

ACTION DES PHOSPHORANNES SUR LES NITRILES ACTIVES. FORMATION D'IMINOPHOSPHORANNES ET IMINOPHOSPHORANNES TRANSPOSES†

CLAUDE GADREAU et ANDRÉ FOUCAUD*

Groupe de Recherche de Chimie Structurale, Equipe associée au CNRS, Université de Rennes, B.P. 25A, 35031
Rennes Cedex, France

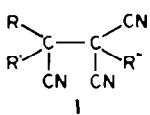
(Received in France 21 April 1976; Received in the UK for publication 23 November 1976)

Abstract—Activated nitriles react with phosphoranes via cyclic phosphoranes to give iminophosphoranes 6 or transposed iminophosphoranes 7 and 8. The rearrangement is influenced by substituents and by reaction temperature.

L'action des ylures du phosphore sur les nitriles a été peu étudiée. Les ylures non stabilisés réagissent avec des nitriles peu activés pour donner, après hydrolyse, des cétones.^{1,2} Ciganek³ isole des iminophosphoranes par action d'un ylure stabilisé sur un groupe nitrile activé (cyanogène, trifluoroacetonitrile). Par contre, les nitriles activés donnent des résines avec les ylures non stabilisés.¹ Nous montrons, dans le présent travail, que des ylures moyennement stabilisés 2, 3 ou 4 peuvent réagir sur des malononitriles substitués 1 ou sur le nitrile du composé 13 pour donner des iminophosphoranes, parfois avec transposition, avec des rendements convenables.

RESULTATS

Les nitriles 1, traités par un ylure 2 ou 3, conduisent, selon la nature des substituants et du solvant, à des iminophosphoranes auxquels nous attribuons les formules 6, 7 ou 8. Le phosphorane 4 réagit sur 1b pour donner un mélange d'iminocephoranne 7b, X = H, Y = *p*-MeC₆H₄, et 20% de phosphorane 18 et de nitrile 19. Le phosphorane 2 réagit avec l'imide nitrile 13 (un somère pur) et conduit à l'iminocephoranne 14.



- a: R = R' PhCH₂, R' = Me
- b: R = R' = Ph, R' = Me
- c: R, R' = Ph, R' = Me
- d: R = R' = Ph, R' = Et
- e: R = Ph, R' = R'' = Me

Structure des iminophosphoranes 6, 7, 8 et 14

Les phosphoranes 2, 3 et 4 réagissent avec l'un des groupes nitriles géminés. En effet, le remplacement de l'un de ces groupes nitrile par un groupe ester inhibe l'addition du phosphorane (l'*α*-cyano ester Ph₂C(CN)-C(CN)(Me)CO₂Me ne réagit pas avec 2 ou 3). La structure de 7 (et de 8) et en particulier le spectre de masse de 7b confirme cette orientation de l'attaque du phosphorane.

Le nitrile 1d n'est pas réactif, probablement par suite de l'encombrement important des nitriles géminés.

La nature des produits obtenus dépend de la structure des nitriles de départ.

Avec le nitrile 1a, on obtient les iminophosphoranes 6a qui résultent de la cyclisation, dans les conditions utilisées, d'un iminophosphorane intermédiaire 5a non isolé. Des cyclisations analogues ont déjà été signalées.^{4,5} En effet, l'hydrolyse de 6a, X = H, Y = Ph en milieu acide, à chaud, conduit à une iminopyrrolidine 9 isolée sous forme de chlorhydrate.⁶ En traitant 9 par Br₂, PPh₃, et NEt₃, on obtient à nouveau l'iminocephoranne de départ (un isomère), ce qui prouve sa structure 6 (Schéma 1).

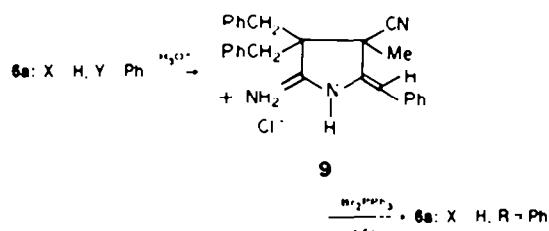
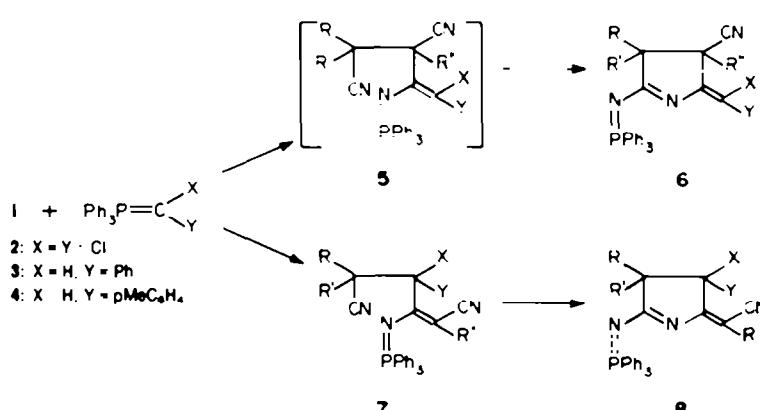


Schéma 1.



[†]Ce travail fait partie de la thèse de Doctorat es Sciences physiques de C. Gadreau.

Le phosphoranne 2 réagit avec **1a** pour conduire à un seul isomère **6a**, $X = Y = Cl$. Le phosphoranne 3 donne deux isomères **6a**, $X = H$, $Y = Ph$. L'un d'eux se forme à la température de reflux de la solution benzénique. C'est le moins stable, vraisemblablement le plus encombré **6a E**. L'isomère **6a Z** apparaît à température plus élevée. **6a E** s'isomérisé irréversiblement en **6a Z** par chauffage ou par dissolution dans l'acide formique, à la température ambiante. Cette isomérisation, catalysée par les acides, est favorisée par le groupe iminophosphorane.⁶ Elle est comparable à l'isomérisation des énamines.⁷ La configuration *Z,E* est confirmée par RMN. Le groupe C=N du cycle Δ^1 -pyrrolidine débline le proton vinylique $X = H$ dans l'isomère *E* ($\delta = 5.78$) par rapport à l'isomère *Z* ($\delta = 5.55$).

Traités par 3, les nitriles 1b et 1c conduisent aux iminophosphorannes 7 correspondants (deux isomères). La structure de 7 est confirmée par spectroscopie. Deux bandes nitriles dans le spectre IR; la présence du fragment $\text{Ph}_2(\text{CN})\text{C}^+$ ($m/e = 192$) dans le spectre de masse montre que le phosphoranne 3 attaque bien l'un des deux groupes nitrile géminés. La nature des substituants de la double liaison carbone-carbone est démontrée en cyclisant 7, en milieu acide, en iminopyrrolidine 11 qui est ensuite ozonolysée avec précaution en iminopyrrolidinone 12 (Schéma 2). Les analyses et les propriétés spectroscopiques de 11 et 12 sont en accord avec les structures proposées. Deux isomères 7b, probablement du type E et Z autour de la double liaison carbone-carbone sont isolés. Le moins stable est isomérisé irréversiblement, lentement en solution dans CHCl_3 , à la lumière solaire, ou rapidement en présence de traces d'acide trifluoroacétique, ou par chauffage à reflux dans le xylène.

Les nitriles **1b** et **1c**, traités par le phosphorane **2**, conduisent aux iminopyrrolines **8** correspondantes dont le spectre IR présente une bande caractéristique d'un groupe nitrile conjugué. L'hydrolyse de **8b** conduit à l'imino-pyrrolidine **10**. Par action de Br_2PPh_3 et NEt_3 sur **10**, on obtient **8b**, ce qui confirme la structure cyclique de ce dernier composé. Deux isomères **8b** *Z* et *E* sont isolés. Ces configurations ne sont pas attribuées.

Le nitrile **1e**, traité par le phosphoranne **2**, donne la pyrrolidine **6e**, $X = Y = Cl$ (deux diastéréoisomères, **6e A** et **6e B**, dus à la présence de deux centres d'asymétrie); aucune isomérisation **6e A** \rightleftharpoons **6e B** n'est observée. Par action du phosphoranne **3**, le nitrile **1e** conduit à un mélange de pyrrolidine **6e**, $X = H$, $Y = Ph$ (isomères **Z** et **E**) et **7e**, $X = H$, $Y = Ph$ (isomères **Z** et **E**). Le nitrile **1e** a donc un comportement intermédiaire entre celui de **1a** et celui de **1b**, **1c**.

Le composé 13, traité par le phosphoranne 2, conduit au composé 14 qui est hydrolysé en milieu acide en imide 15.

composé 14 qui est hydrolysé en amidé acide en milieu acide.

La structure de 14 est confirmée par spectroscopie. Les bandes caractéristiques des carbonyles apparaissent dans le spectre IR. Le spectre de RMN montre la présence de deux isomères conformationnels 14 A et 14 B dont l'interconversion est lente à l'échelle de la RMN à la température ambiante et devient rapide au dessus de 170°C (la température de coalescence des signaux N-Me est 130°C dans le nitrobenzène ou le bromobenzène). La formule 14 A est attribuée en considérant le blindage du groupe N-Me par le groupe PPh₃. La stabilité de 14 A peut résulter d'une attraction électrostatique de l'atome de phosphore par l'oxygène du carbonyle.

Les iminophosphorannes 7 dérivent, formellement, du produit normal d'addition 5 par migration-1,3 du groupe

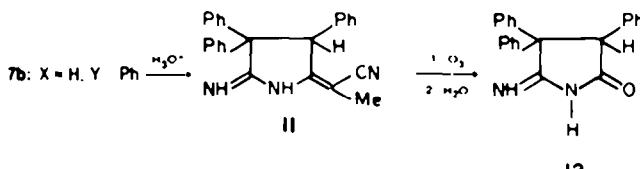


Schéma 2.

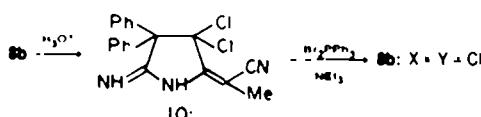
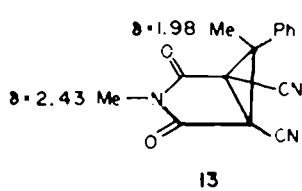
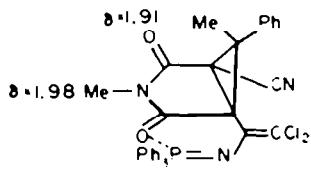


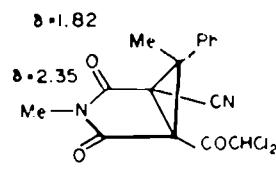
Schéma 3.



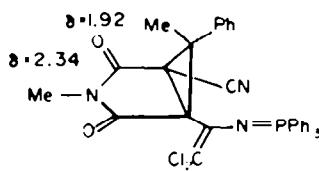
13



14A



15



148

$R(R'XCN)C$. La transposition se fait d'autant mieux que la température est plus élevée et que R et R' sont aromatiques (Tableau 3). On peut concevoir un mécanisme radicalaire, le radical $R(R'XCN)C^{\cdot}$ étant stabilisé par des substituants R et R' aromatiques; mais nous n'avons pas observé la formation de tétraphénylsuc-

Tableau 1. Iminophosphorannes 6

Composés	6a	6a E	6a Z	6a A	6a B	6a E	6a Z
X	Cl	H	H	Cl	Cl	H	H
Y	Cl	Ph	Ph	Cl	Cl	Ph	Ph
% isomères							
Solvant benzène	—	100	0	27	73	75	25
Solvant xylène	—	0	100			50	50
$\nu_{\text{C=O}}$ (cm ⁻¹)	2225	2215	2220	2230	2230	2220	2220
ν (cm ⁻¹)	1500	1510	1504	1510	1510	1504	1506
δCH_3	1.58s	1.32s	1.47s	1.83s	1.89s	1.92s	1.92s
δCH_2	—	—	—	1.58s	0.95s	0.82s	0.97s
$\delta\text{Ph-CH}_2$	—	5.78s	5.55s	—	—	6.27s	5.55s

* $\delta\text{CH}_2\text{CH}_2$, partie AB d'un système ABX.

Tableau 2. Iminophosphorannes 7 et 8

Composés	8b	8b	7b	7b	7b	7b	7c	8c	7e	7e
X	Cl	Cl	H	H	H	H	H	Cl	H	H
Y	Cl	Cl	Ph	Ph	p-MeC ₆ H ₄	p-MeC ₆ H ₄	Ph	Cl	Ph	Ph
isomères*	1	2	1	2	1	2	—	—	1	2
% isomères	57	43 ^b	70	30 ^a	60	40 ^a	—	—	53	47 ^c
$\nu_{\text{C=O}}$ (cm ⁻¹)	2195	2195	2175	2175	2170	2170	2180	2192	2180	2175
$\nu_{\text{C=O}}$ (cm ⁻¹)	—	—	2230	2230	2240	2240	2230	—	2230	2230
$\nu_{\text{C=C}}$ (cm ⁻¹)	1496	1496	1545	1535	1535	1535	1550	1490	1550	1550
δCH_3	1.72	2.17	0.87	1.72	0.87	1.70	1.00	1.85	1.54	2.05
δCH_2	—	—	—	—	2.22	2.24	—	—	0.72	1.15
$\delta\text{Ph-CH}_2$	—	—	5.32	4.60	5.23	4.53	4.33	—	4.71	4.71

*La configuration des isomères E et Z n'est pas établie. L'isomère 2 est le moins stable.

^aSolvant benzène.

^bSolvant xylène.

^c $J_{\text{Ph-CH}_2}$ = 6 Hz. Un couplage $J_{\text{Ph-CH}_2}$ a déjà été observé.²¹

Tableau 3. Rendements en composés 6 et 7

R	PhCH ₂	Ph	Ph	Ph	(o)C ₆ H ₄
R'	PhCH ₂	Me	Me	Ph	(o)C ₆ H ₄
Solvant	benzène	benzène	xylène	benzène	benzène
Rdt (6 E + 6 Z)%	50	50	35	0	0
Rdt (7 E + 7 Z)%	0	0	25	70	50

cinonitrile qui proviendrait de la dimérisation, pourtant aisée, de Ph₂C(N)C¹⁹. D'autre part, le rendement en iminophosphoranne 7 n'est pas abaissé lorsque le solvant est le cumène. Toutefois, ces observations pourraient être compatibles avec la formation d'une paire de radicaux qui réagiraient dans une cage de solvant.^{10,11} Un autre mécanisme, concerté, peut être envisagé.

En effet, si une migration-1,3 par un processus concerté

est très difficile thermiquement, la transposition pourrait s'effectuer sur le phosphoranne cyclique intermédiaire 16, analogue à l'intermédiaire formé lors de l'action d'un phosphoranne sur un acétylénique.^{15,16,18} L'ouverture conrotatoire du phosphoranne 16 serait accompagnée de la migration du groupe R(R')CN^{13,14} (réarrangement de type dyotropique,¹² Schéma 4).

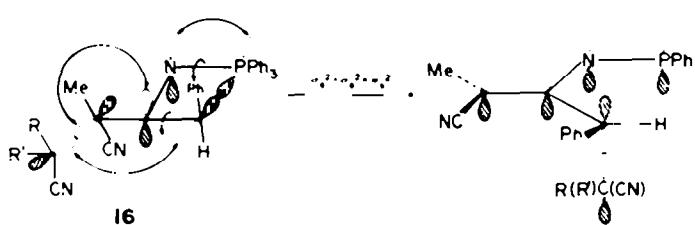


Schéma 4.

Lorsqu'il n'y a pas de transposition, l'ouverture conrotatoire du phosphoranne **16**, $X = H$, $Y = Ph$ s'effectue dans le sens où le groupe Ph encombrant est rejeté vers l'extérieur de cycle¹⁷ (Schéma 5). On obtiendrait ainsi l'isomère **5a** qui conduit, par cyclisation, à **6a E**, isomère encombré, le moins stable.

La petite quantité de phosphoranne **18** isolée lors de l'action de **4** sur le nitrile **1b** pourrait provenir de l'élimination du dinitrile **19** dans le produit primaire d'addition **17** du phosphoranne sur **1b** (Schéma 6). Le dinitrile **19** est effectivement mis en évidence par RMN, dans le milieu réactionnel.

L'action du phosphoranne **3** sur le nitrile **1b** donne une réaction analogue à **4**. Une petite quantité de phosphoranne $Ph_2P=C(CN)Ph$ est mise en évidence.

En conclusion, les malonitriles étudiés réagissent avec les phosphorannes peu stabilisés. Les produits primaires d'addition conduisent à des phosphorannes cycliques **16** dont les propriétés peuvent expliquer la nature des produits isolés, en particulier les produits qui résultent d'une transposition.

(M^+), 580 (M^+Cl^-), 545 (M^+2Cl^-), 544 ($M^+2Cl^-H^+$), 468 ($M^+2Cl^-Ph^+$), 303 ($Ph_2P^+-NH-CN$), 288 (Ph_2P^+-CN). Spectre de masse de **6**, $R = R' = PhCH_3$, $X = Y = Cl$: 643 (M^+), 608 (M^+Cl^-), 552 ($M^+PhCH_2^-$), 516 ($M^+Cl^-PhCH_2$), 303 (Ph_2P^+-NHCN), 288 (Ph_2P^+-CN).

Préparation des iminophosphorannes **6 et **7**. $X = H$, $Y = Ph$ ou $X = H$, $Y = p-MeC_6H_4$.**

On ajoute, goutte à goutte, sous azote, 10 mmoles de $BuLi$ dans l'hexane à 11 mmoles de chlorure de benzyltriphenylphosphonium dans 20 ml de benzène. On porte à reflux pendant 1 h, puis on ajoute 10 mmoles de nitrile **1** en solution dans 30 ml de benzène. Le reflux et l'agitation sont maintenus pendant 60 h. Un lavage à l'eau permet d'éliminer le chlorure de lithium et le sel de phosphonium en excès puis le benzène est évaporé. L'huile résultante cristallise par addition d'éther. Les isomères sont séparés par cristallisation fractionnée dans un mélange éther-benzène. Les recristallisations sont effectuées dans un mélange éthanol-benzène. Le mode opératoire est le même si l'on opère dans le xylène (reflux pendant 40 h) ou dans le cumène (110°C pendant 20 h). Spectre de masse de **7**, $R = R' = Y = Ph$, $X = H$: 623 (M^+), 431, 303, 193, 185, 182, 165. Le phosphoranne **18** est séparé de l'iminophosphoranne **7**, $R = R' = Ph$, $X = H$, $Y = p-MeC_6H_4$, en

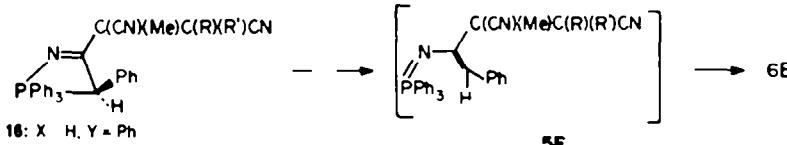


Schéma 5.

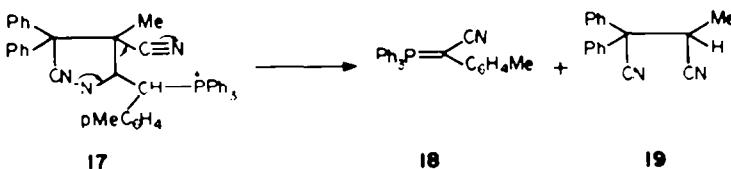


Schéma 6.

PARTIE EXPÉIMENTALE

Les spectres de RMN sont enregistrés à 100 MHz avec un appareil JEOLCO MH 100. Les résultats sont donnés en ppm par rapport au tétraméthylsilane utilisé comme référence interne, les composés étant en solution dans $CDCl_3$. Les spectres IR sont enregistrés (Nujol) avec un spectrophotomètre Perkin-Elmer modèle 225, les fréquences sont données en cm^{-1} . Les points de fusion sont pris au banc Kofler.

Nitriles 1

Les nitriles **1** sont préparés selon ref. 22. **1a**, $R = R' = PhCH_3$, $R'' = Me$, $F = 114^\circ$, $Rdt = 80\%$. RMN, δ 1.72 (s, 3H) 3.12 (système AB, 4H). **1b**, $R = R' = Ph$, $R'' = Me$, $F = 115^\circ$, $Rdt = 85\%$. RMN, δ 2.00 (s, 3H). **1c**, $R = R' = \text{ortho-}C_6H_4-C_6H_4-\text{ortho}$, $R'' = Me$, $F = 191^\circ$, $Rdt = 40\%$. RMN, δ 1.80 (s, 3H). **1d**, $R = R' = Ph$, $R'' = Et$, $F = 110^\circ$, $Rdt = 20\%$. RMN, δ 2.20 (q, 2H) 1.38 (t, 3H). **1e**, $R = Ph$, $R' = R'' = Me$, $F = 112^\circ$, $Rdt = 60\%$. RMN, δ 1.84 (s, 3H) 2.17 (s, 3H).

Préparation des iminophosphorannes **6** et **8**, $X = Y = Cl$

Le phosphoranne **2** est préparé par action de PPh_3 sur CCl_4 .^{20,21} On ajoute 10 mmoles de nitrile **1** et 20 mmoles de PPh_3 dans 10 ml de benzène et 10 ml de CCl_4 anhydres. Ce mélange, placé sous atmosphère d'azote, est porté à 70–80° pendant 12 h puis traité par 20 ml d'eau. La phase organique, séchée sur sulfate de sodium, est évaporée; le résidu huileux, repris par $MeOH$, cristallise. Une cristallisation fractionnée dans un mélange benzène-méthanol permet de séparer éventuellement les iminophosphorannes isomères. Spectre de masse de **8**, $R = R' = Ph$, $X = Y = Cl$: 615

dissolvant le mélange réactionnel brut dans le mélange CH_2Cl_2 -cyclohexane; **7** précipite par refroidissement et le composé **18** est obtenu après concentration. Phosphoranne **18**, $F = 224^\circ$ (CH_2CO_2Et), $Rdt = 19\%$, RMN δ 2.13 (s, CH_3). IR: 2140 ($C\equiv N$); C_6H_5NP . Cak. C, 82.80; H, 5.62; N, 3.58. Trouvé: C, 82.86; H, 5.66; N, 3.55%.

Isomérisation de **6a E**, $X = H$, $Y = Ph$

0.5 g de **6a E**, $X = H$, $Y = Ph$ dissous dans 10 ml d'acide formique à 80%, est abandonné à la température ambiante pendant 2 h; on évapore sous vide à 30°C une grande partie de l'acide formique et on ajoute un peu de $MeOH$. **6a Z** précipite ($Rdt = 90\%$).

Isomérisation thermique de **6a**, $X = H$, $Y = Ph$ et **6e**, $X = H$, $Y = Ph$

0.5 g de **6a** ou **6e** dans 20 ml de xylène anhydre est porté à reflux pendant 24 h. Après évaporation du solvant, le spectre RMN du résidu indique une isomérisation totale en **6a Z** et la présence de **6e E** et **6e Z** dans la proportion 15:85 pour $R = Ph$, $R' = Me$. Les isomères sont recristallisés dans un mélange de méthanol et de benzène.

Isomérisation de **7b**

100 mg de **7b** (isomère $F = 220^\circ$, $\delta_{CH_3} = 1.72$) en solution dans 5 ml de $CHCl_3$, se transforme totalement en isomère ($F = 260^\circ$) par exposition à la lumière solaire pendant 2 jours à température ambiante ou si l'on ajoute des traces d'acide trifluoroacétique (spectre RMN enregistré 1 h après l'addition). Cette trans-

Analyse des iminophosphorannes

X	Y	Composé	Rdt %	F °C	C%		H%		N%	
					Calc.	Tr.	Calc.	Tr.	Calc.	Tr.
Cl	Cl	6a	71	233	72.60	72.67	4.97	4.93	6.52	6.66
Cl	Cl	6a A	50	213	69.40	69.47	4.70	4.86	7.60	7.70
Cl	Cl	6a B	50	245	69.40	69.06	4.70	4.71	7.60	7.66
H	Ph	6a E	50	182	81.20	80.96	5.70	5.73	7.48	7.47
H	Ph	6a Z	50	214	81.20	80.98	5.70	5.51	7.48	7.42
H	Ph	6a E	50	120	83.00	83.13	5.70	5.64	6.45	6.26
H	Ph	6a Z	50	187	83.00	82.94	5.70	5.80	6.45	6.66
Cl	Cl	8b	55	228	72.00	72.24	4.54	4.70	6.80	6.82
Cl	Cl	8c	30	253	72.30	72.39	4.23	3.96	6.84	6.65
H	Ph	7b'	70	260	82.70	82.87	5.45	5.34	6.73	6.54
H	Ph	7b'	70	220	82.70	82.30	5.45	5.47	6.73	6.68
H	Ph	7c	50	262	83.00	81.96	5.15	5.14	6.75	6.72
H	Ph	7e'	25	250	81.20	80.95	5.70	5.60	7.48	7.54
H	Ph	7e'	25	224	81.20	80.67	5.70	5.74	7.48	7.32
H	p-MeC ₆ H ₄	7b	40	185	82.88	82.74	5.65	5.73	6.59	6.27

¹Isomère le plus stable.

²Isomère le moins stable.

formation est partielle lorsque l'isomère F = 220°C en solution dans le xylène est chauffé à reflux pendant 2 h. On obtient alors un mélange comportant 75% de l'isomère F = 260°.

Hydrolyse de l'imino phosphoranne 6a. X = H, Y = Ph

1 g de 6a dans 20 ml de 6N-HCl a été porté à reflux pendant 2 h. L'huile qui précipite, séparée de la phase aqueuse et lavée à l'eau cristallise par addition de MeOH. On essore le composé 9 (0.6 g, Rdt 90%) F = 260° déc. RMN (CDCl₃, + CF₃CO₂H): δ 1.63 (s, Me) 3.30 (s, CH₂Ph) 3.15 (s, CH₂-Ph) 5.97 (s, =CH-Ph) 7.80 (s, NH) 8.85 (s, NH) 10.05 (s, NH). IR: 2900 (N-H) 2230 (C≡N) 1680 (C≡N). C₁₂H₁₂N₂Cl. Calc.: C, 75.50; H, 6.05; N, 9.75. Trouvé: C, 75.52; H, 5.85; N, 9.20%.

Préparation de 6a. X = H, Y = Ph à partir de 9

0.56 g de brome en solution dans 15 ml de benzène anhydre est ajouté goutte à goutte sous agitation à 0.95 g de PPh₃ en solution dans 10 ml de benzène.

Lorsque l'addition du brome est terminée, on ajoute une suspension de 1.5 g de chlorhydrate d'imino pyrrolidine 9 et 1.2 g de NEt₃. On agite à température ambiante pendant 16 h puis 1 h à reflux. Le bromhydrate de triéthylammonium (1.5 g) est séparé par filtration, le benzène est évaporé sous vide. Le résidu cristallise par addition d'éther et de benzène. Le produit obtenu est identifié au composé 6a. X = H, Y = Ph, F = 187, Rdt = 45%.

Hydrolyse de l'imino phosphoranne 7b. X = H, Y = Ph

Le mode opératoire est le même que précédemment. L'huile qui précipite est dissoute dans le minimum d'éthanol à 95 et on ajoute une solution NaOH 0.1 N jusqu'à pH = 8, l'imino pyrrolidine 11 et l'oxyde de phosphine précipitent. Ce mélange est repris par MeOH. Le composé 11 précipite (Rdt = 52%). Il se sublimé à 270-280°C. RMN δ 5.05 (s, =CHPh) 2.00 (s, CH₃) IR: 3460 (NH) 2190 (C≡N) 1660 (C≡N) 1618 (C=C). Spectre de masse 363 (M⁺) 348 (M⁺-NH) 308 (M⁺-CH(CN)CH₃) 208 (M⁺-ΦCH=C=C(CN)CH₃) C₁₂H₁₂N₂. Calc.: C, 82.60; H, 5.80; N, 11.60. Trouvé: C, 82.45; H, 6.15; N, 11.35%.

Ozonolyse de l'imino pyrrolidine 11

On fait passer un courant d'oxygène ozonisé dans une suspension de 600 mg de 11 dans 20 ml d'acétone, maintenu à 0°C, jusqu'à obtention d'une solution homogène. Cette solution est immédiatement dégazée par un courant d'air. L'addition de quelques gouttes d'eau permet de détruire l'ozonide; l'acétone est évaporé, le composé 12 précipite par addition d'éther. F = 280° (éthanol), RMN (CDCl₃, + CF₃CO₂H) δ 5.20 (s, CH-Ph). IR: 3300 (NH) 1715 (C=O) 1660 (C≡N) Spectre de masse 326 (M⁺) 256 (Ph₂C=CHPh)*, 208 (M⁺-ΦCH=C=O) 193 (Ph₂CHCN)*) C₁₂H₁₂N₂O. Calc.: C, 81.00; H, 5.52; N, 8.58. Trouvé: C, 79.72; H, 5.45; N, 8.42%.

Hydrolyse de 8b. X = Y = Cl

3.3 g d'imino phosphoranne 8b, X = Y = Cl (mélange d'isomères 50:50) sont portés à reflux dans 6N-HCl pendant 1 h. On obtient 3.1 g de produit cristallisé, F = 190°, constitué par le complexe 10. OPPh₃; comme l'indique l'analyse et le spectre IR (ν_{NH} = 2760 cm⁻¹), Rdt = 90%, F = 205°C (MeOH). RMN δ 2.34 (s, CH₃) 12.5 (s, 2H). IR 2760, 2220, 1680 et 1660 cm⁻¹. C₁₂H₁₂N₂Cl₂OP. Calc.: C, 70.00; H, 4.73; N, 6.62. Trouvé: C, 69.58; H, 4.73; N, 6.52%.

Préparation de 8b. X = Y = Cl à partir de 10

4.2 mmoles de brome dans 20 ml de benzène anhydre sont ajoutés goutte à goutte à 4.2 mmoles de PPh₃ dans 10 ml de benzène sec sous agitation. Lorsque la formation de Ph₃PBr₂ est terminée on ajoute une suspension de 4.2 mmoles d'imino pyrrolidine 10 dans 50 ml de benzène et 11 mmoles de NEt₃; on agite à température ambiante pendant 12 h puis à reflux pendant 1 h. On essore le bromhydrate de triéthylammonium (1.5 g), on évapore le benzène sous vide. L'huile résiduelle cristallise par addition de MeOH. On obtient 1.4 g d'imino phosphoranne 8b, X = Y = Cl, F = 216°, Rdt = 54% (mélange des deux isomères, 70% de l'isomère F = 228°).

Préparation de l'imino phosphoranne 14

5 mmoles d'imide 24 préparés selon ref 19 et 3 g de PPh₃ sont dissous dans 10 ml de CCl₄ et chauffés à reflux sous azote pendant 70 h. On évapore le solvant de la solution préalablement lavée à l'eau et séchée sur sulfate de sodium. L'imino phosphoranne 14 précipite par addition d'éthanol (Rdt 65%) F = 212° (éthanol). 14 A RMN δ (CDCl₃): 1.98 (N-CH₃) 1.92 (C-CH₃); 14 B RMN δ (CDCl₃): 2.34 (N-CH₃) 1.92 (C-CH₃). IR: 2245 (C≡N), 1712 et 1774 (C=O), 1575 (C=C). C₁₂H₁₂N₂O₂PCl₂. Calc.: C, 66.90; H, 4.26; N, 6.88; P, 5.08; Cl, 11.65. Trouvé: C, 67.11; H, 4.50; N, 6.47; P, 5.12; Cl, 12.05%.

Hydrolyse de l'imino phosphoranne 14

500 mg de 14 dans 25 ml de 6N-HCl sont portés à reflux pendant 2 h; l'imide 15 précipite par refroidissement. F = 190°C (éthanol). Rdt 70%. RMN δ 1.80 (C-CH₃) 2.35 (N-CH₃) 7.22 (CHCl₃). IR: 2247 (C≡N), 1704, 1733, 1776 (C=O). C₁₂H₁₂N₂O₂Cl₂. Calc.: C, 54.50; H, 3.42; N, 7.96; Cl, 20.22. Trouvé: C, 54.41; H, 3.66; N, 8.62; Cl, 20.20%.

BIBLIOGRAPHIE

- A. Bladé-Font, W. E. McEwen et C. A. Vanderveer, *J. Am. Chem. Soc.* **82**, 2646 (1960).
- R. G. Barnhardt, J. McEwen et W. E. McEwen, *Ibid.* **89**, 7009 (1967).
- E. Ciganek, *J. Org. Chem.* **35**, 3631 (1970).
- F. Zbiral, *Tetrahedron Letters* 2005 (1966).

- ¹M. Svilovich-Soenen et A. Foucaud, *Tetrahedron* **28**, 5149 (1972).
²H. Kessler, *Chem. Ber.* **103**, 973 (1970).
³K. Herbig, R. Huisgen et J. Huber, *Ibid.* **99**, 2546 (1966).
⁴H. I. Zelinger, J. P. Snyder et H. J. Bestmann, *Tetrahedron Letters* 2199 (1969).
⁵R. Seux, G. Morel et A. Foucaud, *Tetrahedron* **31**, 1335 (1975).
⁶T. Koenig et H. Fischer, *Free Radicals* (Edited by J. K. Kochi), Vol. 1, p. 157. Wiley, New York (1973).
⁷H. R. Ward, *Ibid.* **1**, 239 (1973).
⁸M. T. Reets, *Angew. Chem., Int. Ed.* **11**, 129, 131 (1972); *Tetrahedron* **29**, 2189 (1973).
⁹M. J. S. Dewar, *Tetrahedron, Suppl.* **8**, 75 (1966).
¹⁰H. E. Zimmerman, *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 1563 (1966).
¹¹H. J. Bestmann et O. Rothe, *Angew. Chem., Int. Ed.* **3**, 512 (1964).
¹²J. B. Hendrickson, C. Hall, R. Rees et J. F. Templeton, *J. Org. Chem.* **30**, 3312 (1965).
¹³R. E. K. Winter, *Tetrahedron Letters* 1207 (1965).
¹⁴G. W. Brown, R. C. Cookson, I. D. R. Stevens, T. C. W. Mak et J. Trotter, *Proc. Chem. Soc.* 87 (1964).
¹⁵M. F. Chasle-Pommeret, M. Leduc, A. Foucaud, M. Hassairi et E. Marchand, *Tetrahedron* **29**, 1419 (1973).
¹⁶R. Appel, F. Knoll et H. Veltmann, *Angew. Chem. Internat. Edit.* **15**, 315 (1976).
¹⁷R. Appel, F. Knoll, W. Michel, W. Morbach, H. D. Wihler et H. Veltmann, *Chem. Ber.* **109**, 58 (1976).
¹⁸J. P. Almange, *C.R. Acad. Sci.* **257**, 3612 (1963).
¹⁹F. Kaplan, G. Singh et H. Zimmer, *J. Phys. Chem.* **67**, 2509 (1963).