduelle contient un mélange d'imide 4 et de phosphorane 10. Ce dernier précipite par addition d'éther, il est recristallisé dans le mélange benzène-éther $F = 218^\circ$, Rdt = 26%. IR: $\nu = 1717, 1637$ et 1597 . RMN δCH_2 , 3-42q (4H); NCH_3 , 2-45s (3H); Analyse ($\text{C}_{24}\text{H}_{33}\text{N}_3\text{O}_2\text{P}$) Calc. C, 78-68; H, 5-66; N, 6-25; Tr. C, 78-68; H, 5-65; N, 6-20%.

Tableau 1. Bétaïnes 5 et 6

| | F(°C) | IR | | C% | | Analyses H% | | N% | |
|---|-------|--------------------|--------------------|-------|-------|-------------|------|-------|------|
| | | $\nu_{\text{C=O}}$ | $\nu_{\text{C=N}}$ | Calc. | Tr. | Calc. | Tr. | Calc. | Tr. |
| 5 $\text{R} = \text{R}' = \text{PhCH}_2$ | 150 | 1730 | 1676 | 69-19 | 69-02 | 4-85 | 4-66 | 4-24 | 4-37 |
| 5 $\text{R}, \text{R}' = (\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4)_2$ | 186 | 1728 | 1672 | 68-68 | 68-54 | 4-13 | 4-07 | 4-45 | 4-29 |
| 6 $\text{R} = \text{R}' = \text{PhCH}_2$ | 150 | 1734 | 1680 | 74-21 | 73-93 | 5-20 | 5-24 | 4-55 | 4-69 |

Tableau 2. Analyse des phosphoranes 9

| R | R' | C % | | H % | | N % | | P % | |
|---|-------------------|-------|-------|-------|------|-------|------|-------|------|
| | | Calc. | Tr. | Calc. | Tr. | Calc. | Tr. | Calc. | Tr. |
| Ph | Ph | 76.05 | 75.91 | 5.10 | 4.79 | 4.90 | 4.80 | — | — |
| PhCH ₂ | PhCH ₂ | 76.51 | 76.49 | 5.53 | 5.53 | 4.69 | 4.27 | — | — |
| Ph | Et | 73.84 | 73.24 | 5.57 | 5.55 | 5.38 | 5.39 | 5.96 | 6.02 |
| (ortho C ₆ H ₄) ₂ | | 76.32 | 75.85 | 4.77 | 4.84 | 4.94 | 4.92 | 5.47 | 5.58 |

Tableau 3. Spectres IR et RMN des phosphoranes 9

| R' | R | F(°C) | ν C=O | ν C=O | δ CH | J _{PH} | δ_{N-C} | δ_{C-U} (R) |
|---|-------------------|-------|------------------|-------------|----------------------------|-----------------|--------------------------|--------------------------|
| | | | Imide | Amide | | | | |
| Ph | Ph | 254 | 1776 f 1692 F | 1614 F — | 4.48d (1H) — | 5.2 — | 3.02s (3H) — | — — |
| PhCH ₂ | PhCH ₂ | 185 | 1770 f 1696 F | 1605 F — | 4.81d (1H) — | — — | 2.70s (3H) — | 3.29s (2H) 2.85q (2H) |
| Ph | Et | 163 | 1764 f 1688 F | 1598 F — | *4.26d (1H) *3.90d (1H) | 5.0 5.0 | 3.00s (3H) 3.09s (3H) | 2.07m — |
| o-C ₆ H ₄ -C ₆ H ₄ -o | | 228 | 1768 f | 1593 F | 4.31d (1H) | 2.6 | 3.16s (3H) | — |

*Ces deux valeurs correspondent aux deux diastéréoisomères.

En ajoutant, à la température ambiante, quelques gouttes de HCl 1/3 à la solution benzénique de 10, R' = R = PhCH₂, on provoque la précipitation lente du chlorhydrate 11, R' = R = PhCH₂, F = 214°. IR ν : 1775, 1706 (C=O); 1625 (C=N), 2600 (NH). RMN δ CH₂ 3.65s (4H); NH 2.89d (J_{PH} = 12.5 Hz), NCH₃ 2.33s (3H). Analyse (C₂₄H₃₀N₂O₂PCl, 1H₂O) Calc. C, 72.77; H, 5.65; N, 5.78; Tr. C, 72.26; H, 5.53; N, 5.38%.

Sels de quasiphosphonium 12. On abandonne pendant 1 h, à la température ambiante, et sous atmosphère sèche, une solution de 3×10^{-3} mole d'imide 1, R' = R = Ph ou PhCH₂, et 3×10^{-3} mole de PPh₃ dans 15 cm³ d'acétone distillée sur P₂O₅.

Une partie du sel de phosphonium 13 précipite très rapidement. Il est essoré sous atmosphère sèche, mais il s'hydrolyse immédiatement à l'air ambiante pour donner le complexe 2Ph₃PO, H₂O. HBr (F = 135°) et l'imide 4, R' = R = Ph ou CH₂Ph. La recrystallisation de (2Ph₃PO, H₂O, HBr) dans l'alcool conduit à Ph₃PO (F = 158°).

L'acétone est évaporée sous vide. Le résidu est repris par de l'éther ordinaire. Le bromhydrate 12 qui précipite lentement est essoré alors que l'imide 4 reste en solution dans l'éther. Le bromhydrate 12 R' = R = Ph est trop instable en solution pour qu'il soit possible de le recrystalliser. Sel 12, R' = R = Ph, F = 115°. IR ν : 3400 (NH), 1762 (C=O), 1617 (C=C). RMN δ NCH₃, 3.14s (3H); C(CH₃)₂, 1.53s (6H). Analyse (C₃₀H₃₄N₂O₂PBr, HBr) Calc. C, 60.68; H, 4.53; N, 3.63; Tr. C, 61.19; H, 4.98; N, 3.49%. Sel 12, R' = R = PhCH₂, F = 110°. IR ν : 3400 (NH), 1750 (C=O), 1613 (C=C). RMN δ (CH₂)₂ 3.43s (4H); N-CH₃ 2.74s (3H). C(CH₃)₂ 1.00s (6H). Analyse (C₂₄H₃₀N₂O₂PBr, HBr) Calc. C, 61.65; H, 4.91; N, 3.50; Tr. C, 60.90; H, 5.24; N, 3.28%.

Oxazines 14, Y = Ph ou pMeC₆H₄, Y = Bu et 26, Y = Ph. Une solution benzénique, préparée sous atmosphère sèche, contenant des quantités équimoléculaires d'imide 1 ou 3 et de PPh₃ ou de tritylphosphine est portée à l'ébullition pendant 3 jours. La solution prend rapidement une coloration jaune vif et Br₂PPh₃ (ou Br₂P(pMeC₆H₄)₃) précipite. Il est filtré en fin de réaction (sous atmosphère sèche, lorsque R' = R = Ph ou R' = Ph, R = Et, car l'oxazine est hydrolysée à la température ambiante par HBr provenant de la destruction de Br₂PPh₃ par l'eau). Le benzène est ensuite évaporé sous vide et l'huile résiduelle cristallise par addition d'éther. Le précipité jaune obtenu est lavé à la soude N puis à l'eau pour éliminer l'imide 4, éventuellement formé.

L'oxazine ainsi obtenue est recrystallisée dans EtOH à 95°. Avec l'imide chloré 2, R' = R = PhCH₂, on obtient uniquement l'imino-phosphorane même à chaud. La formation de l'oxazine nécessite alors l'addition de NEt₃ (6 équivalents). Lorsque Y = Bu, le mode opératoire est le même que précédemment, mais les oxazines se forment à la température ambiante. Elles sont recrystallisées dans le benzène.

Oxazines 14, Y = NMe₂, et sel de quasiphosphonium 7, Y = NMe₂. Le mode opératoire est le même que ci-dessus. Le mélange réactionnel est maintenu pendant 1 h à la température ambiante; le sel de quasiphosphonium précipite peu à peu. Lorsque R' = R = PhCH₂, l'unique produit de la réaction est le sel 7, R' = R = PhCH₂. Il est essoré puis lavé avec du benzène anhydre. Il est suffisamment stable pour être conservé quelques jours dans un dessiccateur: F = 200°; Rdt = 76%. IR ν : 2192 (C≡N), 1720 (C=O), 1628 (C=C). RMN δ P(NMe₂)₃ 2.63 et 2.73 (18H); (J_{PH} = 10 Hz); NCH₃ 2.80s (3H) CH₂ 3.45 et 3.00 (4H) (système AB, J = 13 Hz). Analyse (C₂₆H₃₃N₂O₂PBr) Calc. C, 55.71; H, 6.25; N, 12.50; Tr. C, 55.69; H, 5.86; N, 12.36%.

Lorsque R = R' = Ph, le sel de quasiphosphonium 7, R = R' = Ph qui a précipité, est instable à l'humidité atmosphérique et se liquéfie lorsqu'il est essoré; l'huile alors obtenue cristallise à nouveau lorsqu'elle est reprise par de l'éther humide. Le bromhydrate ainsi formé est essoré, tandis que l'imide 4 dû à l'hydrolyse partielle de 7 reste en solution dans l'éther.

Bromhydrate de 7, R = R' = Ph. IR ν : 2200 (C≡N), 1734 (C=O), 1626 (C=C). RMN δ N-CH₃ 3.38s (3H), P(NMe₂)₃ 3.04s et 2.94s (18H). Analyse (C₂₄H₃₃N₂O₂PBr₂) Calc. C, 46.98; H, 5.22; N, 11.41; Tr. C, 47.08; H, 5.55; N, 11.06%. La solution benzénique, évaporée, donne l'oxazine 14, R = R' = Ph, Y = NMe₂ qui est recrystallisée dans l'éthanol.

Hydrolyse en milieu acide, à froid, des oxazines 14. Les oxazines 17, R = R' = Ph ou R = Ph, R' = Et, en solution benzénique, sont hydrolysées à froid, par HBr provenant de l'action de l'eau sur Br₂PPh₃; le bromhydrate 22, X = Br précipite. Il est essoré et recrystallisé dans le mélange benzène-éther de pétrole. Le phosphorane 23 précipite ensuite. Ce dernier est obtenu facilement en traitant le composé 22 par la soude diluée.

Bromhydrate 22, R = R' = Ph, X = Br, F = 270°. IR ν : 3290, 1768, 1706, 1640. RMN δ CH 6.14d (J_{PH} = 6 Hz) (1H); NH 5.58s (1H); N-CH₃ 3.00s (3H); NH 1.82s.

Tableau 4. Oxazines 14 et 26

| Composés | R | R' | Y | F(°C) | Rdt% | IR | RMN δ N-CH ₃ ^d | δ^{31} P ^b |
|----------|-------------------|-------------------|----------------------------------|------------------|------|------------------|---|------------------------------|
| 14 | Ph | Ph | Ph | 270 | — | 1738, 1682, 1644 | 3.30s; 2.80s | — |
| 14 | PhCH ₂ | PhCH ₂ | Ph | 270 | 60 | 1732, 1672, 1651 | 2.94s; 2.40s | — |
| 14 | Ph | Et | Ph | 256 | 50 | 1741, 1669, 1655 | 2.72s; 2.20s | -18 |
| 14 | PhCH ₂ | PhCH ₂ | pMeC ₆ H ₄ | 270 | — | 1737, 1675, 1656 | 3.55s; 2.92s | -15.2 |
| 14 | Ph | Ph | Bu | 186 | 25 | 1733, 1676, 1626 | 2.77s; 2.44s | — |
| 14 | — | — | — | — | — | — | 3.44s; 3.03s | — |
| 14 | PhCH ₂ | PhCH ₂ | Bu | 236 ^a | 35 | 1752, 1688, 1632 | 3.05s; 2.63s | — |
| 14 | Ph | Ph | NMe ₂ | 210 | 60 | 1728, 1656, 1646 | 3.04s; 2.56s | -65.4 ^c |
| | | | | | | 1720 — — | 3.40s; 3.63s | -27 |
| | | | | | | | 3.07s; — | -34 |
| 26 | — | — | Ph | 237 | 85 | 1719, 1697, 1629 | 3.71s; 3.14s | — |

^aCristallisé avec 1 HBr. ^bRef H₃PO₄ à 85%, Solvant C₆H₆. ^cSolvant CHCl₃. ^dà 20°C.

Tableau 5. Analyses des oxazines 14 et 26

| Composés | R | R' | Y | C % | | H C% | | H% | |
|----------|-------------------|-------------------|----------------------------------|-------|-------|-------|------|-------|-------|
| | | | | Calc. | Tr. | Calc. | Tr. | Calc. | Tr. |
| 14 | Ph | Ph | Ph | 77.14 | 77.16 | 4.86 | 5.04 | 6.66 | 6.80 |
| 14 | PhCH ₂ | PhCH ₂ | Ph | 77.67 | 77.46 | 5.46 | 5.63 | 6.25 | 6.23 |
| 14 | Ph | Et | Ph | 74.19 | 73.66 | 5.51 | 5.46 | 7.52 | 7.38 |
| 14 | PhCH ₂ | PhCH ₂ | pMeC ₆ H ₄ | 78.04 | 78.00 | 5.86 | 5.80 | 5.97 | 5.76 |
| 14 | Ph | Ph | Bu | 73.84 | 73.80 | 6.79 | 6.65 | 7.17 | 7.18 |
| 14 | PhCH ₂ | PhCH ₂ | Bu | 62.10 | 62.35 | 5.60 | 5.71 | 5.70 | 5.62 |
| 14 | Ph | Ph | NMe ₂ | 68.01 | 67.93 | 5.93 | 5.88 | 13.22 | 13.11 |
| 26 | — | — | — | 72.99 | 73.04 | 5.23 | 5.34 | 10.21 | 10.12 |

Tableau 6. Spectre IR des composés 24 et 28

| Composés | R | R' | m/e | ν_{NH} | $\nu_{\text{C=O}}$ cycle | $\nu_{\text{C=O}}$ amide | $\nu_{\text{C-C}}$ |
|----------|-------------------|-------------------|-----|------------------------|-----------------------------|-----------------------------|--------------------|
| 24 | Ph | Ph | 307 | 3500-3440 3585-3330 | 1702 | 1656 1626 | 1608 |
| 24 | PhCH ₂ | PhCH ₂ | 335 | 3470-3403 3373-3288 | 1702 | 1654, 1602 1624 | 1602 |
| 24 | Ph | Et | 259 | 3461-3438 3358-3330 | 1707 | 1659 1629 | 1600 |
| 28 | — | — | — | 3210 3320-3280 | 1738 | 1708 1672 | 1604 |

Tableau 7. Analyse des imides 24 et 28

| Composés | R | R' | F(°C) | C % | | H C% | | H% | |
|----------|-------------------|-------------------|---------|-------|-------|-------|------|-------|-------|
| | | | | Calc. | Tr. | Calc. | Tr. | Calc. | Tr. |
| 24 | Ph | Ph | 262 | 70.35 | 70.65 | 5.53 | 5.51 | 13.68 | 13.63 |
| 24 | PhCH ₂ | PhCH ₂ | 278-280 | 71.64 | 71.62 | 6.26 | 6.02 | 12.53 | 12.53 |
| 24 | Ph | Et | 255 | 64.86 | 64.82 | 6.56 | 6.56 | 16.20 | 15.95 |
| 28 | — | — | 200 | 54.12 | 64.42 | 6.00 | 6.04 | 18.54 | 18.79 |

Bromhydrate 22, R = Ph, R' = Et, X = Br, F = 256°. IR ν : 3390, 1770, 1690, 1648. RMN δ CH 5.24 (d, J_{PH} = 8 Hz) (1H); NH 5.46s (1H); NH 2.38s (1H); NCH₃ 3.17s (3H); MeCH₂ 2.38q (2H); CH₃-CH₂ 0.86t (3H). Analyse (C₁₂H₁₃N₃O₂PBr) Calc. C, 64.00; H, 5.16; N, 7.00; P, 5.16; Tr. C, 63.45; H, 5.26; N, 6.91; P, 5.15%.

Imide 23, R = R' = Ph, F = 270°. IR ν : 1710, 1643, 1580. RMN δ NCH₃ 3.06s (3H); NH₂ 6.02s (2H). Analyse (C₁₆H₁₀N₃O₂P) Calc.

C, 76.19; H, 5.29; N, 7.40; P, 5.46; Tr. C, 75.67; H, 5.37; N, 6.96; P, 5.18%.

Dans le cas de l'oxazine 14, R = R' = PhCH₂, l'addition de HCl concentré, à froid, à une solution de 500 mg d'oxazine dans le benzène anhydre donne quantitativement le chlorhydrate de l'oxazine 14. IR ν : 1754, 1705, 1660. RMN δ NCH₃ 2.40s (3H); NCH₃ 2.88s (3H); PhCH₂ 3.56q (4H); PhCH₂ 2.95q (4H).

Hydrolyse à chaud des oxazines 14 ou 26. Une solution de 2.5×10^{-3} mole d'oxazine 14 dans le mélange dioxanne-HCl (2/3 d'acide concentré) est portée à l'ébullition. L'amide 20 précipite rapidement. Il est essoré et recristallisé dans EtOH à 95°. L'amide 20 peut être hydrolysé par un mélange dioxanne-HCl (1/3 d'acide) après 6 h d'ébullition.

Après évaporation du dioxanne sous vide, on récupère l'imide 25 par extraction à l'éther de la phase aqueuse. L'imide 24 précipite lors de la neutralisation par NaOH de cette phase aqueuse. 24 et 25 sont recristallisés dans EtOH 95° (25 peut être associé à OPPh₃).

Les oxazines 26 sont hydrolysées par ébullition dans HCl 1/3 pendant 2 h. Les glutarimides 27 et 28 sont extraits comme les succinimides 24 et 25.

Amide 20, R = R' = Ph, F = 250°. IR ν : 1772, 1700, 1740, 1676, 1660, 1636. RMN δ 3.08s (3H), NCH₃; 2.98s (3H), NCH₃; 4.60s (1H), CH. Spectre de masse: $m/e = 584$ (C₃₆H₃₀N₃O₃). Analyse (C₃₆H₃₀N₃O₃, H₂O) Calc. C, 72.20; H, 5.01; N, 9.36; Tr. C, 72.42; H, 5.25; N, 9.00%.

Glutarimide 27, F = 108–110°. IR ν : 2230, 1727, 1680. RMN δ CCH₃ 1.47s (3H); CCH₃ 1.54s (3H); NCH₃ 3.23s (3H); CH₂ 3.38q (2H). Analyse (C₁₁H₁₆N₂O₂) Calc. C, 70.31; H, 6.21; N, 10.85; Tr. C, 69.60; H, 6.24; N, 10.81%.

Synthèse de l'imide 24, R' = R = PhCH₂. Dans une solution benzénique contenant l'imide 1, R' = R = PhCH₂ et la quantité équimoléculaire de PPh₃, on fait passer un courant d'ammoniac sec pendant 5 min. NH₄Br qui précipite est essoré et la solution est concentrée à sec. Le résidu huileux, constitué d'un mélange de 22 et 23 cristallise lorsqu'il est repris par l'éther. Ce précipité est essoré puis chauffé pendant 1 h 30 dans HCl 1/3 à l'ébullition. La

solution aqueuse, neutralisée par NaOH, laisse cristalliser l'imide 24, R = R' = PhCH₂. Son spectre IR et son spectre de masse sont identiques à ceux de l'échantillon qui résulte de l'hydrolyse de l'oxazine 14.

BIBLIOGRAPHIE

- ¹E. Corre, M. F. Chasle et A. Foucaud, *Tetrahedron* 23, 5055 (1972)
- ²R. Leblanc, E. Corre, M. Soenen-Svilarich, M. F. Chasle et A. Foucaud, *Tetrahedron* 28, 4431 (1972)
- ³M. F. Chasle-Pommeret, M. Leduc, A. Foucaud, M. Hassairi et E. Marchand, *Tetrahedron* 29, 1419 (1973)
- ⁴E. Ciganek, *J. Org. Chem.* 35, 3631 (1970)
- ⁵Z. Eckstein et T. Urbanski, *Advances in Heterocyclic Chemistry* 2, 311 (1963)
- ⁶H. I. Zelinger, J. P. Snyder et H. J. Bestmann, *Tetrahedron Letters* 2199 (1969)
- ⁷H. I. Zelinger, J. P. Snyder et H. J. Bestmann, *Tetrahedron Letters* 3313 (1970)
- ⁸J. P. Snyder, *Tetrahedron Letters* 215 (1971)
- ⁹M. Halmann et S. Pinchas, *J. Chem. Soc.* 3264 (1958)
- ¹⁰S. Trippett et D. M. Walker, *J. Chem. Soc.* 2976 (1960)
- ¹¹V. Mark, C. H. Dungan, M. M. Crutchfield et J. R. Van Wazer, *Topics in Phosphorus Chemistry* 5, 227 (1970)
- ¹²H. Budziewicz, C. Djerassi et D. H. Williams, *Interprétation of Mass Spectra of Organic Compounds*, Holden Day, San Francisco, 1964, p. 102
- ¹³A. Foucaud, H. Person et M. Duclos, *Bull. Soc. Chim.* 2552 (1965)