

ACTION DU PHOSPHITE DE METHYLE SUR LES
 α -BROMO α,β -DICYANOPROPANE NITRILES.

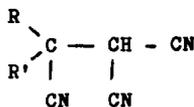
R. LEBLANC et A. FOUCAUD
 Groupe de Recherches de Physicochimie Structurale.

Faculté des Sciences
 35- RENNES BEAULIEU

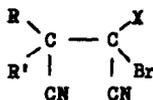
(Received in France 24 April 1969; received in UK for publication 19 May 1969)

Nous avons montré, récemment, que l'action des phosphites d'alcyle sur les α -bromo α,β -dicyanopropoates d'éthyle substitués (I, X = CO₂Et) conduisait, selon une réaction de Perkow modifiée, à des céténimines N-phosphorylés (1). Une réaction semblable a été observée lors de l'action de P(OEt)₃ sur le chlorodiphénylacétonitrile (2). Nous nous sommes proposés d'examiner l'action du phosphite de méthyle sur les α -bromo α,β -dicyanopropane nitriles substitués (I, X = CN).

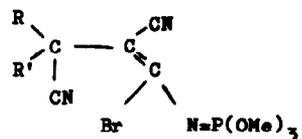
Ces composés sont obtenus avec de très bons rendements, en traitant, par le brome en milieu basique, les trinitriles II (3). Les dérivés bromés (I, X = CN), en solution dans l'éther ou le benzène anhydres sont traités, à froid, par P(OMe)₃ en quantité stoechiométrique. Contrairement aux esters (I, X = CO₂Et) et au chlorodiphénylacétonitrile, les trinitriles ne donnent pas de céténimines, mais des iminotriméthoxyphosphoranes IV.



II

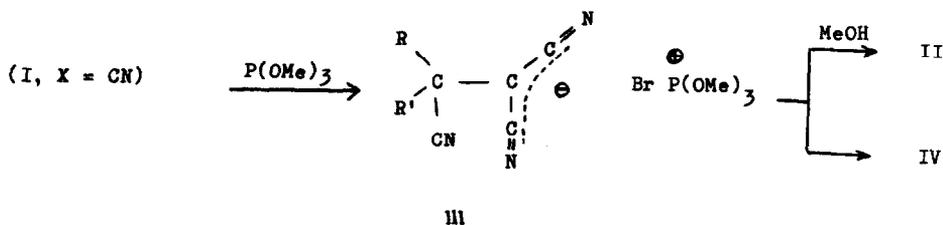


I



IV

L'action de P(OMe)₃ conduit probablement, dans une première phase, à une paire d'ions III; en effet, si le solvant utilisé est le méthanol, on obtient uniquement le trinitrile II par protonation rapide de l'anion III'.



L'action du méthanol sur l'imino-triméthoxyphosphorane IV ne donne pas, comme nous le verrons plus loin, le nitrile II. L'action de $P(OMe)_3$ sur (I, X = CN) est donc semblable à celle de $P\phi_3$ sur le chlorodiphénylacétonitrile (2, 4).

Les imino-triméthoxyphosphoranes IV sont caractérisés par leur spectre I. R. :

R	R'	$\nu_{C\equiv N}$ cm ⁻¹		$\nu_{C=C}$ cm ⁻¹	ν_{P-O} cm ⁻¹
		faible	forte	forte	forte
ϕ	ϕ	2233	2194	1570	1040
ϕCH_2	ϕCH_2	2235	2197	1590	1060
ϕ	CH ₃	2235	2192	1574	1040
ϕ	Et	2233	2198	1572	1030

En R.M.N. on observe un doublet correspondant aux protons des groupes méthoxy ($J_{P-H} = 11,8$ Hz, 9 H).

L'imino-triméthoxyphosphorane (IV, R = R' = ϕ) est obtenu cristallisé (F = 127-128°).

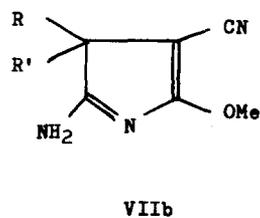
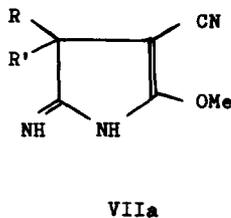
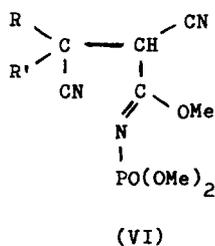
Traités par l'eau, les composés (IV) conduisent aux N-acylphosphoramides (V), caractérisés par leur spectre I.R.

Spectres I.R. des acylphosphoramides V

R	R'	F ° C	ν_{N-H} cm ⁻¹	$\nu_{C\equiv N}$ cm ⁻¹	$\nu_{C=O}$ cm ⁻¹
ϕ	ϕ	190-191	3080	2245-2242	1714
ϕCH_2	ϕCH_2	180-181	3112	2248-2235	1719
ϕ	CH ₃	162-163	3110	2244	1725
ϕ	Et	191-192	3110	2250-2242	1726

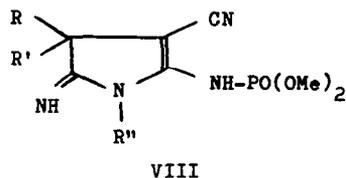
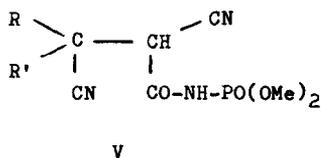
En R.M.N. les signaux des protons des groupes OCH₃ donnent, en général, deux doublets centrés entre 3,5 et 3,8 ppm.

Traité par MeOH, à chaud, l'imino-triméthoxyphosphorane IV conduit au composé VI, qui se cyclise par chauffage prolongé en méthoxy-2 cyano-3 imino-5 Δ^2 pyrroline VII a (ou sa forme tautomère VII b). L'hydrolyse des Δ^2 pyrrolines VII conduit aux α -cyano succinimides correspondants.



Lorsque $R = \phi$ et $R' = \text{CH}_3$ ou Et, deux diastéréoisomères correspondant aux composés VI prennent naissance (dans les proportions 55 et 45% environ). Chaque composé VI présente, en R.M.N., deux doublets correspondant aux protons des groupes OMe liés au phosphore.

Avec la benzylamine ou l'ammoniac, les composés IV conduisent aux Δ^2 -pyrrolines substitués (VIII, $R'' = \text{H}$ ou $R'' = \phi \text{CH}_2$)



Caractéristiques des Δ^2 pyrrolines VIII

R	R'	R''	F° C	$\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$ cm ⁻¹	$\nu_{\text{C}=\text{N}}$ cm ⁻¹	$\nu_{\text{C}=\text{C}}$ cm ⁻¹	δ_{OCH_3} ppm (doublet)
ϕ	ϕ	ϕCH_2	264-265	2177	1672	1615	3,69-3,81
ϕCH_2	ϕCH_2	ϕCH_2	252-253	2168	1690	1612	3,38-3,50
ϕ	CH_3	ϕCH_2	149-150	2165	1673	1615	3,65-3,76
ϕ	Et	ϕCH_2	237-238	2175	1688	1610	3,50-3,62
ϕ	CH_3	H	242-243	2188	1667	1626	3,86-3,98
ϕ	Et	H	240-241	2185	1654	1610	3,85-3,97

Les analyses de tous les composés sont satisfaisantes.

En conclusion, le comportement vis à vis de $P(OMe)_3$ des nitriles (I, X = CN) diffère de celui des esters (I, X = $CO_2C_2H_5$), mais dans les deux cas on peut aisément préparer des hétérocycles azotés diversement substitués.

Références

1. A. FOUCAUD et R. LEBLANC, Tetrahedron Letters, 1969, p. 509.
2. R.D. PARTOS et A.J. SPEZIALE, J. Amer. Chem. Soc., 1965, 87, 5068.
3. J.P. ALMANGE et R. CARRIE, C.R. Acad. Sci., 1968, 257, 1781.
4. R.D. PARTOS et R.W. RATTIS, J. Amer. Chem. Soc., 1966, 88, 4996.