

halonitriles. L'imino-phosphorane 1 réagit avec l'atome d'halogène positif des nitriles **8a** et **8b** pour conduire à une paire d'ions (A) qui précipite dans la solution benzénique. En présence d'éthanol aqueux, (A) subit une protonation et une réduction. Les composés **9** et **10** sont obtenus. Lorsque **8a** est traité par l'imino-phosphorane 1 en milieu rigoureusement aprotique, la paire d'ions (A) formée se réarrange à chaud en imino-phosphorane **11** (Schéma 1) qui est cyclisé et réduit par addition d'éthanol aqueux pour conduire à l'imino-phosphorane **12**. Ce composé ne présente, dans son spectre IR, qu'une seule bande nitrile conjuguée ce qui est en faveur de la structure proposée. Des cyclisations analogues d'imino-phosphorane avec un groupe nitrile pour conduire à un hétérocycle à 5 chaînons ont déjà été observées^{9,11,17} (Schéma 1). Le nitrile **8c** ne réagit pas avec l'imino-phosphorane 1.

o-phosphorane **14f** lorsque sa solution dans le toluène est portée au reflux pendant 1 hr 30.

En traitant l'imino-phosphorane **14a** par PPh_3 en présence d'eau, on obtient **14e**. Dans les mêmes conditions, **14c**, conduit à **14f** et **14g**. Tous ces imino-phosphoranes ne subissent aucune cyclisation par chauffage.

En milieu aprotique, PPh_3 transforme **14c** en deux nouveaux phosphoranes **16** et **17** (Schéma 2).

La structure du phosphorane **16** est en accord avec l'analyse centésimale et le spectre IR ($\nu_{\text{C-N}} = 2148 \text{ cm}^{-1}$). Il donne un bromhydrate incolore: la protonation se fait alors sur l'atome d'azote du groupe imino-phosphorane car le groupe nitrile est encore fortement conjugué ($\nu_{\text{C-N}} = 2177 \text{ cm}^{-1}$). La thermolyse de **16** donne le pyrazole **19**, composé cristallisé rouge vif ($\nu_{\text{C-N}} = 2225 \text{ cm}^{-1}$).

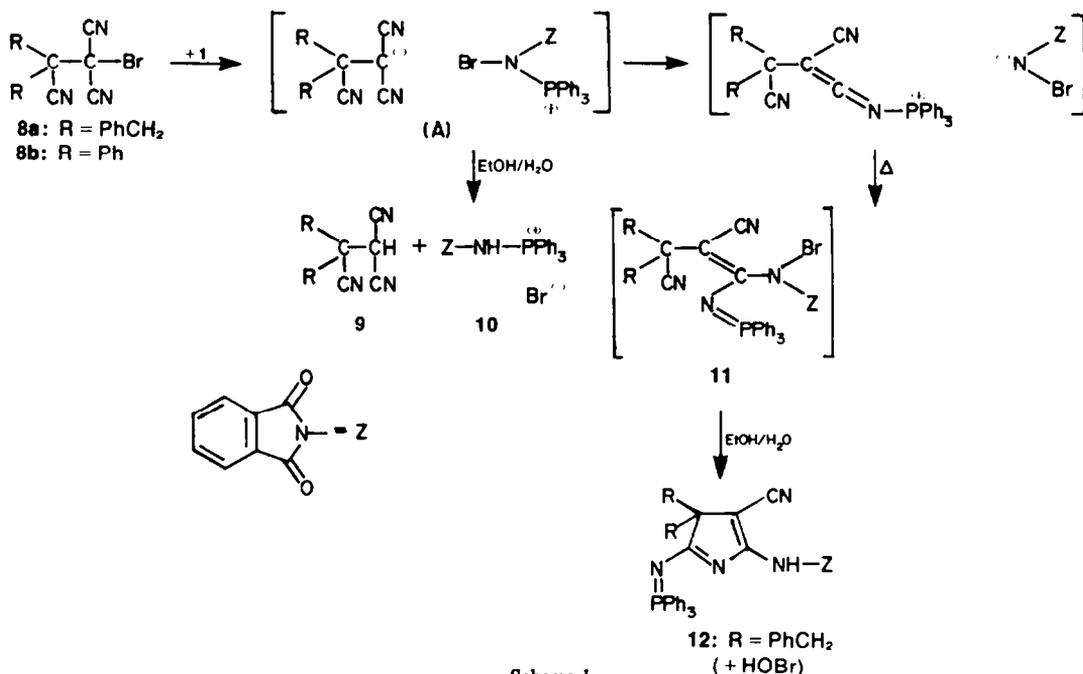
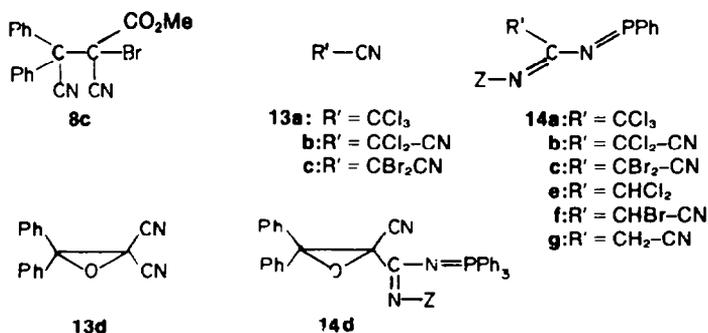
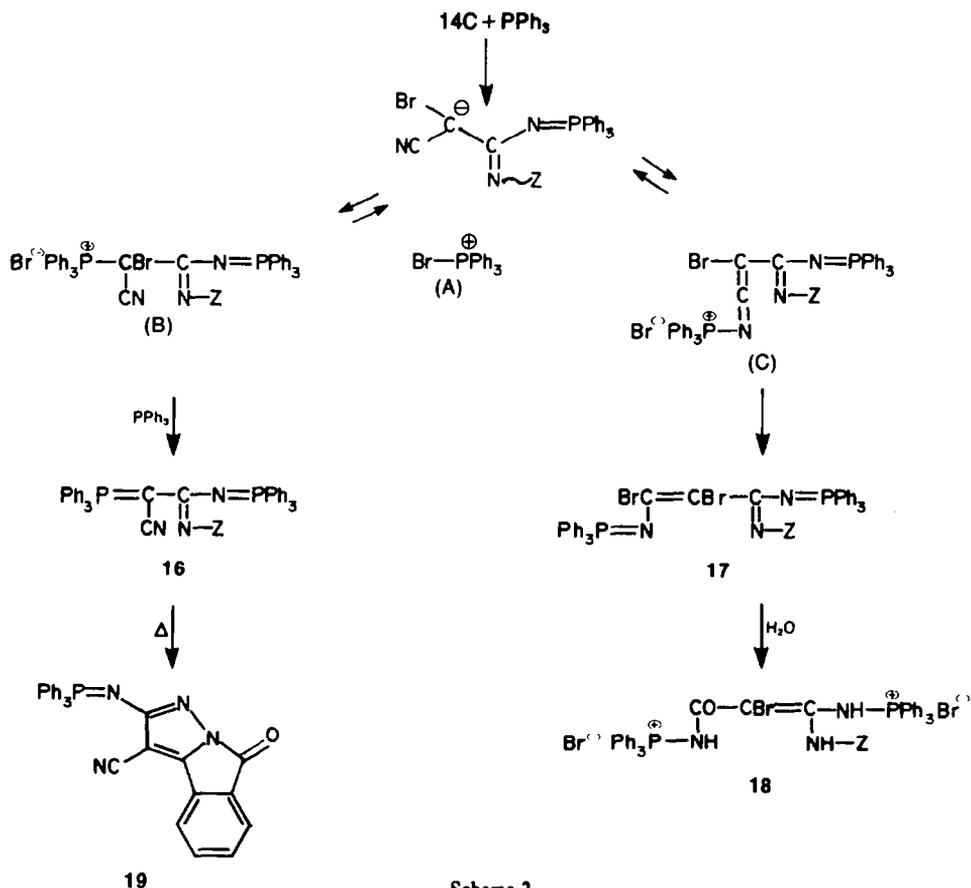


Schéma 1.

Dans le cas de tous les nitriles **13**, la réaction de l'imino-phosphorane 1 se fait avec le groupe nitrile et conduit aux imino-phosphoranes correspondants **14** qui sont stables. On n'observe pas de cyclisation entre les groupes imino-phosphorane et carbonyle du phthalimide, même à chaud. Ainsi, l'imino-phosphorane **14c** n'est pas cyclisé, mais réduit quantitativement en imino-

phosphorane **16** montre la présence des pics (16-OPPh_3)⁺ ($m/e = 470$) et $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{PO}^+$ ($m/z = 277$). Le rapport des intensités des signaux $m/z = 277$ $m/z = 470$ diminue avec le temps, ce qui est un indice de la décomposition de **16** avec perte de OPPh_3 pendant la vaporisation. Le bis imino-phosphorane **17** est isolé sous forme de bromhydrate **17,2HBr** dont le spectre IR montre l'ab-





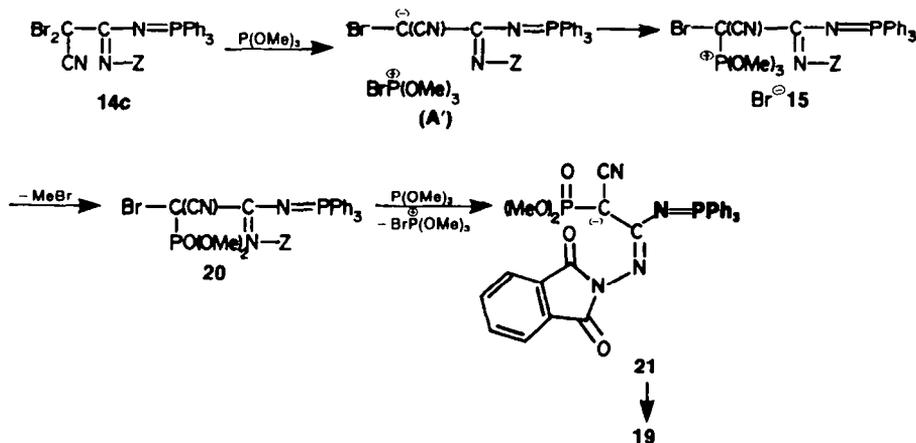
sence de groupe nitrile. Le spectre de masse de 17 indique un pic qui correspond à (17-OPPh₃)⁺. L'hydrolyse de 17 conduit à l'imino-phosphorane 18 (Schéma 2).

La réaction de PPh₃ sur 14c conduit, dans une première étape, à une paire d'ions A (Schéma 2) qui comporte un anion ambivalent, susceptible d'attaquer le cation bromophosphonium par l'atome de carbone (formation de (B)) ou par l'azote (formation de (C)). Ce dernier mode de réarrangement de paires d'ions a déjà été observé.^{17,18,21}

(B) est transformé en phosphorane 16 par un excès de

PPh₃, alors que (C) se stabilise en 17 en fixant Br⁻.²³ En utilisant un mélange équimoléculaire de 14c et de PPh₃, le rapport 16/17 est de 0,4; avec deux moles de PPh₃ pour une mole de 14c, ce rapport est 1,5, ce qui indique que les transformations de (A) en (B) ou en (C) sont réversibles. En milieu non anhydre, (A), (B) et (C) sont rapidement hydrolysés en 14g qui est l'unique composé obtenu dans ces conditions.

La réaction de 14c avec le phosphite de triméthyle, dans l'acétonitrile, en présence de MeOH, conduit directement à la température ambiante, au pyrazole 19 (Schéma 3).



C'est une réaction qui diffère notablement de celle de PPh_3 sur **14c**. Le phosphite de triméthyle transforme **14c** en phosphonate **20** selon une réaction classique. Un excès de P(OMe)_3 attaque l'halogène de **20** et conduit à un carbanion phosphonate **21** qui se cyclise en pyrazole **19** à la température ambiante.

En conclusion, deux réactions compétitives des iminophosphoranes avec les α -halonitriles peuvent se produire: (a) l'attaque sur le carbone du nitrile, suivi de la formation d'un nouvel iminophosphorane et (b) l'attaque sur l'halogène, suivi de la formation d'une paire d'ions. Les exigences stériques pour atteindre l'état de transition sont plus grandes pour la première réaction que pour la seconde. Il en résulte qu'un substituant R' encombrant dans un nitrile $\text{R}'\text{-CN}$ oriente la réaction vers l'attaque de l'halogène.

Bien que les iminophosphoranes présentent une notable réactivité vis à vis de carbonyles d'aldéhydes ou de cétones,^{16,22-25} ils paraissent nettement moins réactifs que les carbophosphoranes vis à vis des carbonyles d'imides.

Enfin, la réversibilité du réarrangement d'une paire d'ions constituée par un anion stabilisé et un cation halophosphonium est mise clairement en évidence.

Signalons, pour terminer, un livre récent sur l'utilisation des composés phosphorés en synthèse organique.³¹

PARTIE EXPERIMENTALE

Les spectres de RMN sont enregistrés à 100 MHz avec un appareil JEOLCO MH 100 pour le proton et avec un appareil Bruker WP 80 pour le carbone. Les résultats sont donnés en ppm par rapport au TMS (solvant CDCl_3). Les spectres IR sont enregistrés (Nujol) avec un spectrophotomètre Perkin-Elmer 225, les spectres de masse avec un spectrographe Varian MAT 311.

Iminophosphoranes 1 et 2

10 mmoles de N-aminoimide et 20 mmoles de NEt_3 sont ajoutés, à la température ambiante, sous atmosphère sèche et avec une bonne agitation, à une suspension de 10 mmoles de Br_2PPh_3 dans 200 ml de C_6H_6 sec. Après un reflux de 2 à 3 hr et refroidissement vers 50–60° on filtre le bromhydrate de NEt_3 , puis l'imino-phosphorane cristallise après évaporation du benzène.

Iminophosphorane 1. Cristaux orange, $F = 172^\circ$ (C_6H_6), Rdt 75%; IR: 1768, 1750, 1693 cm^{-1} . $\text{C}_{26}\text{H}_{19}\text{N}_2\text{O}_2\text{P}$. Calc. C, 73.93; H, 4.50; N, 6.63. Trouvé C, 73.48; H, 4.78; N, 6.96%. **Iminophosphorane 2a.** Cristaux incolores, $F = 178^\circ$ (C_6H_6 -éther), Rdt 79%. IR 1763, 1686. RMN δ 3.12 (d, 2H, $J_{\text{PH}} = 2.6$ Hz); 7.20 (m, 25 H) $\delta^{31}\text{P} = 23.13$. $\text{C}_{24}\text{H}_{27}\text{N}_2\text{O}_2\text{P}$. Calc. C, 77.56; H, 5.13; N, 5.32. Trouvé C, 77.03; H, 5.22; N, 4.92%. **Iminophosphorane 2b.** Cristaux incolores, $F = 238^\circ$ (C_6H_6), Rdt 50%. IR 1764, 1688. RMN δ 2.24 (d, 2H, $J_{\text{PH}} = 1.8$ Hz); 2.64 (2H); 3.03 (2H), $J = 12$ Hz (deux systèmes AB confondus, les CH_2 des groupes benzyle étant équivalents); 7.40 (m, 25 H) $\delta^{31}\text{P} = 21.19$. $\text{C}_{24}\text{H}_{31}\text{N}_2\text{O}_2\text{P}$. Calc. C, 77.97; H, 5.59; N, 5.05. Trouvé C, 78.14; H, 5.75; N, 4.54%.

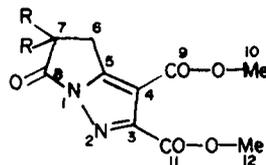
Pyrazoles 6 et 7

10 mmoles d'ylure **1** ou **2** et 10 mmoles d'acétylénique **5** sont mis en solution dans 80 ml de benzène, sous azote sec. Ce mélange est abandonné 15 min à la température ambiante dans le cas de **1** et **5a**, $X = \text{CO}_2\text{Me}$. On porte à reflux pendant 3 hr dans les autres cas. Après refroidissement, **6** ou **7** cristallisent. Le solvant, évaporé, abandonne OPPh_3 . **5b**, $X = \text{COPh}$ est préparé selon Ref. 30.

Pyrazole 6a, $X = \text{CO}_2\text{Me}$. $F = 166^\circ$ (C_6H_6), Rdt 80%. IR 1786, 1760, 1736 cm^{-1} . RMN δ 4.08 (s, 3H) 4.10 (s, 3H) 7.96 (m, 4H). $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2$ calc. C, 58.74; H, 3.50; N, 9.79. Trouvé C, 58.60; H, 3.69; N, 9.49%. Masse M^+ calc. 286.05896; trouvé 286.057.

Pyrazole 6b, $X = \text{COPh}$. $F = 176^\circ$ (C_6H_6), Rdt 65%, IR 1795, 1764, 1662, 1641 cm^{-1} . Masse M^+ calc. 378.10043, trouvé

378.1002. **Pyrazole 7a**, $X = \text{CO}_2\text{Me}$. $F = 156^\circ$ (CCl_4), Rdt 76%. IR 1790, 1749, 1724 cm^{-1} . RMN ^1H δ 3.90 (s, 3H) 3.98 (s, 3H) 4.08 (s, 2H) 7.36 (s, 10H). RMN ^{13}C δ 154.14 (C_5 , t, $^2J = 6.83$ Hz), 110.54 (C_4 , t, $^3J = 1.61$ Hz), 153.17 (C_3 , s) 37.38 (C_6 , t, $^1J = 140.13$ Hz) 62.19 (C_7 , m), 169.63 (C_8 , t, $^3J = 2.44$), 161.72 et 161.18 (C_9 et C_{10} , q), 53.01 et 52.24 (C_{11} et C_{12} , q). **Pyrazole 7a'**, $X = \text{CO}_2\text{Me}$.



$F = 118^\circ$ (CCl_4), Rdt 50%. IR 1782, 1741, 1713 cm^{-1} . RMN ^1H δ 3.14 (s, 2H); 2.93 (d, 2H); 3.41 (d, 2H); $J = 14$ Hz, (deux systèmes AB confondus: CH_2 équivalents des groupes benzyles); 3.72 (s, 3H); 3.84 (s, 3H); 7.14 (s, 10H). RMN ^{13}C δ 155.3 (C_5 , t, $^2J = 6.83$ Hz), 109.96 (C_4 , s), 152.35 (C_3 , s), 27.87 (C_6 , m), 56.85 (C_7 , m), 173.42 (C_8 , m) (les multiplets résultent du couplage avec les H benzyles et le CH_2 en 6). $\text{C}_{24}\text{H}_{29}\text{N}_2\text{O}_2$ calc. C, 68.89; H, 5.26; N, 6.69; trouvé C, 68.60; H, 5.21; N, 6.66%. **Pyrazole 7b**, $X = \text{COPh}$, $R = \text{PhCH}_2$, $F = 200^\circ$ (C_6H_6) Rdt 76%. IR 1776, 1656, 1641 cm^{-1} . RMN δ 3.08 (s, 2H) 3.10 (d, 2H) 3.67 (d, 2H) $J = 12$ Hz (deux systèmes AB confondus, CH_2 équivalents des groupes benzyles) 7.28 (m, 20H). $\text{C}_{34}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}$ masse⁺ calc. 510.19491, trouvé 510.1946.

Réaction de l'ylure 1 avec les nitriles 8

On ajoute sous azote sec, 2 mmoles de **8**²⁹ dans 40 ml de benzène sec à une solution de 2 mmoles de **1** fraîchement préparé dans 80 ml de benzène sec. Après 20 min de reflux, la paire d'ions (A) précipite. L'hydrolyse de ce précipité conduit au sel **10** insoluble dans le benzène et au nitrile **9**, soluble dans le benzène. **Sel 10**. $F = 253^\circ$ (EtOH), Rdt 70%. IR 2653 (N–H), 1787, 1728 cm^{-1} . $\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_2\text{PBr}$. Calc. C, 62.02; H, 3.98; N, 5.56. Trouvé C, 61.59; H, 4.22; N, 5.31%. Lorsque le reflux est poursuivi pendant 2 hr en milieu anhydre, le précipité dû à la paire d'ions (A) se redissout entièrement. Après refroidissement et évaporation du solvant, le résidu est repris par l'éthanol; le composé **12** cristallise. **12**, $R = \text{PhCH}_2$, $F = 272^\circ$ (C_6H_6), Rdt 40%. IR 3255 NH, 2165, 1792, 1743, 1664, 1588, 1566 cm^{-1} . RMN δ 3.01 (d, 2H), 3.26 (d, 2H), $J = 13$ Hz (deux systèmes AB confondus, CH_2 des groupes benzyles équivalents), 7.28 (m, 29H). Masse $(12\text{-PhCH}_2)^+$ $\text{C}_{28}\text{H}_{27}\text{N}_2\text{O}_2\text{P}$. Calc. 616.19106, trouvé 616.1914; $(12\text{-Z})^+ m/z = 561$.

Réaction de l'ylure 1 avec les nitriles 13

On ajoute progressivement sous azote une solution de 10 mmoles de nitrile **13** dans 20 ml de benzène sec à une solution de 10 mmoles d'ylure **1** dans 60 ml de benzène. On porte à reflux pendant 20 min pour **13a** et pendant 1 hr pour **13d**.²⁷ La réaction est conduite pendant 15 min à la température ambiante pour **13b**²⁸ et à 40° pour **13c** (qui est utilisé sous forme de complexe avec KBr^{26}).

Après concentration du mélange réactionnel et refroidissement l'imino-phosphorane **14** cristallise.

Iminophosphorane 14a. $F = 258^\circ$ (MeCN), Rdt 90%. IR 1777, 1758, 1720, 1706, 1605 cm^{-1} . RMN δ 7.40 (m). Masse M^+ calc. 565.02804, trouvé 565.0284. $m/z = 448$ ($M^+ - \text{CCl}_3$) (100). $\text{C}_{28}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_2\text{P}$ calc. C, 59.31; H, 3.35; N, 7.41; trouvé C, 59.40; H, 3.45; N, 7.21%. **Iminophosphorane 14b**. $F = 206^\circ$, Rdt 53%. IR 2243, 1780, 1755, 1731, 1717, 1604 cm^{-1} . RMN δ 7.40 (m). Masse M^+ calc. 556.062265, trouvé 556.0625. $m/z = 470$ (81) ($\text{C}_{29}\text{H}_{19}\text{N}_4\text{OP}^+$), 448 (46.5) ($M^+ - \text{CCl}_2\text{CN}$). **Iminophosphorane 14c**. $F = 226^\circ$, Rdt 75%. IR 2237, 1779, 1723, 1708, 1604, 1599 cm^{-1} . $\text{C}_{29}\text{H}_{19}\text{N}_4\text{O}_2\text{PBr}_2$. Calc. C, 53.86; H, 2.94; N, 8.66; trouvé C, 53.63, H, 2.92; N, 8.55%. **Iminophosphorane 14d**. $F = 260^\circ$ (MeCN), Rdt 76%. IR 2231, 1775, 1763, 1709, 1532 cm^{-1} . Masse $\text{C}_{42}\text{H}_{29}\text{N}_4\text{O}_2\text{P}$, M^+ calc. 668.197719, trouvé 668.1968. m/z 591, 522, 494, 468, 448, 301, 277, 262, 185, 183. **Iminophosphorane 14e**. Une solution de 2 mmoles de **14a** et 4 mmoles de PPh_3 dans 40 ml d'acétonitrile est portée à reflux pendant 2 hr. Après

refroidissement, le chlorhydrate de **14c** précipite. L'imino-phosphorane **14c** est libéré par action de la triéthylamine puis lavage à l'eau $F = 223^\circ$ (MeCN), Rdt 85%. IR 1776, 1756, 1711, 1595 cm^{-1} . RMN δ 6.36 (d, 1H, $J_{\text{PH}} = 1.5$ Hz). Imino-phosphoranes **14f** et **14g**. On porte à reflux pendant 15 hr une solution de 3 mmoles de **14c**, 3 mmoles de PPh₃ et 3 mmoles de MeOH dans 60 ml d'acétonitrile. Après refroidissement, l'imino-phosphorane non transformé **14c** précipite. Il est essoré. Le filtrat concentré abandonne le mélange de **14f** et du bromure de **14g**. **14f** est extrait de ce mélange par l'acétonitrile. **14f**, $F = 202^\circ$ (MeCN), Rdt = 70%. IR 2244, 1778, 1758, 1700 cm^{-1} . RMN δ 5.02 (s, 1H, $J_{\text{PH}} = 4$ Hz) 7.56 (m, 19H).

$\text{C}_{29}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{PBr}$. Calc. N, 9.87; trouvé N, 9.45%. Masse M^+ calc. 566.033017 (pour ^{79}Br) trouvé 566.0325. **14g**, HBr. IR 2650, 1795, 1742. RMN δ 4.00 (s, 2H), 7.80 (m). Masse M^+ calc. 488.140208, trouvé 488.1395.

Thermolyse de 14c. 2 mmoles de **14c** dans 40 ml de toluène sec sont portés à reflux pendant 1 hr 30. Après refroidissement, **14f** précipite (Rdt 95%).

Préparation des phosphoranes **16** et **17**

On mélange, sous azote sec, à une température inférieure à 10° , 2 mmoles de **14c** et 4 mmoles de PPh₃ dans 30 ml de MeCN fraîchement distillé sur P₂O₅. La solution agitée devient homogène après 5 min. Après 2 hr, le phosphorane **16** précipité est essoré. Le filtrat, concentré, donne le phosphorane **17**. **Phosphorane 16**. Cristaux jaunes, $F = 220^\circ$ (MeCN), Rdt 56% (24% lorsque 2 mmoles de PPh₃ sont utilisées). IR 2148, 1774, 1750, 1698 cm^{-1} . $\text{C}_{47}\text{H}_{34}\text{N}_4\text{O}_2\text{P}_2$ calc. C, 75.40; H, 4.54; N, 7.48; P, 8.28. Trouvé C, 74.80; H, 4.66; N, 7.21; P, 7.95%. **Phosphorane 17**, cristaux jaune clair, $F = 228^\circ$ (MeCN) Rdt 37%. (ce rendement est de 61% lorsque 2 mmoles de PPh₃ sont utilisées). IR 1721, 1637 cm^{-1} . RMN δ 7.60 (m). Ce phosphorane, laissé en contact avec l'humidité atmosphérique pendant 24 h donne le sel **18**, Cristaux jaune vif, $F = 260^\circ$ (MeOH) Rdt 98%. IR 3368, 1718, 1704, 1647, 1598, 1525 cm^{-1} . $\text{C}_{47}\text{H}_{37}\text{N}_4\text{O}_3\text{P}_2\text{Br}_3$. Calc. C, 56.00; H, 3.67; N, 5.56; P, 6.15. Trouvé C, 55.60; H, 3.58; N, 5.16; P, 5.89%.

Thermolyse du phosphorane 16. Le phosphorane **16** porté à 220° (bain d'huile) pendant 2 min, est quantitativement transformé en pyrazole **19**, cristaux rouges, $F = 262^\circ$ (MeCN) Rdt 96%. IR 2225, 1772, 1746, 1630 cm^{-1} . RMN δ 7.60 (m). Masse $\text{C}_{29}\text{H}_{19}\text{N}_4\text{OP}$ M^+ calc. 470.129649; trouvé 470.1252.

Action du phosphite de triméthyle sur le phosphorane **14c**

On ajoute lentement, sous atmosphère d'azote sec, sous agitation, à la température ambiante, 8 mmoles de P(OMe)₃ dans 10 ml de MeCN sec à 4 mmoles de **14c** en suspension dans 50 ml du même solvant. La solution devient homogène, puis un précipité rouge vif apparaît (pyrazole **19**); Rdt 36%.

BIBLIOGRAPHIE

- ¹E. E. Schweizer, C. S. Kim, C. S. Labaw et W. P. Murray, *J. C. S. Chem. Comm.* 7 (1973).
- ²A. Wolloch et E. Zbiral, *Tetrahedron* 32, 1289 (1976); R. Appel et P. Volz, *Chem. Ber.* 108, 623 (1975).
- ³H. J. Bestmann et O. Rothe, *Angew. Chem. Int. Ed.* 3, 512 (1964); J. B. Hendrickson, C. Hall, R. Rees et J. F. Templeton, *J. Am. Chem. Soc.* 86, 107 (1964).
- ⁴G. W. Brown, R. C. Cookson, I. D. R. Stevens, T. C. W. Mak et J. Trotter, *Proc. Chem. Soc.* 87 (1964).
- ⁵G. W. Brown, *J. Chem. Soc. (C)* 2018 (1967).
- ⁶G. W. Brown, R. C. Cookson et I. D. R. Stevens, *Tetrahedron Letters* 1263 (1964).
- ⁷A. Bladé-Font, W. E. McEwen et C. A. Vanderwerf, *J. Am. Chem. Soc.* 82, 2646 (1960).
- ⁸R. G. Børnhardt et W. E. McEwen, *Ibid.* 89, 7009 (1967).
- ⁹C. Gadreau et A. Foucaud, *Tetrahedron* 33, 1273 (1977).
- ¹⁰E. Ciganek, *J. Org. Chem.* 35, 3631 (1970).
- ¹¹E. Zbiral, *Tetrahedron Letters* 2005 (1966).
- ¹²A. S. Shtepanek, E. N. Tkachenko et A. V. Kirsanov, *Zh. Obshch. Khim.* 39, 1475 (1969).
- ¹³W. Flitsch et H. Peters, *Tetrahedron Letters* 1161 (1969).
- ¹⁴C. Gadreau et A. Foucaud, *Bull. Soc. Chim.* 2068 (1976).
- ¹⁵T. C. W. Mak et J. Trotter, *Acta Cryst.* 18, 81 (1965).
- ¹⁶E. M. Briggs, G. W. Brown, W. T. Dawson et J. Jiricny, *J. C. S. Chem. Comm.* 641 (1975).
- ¹⁷M. Svilarich-Soenen et A. Foucaud, *Tetrahedron* 28, 5149 (1972).
- ¹⁸M. F. Pommeret-Chasle, A. Foucaud et M. Hassairi, *Ibid.* 30, 4181 (1974).
- ¹⁹L. Horner et H. Oediger, *Ann.* 627, 142 (1959).
- ²⁰M. N. Gudi et M. V. George, *Ind. J. Chem.* 10, 881 (1972).
- ²¹M. F. Pommeret-Chasle, F. Tonnard, M. Hassairi et A. Foucaud, *Tetrahedron* 29, 4219 (1973).
- ²²S. C. K. Wong et A. W. Johnson, *J. Org. Chem.* 37, 1850 (1972).
- ²³G. B. Merrill et H. Schechter, *Tetrahedron Letters* 4527 (1975).
- ²⁴H. J. Bestmann, *Angew. Chem.* 72, 326 (1960).
- ²⁵E. Keschmann et E. Zbiral, *Tetrahedron* 31, 1817 (1975).
- ²⁶R. A. Carboni, *Org. Synth.* 39, 64 (1959).
- ²⁷J. J. Pommeret et A. Robert, *Tetrahedron* 27, 2977 (1971).
- ²⁸W. R. Carpenter et P. Armstrong, *J. Org. Chem.* 29, 2772 (1964).
- ²⁹R. Leblanc, E. Corre et A. Foucaud, *Tetrahedron* 28, 4039 (1972).
- ³⁰K. Bowden, I. M. Heilbron, E. R. H. Tones et B. C. L. Weedon, *J. Chem. Soc.* 39 (1946).
- ³¹J. I. G. Cadogan, *Organophosphorus Reagents in Organic Synthesis*. Academic Press, London (1979).