

REACTIONS DES AMINOLITHIENS AVEC LES PHOSPHINES INSATUREES

F. MATHEY et G. MULLER

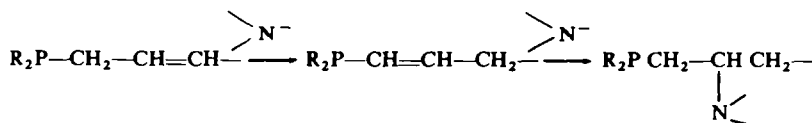
Institut National de Recherche Chimique Appliquée 91. Vert-Le-Petit

(Received in France 12 July 1972; Received in the UK for publication 24 July 1972)

Abstract— N-lithio amines and the even more nucleophilic N-lithio ethylenediamines add to the ethylenic bond of vinylphosphines. The same observation was made for allylphosphines. In the latter case however, an isomerization to the propenylphosphines takes place first. NMR data are given for the new products.

KABACHNIK *et al.*¹ ont montré qu'il était possible d'additionner une amine secondaire sur une vinylphosphine en présence d'un catalyseur acide. L'acide sert à convertir la phosphine en sel de phosphonium, le phosphore positif activant la double liaison vis à vis de l'attaque nucléophile. Un peu plus tard, Peterson² a montré que, même dans leur état trivalent proprement dit, les vinylphosphines étaient susceptibles d'attaques nucléophiles par les lithiens. Il nous a donc paru intéressant de vérifier s'il était possible de faire réagir les aminolithiens sur les vinylphosphines. Nous avons étendu notre travail aux éthylenediaminolithiens et aux allylphosphines. Les résultats sont consignés dans le Tableau 1.

On sait que, comme le silicium qui ne possède pourtant pas de doublet libre, le phosphore trivalent appauvrit les doubles liaisons en α par conjugaison $p\pi-d\pi$. Voir par exemple les travaux de Tsvetkov³. L'addition des aminolithiens et, plus particulièrement, des éthylenediaminolithiens encore plus nucléophiles, sur les vinylphosphines ne présente donc aucun caractère surprenant et nous ne nous sommes pas attardés sur ce point. Par contre, la réaction avec les allylphosphines mérite plus d'attention. On sait, en effet, que les lithiens ne s'additionnent pas sur les allylsilanes⁴. La raison théorique en a été découverte récemment⁵: les groupements silylméthyles sont fortement électrodonneurs par hyperconjugaison. Si l'on poursuit l'analogie entre phosphore trivalent et silicium, on est amené à supposer que les groupements phosphinométhyles sont, eux aussi, donneurs et qu'une attaque nucléophile sur une allylphosphine doit être difficile, sinon impossible. Comme l'on sait que les allylphosphines s'isomérisent en propenylphosphines en milieu basique⁶ et que les aminolithiens sont de puissants agents d'isomérisation des oléfines^{7,8} nous proposons donc le mécanisme suivant:



En accord avec ce mécanisme on peut noter les points suivants:

—lorsque la double liaison est stabilisée en position allylique par des substituants méthyles, le rendement de l'addition devient négligeable (produit 8).

TABLEAU 1. REACTION DES PHOSPHINES INSATUREES AVEC LES AMINOLITHIENS A LI

Phosphine	A	Produit obtenu*	Rdt %	p Eb °C/mm Hg	n _D (°C)
(Ph) ₂ P-CH=CH ₂	-HNCH ₂ CH ₂ NH ₂	(Ph) ₂ P-CH ₂ -CH ₂ -A 1	85	174/0.6	1.5959 (25)
(Ph) ₂ P-CH ₂ -CH=CH ₂	-HNCH ₂ CH ₂ NH ₂	(Ph) ₂ P-CH ₂ -CH-A Me 2	57	161/1	1.6015 (20)
(Ph) ₂ P-CH ₂ -CH=CH ₂	-HNCH ₂ CH ₂ N(Et) ₂	(Ph) ₂ P-CH ₂ -CH-A Me 3	60	173/0.6	1.5640 (20)
(Ph) ₂ P-CH ₂ -CH=CH ₂	-NCH ₂ CH ₂ NHEt Et	(Ph) ₂ P-CH ₂ -CH-A Me 4	67	171-2/0.3	1.5675 (25)
(Ph) ₂ P-CH ₂ -CH=CH ₂	-NCH ₂ CH ₂ NH ₂ Ph	—	0	—	—
(Ph) ₂ P-CH ₂ -CH=CH ₂	-N(Et) ₂	(Ph) ₂ P-CH ₂ -CH-A Me 6	20	128/0.15	1.5750 (20)
Ph-P<CH ₂ -CH ₂ >CH CH ₂ -CH	-HNCH ₂ CH ₂ NH ₂	Ph-P<CH ₂ -CH ₂ >CH ₂ CH ₂ -CH † A 7	55	137/0.2	1.5915 (20)
Ph-P<CH ₂ -C-Me CH ₂ -C-Me	-HNCH ₂ CH ₂ NH ₂	Ph-P<CH ₂ -CH-Me CH ₂ -C-Me † A 8	5	—	—

* Tous les composés fournissent des résultats analytiques corrects.

† Mélange de deux isomères.

‡ Non séparé complètement—pureté 72 %.

—plus l'aminolithien est nucléophile, plus le rendement de l'addition est élevé. L'ordre observé avec l'allyldiphénylphosphine est conforme aux prévisions: $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}^- > (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}^- > \text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NC}_6\text{H}_5^-$.

Le cas du phényl-1-phosphorinène-3 mérite un commentaire particulier. On sait que les phosphorinanes existent sous deux formes isomères, le groupement hydroxyle pouvant prendre une position axiale ou équatoriale.⁹ Or l'amino-phosphorinane 7, produit par addition de l'aminolithien existe, lui aussi, sous deux formes isomères que l'on peut distinguer en RMN du phosphore. On peut donc, a priori, admettre l'origine stéréochimique de cette isomérisation. L'ensemble des données RMN du proton et du phosphore est consigné dans le Tableau 2.

TABLEAU 2. DONNÉES RMN*

Produit	Données ^1H et ^{31}P
1	$\delta(\text{NH}_2)$ 1.25: $\delta(\text{P}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N})$ multiplet 2.12-2.92: $\delta(\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N})$ 2.55 multiplet
2	$\delta(\text{NH}_2)$ 1.54: $\delta(\text{CH}-\text{CH}_2-\text{P})$ 2.20, $J_{\text{H-P}}$ 3.0, $J_{\text{H-H}}$ 6.0: $\delta(\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N})$ 2.62 multiplet: $\delta(\text{CH}_3-\text{CH})$ 1.17, $J_{\text{H-H}}$ 6.0: $\delta^{31}\text{P}$ - 135.8
3	$\delta(\text{NH})$ 1.90: $\delta(\text{CH}_3-\text{CH})$ 1.10, $J_{\text{H-H}}$ 6.0: $\delta(\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N})$ 2.57 multiplet: $\delta(\text{CH}_2\text{P})$ 2.57: $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$: $\delta(\text{CH}_3)$ 0.90, $\delta(\text{CH}_2)$ 2.32
4	$\delta(\text{NH})$ 1.58: $\delta(\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N})$ 2.84: $\text{N}-\text{C}_2\text{H}_5$: $\delta(\text{CH}_3)$ 0.83 et 1.0
6	$\delta(\text{CH}_3-\text{CH})$ 1.08, $J_{\text{H-H}}$ 6.0: C_2H_5 : $\delta(\text{CH}_3)$ 0.90, $\delta(\text{CH}_2)$ 2.37
7	$\delta(\text{NH}_2)$ 1.28: $\delta(\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N})$ 2.68: $\delta^{31}\text{P}$ - 144 (40%) et - 150.7 (60%)

* Produits en solution saturée dans CDCl_3 —référence TMS interne (^1H) et P_4O_6 externe (^{31}P) convention de signe = + vers les champs faibles pour ^1H et ^{31}P (OMR)

δ en ppm et J en hertz

PARTIE EXPERIMENTALE

Les aminolithiens ont été préparés en général par réaction du BuLi dans l'hexane sur un excès d'amine. Seule la N-lithioéthylènediamine a été préparée par réaction du lithium sur l'amine, voir⁷.

Les phosphines ont été préparées par les méthodes classiques. Pour la préparation du phényl 1 phosphorinène-3, voir¹⁰.

Dans 0.14 moles de lithien préparé à partir de 1.4 mole d'amine, on verse une solution de 0.1 mole de phosphine insaturée dans 200 ml de toluène. La solution est chauffée à reflux pendant 1 h, puis on laisse revenir lentement à température ordinaire. On hydrolyse et on décante. La couche organique est séchée sur Na_2SO_4 , puis distillée.

La pureté des produits a été contrôlée par chromatographie en phase vapeur.

Les auteurs remercient leur collègue O. Gryszkiewicz Trochimowski qui leur a suggéré quelques améliorations techniques dans le mode opératoire.

REFERENCES

- M. J. Kabachnik, E. N. Tsvetkov, C. C. Yu, *Tetrahedron Letters* 5 (1962)
- O. J. Peterson, *J. Org. Chem.* 31 950 (1966)
- E. N. Tsvetkov, O. I. Lobanov, M. M. Makhamatkhano et M. I. Kabachnik, *Tetrahedron* 25, 5623 (1969)
- L. F. Cason et H. G. Brooks, *J. Org. Chem.* 19, 1278 (1954)
- V. Weidner et A. Schweig, *Angew. Chem. Internat. Ed.* 11, 146 (1972)

- ⁶ L. Horner, I. Ertel, H. O. Ruprecht et O. Belovsky, *Chem. Ber.* **103**, 1582 (1970)
- ⁷ L. Reggel, S. Friedman et I. Wender, *J. Org. Chem.* **23**, 1136 (1958)
- ⁸ M. Fieser et L. F. Fieser, *Reagents for Organic Synthesis*, p. 567 et 610, John Wiley and Sons Inc. (1967)
- ⁹ H. E. Shook Jr. et L. D. Quin, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 1841 (1967)
- ¹⁰ F. Mathey et G. Muller, *C.R. Acad. Sci.* **273**, série C, 305 (1971)