

PHOSPHORAMIDES  $\omega$  BROMES

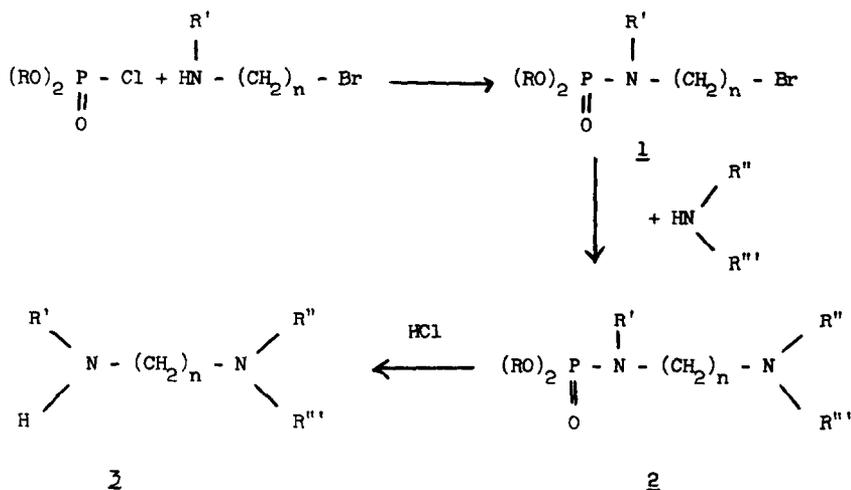
SYNTHÈSE D'ETHYLENE ET PROPYLENE DIAMINES

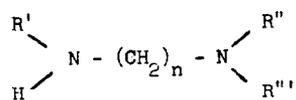
Philippe Savignac \* Michel Dreux Jacques Chenault et Gérard Flé  
 Centre Marcel Delépine - CNRS - Chimie Organique du Phosphore et Faculté  
 des Sciences - Orléans la Source - Loiret

(Received in France 31 March 1971; received in UK for publication 2 April 1971)

L'étude que nous avons entreprise sur la réactivité de divers phosphoramides  $\beta$  et  $\gamma$  bromés 1 vis à vis de réactifs nucléophiles variés (1) nous a conduits à préparer des  $\beta$  et  $\gamma$  amino alkylphosphoramides 2. Nous avons également précisé les conditions de dégradation rapide, en milieu acide, des phosphoramides substitués par rupture de la liaison phosphore-azote ; plusieurs études ont été consacrées à l'hydrolyse de tels composés possédant une liaison P - N (2).

Dès lors, il pouvait être intéressant de réaliser l'hydrolyse des  $\beta$  et  $\gamma$  amino-alkylphosphoramides en éthylène et propylène diamines 3.





R'	n	R''	R'''	Rdt %
H	2	iso C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	82
H	2	n C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	H	70
H	2			82
H	2			85
CH <sub>3</sub>	2	n C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	95
CH <sub>3</sub>	2	iso C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	H	86
CH <sub>3</sub>	2		H	90
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	2	iso C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	90
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	2			90
CH <sub>3</sub>	2	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	86
CH <sub>3</sub>	2			86
CH <sub>3</sub>	2			60
H	3			92
H	3			80
H	3			96

Les méthodes de synthèse de diamines sont variées (3) mais ne sont pas toujours exemptes de certains inconvénients. Nous avons trouvé que le passage par l'intermédiaire des  $\omega$  aminoalkylphosphoramides était une voie commode d'accès aux diamines, chaque étape s'effectuant aisément et de façon univoque. Afin d'étudier le déroulement de la réaction et d'en étendre la portée synthétique, nous avons fait varier la longueur de la chaîne carbonée ( $n = 2, 3$ ) ainsi que la nature des groupements  $R', R'', R'''$  qui peuvent être identiques ou différents de manière à obtenir des diamines primaire-secondaire, primaire-tertiaire, secondaire-secondaire et secondaire-tertiaire. Le mode opératoire est le suivant :

- Préparation de  $\underline{2}$  :

Nous effectuons la réaction d'une amine  $\omega$  bromée ( $R' = H, CH_3, C_2H_5$ ) sur un dialkylchlorophosphate ( $R = C_2H_5, \text{iso } C_3H_7$ ) dans le chloroforme en présence de base tertiaire. Après lavage à l'eau, on obtient le phosphoramide  $\omega$  bromé  $\underline{1}$ . Les rendements avoisinent 90 %. L'addition du phosphoramide  $\underline{1}$  à une amine primaire ou secondaire conduit à un  $\omega$  aminoalkylphosphoramide  $\underline{2}$ .

Selon la nature de l'amine, la réaction s'effectue dans le benzène ou l'éthanol ; avec les amines secondaires, nous faisons réagir dans le benzène deux moles d'amine avec une mole de phosphoramide  $\omega$  bromé  $\underline{1}$ . La réaction est rapide à 80° C, notamment pour les amines telles que la morpholine, la pipéridine ou la pyrrolidine qui conduisent quantitativement aux  $\omega$  aminoalkylphosphoramides ; la substitution est plus lente avec les amines stériquement encombrées et une augmentation du temps de contact favorise la réaction.

En partant d'une amine primaire, la réaction est conduite dans l'éthanol en présence de carbonate de potassium. La substitution est lente et nécessite cinq à six heures de chauffage au reflux de l'alcool. Tous les  $\omega$  aminoalkylphosphoramides sont obtenus avec des rendements d'environ 90 %. Ils sont isolés par distillation ; les points d'ébullition des  $\omega$  aminoalkylphosphoramides secondaires ( $\text{>P(O)NHR}$ ) sont élevés, ceci résulte vraisemblablement de l'interaction intermoléculaire entre le phosphoryle et le proton lié à l'azote.

- Traitement acide de  $\underline{2}$  :

Le traitement des  $\beta$  ou  $\gamma$  aminoalkylphosphoramides  $\underline{2}$  par l'acide chlorhydrique 3 N pendant deux à trois heures suivi d'une extraction en milieu basique permet l'obtention de la diamine  $\underline{3}$ .

Les diamines que nous avons isolées ont déjà fait l'objet de préparation par des voies différentes. Elles ont été caractérisées par l'analyse élémentaire du picrate ainsi que par l'interprétation des spectres R.M.N. Le tableau général rassemble les résultats d'une série de préparations. Une remarque s'impose : nous avons à chaque étape purifié les phosphoramides  $\omega$  bromés ou  $\omega$  aminés alors qu'un ensemble d'expériences a montré que cette suite de réactions pouvait être conduite sur les produits bruts sans diminution du rendement en diamines.

Ces quelques exemples montrent que la synthèse de diamines, par cette voie, peut être dirigée vers la préparation de composés variés. Les développements de la réaction sont actuellement à l'étude.

En conclusion, nous proposons une nouvelle technique de préparation des diamines qui nous a paru satisfaisante tant par la variété des produits obtenus que par le rendement de la réaction.

#### REFERENCES

\* adresse actuelle : Laboratoire de Synthèse Organique, 1 rue Victor Cousin, Paris Ve

1. P. Savignac et P. Chabrier *Compt rend.* 268 861 (1969)
2. J.A. Stock, W.J. Hopwood et P.D. Regan *J. Chem. Soc. C* 637 (1966)  
P.D. Regan, J.A. Stock et W.J. Hopwood, *ibid.* C 640 (1966)  
A.W. Garrison et C.E. Boozer, *J. Am. Chem. Soc.* 90 3486 (1968)  
P. Haake et D.A. Tyssee *Tetrahedron Letters* 3513 (1970)
3. M.S. Gibson et R.W. Bradshaw *Angew. Chem. Internat. Edit.* Vol 7 N° 12 (1968)  
A. Lespagnol, E. Cuingnet et M. Debaert *Bull. Soc. Chim.* 383 (1960)  
F. Cornet, F. Fontani et C. Lisso, *Bull. Chim. Pharm.* 103 268 (1964)  
D.S. Tarbell, N. Shakespeare, C.J. Claus et J.F. Bunnnett, *J. Am. Chem. Soc.* 68 1217 (1946)  
R. Damiens, *Ann. de Chimie* 12e série t 6 835 (1951)  
J.P. Fourneau Thèse 1942  
P.S. Wadia, T.C. Asthana, N. Anaud et M.L. Dhar, *J. Sci. Ind. Research.* 176 11 (1958)

Technique protégée par un brevet ANVAR N° 70-42-948.