

REACTIONS DES DERIVES DU PHOSPHORE TRIVALENT AVEC LES COMPOSES A HALOGENE POSITIF—XI

ACTION DES PHOSPHINES SUR LES CYANO-3 DICHLORO-1,3 PYRROLIDINEDIONES-2,5 DISUBSTITUEES EN 4¹

D. LE GUERN, M. A. LE MOING, G. MOREL et A. FOUCAUD*
Groupe de Chimie Structurale, Equipe associée au CNRS, Université de Rennes,
BP 25A, 35031 Rennes Cédex, France

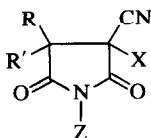
(Received in France 4 March 1976; received in the UK for publication 7 June 1976)

Résumé—En présence de deux équivalents d'une phosphine PY_3 , les cyano-3 dichloro-1,3 pyrrolidinediones-2,5 donnent une paire d'ions puis un sel constitué d'un dianion et de deux cations halophosphonium. L'évolution de ce dernier conduit à Cl_2PY_3 et à une bétaine qui comporte une liaison oxygène-phosphore. Lorsque $Y = Ph$ ou $p-MeC_6H_4$, ce composé se réarrange à chaud, sous l'influence des ions halogénures, en une nouvelle bétaine comportant une liaison azote-phosphore. Le mécanisme de cette transposition est discuté.

Abstract—Treatment of 3-cyano 1,3-dichloropyrrolidine-2,5-diones with two equivalents of a phosphine, PY_3 , affords an ion pair, then a salt consisting of a dianion and two halophosphonium cations. This salt gives Cl_2PY_3 and a phosphobetaine **6** which carries a P-O bond. Rearrangement of the phosphobetaine **6**, $Y = Ph$ or $p-MeC_6H_4$, catalysed by halide ions, gives a new phosphobetaine **7** which is carrying a P-N bond.

Il a été montré que l'action des dérivés du phosphore trivalent sur de nombreux composés α -cyano α -halocarbonylés débute par l'attaque nucléophile du phosphore sur l'atome d'halogène. Dans un milieu aprotique, la paire d'ions ainsi formée se réarrange par la création soit d'une liaison azote phosphore soit d'une liaison oxygène-phosphore. Ces orientations ont été rationalisées à partir des effets stériques des substituants de l'anion mésomère et du cation halophosphonium et des duretés relatives des divers sites réactionnels.² En particulier, les pyrrolidinediones **1** et **2** donnent des phosphates d'énol avec les phosphites d'alcoyle³ et des α -haloiminophosphoranes avec les triaryl et tributyl phosphines.^{4,5} Dans les mêmes conditions, $P(NMe_2)_3$ conduit surtout à des sels d'oxyphosphonium.⁵

A partir d'un composé PY_3 et d'un substrat possédant deux halogènes positifs, on peut ainsi envisager la formation intermédiaire d'une double paire d'ions dont le dianion présente plusieurs sites d'attaque électrophile. Il nous a semblé intéressant d'examiner l'évolution de ces nouveaux systèmes dans le cadre de l'étude de l'influence des facteurs structuraux sur le réarrangement des paires d'ions, réaction pouvant constituer une voie d'accès simple à des sels de quasiphosphonium. Nous décrivons ici l'action de PPh_3 , $P(p-Me-C_6H_4)_3$, PBu_3 et $P(NMe_2)_3$ sur les dichloro-1,3 pyrrolidinediones **3**.



- 1: X = Cl, Br, Z = Me
- 2: X = Cl, Br, Z = H
- 3: X = Z = Cl
- 4: X = Z = H
- 5: X = H, Z = Me

Réaction des phosphines avec les pyrrolidine-diones 3

Le traitement de la pyrrolidinedione **3** par deux équivalents de PY_3 , dans le benzène anhydre à la température ambiante, conduit, après hydrolyse, à un mélange d'imide **4**, de $O=PY_3$ et à une forte quantité de bétaine **6**. Cette réaction a aussi été effectuée dans le benzène à reflux. On obtient, dans ces conditions, après hydrolyse, uniquement l'imide **4** et $O=PBu_3$ si $Y=Bu$, la bétaine **6d** et l'imide **4** si $Y=NMe_2$ et les bétaines **7** (60–65%) si $Y=aryle$.⁶ L'imide **4** est obtenue quantitativement lorsque la réaction est conduite en présence d'au moins deux équivalents de $MeOH$.

Les structures des bétaines **6** et **7** sont en accord avec leurs propriétés spectroscopiques (voir Partie Expérimentale) et leurs propriétés chimiques que nous décrivons plus loin.

Mécanisme de formation des bétaines 6

Avec un équivalent de PPh_3 , dans le benzène à 5°, la pyrrolidinedione **3** est réduite, après hydrolyse, en imide **2**. Nous attribuons ce résultat à la solvolysse de la paire d'ions (A) (Schéma 1). En effet, lorsque le milieu réactionnel est porté à la température ambiante, sous azote sec, on obtient un composé qui pourrait être le chlorure de phosphonium **8**, identifié par IR ($\nu_{C=O} = 1770$ et 1735 cm^{-1} , intenses). Cette réaction (voie b) est analogue à la synthèse des phosphoramides par action d'un phosphite d'alcoyle sur les N-haloimides.⁸ **8** s'hydrolyse rapidement en **2**. Toutefois, le sel de phosphonium **8** n'est pas un intermédiaire lors de la formation de la bétaine **6**, lorsque deux équivalents de PY_3 sont ajoutés simultanément sur **3**. Il a été effectivement vérifié que le traitement du sel de phosphonium **8** par un équivalent de PPh_3 conduit essentiellement à un composé comprenant deux motifs pyrrolidinones. Cette réaction sera décrite dans un prochain article. Par contre, à partir de la paire d'ions (A), on peut envisager un processus conduisant au sel (B) (Schéma 1).

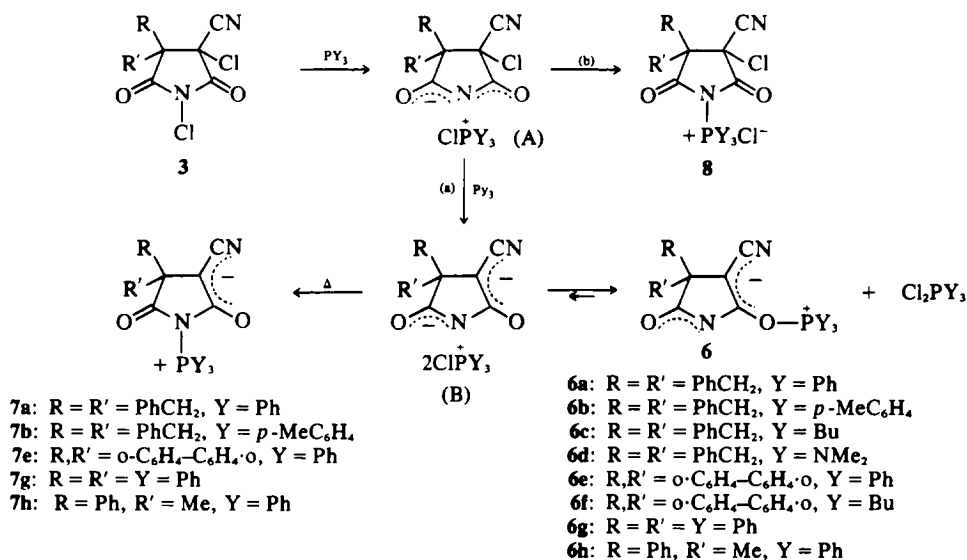


Schéma 1.

Afin de confirmer le rôle d'intermédiaire de ce dianion cyanosuccinimide, nous avons préparé les composés **6** en utilisant les sels (A) et (B) (Schéma 2). Traité par NEt₃, l'imide **4** conduit au sel **9**. L'action d'un équivalent de Br₂PY₃ (Y = Ph ou *p*-Me-C₆H₄) transforme **9** en (B') puis en bétaine **6**. La paire d'ions (A') est isolée quantitativement en additionnant une amine en excès sur l'imide **2**. En solution dans le benzène anhydre et à la température ambiante, (A') réagit avec PY₃ et conduit à la bétaine **6**. La présence de MeOH inhibe totalement cette réaction, ce qui montre bien la formation intermédiaire de (B').

Ces résultats sont cohérents avec l'obtention successive des sels (A) et (B) (Schéma 1). Le réarrangement de la paire d'ions (A) selon la voie b serait donc moins rapide que son action sur le second équivalent de PY₃ (voie a). Le cation halophosphonium de (B) ou (B') est attaqué par l'atome d'oxygène du dianion.

Mécanisme de formation des bétaines 7

Lorsque le sel **9** est traité par un excès de Br₂PY₃, la bétaine **6**, qui précipite à la température ambiante, est solubilisée et transformée en **7** après une courte ébullition du benzène (Rdt 60–80%). La dibromophosphine en excès est certainement responsable de ce réarrangement car celui-ci n'est pas observé à chaud à partir des quantités stoechiométriques de **9** et de Br₂PY₃ (**6** est l'unique

produit isolé). Nous avons vérifié que **6a** et **6b** donnent respectivement les composés **7a** et **7b**, dans le benzène à reflux, en présence de Br₂PY₃, même en faible quantité. On comprend ainsi pourquoi la bétaine **7** est obtenue lorsque **3** réagit à chaud avec deux équivalents de PPh₃ ou P(*p*-MeC₆H₄)₃: Cl₂PY₃ catalyse la transposition de **6** en **7**.

L'action des triarylphosphines sur la paire d'ions (A'), R₁ = R₂ = Et conduit surtout à la bétaine **6** (90% de **6** et 10% de **7**), même après plusieurs heures d'ébullition dans C₆H₆. Par contre, traitées par PY₃ dans le benzène à reflux, les paires d'ions (A') dérivées de la diméthylbenzylamine ou de la pyridine conduisent principalement à la bétaine **7** lorsque Y = Ph ou *p*-MeC₆H₄, à l'imide **4** lorsque Y = Bu et à la bétaine **6** (55%) lorsque Y = NMe₂. Nous avons vérifié que **6a** est transposé en **7a**, dans les mêmes conditions, par une faible quantité de Cl⁻, HNMe₂(CH₂Ph).

Il apparaît ainsi clairement que **6** est toujours le premier composé formé dans l'évolution des sels (B) et (B'). Il peut se réarranger à chaud en bétaine **7**. La vitesse de ce réarrangement dépend des substituants de l'atome de phosphore et de la nature de l'halogénure présent dans le milieu. La transposition est accélérée par les halogénures de diméthylbenzylammonium, de pyridinium et d'halophosphonium.

Le réarrangement de **6a** a été effectué dans C₆H₆, en présence du chlorure de diméthylbenzylammonium et du

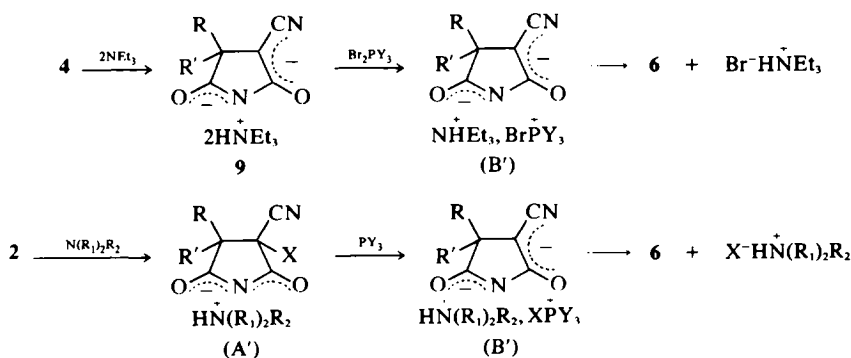
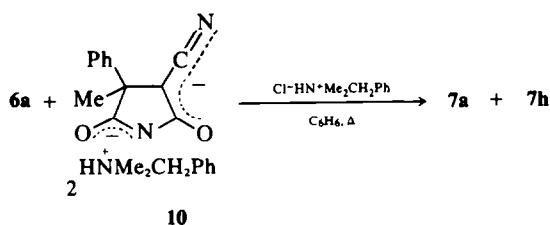


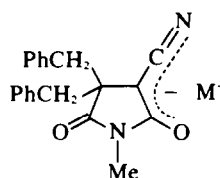
Schéma 2.

sel d'ammonium **10**. Après 30 min d'ébullition, on obtient le mélange des deux dianions succinimides et des bétaïnes **7a** et **7h**, en quantités sensiblement équivalentes:



La transposition est donc intermoléculaire. Elle peut être interprétée par une attaque de l'ion halogénure sur l'atome de phosphore de la bétaïne **6** et rupture de la liaison P-O du phosphoranne intermédiaire. Le sel (B) ou (B') ainsi reconstitué se réarrange rapidement mais réversiblement en **6** (Schéma 3, voie a) et lentement mais irréversiblement en **7** (voie b). Avec le cation XPBu_3 , la voie b est sans doute trop lente pour être observée dans les conditions utilisées. La stabilité de la bétaïne **6d** est vraisemblablement liée au faible pouvoir électrophile de son atome de phosphore:

Mais ce transfert n'a jamais pu être réalisé sur le monoanion **11**, même en présence du chlorhydrate de diméthylbenzylamine. Dans ce cas, la transposition en bétaïne **7a** est seule observée (Rdt 90%). Le cation ClPPh_3 se révèle ainsi beaucoup plus réactif vis à vis du dianion que du monoanion **11**.



11: $\text{M}^- = \text{HNMe}_2(\text{CH}_2\text{Ph})$

12: $\text{M}^- = \text{ClPPh}_3, \text{ClP}(p\text{-MeC}_6\text{H}_4)_3, \text{ClPBu}_3$

Propriétés des bétaïnes **6** et **7**

Les bétaïnes **6** et **7** sont hydrolysées en imide **4** par HCl dans l'acétone à reflux, cette réaction étant plus rapide pour **6** que pour **7**. Elles ne sont pas alcoylées par MeI. Les bétaïnes **7** sont stables dans MeOH. Par contre, traitées par le méthylate de sodium, elles conduisent aux acyliminophosphoranes **13** résultant de l'ouverture du

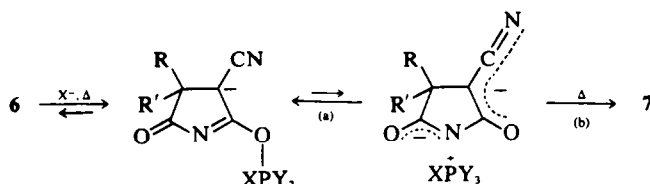
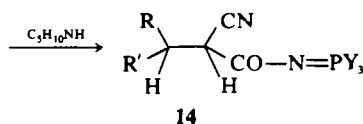
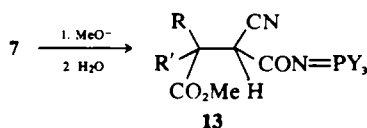
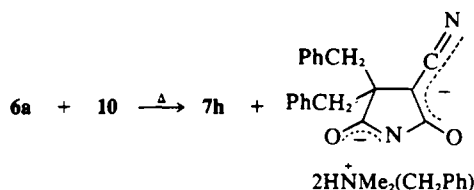


Schéma 3.

La solubilité des divers halohydrates d'amine dans le benzène est probablement un facteur important de leurs différentes efficacités catalytiques. Le mécanisme proposé laisse prévoir la formation intermédiaire de la bétaïne **6h** dans la réaction de croisement précédemment décrite mais nous n'avons pas pu la mettre en évidence, le réarrangement **6h** \rightarrow **7h** étant probablement plus rapide que la formation de **6h**. En l'absence d'ion halogénure, le transfert de PPh_3 , irréversible mais lent, peut se faire directement de **6a** sur le dianion **10**. La bétaïne **7h** (40%) est obtenue après 3 jours d'ébullition dans le benzène anhydre.

cycle (Schéma 4). La structure attribuée à l'ylure **13e** est prouvée par sa décarbométhoxylation en **14** après une ébullition prolongée dans le xylène en présence de pipéridine.⁷

Les bétaïnes **6a** et **6e** réagissent avec le méthanol à reflux: elles donnent les imides **4** et **5** et la pyrrolidintrione **15**. La transformation en **5** s'effectue très probablement par l'intermédiaire du phosphoranne **16'** (Schéma 5). Dans le cas de la bétaïne **6e**, ce traitement conduit également à l'acyliminophosphoranne **17**, vraisemblablement selon le mécanisme décrit dans le Schéma 6. La pipéridine transforme **17**, à chaud, en un mélange des composés **18**, **19** et **20**. La formation du composé **20** confirme la structure de l'imino-phosphoranne **17**.



- a:** $\text{R} = \text{R}' = \text{PhCH}_2$; $\text{Y} = \text{Ph}$
b: $\text{R} = \text{R}' = \text{PhCH}_2$; $\text{Y} = p\text{-MeC}_6\text{H}_4$
e: $\text{R}, \text{R}' = \text{OC}_6\text{H}_4\text{-C}_6\text{H}_4\text{-O}$; $\text{Y} = \text{Ph}$
g: $\text{R} = \text{R}' = \text{Y} = \text{Ph}$

Schéma 4.

CONCLUSION

Les sels (B) et (B'), comportant un ou deux cations halophosphonium et un anion doublement chargé, se réarrangent beaucoup plus rapidement par l'intermédiaire de l'atome d'oxygène que par l'intermédiaire de l'azote du

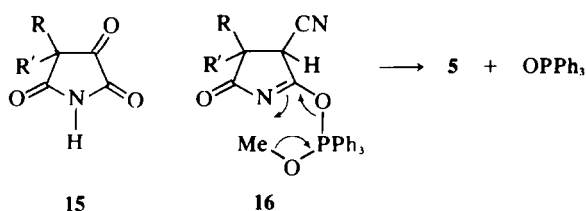


Schéma 5.

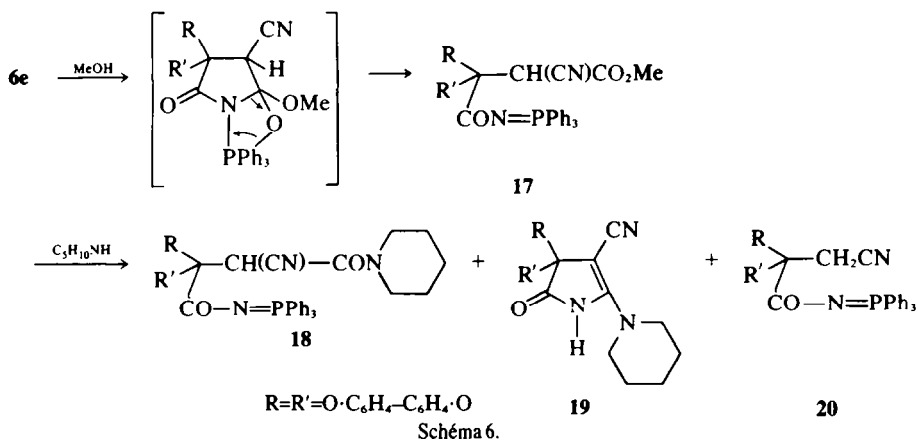


Schéma 6.

cycle ou du groupe nitrile. Ils se distinguent ainsi des paires d'ions du type 12.^{4,5} Les bêtaïnes 6 ont un atome de phosphore plus électrophile que celui des bêtaïnes 7. Elles peuvent conduire à des phosphoranes sous l'action de certains nucléophiles.

PARTIE EXPERIMENTALE

Les spectres de RMN sont enregistrés à 100 MHz avec un appareil Jeolco MH 100. Les résultats sont donnés en ppm par rapport au TMS (solvant $CDCl_3$). Les spectres IR sont obtenus au moyen d'un spectrophotomètre Perkin Elmer No. 225, les composés étant en suspension solide dans le Nujol. Les résultats sont donnés en cm^{-1} (intensité: f: faible, m: moyenne, F: forte). Les spectres de masse sont enregistrés avec un spectromètre Varian MAT 311. Les pyrrolidinediones halogénées 2 et 3 sont préparées à partir de 4⁹ selon des méthodes déjà décrites.¹⁰ Les réactions de synthèse et d'évolution des bêtaïnes 6 et 7 sont toujours effectuées sous atmosphère d'azote sec.

Bêtaïnes 6 et 7 (Tableau 1)

Bêtaïne 6 à partir des pyrrolidinediones 3

On dissout 4 mmoles de 3 dans 30 ml de benzène sec et on ajoute très rapidement, à 5°, 8 mmoles de PY_3 dans 10 ml de C_6H_6 . On réchauffe à la température ambiante jusqu'à précipitation de la bêtaïne 6 (environ 30 min si $Y = Ph$ ou $p-MeC_6H_4$, plusieurs heures dans les autres cas). 6 est filtré et lavé par C_6H_6 . L'extraction de 6 étant conduite sans précaution particulière, une hydrolyse partielle en milieu acide (qui résulte de la présence de Cl_2PPh_3) limite le rendement en bêtaïne (60–70%).

Bêtaïne 7 à partir de 3

On prépare d'abord les bêtaïnes 6, $Y = Ph$ ou $p-MeC_6H_4$, comme précédemment, mais le milieu réactionnel n'est pas filtré. Il est porté à reflux pendant quelques minutes. Il redevient généralement homogène. Après évaporation du benzène puis addition d'éther, 7 cristallise.

Bêtaïnes 6 et 7 à partir des pyrrolidinediones 2 ($X = Cl$ ou Br)

Bien qu'il ne soit pas nécessaire d'isoler (A') pour synthétiser 6 et 7, deux paires d'ions ont été purifiées: on dissout 10 mmoles de 2 ($R=R'=PhCH_2$, $X=Cl$) dans 20 ml de C_6H_6 anhydre. On ajoute 12

Tableau 1. Spectres IR (Nujol) et de RMN ($CDCl_3$) des bêtaïnes 6 et 7

R	R'	Y	bêtaïne	$\nu_{C=N}(F)$	$\nu_{C=O}$	$\nu_{C=C}(F)$ ou $\nu_{C=N}(F)$	$\delta_{CH_2}^\dagger$	δ_{CH_3}
PhCH ₂	PhCH ₂	Ph	6a	2161	1743 (m)	1658	3.04 (s)	—
			7a	2170	1797 (F)	1624	3.09 (q)	—
PhCH ₂	PhCH ₂	p-MeC ₆ H ₄	6b	2159	1730 (m)	1685	3.04 (s)	2.40 (s)
			7b	2185	1788 (F)	1626	3.08 (q)	2.37 (s)
PhCH ₂	PhCH ₂	Bu	6c	2163	1726 (m)	1650	—	—
PhCH ₂	PhCH ₂	NMe ₂	6d	2155	1730 (m)	1673	3.08 (q)	2.23 (d)
		Ph	6e	2173	1755 (m)	1672	—	—
O-C ₆ H ₄ -C ₆ H ₄ -O			7e	2193	1804 (F)	1613	—	—
O-C ₆ H ₄ -C ₆ H ₄ -O		Bu	6f	2167	1724 (m)	1675	—	—
Ph	Ph	Ph	6g	2164	1753 (m)	1670	—	—
			7g	2185	1798 (F)	1615	—	—
Ph	Me	Ph	6h	2167	1721 (m)	1681	—	1.80 (s)
			7h	2192	1792 (F)	1627	—	1.80 (s)

[†]Les méthylènes des groupes PhCH₂ sont magnétiquement équivalents car les bêtaïnes possèdent un plan de symétrie, mais les deux protons diastéréotopiques d'un méthylène ne sont pas magnétiquement équivalents en général et donnent un système AB, $J = 14$ Hz.

mmoles de NEt_3 ou $\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{Ph}$. Le benzène est évaporé et le résidu est repris par Et_2O sec, ce qui précipite les sels (A'). Ils sont recristallisés dans un mélange C_6H_6 -cyclohexane (Rdt quantitatifs). (A' , $R_1 = R_2 = \text{Et}$): IR ν 1640 (F, C=O); RMN δ 1.13 (t, CH_3); 2.84, 3.07 et 3.34 (q, CH_2); $\text{C}_{25}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}_2\text{Cl}$, calc. C 68.25; H 6.82; N 9.55; trouvé C 68.23; H 6.80; N 9.52%; (A' , $R_1 = \text{Me}$, $R_2 = \text{CH}_2\text{Ph}$): IR ν 1632 (F, C=O); RMN δ 2.31 (s, CH_3); 3.10 et 3.38 (q, CH_2); 3.75 (s, CH_2); $\text{C}_{28}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_2\text{Cl}$, calc. C, 70.96; H, 5.91; N, 8.87; trouvé C, 71.34; H, 6.08; N, 8.52%.

(a) **Bétaïnes 6.** On ajoute 10 mmoles d'amine puis 10 mmoles de PY_3 à la quantité stoechiométrique d'imide 2 dissous dans 40 ml de C_6H_6 . La bêtaïne 6 précipite après quelques minutes ou plusieurs heures selon la nature de Y. Elle est filtrée et lavée par H_2O afin d'éliminer le sel d'ammonium (Rdt 48% si $Y = \text{Bu}$; 75-90% dans les autres cas).

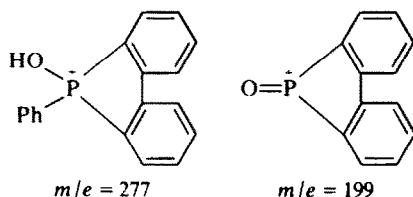
(b) **Bétaïnes 7.** On prépare, sans l'isoler, la bêtaïne 6, $Y = \text{Ph}$ ou $p\text{-MeC}_6\text{H}_4$ comme précédemment, en utilisant, comme amine la pyridine ou $\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{Ph}$. Le milieu réactionnel devient homogène lorsqu'il est porté à reflux: la bêtaïne 7 est isolée selon le procédé déjà décrit (Rdt 7a: 85%; 7b 90%; 7c: 60%; 7g: 65%).

Bétaïnes à partir des pyrrolidinediones 4

4 mmoles de brome sont ajoutées lentement et sous agitation à 4 mmoles de triphényl ou tritylphosphine en solution dans 30 ml de benzène sec. Br_2PY_3 précipite. On additionne 20 ml de C_6H_6 contenant 4 mmoles de 4, puis 8 mmoles de NEt_3 . On laisse à la température ambiante pendant 10 h ou on porte 2 h à reflux. La bêtaïne 6, insoluble, est traitée comme précédemment (Rdt 60-85%). 7 est seul isolé lorsque ce mode opératoire est conduit à chaud avec un excès de Br_2PY_3 .

Les analyses centésimales des bêtaïnes 6 et 7 sont données dans le Tableau 2. Les composés 6 sont recristallisés dans un mélange CHCl_3 - Et_2O et les composés 7 dans C_6H_6 ou MeOH. Les bêtaïnes 6c, 6g et 6h, instables, n'ont pas été analysées. Spectres de masse: (6a)⁺: m/e calc. 569.1966; m/e tr. 569.1960; (6e)⁺: m/e calc. 534.1497; m/e tr. 534.1496.

Les spectres de masse des bêtaïnes 6a et 6e montrent, à côté du pic moléculaire, les fragments



caractéristiques de l'enchaînement P-O; les spectres des bêtaïnes 7a et 7e révèlent, à côté du pic moléculaire, le fragment $\text{Ph}_3\text{P}^+\text{-N}=\text{C}=\text{O}$.

Hydrolyse des bêtaïnes 6 et 7

On mélange 2 mmoles de bêtaïnes et 1 ml d' HCl N dans 30 ml d'acétone. L'hydrolyse totale nécessite quelques heures de reflux avec les composés 7 et quelques minutes à la température ambiante avec les composés 6. La solution est diluée. On obtient un précipité d'imide 4 associé avec OPY_3 .

Tableau 2. Analyses des bêtaïnes 6 et 7

Composés	F(°C)	C%		H%		N%	
		Calc.	Tr.	Calc.	Tr.	Calc.	Tr.
6a	285	78.72	78.44	5.14	5.08	4.96	4.72
7a	236	78.72	78.68	5.14	5.14	4.96	4.60
6b	238	79.21	78.95	5.77	5.74	4.62	4.48
7b	210	79.21	79.29	5.77	5.80	4.62	4.57
6d	228	64.51	64.45	6.87	6.80	15.05	15.01
6e	280	78.65	78.45	4.31	4.51	5.24	5.10
7e	265	78.65	78.46	4.31	4.26	5.24	5.09
6f	160	73.41	72.42	7.38	7.09	5.90	5.72
7g	238	78.36	78.11	4.66	5.30	5.22	4.78
7h	198	75.95	76.21	4.85	4.90	5.91	5.65

Acyloiminophosphoranes 13

On prépare 20 ml d'une solution de méthylate de sodium 0.2 M. On ajoute 2 mmoles de bêtaïne 7. La réaction est effectuée à la température ambiante, pendant 2 h, sauf avec le composé 7a où le mélange est porté pendant 10 mn à ébullition. Lorsque $R,R' = o\text{-C}_6\text{H}_4\text{-C}_6\text{H}_4\text{-O}$, le milieu reste hétérogène et 13e est filtré. Dans les autres cas, on dilue et on acidifie par HCl puis 13 est extrait à l'éther et recristallisé dans MeOH (Rdt 80-90%). 13a: F, 178°; IR ν 1728 et 1614 (F, C=O); 2222 (f, C≡N); RMN δ 3.43 (s, CH_3); 4.11 (s, CH); 3.12 et 3.35 (q, CH_2); $\text{C}_{38}\text{H}_{33}\text{N}_3\text{O}_3\text{P}$, calc. C, 76.51; H, 5.53; N, 4.70; trouvé C, 76.50; H, 5.46; N, 4.55%; 13b: F, 153°; IR ν 1737 et 1613 (F, C=O); 2224 (f, C≡N); RMN δ 2.36 et 3.45 (s, CH_3); 4.14 (s, CH); 3.17 et 3.35 (q, CH_2); $\text{C}_{41}\text{H}_{39}\text{N}_2\text{O}_3\text{P}$, calc. C, 77.11; H, 6.11; N, 4.38; trouvé C, 77.41; H, 5.97; N, 4.50%; 13c: F, 242°; IR ν 1726 et 1619 (F, C=O); 2233 (f, C≡N); RMN δ 3.57 (s, CH_3); 4.95 (s, CH); $\text{C}_{34}\text{H}_{29}\text{N}_2\text{O}_3\text{P}$, calc. C, 76.32; H, 4.77; N, 4.94; trouvé C, 76.51; H, 4.76; N, 4.86%; 13g: F, 204°; IR ν 1732 et 1602 (F, C=O); 2238 (f, C≡N); RMN δ 3.54 (s, CH_3) 5.28 (s, CH); $\text{C}_{34}\text{H}_{29}\text{N}_2\text{O}_3\text{P}$, calc. C, 76.05; H, 5.10; N, 4.93; trouvé C, 75.77; H, 5.15; N, 5.03%.

Action de MeOH sur les bêtaïnes 6

On dissout 1 g de 6a dans 50 ml de MeOH anhydre. On porte à reflux pendant 30 mn puis on évapore la solution. Plusieurs recristallisations dans Et_2O et MeOH permettent de séparer la pyrrolidinedione 15 (35%) des imides 4 et 5 et de la bêtaïne n'ayant pas réagi (30%) 15, $R=R'=\text{PhCH}_2$; (associé avec O=PPh_3), F 153°; IR ν 1810 f, 1767 m, 1720 F (C=O); RMN δ 3.16 (s, CH_2); $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{NO}_3$, $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{OP}$, calc. C, 75.65; H, 5.25; N, 2.45; trouvé C, 75.55; H, 5.27; N, 2.37%. La structure attribuée à 15 est confirmée par son évolution, dans NaOH N, en amide (PhCH_2) CHCONH_2 ; F = 128°; IR ν 1641 (F, C=O); 3180 et 3395 (m, N-H); RMN δ 2.76 (m); $\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{NO}$, calc. C, 80.33; H, 7.11; N, 5.86; trouvé C, 80.57; H, 7.19; N, 5.26%.

Dans des conditions identiques, 6e est transformé en un mélange des composés 4 (20%), 5 (50%) et 17 (15%). 17: F = 238° (MeOH); IR ν 1741 et 1582 (F, C=O); 2241 (f, C≡N); RMN δ 3.39 (s, CH_3); 5.13 (s, CH); $\text{C}_{32}\text{H}_{27}\text{N}_2\text{O}_3\text{P}$, Calc. C, 76.32; H, 4.77; N, 4.94; trouvé C, 76.29; H, 4.62; N, 4.91%.

Réarrangement des bêtaïnes 6

1 mmole de 6a ou 6b et environ 0.3 mmole d'un chlorhydrate d'amine ou de Br_2PY_3 ($Y = \text{Ph}$ ou $p\text{-MeC}_6\text{H}_4$, selon la nature de la bêtaïne) sont mis en suspension dans 40 ml de benzène anhydre.

Lorsqu'on utilise $\text{Cl}^-\text{HNMe}_2\text{CH}_2\text{Ph}$ ou Br_2PY_3 , la transposition en 7a ou 7b est totale après 30 mn de reflux. Cette réaction demande 8 h d'ébullition avec Cl^-HNEt_3 . Le composé 7 est isolé selon le procédé habituel.

Réarrangement en présence de sel 10. 1 mmole de 6a et 0.5 mmole de $\text{Cl}^-\text{HNMe}_2\text{CH}_2\text{Ph}$ sont mis en suspension dans 40 ml de benzène. On ajoute 1 mmole d'imide 4 ($R=\text{Ph}$, $R'=\text{Me}$) puis 2 mmoles de $\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{Ph}$, en solution dans 30 ml de C_6H_6 . Porté à reflux pendant 30 mn, le milieu devient rapidement homogène. Le solvant est évaporé. L'huile obtenue est reprise par Et_2O et lavée par H_2O . Un mélange des bêtaïnes 7a et 7b précipite dans l'éther (Rdt 90%; 7a 46%; 7b 54%). A la température ambiante ou en l'absence d'ion halogénure, le composé 6a est récupéré, respectivement après 72 h ou 3 h de réaction.

Réarrangement en présence du sel 11. L'imide 4 est remplacé par 5 ($R=R'=\text{PhCH}_2$). Le mode opératoire reste identique. En présence de $\text{Cl}^-\text{HNMe}_2\text{CH}_2\text{Ph}$, la réaction conduit à la bêtaïne 7a et au sel 11. Sans catalyseur, on récupère 6a, même après 7 jours d'ébullition. Une autre méthode est également utilisée: on prépare 10 mmoles de Br_2PPh_3 . On additionne 10 mmoles d'imide 4 et 10 mmoles d'imide 5 ($R=R'=\text{PhCH}_2$) puis 30 mmoles de $\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{Ph}$ (60 ml de C_6H_6). On porte à reflux pendant 2 h. Le spectre IR du mélange obtenu montre qu'il est constitué des composés 6a, 7a et 11.

Préparation de l'imino-phosphorane 14

On dissout 1 g de 13e et 3 ml de pipéridine dans 50 ml de xylène et on porte à reflux pendant 3 jours. La solution est évaporée sous pression réduite et le résidu est repris par Et_2O , ce qui permet de

séparer le phosphoranne non transformé de l'imino-phosphoranne **14** (35%), $F = 228^\circ$ (MeOH). IR ν 1608 (C=O) 2240 (C≡N); RMN 84.27 d et 4.74 d (CH-CH, $J = 6$ Hz). $C_{14}H_{22}N_2OP$. Calc. C, 80.31; H, 4.92; N, 5.51; trouvé C, 79.82; H, 4.91; N, 5.30%.

Préparation de l'imino-phosphoranne **20**

On dissout 1 g de **17** et 3 ml de pipéridine dans 50 ml de xylène et on porte à reflux pendant 3 jours. On évapore le solvant sous pression réduite et le résidu est repris par l'éther où **17** est insoluble; **18**, **19** et **20** sont séparés par cristallisation fractionnée. **18**, $F = 242^\circ$ (MeOH). IR ν 1656, 1609 (C=O) 2235 (C≡N) RMN 85.23 (s, CH) $C_{10}H_{14}N_2O_2P$. Calc. C, 77.54; H, 5.49; N, 6.78; trouvé C, 77.53; H, 5.49; N, 6.27%. **19**, $F = 270^\circ$ (acétone) IR ν 1735 (C=O) 1607 (C=C) 2170 (C≡N) 3200 (NH). $C_{22}H_{19}N_3O$. Calc. C, 77.42; H, 5.57; N, 12.31, trouvé C, 76.91; H, 5.69; N, 12.15%. **20**, $F = 230^\circ$ (MeOH) IR ν 1599 (C=O) 2250 (C≡N) RMN 83.29 (s, CH₂) $C_{14}H_{22}N_2OP$. Calc. C, 80.31; H, 4.92; N, 5.51; trouvé C, 80.03; H, 4.82; N, 5.24%.

BIBLIOGRAPHIE

¹Partie X: M. F. Pommeret-Chasle, A. Foucaud, M. Leduc et M. Hassairi, *Tetrahedron* **31**, 2775 (1975).

²M. F. Pommeret-Chasle, F. Tonnard, M. Hassairi et A. Foucaud, *Ibid.* **29**, 4219 (1973).

³M. F. Chasle-Pommeret, M. Leduc, A. Foucaud, M. Hassairi et E. Marchand, *Ibid.* **29**, 1419 (1973).

⁴M. F. Chasle, E. Marchand et A. Foucaud, *Tetrahedron Letters* **963** (1971).

⁵M. F. Pommeret-Chasle, A. Foucaud et M. Hassairi, *Tetrahedron* **30**, 4181 (1974).

⁶D. Leguern, G. Morel et A. Foucaud, *Tetrahedron Letters* **955** (1974).

⁷F. Texier, E. Marchand et R. Carrie, *Tetrahedron* **30**, 3185 (1974).

⁸A. K. Tsohis, W. E. McEven et C. A. Vanderwerf, *Tetrahedron Letters* **3217** (1964); G. M. Blackburn et J. S. Cohen, *Topics in Phosphorus Chemistry*, Vol. 6, p. 213. Interscience, New York (1969); E. Gaydou, G. Peiffer, A. Guillemonat et J. C. Traynard, *Compt. Rend.* **275C**, 547 (1972).

⁹A. Foucaud et H. Person, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **995** (1965).

¹⁰M. F. Chasle et A. Foucaud, *Ibid.* **195** (1972).