



0040-4020(94)00815-9

Réaction de P-phényl C-Aminophosphaalcènes avec l'oxyde de parachlorobenzonitrile, évolution thermique des adduits

Mustapha Rahmouni ^{1a}, Yeung Yat Cheng Yeung Lam Ko ¹, Robert Carrié ^{1*} et François Tonnard ²

1) Groupe de Physicochimie Structurale, U.R.A. C.N.R.S. n° 704, Université de Rennes I, Avenue du Général Leclerc, F 35042 RENNES Cedex.

2) Groupe Matière Condensée et Matériaux, U.R.A. C.N.R.S. n° 804, Université de Rennes I, Avenue du Général Leclerc, F 35042 RENNES Cedex.

Abstract : P-phényl C-aminophosphaalkènes **1** react with p-chlorobenzonitrile oxides at -20°C leading to 1,2,4-oxazaphospholines **2**, which are characterized by NMR and decompose slowly at room temperature. An experimental and theoretical study of their thermal evolution shows that the most probable mechanism involves the formation of an azaphospholine such as **10** which is unstable generating a phenyl phosphinidene. The latter polymerize quickly.

Résumé : Les P-phényl C-aminophosphaalcènes **1** réagissent avec l'oxyde de p-chlorobenzonitrile à -20°C pour conduire aux 1,2,4-oxazaphospholines **2**, qui sont caractérisés par RMN et se décomposent lentement à température ambiante. Une étude expérimentale et théorique de cette évolution thermique montre que le mécanisme le plus probable comporte la formation d'azaphospholine **10**, celle-ci étant instable, génère le phénylphosphinidène qui se polymérise rapidement.

La réaction des dipôles 1,3 avec les composés à double liaison P=C a donné lieu ces dernières années à de nombreux travaux ¹ concernant en particulier le mécanisme de ces réactions et l'évolution des adduits primaires.

Depuis le premier travail de CARRIÉ et collaborateurs ² en 1981 la réaction des oxydes de nitrile a été étudié avec divers diazaphospholes et composés du phosphore dicoordiné à chaîne ouverte ² à ⁷. Dans tous les cas étudiés, il apparaît que la cycloaddition s'effectue avec création d'une liaison P-C en accord avec la théorie des perturbations.

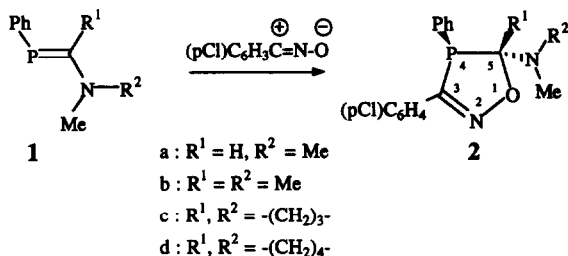
Il semblait intéressant d'analyser le comportement des P-phényl C-aminophosphaalcènes **1** vis à vis des oxydes de nitrile. En effet, ces composés **1** sont plus nucléophiles que ceux précédemment étudiés et la substitution azotée doit nettement élever l'énergie des orbitales frontières. De plus, les oxydes de nitrile constituent un élément de référence intéressant lorsqu'on étudie comparativement les réactions des azides ⁸ et des diazocomposés ⁹. Des réactions de type STAUDINGER semblent intervenir pour ces entités compte tenu de l'augmentation de la nucléophilie du phosphore.

Réaction de (pC₆H₄)PhC≡N→O, structure des adduits

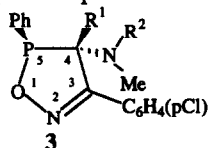
Les composés **1** sont obtenus à partir de la phénylphosphine et des aminoacétals correspondants ^{8, 10}.

L'oxyde de parachlorobenzonitrile s'additionne sur les composés **1** pour conduire aux adduits **2**. La réaction est rapide même à -20°C, température pour laquelle elle est totale au bout de 3 heures quelle que soit la nature des substituants R¹ et R². A la température ambiante les adduits sont des solides qui se décomposent lentement. Il n'a pas été possible de les purifier ni par recristallisation, ni par chromatographie.

1a) Adresse actuelle : Centre Universitaire de Tiaret, 14000 Tiaret, Algérie.



Les caractéristiques de RMN ^1H , ^{31}P et ^{13}C sont en accord avec la structure **2**. Les arguments suivants permettent d'exclure la structure isomère **3** qui correspondrait à une orientation différente de la cycloaddition :

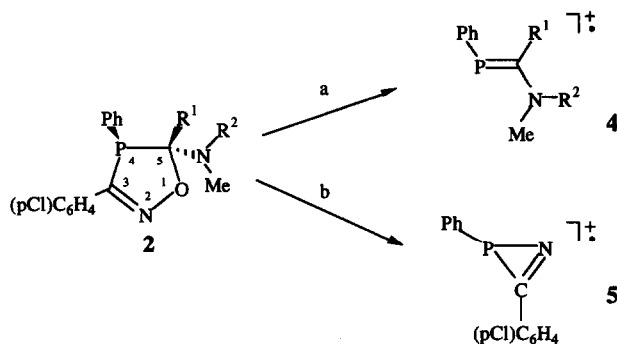


- Le déplacement chimique du phosphore est négatif (-2,7 à -16,8) et donc en faveur de la structure **2** pour laquelle l'atome de phosphore est lié à trois atomes de carbone. Avec **3**, on s'attendrait normalement à un déplacement chimique supérieur à 100 ppm¹¹.

- Le déblindage du carbone 5 apparaît comme la conséquence de sa substitution par trois hétéroatomes^{6,12}.

En ce qui concerne le composé **2a**, la constante de couplage entre le phosphore et $\text{R}^1 = \text{H}$ est nulle. $\text{R}^1 = \text{H}$ et la paire libre du phosphore sont donc en trans¹³ comme on pouvait s'y attendre étant donné la stéréospécificité de la cycloaddition.

La spectrométrie de masse confirme la structure des adduits **2** (étude effectuée sur **2a** et **2c**). On effectue une introduction directe à 25°C (source à 130°C) afin de minimiser la décomposition thermique du produit comparativement à son ionisation.



S'il n'est pas possible de caractériser l'ion moléculaire, on observe cependant :

- La cycloréversion attendue avec formation de **4**, ion moléculaire de **1** (fragmentation a).
- La coupure selon **b**, caractéristique de l'enchaînement de l'hétérocycle, permettant d'affirmer sans ambiguïté l'orientation de la cycloaddition. La masse précise des ions **5** est en accord avec la structure proposée.

2a → **5** $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{NPCl}$ Masse Calculée : 245,016, trouvée : 245,013

2c → 5 C₁₃H₉NPCl Masse Calculée : 245,016, trouvée : 245,013

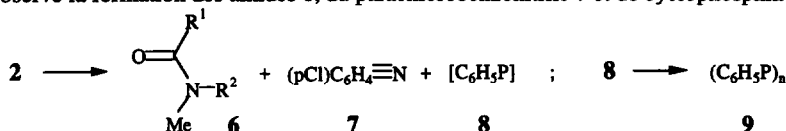
Comme nous le verrons plus loin, l'évolution thermique des adduits **2** confirme leur structure.

Remarques sur le mécanisme

Comme il a été montré dans des travaux précédents^{3,14}, les résultats des calculs utilisant la théorie simple des perturbations du second ordre sont en accord avec un processus cinétique et concerté $4\pi_s + 2\pi_s$ impliquant la double liaison P=C. Pour le présent travail, les résultats théoriques permettent bien de prévoir l'orientation de la cycloaddition^{15,16}.

Évolution thermique des adduits **2**

Les adduits **2** se décomposent lentement à la température ambiante et plus rapidement à l'ébullition du benzène, on observe la formation des amides **6**, du parachlorobenzonitrile **7** et de cyclophosphines **9**.



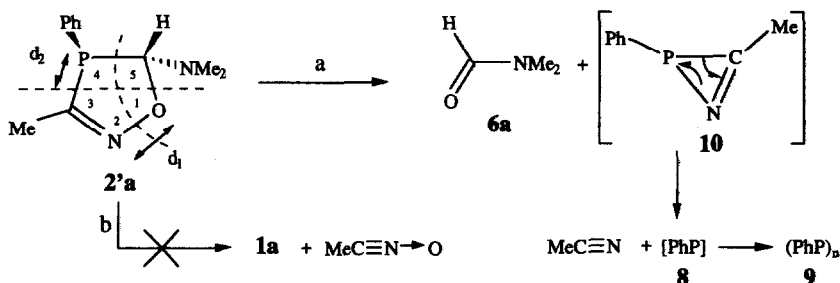
Les composés **6** et **7** sont facilement identifiés à l'aide de la RMN ¹H par comparaison avec des échantillons authentiques (RMN ¹³C pour **6b** et **7** obtenus à partir du **2b**). Les composés **7**, **6b** et **6d** issus de la thermolyse des adduits **2b** et **2d** ont été isolés purs après chromatographie.

Le spectre de RMN ³¹P du produit brut de la thermolyse montre la formation de plusieurs oligomères du phénylphosphinidène (signaux entre -50 et +30 ppm)⁸. De même en RMN ¹H la présence d'un massif entre 6,88 et 8,15 ppm semble indiquer l'existence de ces oligomères ce qui est confirmé par la spectrométrie de masse : immédiatement après l'introduction, on observe des caractéristiques de **6** et de **7**, ensuite le spectre enregistré se complique et laisse apparaître des ions dont la masse peut atteindre 540. Il est possible que ce phénomène d'oligomérisation soit compliqué par des réactions d'oxydation et toutes les tentatives effectuées pour isoler l'un ou l'autre des constituants (chromatographie) ont échoué.

Approche théorique

Mécanisme de l'évolution thermique de **2**

La méthode MNDO¹⁷ avec optimisation de géométrie est utilisée (MOPAC 6.0 Program¹⁸) lors de cette étude ; il semble que ce type de méthode donne des résultats corrects lorsque l'entropie de la réaction est basse. C'est généralement le cas lors de l'évolution de cycloadduits¹⁹. Les énergies de formation calculées donnent une idée approximative des énergies d'activation correspondantes. Néanmoins, cette méthode offre l'avantage d'une discussion possible de la compétition entre deux processus lorsque leurs énergies de formation calculées sont suffisamment différentes.



Les calculs sont effectués sur le modèle simplifié 2'a. L'énergie du système de départ est déterminée pour la méthode MNDO (données géométriques standard et optimisation de géométrie^{17,16}).

Quand la distance $d = d_1$ entre O_1 et N_2 est utilisée comme coordonnée de réaction les caractéristiques suivantes du système en évolution sont déterminées (processus a, Tableau 1). ΔH_f désigne les chaleurs de formation en Kcal par mole.

Tableau 1 : Evolution selon a (Distance en Å)

$d_1(O_1-N_2)$	ΔH_f	$d_{P_4-C_5}$	$d_{C_3-P_4}$	$d_{N_2-P_4}$
1,29	5,66	1,815	1,745	2,566
1,50	26,80	1,818	1,746	2,587
2,00	91,21	1,857	1,766	2,622
2,50	19,32	3,596	1,748	1,749
3,00	13,21	3,917	1,748	1,748
3,50	11,40	4,047	1,747	1,747
4,00	10,69	4,238	1,748	1,747

La variation de ΔH_f en fonction de la coordonnée de réaction d_1 est donnée dans la figure 1. Lorsque la distance d_2 entre C_3 et P est prise comme coordonnée de la réaction (processus de simulation de la cycloréversion) la courbe représentative de ΔH_f en fonction de $d = d_2$ est également représentée sur cette figure. Compte tenu de la nature des produits obtenus et en accord avec le calcul le processus b n'est pas observé.

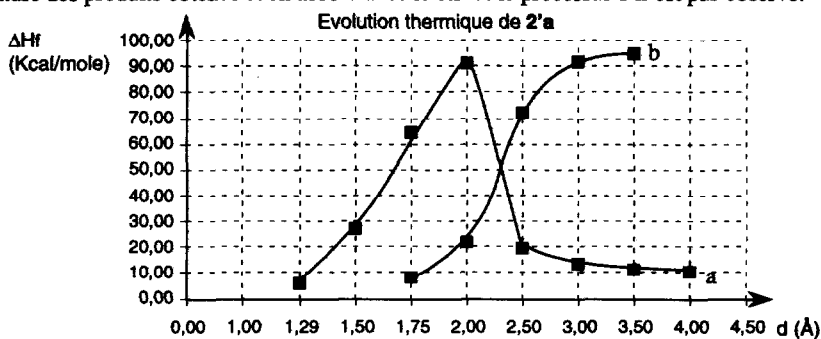


Figure 1

Géométrie des produits formés à partir de 2'a

Les géométries de l'hétérocycle de départ et des produits formés **10** et **6a** et du système en évolution selon le processus peuvent être obtenues en utilisant le logiciel MAD²⁰.

Celle de l'amide **6a** est en accord avec les données standard (angles et longueurs de liaison). En particulier, on notera que la molécule est plane avec $d_{C_5O_1} = 1,22 \text{ \AA}$, $d_{C_5N} = 1,41 \text{ \AA}$ et les angles $(HC_5O_2) = 123,7^\circ$, $(O_1C_5N) = 121,7^\circ$ et $(NC_1H) = 114,6^\circ$.

En ce qui concerne l'entité **10**, on remarquera que la distance C_3P_4 ne varie pratiquement pas lors de la réaction alors que N_2P_4 diminue en accord avec la création d'une liaison entre ces deux atomes.

Evolution de l'entité 10

Le phénylphosphinidène qui se polymérise résulte selon toute vraisemblance d'un processus $2\sigma + 2\sigma$ impliquant l'entité **10** avec formation concomitante du nitrile correspondant.

Remerciements : Les auteurs remercient le Professeur A. BOTREL (ENSCR) et le Docteur Le MAROUILLE (INSA de Rennes) pour leur assistance lors de l'étude de modélisation moléculaire.

Partie Expérimentale

Les spectres de RMN sont enregistrés à l'aide d'un appareil :

- à ondes continues BRUKER WP 80 CW (80 MHz) pour le proton.
- à transformé de Fourier BRUKER WP 80 DS pour ^{13}C (20, 115 MHz) et ^{31}P (32,38 MHz)

(Centre de Mesures Physiques de l'Université de Rennes). Les spectres sont enregistrés à la température ambiante.

L'oxyde de parachlorobenzonitrile est obtenu selon les données de la littérature : l'oxime du parachlorobenzaldéhyde²¹ est chlorée²² et l'oxime chlorée traitée par la triéthylamine²³. L'oxyde de nitrile fond à $90^\circ C$ et peut être conservé à l'état solide à $-20^\circ C$.

Analyse de la réaction

Pour chaque composé **1** la réaction est d'abord conduite dans un tube de RMN (diamètre 10 mm) à $-20^\circ C$ durant 3 heures, les réactifs étant en proportions équimoléculaires. Le solvant utilisé est soit $CD_3C_6D_5$ soit CD_2Cl_2 . La RMN 1H et ^{31}P montre que l'adduit est stable à $-20^\circ C$. A la température ambiante cet adduit évolue suffisamment lentement pour que ces caractéristiques de RMN 1H , ^{31}P et ^{13}C puisse être déterminées à cette température. Dans certains cas le solvant est éliminé à la température ambiante et remplacé par C_6D_6 .

Les caractéristiques des composés **2a** à **2d** sont les suivantes :

2a RMN ^{31}P (C_6D_6), δ : -16,9

RMN 1H (C_6D_6), δ : 1,29 (s, 6H, $N(CH_3)_2$) ; 5,77 (s, 1H, P-CH) ; 6,65-7,75 (m, 9H, protons aromatiques)

RMN ^{13}C (C_6D_6), (spectre totalement découplé, il en sera de même dans la suite de l'exposé, de plus seul le déplacement chimique du carbone aromatique lié au phosphore est noté). δ : 40,6 (d, $^3J_{PC} = 9,9$, $N(CH_3)_2$) ; 117,7 (d, $^1J_{PC} = 4,4$, C_5) ; 134,1 (d, $^1J_{PC} = 21$, C aromatique lié au phosphore) ; 157,0 (d, $^1J_{PC} = 28,6$, C_3).

2b RMN ^{31}P ($CH_2Cl_2 + CD_2Cl_2$), δ : -3,7

RMN ^1H (C_6D_6), δ : 1,25 (d, 3H, $^3J_{\text{PH}} = 7,0$, CCH_3) ; 2,41 (s, 6H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$) ; 6,65-7,75 (m, 9H, protons aromatiques)

RMN ^{13}C (C_6D_6), δ : 18,9 (d, $^2J_{\text{PC}} = 4,9$, $\text{C}-\underline{\text{C}}\text{H}_3$) ; 39,2 (d, $^3J_{\text{PC}} = 11,7$, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$) ; 112,8 (d, $^1J_{\text{PC}} = 8,8$, C_5) ; 135,2 (d, $^1J_{\text{PC}} = 21$, C aromatique lié au phosphore) ; 158,8 (d, $^1J_{\text{PC}} = 26,4$, C_3).

2c RMN ^{31}P (CD_2Cl_2), δ : -16,2

RMN ^1H (CD_2Cl_2), δ : 1,35-2,10 (m, 4H, H pyrrolidiniques) ; 2,32 (s, 3H, NCH_3) ; 2,85-3,25 (m, 2H, $-\text{CH}_2\text{N}$) ; 6,90-7,75 (m, 9H, protons aromatiques)

RMN ^{13}C (C_6D_6), δ : 21,4 ($J_{\text{PC}} = 3,3$) et 34,7, ($J_{\text{PC}} = 2,2$) ($\text{C}-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\underline{\text{C}}\text{H}_2$) ; 34,1 (d, $^3J_{\text{PC}} = 7,7$, NCH_3) ; 54,6 (d, $^3J_{\text{PC}} = 7,7$, $-\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{N}$) ; 116,9 (d, $^1J_{\text{PC}} = 4,4$, C_5) ; 135,6 (d, $^1J_{\text{PC}} = 21$, C aromatique lié au phosphore) ; 157,7 (d, $^1J_{\text{PC}} = 26,4$, C_3).

2d RMN ^{31}P ($\text{CH}_2\text{Cl}_2 + \text{C}_6\text{D}_6$), δ : -2,7

RMN ^1H (C_6D_6), δ : 1,35-2,00 (m, 6H, $\text{C}-\underline{\text{C}}\text{H}_2\underline{\text{C}}\text{H}_2-\underline{\text{C}}\text{H}_2$) ; 2,34 (s, 3H, NCH_3) ; 2,70-3,00 (m, 2H, $-\text{CH}_2\text{N}$) ; 6,75-7,75 (m, 9H, protons aromatiques).

Essai d'obtention des adduits, étude de leur évolution

Les réactions ont été ensuite conduites sur des quantités plus importantes de produit pour tenter leur purification, évaluer leur stabilité thermique et, dans certains cas, isoler leurs produits d'évolution.

2a A une solution de 779 mg (4,72 mmoles) de **1a** dans 5 cm^3 de CH_2Cl_2 refroidie à -20°C , on ajoute par petites portions 726 mg (4,72 mmoles) d'oxyde de parachlorobenzonitrile. Après 3 heures de réaction, on laisse revenir à la température ambiante et le solvant est éliminé à cette température. On obtient 1,50 g d'un solide pâteux qu'il n'a pas été possible d'isoler par cristallisation. La purification chromatographique de l'adduit n'a pas été tentée. L'analyse du produit brut à l'aide de la RMN ^1H montre la présence d'une petite quantité de formamide **6a**. L'évolution de l'adduit à la température ambiante est relativement lente et même après 8 jours il est encore majoritaire.

6a RMN ^1H (CD_2Cl_2), δ : 2,82 et 2,90 (2s, $\text{N}(\text{CH}_3)$) ; Le signal de l'hydrogène lié au carbone sp^2 est masqué par ceux des protons aromatiques.

2b A une solution de 260 mg (1,45 mmoles) de **1b** dans 3 cm^3 de CH_2Cl_2 refroidie à -20°C , on ajoute par petites portions 250 mg (1,63 mmoles) du dipôle **1,3**. Après 3 heures de réaction on laisse remonter à la température ambiante, et le solvant est éliminé sous vide à cette température. On obtient 480 mg d'un solide pâteux qui se décompose lentement à la température ambiante. La décomposition est complète au reflux du benzène (2 heures) pour conduire à l'amide **6b** et au parachlorobenzonitrile **7** caractérisés à l'aide de la RMN.

La purification du solide pâteux à l'aide de la chromatographie sur colonne de gel de silice conduit à sa décomposition. On isole :

- 117 mg de **7** : Rdt = 59% par rapport à **1b**

(Éluant éther de pétrole/ CH_2Cl_2 : 1/1, Rf = 0,65)

- et 100 mg de l'amide **6b**, Rdt = 60% par rapport à **1b** (Éluant : MeOH)

6b RMN ^1H (C_6D_6), δ : 1,71 (s, CCH_3) ; 2,21-2,65 (2s, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$).

RMN ^{13}C (C_6D_6), δ : 21,1 ($\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)$) ; 34,7 et 37,1 ($\text{N}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$) ; 169,8 ($\text{C}=\text{O}$).

7 RMN ^1H (C_6D_6), δ : 6,78 (s, protons aromatiques, équivalence fortuite).

RMN ^{13}C (C_6D_6), δ : 111,8 ($\text{C}=\text{N}$).

2c A une solution de 152 mg (0,8 mmoles) de **1c** dans 3 cm^3 de CH_2Cl_2 refroidie à -20°C , on ajoute par petites portions 125 mg (0,8 mmoles) d'oxyde de nitrile. Après une nuit à -20°C , on laisse remonter à la température ambiante et le solvant est éliminé sous vide à cette température. On obtient 300 mg d'un solide pâteux qui sont dissous dans 25 cm^3 de CH_2Cl_2 puis la solution est filtrée sur gel de silice. La RMN ^1H montre que l'adduit **2c** n'est pas complètement décomposé et permet la caractérisation de l'amide **6c** (solvant C_6D_6 , δ : 2,50 ppm pour NCH_3) et du nitrile **7**.

2d A une solution de 550 mg (2,68 mmoles) d'ainoalkylidène phosphine **1d** dans 5 cm^3 de CH_2Cl_2 refroidie à -20°C , on ajoute par petites portions 470 mg (2,8 mmoles) d'oxyde de nitrile. Après une nuit à -20°C , on laisse revenir à la température ambiante, et le solvant est éliminé sous vide à cette température. On obtient 975 mg d'un solide pâteux qui évolue lorsqu'on le chromatographie sur une colonne de gel de silice. On isole :

- 210 mg du nitrile **7** : Rdt = 57% par rapport à **1d** (Éluant EP/E : 97/3)

- et 180 mg de l'amide **6d**, Rdt = 60% par rapport à **1d** (Éluant : MeOH).

6d est caractérisé à l'aide de la RMN ^1H pour son signal à 2,65 ppm (s, NCH_3) ; solvant C_6D_6).

Bibliographie

1. B. ARBUZOV, C.N. DIANOVA, Phosphorus and sulfur 1986, 26, 203-251 et réf. cités.
2. R. CARRIÉ, Y.Y.C. YEUNG LAM KO, F. DE SARLO, A. BRANDI, J. Chem. Soc. Chem. Comm., 1981, 1131-1132.
3. Y.Y.C. YEUNG LAM KO, F. TONNARD, R. CARRIÉ, F. DE SARLO, A. BRANDI, Tetrahedron, 1983, 39, 1507-1514.
4. L. TOUPET, Y.Y.C. YEUNG LAM KO, F. DE SARLO, R. CARRIÉ, Acta Cryst., 1984, C 40, 1034-1036.
5. Th. A. VAN DER KNAAP, Th. C. KLEBACH, F. VISSER, R. LOURENS, F. BICKELHAUPT, Tetrahedron, 1984, 40, 991-997.
6. Y.Y.C. YEUNG LAM KO, R. CARRIÉ, J. Chem. Soc. Chem. Comm., 1984, 1640-1641.
7. F. ZURMUHLEN, W. ROSCH, M. REGITZ, Z. Naturforsch, Teil B, 1985, 40B, 1077-1086.
8. M. RAHMOUNI, Y.Y.C. YEUNG LAM KO, R. CARRIÉ, F. TONNARD, New. J. Chem., 1989, 13, 891-898 et réf. citées.
9. M. RAHMOUNI, M. ABBARI, M. SOUFIAOUI, R. CARRIÉ, Bull. Soc. Chim. Belges, 1993, sous presse.
10. H. OEHME, E. LEISSRING, M. MEYER, Tetrahedron Lett., 1980, p. 1141-1144 **1a** a également été préparé à partir de la phényl bistriméthylsilylphosphine et de la diméthyl formamide par G. BECKER, O. MUNDT, Z. Anorg. Allg. Chem., 1980, 462, 130-142.
11. Topics in Phosphorus Chemistry, Vol 5, M.M. CRUTCHFIELD, C.H. DUNGAN, J.H. LETCHER, V. MARK, J.R. VAN WAZER, ^{31}P Nuclear Magnetic Resonance, Interscience, New York, 1967, p. 255.
12. Y.Y.C. YEUNG LAM KO, R. CARRIÉ, A. MUENCH, G. BECKER, J. Chem. Soc. Chem. Comm., 1984, p. 1634-1635.
13. J.P. ALBRAND, D. GAGNAIRE, J. MARTIN, J.B. ROBERT, Bull. Soc. Chim. Fr., 1969, 40-48.
J.P. ALBRAND, D. GAGNAIRE, M. PICARD, J.B. ROBERT, Tetrahedron Lett., 1970, 4593-4596.
14. Y.Y.C. YEUNG LAM KO, Thèse de Doctorat, Rennes 1986
M. ABBARI, P. COSQUER, F. TONNARD, Y.Y.C. YEUNG LAM KO, R. CARRIÉ, Tetrahedron, 1991, 47, 71-82.

15. M. RAHMOUNI, Thèse de l'Université de Rennes, 1986.
16. Le détail des calculs peut être obtenu auprès des auteurs.
17. M.J.S. DEWAR, W. THIEL, *J. Am. Chem. Soc.*, 1977, 99, 4899-4807.
18. MOPAC 6.0 (QCPE N°455), *QCPE Bull.*, 1990, 10, 86-87.
19. G. BIANCHI, R. GANDOLFI dans "1,3 Dipolar Cycloaddition Chemistry", Padwa A. Ed., J. Wiley and Sons, New York, 1984, Vol. 2, chapitre 12, p 451.
20. *Molecular Advance Design (MAD v2.13)* Oxford Molecular, 1993.
21. E. ERDMANN, E. SCHWECHTEN, *Ann. Chem.* 1910, 260, 53-78.
22. H. HENECKA, F. KURTZ dans "Methoden Organischen Chemie", Houben Weyl, E. Müller, 1952, Vol. 8, p. 691.
23. R. HUISGEN, W. MACK, *Tetrahedron Lett.*, 1961, 583-586.

(Received in Belgium 1 April 1994; accepted 15 September 1994)