

This article was downloaded by:

On: 29 January 2011

Access details: Access Details: Free Access

Publisher Taylor & Francis

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713618290>

OXYDES DE DIAZAPHOSPHOLINES-1,2,3: SYNTHESE ET ETUDE SPECTROGRAPHIQUE IR ET DE RMN ^1H , ^{31}P , ^{13}C

Azaiez Ben Akacha^a; Naceur Ayed^a; Belgacem Baccar^a

^a Département de Chimie, Faculté des Sciences, Tunisie

To cite this Article Akacha, Azaiez Ben , Ayed, Naceur and Baccar, Belgacem(1991) 'OXYDES DE DIAZAPHOSPHOLINES-1,2,3: SYNTHESE ET ETUDE SPECTROGRAPHIQUE IR ET DE RMN ^1H , ^{31}P , ^{13}C ', Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 55: 1, 205 – 210

To link to this Article: DOI: 10.1080/10426509108045942

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/10426509108045942>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

OXYDES DE DIAZAPHOSPHOLINES-1,2,3: SYNTHESE ET ETUDE SPECTROGRAPHIQUE IR ET DE RMN ^1H , ^{31}P , ^{13}C

AZAI EZ BEN AKACHA, NACEUR AYED et BELGACEM BACCAR

Département de Chimie, Faculté des Sciences de Tunis, 1060 Tunisie

(Received March 14, 1990; in final form April 16, 1990)

Δ^5 -3-diméthylamino-3-oxo-1,2,3-diazaphospholines are prepared by cyclisation of bis(diméthylamino)phosphinallene oxides containing two electrophilic sites in position 1,3 (phosphorus atom and medium carbon allenic) with hydrazine derivatives. Mechanistic explanations of these results have been described by NMR. The IR and the ^{31}P , ^{13}C , ^1H chemical shifts of diazaphospholines oxides are commented.

Key words: Phosphore; diazaphospholine; bis(diméthylamino)phosphinallene oxide; heterocycle; RMN ^{31}P ; RMN ^{13}C ; IR.

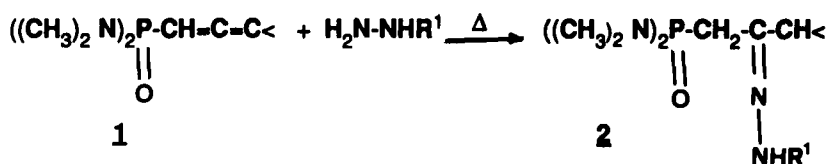
INTRODUCTION

Peu de travaux ont été publiés sur la synthèse des oxydes de diazaphospholines-1,2,3. Les principaux substrats utilisés pour leur obtention sont les azoalcènes,^{1,2,3} les diazaphospholes,^{4–8} les diazaphospholines⁹ et les hydrazones.^{10,11} La synthèse directe proposée dans ce travail utilise l'action des hydrazines primaires sur les oxydes de bis(diméthylamino)phosphinallènes.¹²

Les résultats de la résonance magnétique nucléaire des noyaux ^{31}P , ^1H et ^{13}C ont permis de déterminer sans ambiguïté la structure des oxydes de diazaphospholines obtenus.¹³

RESULTATS ET DISCUSSION

Les phosphoallènes sont connus pour réagir avec les hydrazines primaires et conduire à des hydrazones de β -cétophosphonates ou de β -céto oxydes de phosphines.^{11–15} Quand le phosphore porte des groupements nucléofuges ces hydrazones sont susceptibles de se cycliser- après attaque du motif "NHR¹" sur le site phosphoré- en oxydes de diazaphospholines-1,2,3. C'est ce que l'on observe ici; les substituants du phosphore étant des groupements diméthylamino (Schéma-1).



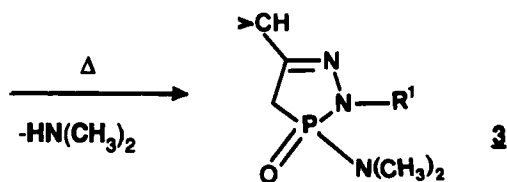


Schéma-1

	<u>3a</u>	<u>3b</u>	<u>3c</u>	<u>3d</u>	<u>3e</u>	<u>3f</u>
R ¹	H	H	H	CH ₃	CH ₃	C ₆ H ₅
R ² = >CH—	CH ₃	CH(CH ₃) ₂	c—C ₆ H ₁₁	CH ₃	CH(CH ₃) ₂	CH ₃

Ce schéma théorique est confirmé par une étude en RMN du ³¹P de l'évolution du mélange réactionnel. Les hydrazones phosphorées **2** sont toujours mises en évidence et dans un cas (R¹ = C₆H₅) isolée et identifiée. Les oxydes de diazaphospholines **3** sont obtenus avec des rendements de l'ordre de 50%. Leur structure est confirmée par une étude spectrographique IR et de RMN du ¹H, ³¹P, ¹³C.

Ayant noté une différence de comportement entre l'hydrazine et la méthylhydrazine d'une part et la phénylhydrazine d'autre part nous analysons séparément leur action sur les substrats phosphoalléniques.

Action de l'hydrazine et la méthylhydrazine

Nous n'avons pas pu isoler au cours de nos essais les hydrazones phosphorées **2** correspondantes à ces deux hydrazines. Ces intermédiaires se cyclisent, au fur et à mesure de leur formation, en oxydes de diazaphospholines **3**. Nous décrivons à titre d'exemple ce que l'on observe sur les spectres de divers prélèvements effectués sur un mélange réactionnel de phosphollène **1c** et d'hydrazine.

Le spectre de RMN ³¹P effectué après 30 minutes présente deux signaux l'un intense à δ = 27.3 (**1c**) et un autre de faible intensité à δ = 33.6 (**2c**). Un troisième signal à δ = 45.9 dû à la diazaphospholine (**3c**) apparaît quand le prélèvement est effectué après cinq heures. Les signaux à δ = 27.3 et δ = 33.6 disparaissent, le premier après 14 heures et le second après 36 heures de chauffage. Seul subsiste dans ce dernier cas le pic à δ = 45.9 (**3c**). Des observations similaires sont faites lorsque l'on remplace l'hydrazine par la méthylhydrazine et le phosphoallène **1c** par **1a** ou **1b**.

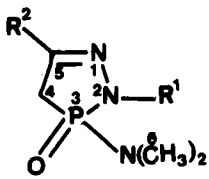
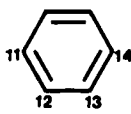
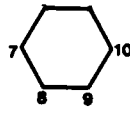
Action de la phénylhydrazine

Le groupement "NHC₆H₅" étant peu réactif, la cyclisation se trouve ralentie et on peut isoler dans ce cas l'hydrazone intermédiaire **2f**. Celle-ci est obtenue à l'état pur après six heures de chauffage des deux réactants dans le chloroforme. Le passage de **2f** à **3f** nécessite un chauffage de 5 heures dans le toluène.

Effectué directement à reflux du toluène la réaction du schéma-1 est totale après 6 heures.

Les caractéristiques spectrales IR et de RMN du ³¹P, ¹H seront données dans la partie expérimentale, celles de ¹³C sont consignées dans le Tableau I.

TABLEAU I
 δ ^{13}C pour les diazaphospholines-1,2,3

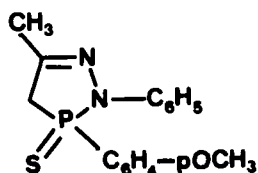
			R ¹ 	R ² 		
	3a	3b	3c	3d	3e	3f
C ₄ (¹ JCP)	27.6(116.0)	23.9(116.0)	24.7(116.0)	28.9(115.9)	29.9(116.0)	30.8(122.1)
C ₅ (² JCP)	149.2(11.0)	157.5(11.0)	154.5(11.0)	146.5(8.5)	154.0(8.5)	148.6(7.3)
C ₆ (² JCP)	35.5(3.7)	35.5(4.9)	35.9(4.9)	35.1(4.9)	34.7(4.9)	35.3(—)
C ₇ (³ JCP)	19.2(4.9)	32.4(5.0)	42.4(3.7)	19.3(4.9)	31.3(3.7)	19.9(—)
C ₈ (⁴ JCP)	—	19.5(2.4)	34.6(—)	—	19.0(—)	—
C ₉	—	—	30.2	—	—	—
C ₁₀	—	—	25.7	—	—	—
C ₁₁ (² JCP)	—	—	—	31.0(6.1)	30.3(6.1)	141.06(6.1)
C ₁₂	—	—	—	—	—	115.5
C ₁₃	—	—	—	—	—	128.9
C ₁₄	—	—	—	—	—	122.0

Spectroscopie IR

Les oxydes de diazaphospholines dérivant de l'hydrazine (**3a**, **3b** et **3c**) montrent dans la région de 3500–3200 cm⁻¹ deux bandes, l'une fine à 3440 cm⁻¹ attribuable à ν NH (libre) et l'autre large avec un maximum à 3250 cm⁻¹ caractéristique d'un NH associé. Cette association du type N-H O=P peut être intra ou intermoléculaire. Le fait que la bande large à 3250 cm⁻¹ disparaît complètement en solution diluée (0.02 mole/l dans le chloroforme par exemple) permet de penser qu'il s'agit d'une association intermoléculaire.

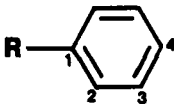
Spectroscopie RMN du ^{13}C

Les déplacements chimiques des carbones du cycle diazaphospholinique justifient bien la structure des composés synthétisés. L'un des carbones (C₄) est bien sp₃ (δ = 32.1 à 30.8) et l'autre (C₅) est sp₂ (δ = 146.5 à 157.5). Ce dernier carbone est influencé par le substituant qu'il porte et dans une moindre mesure par celui porté



(A)

TABLEAU II
 δ ^{13}C du cycle phényle dans le motif hydrazonique

		$\delta\text{C}_1 = 128.5 + Z_1$			
R	Z_1	Z_2	Z_3	Z_4	
Cycle diazaphospholinique (3f)	12.5	-13.0	0.4	-6.5	
$\text{H}_2\text{N}-\text{NH}-^{16}$	22.8	-16.5	0.5	-9.6	

par l'azote-2. On observe ainsi pour un $\text{R}^1 = \text{CH}_3$ un déblindage de 5 et 8 quand on passe de $\text{R}^2 = \text{CH}_3$ respectivement à $\text{R}^2 = \text{cyclohexyle}$ et $\text{R}^2 = \text{isopropyle}$. Les déplacements chimiques du C_4 sont légèrement influencés par la nature de R^2 . Mais ces modifications sont mineures à côté de celles provoquées par un changement de l'environnement du phosphore.

Le C_4 résonne à $\delta = 30.8$ dans l'enchaînement (**3f**) et à $\delta = 46.9$ dans l'enchaînement (**A**) par exemple.¹⁰ Le couplage $^1\text{JPC}_4$ est encore plus affecté par les groupements portés par le phosphore. On note pour (**3f**) un $^1\text{JPC}_4$ de 122.1 Hz et pour (**A**) un $^1\text{JPC}_4$ de 77.1 Hz.

Les autres carbones ont des paramètres qui sont très peu modifiés par les substituants du cycle. La comparaison des déplacements chimiques des carbones du noyau phényle de la phénylhydrazine et de la diazaphospholine **3f** permet de dégager les incréments Z_i des carbones phényle (Tableau II).

Spectroscopie RMN du ^1H

Les déplacements chimiques de RMN du ^1H sont en accord avec la littérature.^{10,11} Le déplacement chimique du CH_2 -se situe à 2.5 et la constante de couplage ^2JPH dépend du substituant R .² Ainsi pour $\text{R}^2 = \text{CH}_3$, ^2JPH est de 12.2 Hz dans **3a** et de 14.4 Hz dans **3f**; alors que pour $\text{R}^2 = \text{isopropyle}$ ou cyclohexyle la valeur de ^2JPH est 19.5 Hz (**3b**) et 21.7 Hz (**3c**). Le signal du proton du motif HNP(O) **3(a-c)** apparaît vers 7.0 ($^2\text{JPH} = 15.0$ Hz); ce qui caractérise un proton acide. Cette acidité explique la valeur élevée 3440 cm^{-1} de νNH observée en IR.

PARTIE EXPERIMENTALE

Les spectres RMN de ^1H , ^{31}P et ^{13}C ont été enregistrés en solution dans CDCl_3 sur un spectrographe Bruker WP 80. Les déplacements chimiques sont comptés positivement à champ faible par rapport au TMS comme référence interne pour le ^1H et le ^{13}C et par rapport à H_3PO_4 à 85% comme référence externe pour le ^{31}P . Un capillaire contenant D_2O a été utilisé pour l'enregistrement des spectres RMN ^{31}P dans l'étude mécanistique de la cyclisation. Les spectres IR ont été enregistrés en solution dans CHCl_3 dans une cuve de NaCl d'épaisseur 0.2 mm, sur un spectromètre Perkin Elmer modèle 681 dont la précision des mesures est de 2 cm^{-1} dans le domaine $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$.

Préparation des oxydes de bis (diméthylamino) phosphinallènes 1(a-c).^{17,18,19} A un mélange de 0.1 mole d' α -alcyne alcool et de 0.1 mole de triéthylamine dans 150 ml de benzène refroidi dans un bain de glace-sel, on ajoute goutte à goutte sous agitation une solution benzénique renfermant 0.1 mole de

((CH₃)₂N)₂PCl et 50 ml de benzène. L'addition terminée on continue l'agitation une heure environ à froid puis jusqu'au retour à température ambiante. On porte le mélange réactionnel sous reflux de benzène pendant une heure. On filtre la solution chaude. On lave le chlorhydrate de triéthylamine avec du benzène à chaud. Le filtrat est concentré puis distillé sous pression réduite.

1a Eb/0.8 mm: 110°C. Rdt. 50%. RMN ³¹P: δ = 22.9

1b Eb/0.22 mm: 112°C. Rdt. 73%. RMN ³¹P: δ = 23.9

1c Eb/0.3 mm: 142°C. Rdt. 60%. (solvant utilisé: ether). RMN ³¹P: δ = 24.1

Préparation des oxydes de diazaphospholines: 3(a-f). On mélange, sous atmosphère inerte, dans 50 ml de toluène 0.03 mole d'oxyde de bis(diméthylamino)phosphinallène **1** et 0.03 mole d'hydrazine primaire (R¹ = H, CH₃, C₆H₅) puis on chauffe la solution ainsi obtenue six heures à reflux du solvant. L'élimination du toluène par distillation sous vide permet de récupérer un solide (suffisamment pur) ou liquide à purifier par distillation sous pression réduite.

3a Eb/0.6 mm: 140°C Rdt. 48% RMN ³¹P: δ = 43.3. RMN ¹H: δ = 2.4 (²J_{HP} = 12.5 Hz, P—CH₂—C₅), 2.0 (⁴J_{HP} = 1.5 Hz, C₅—CH₃), 6.9 (²J_{HP} = 15.1 Hz, P—N₂—H), 2.7 (³J_{HP} = 10.0 Hz, P—N—CH₃). IR: νNH(libre) = 3440 cm⁻¹, νNH(as.) = 3250 cm⁻¹, νC=N=1605 cm⁻¹.

3b Eb/0.6 mm: 144°C Rdt. 50% RMN ³¹P: δ = 43.2. RMN ¹H: δ = 2.5 (²J_{HP} = 19.5 Hz, P—CH₂—C₅), 2.6 (C₅—CH), 1.1 (C₅—C—CH₃), 7.0 (²J_{HP} = 15.0 Hz, P—N₂—H), 2.7 (³J_{HP} = 10.0 Hz, P—N—CH₃). IR: νNH(libre) = 3445 cm⁻¹, νNH(as.) = 3250 cm⁻¹, νC=N=1605 cm⁻¹.

3c Fusion: déc. Rdt. 51%. RMN ³¹P: δ = 41.7. RMN ¹H: δ = 2.5 (²J_{HP} = 21.7 Hz, P—CH₂—C₅), 2.0 (C₅—C₆H₁₁), 3.0 (²J_{HP} = 15.4 Hz, P—N₂—H), 2.7 (³J_{HP} = 10.0 Hz, P—N—CH₃). IR: νNH(libre): 3440 cm⁻¹, νNH(as.)=3250 cm⁻¹, νC=N=1605 cm⁻¹.

3d Eb/2 mm: 122°C Rdt. 44%. RMN ³¹P: δ = 41.7. RMN ¹H: δ = 2.5 (²J_{HP} = 12.2 Hz, P—CH₂—C₅), 2.0 (⁴J_{HP} = 0.7 Hz, C₅—CH₃), 3.0 (³J_{HP} = 7.1 Hz, P—N₂—CH₃), 2.7 (³J_{HP} = 9.8 Hz, P—N—CH₃). IR: νC=N 1605 cm⁻¹.

3e Eb/0.3 mm: 128°C. Rdt. 46%. RMN ³¹P: δ = 41.6. RMN ¹H: δ = 2.5 (²J_{HP} = 17.1 Hz, P—CH₂—C₅), 2.6 (C₅—CH₃), 1.1 (C₅—C—CH₃), 3.0 (³J_{HP} = 7.1 Hz, P—N₂—CH₃), 2.7 (³J_{HP} = 10.0 Hz, P—N—CH₃). IR: νC=N=1600 cm⁻¹.

3f Fusion: 115°C Rdt. 48%. RMN ³¹P: δ = 37.1. RMN ¹H: δ = 2.5 (²J_{HP} = 14.4 Hz, P—CH₂—C₅), 2.1 (⁴J_{HP} = 1.0 Hz, C₅—CH₃), 7.2 (N₂—C₆H₅), 2.6 (³J_{HP} = 10.3 Hz, P—N—CH₃). IR: νC=N=1605 cm⁻¹.

Préparation de l'hydrazone phosphorée 2f.¹⁴ Un mélange de 0.03 mole de **1a** et de 0.03 mole de phénylhydrazine dans 150 ml de chloroforme, réalisé et maintenu sous atmosphère inerte est chauffé à reflux pendant six heures. Après évaporation du solvant **2f** est récupéré sous forme d'un solide ne nécessitant pas de recristallisation.

2f Fusion: 109°C. Rdt. 50%.

2f(Z) RMN ³¹P: δ = 30.4. RMN ¹H: δ = 2.6 (³J_{HP} = 9.7 Hz, P—N—CH₃), 3.0 (²J_{HP} = 17.8 Hz, P—CH₂—C=N—N), 9.7 (C=N—N—H), 7.1 (C=N—N—C₆H₅), 2.1 (⁴J_{HP} = 2.0 Hz, P—C—C—CH₃). IR: νNH=3250 cm⁻¹.

2f(E): RMN ³¹P: δ = 30.8. RMN ¹H: δ = 2.6 (³J_{HP} = 9.5 Hz, (P—N—CH₃), 2.9 (²J_{HP} = 17.1 Hz, P—CH₂—C=N—N), 9.7 (C=N—N—H) 7.1 (C=N—N—C₆H₅), 2.0 (⁴J_{HP} = 2.9 Hz, P—C—C—CH₃). IR: νNH=3250 cm⁻¹.

REMERCIEMENTS

Les spectres de RMN ont été réalisés à l'Ecole Polytechnique de Palaiseau (France) au laboratoire de Monsieur le professeur F. Mathy (laboratoire associé au CNRS). Nous remercions Messieurs F. Mathy et C. Charrier pour leur aide et leur collaboration.

REFERENCES

1. G. Baccolini et P. E. Todesco, *J. Org. Chem.*, **39**, 2650 (1974).
2. G. Baccolini et P. E. Todesco, *Tetrahedron Letters*, **26**, 2313 (1978).
3. G. Baccolini, P. E. Todesco and G. Bartoli, *Phosphorus and Sulfur*, **9**, 203 (1980).

4. R. G. Bobkova, N. P. Ignatova, N. I. Shvetsov-Shilovski, V. V. Negrebetskii et A. F. Vasilev, *Zh. Obshch. Khim.*, **46**, 590 (1976).
5. J. H. Weinmaier, J. Lubert, A. Schmidpeter et P. Pohl, *Angew. Chem.*, **91**, 442 (1979); *Angew. Chem. Int. Ed.*, **18**, 412 (1979).
6. W. Rösch, M. Regitz, *Phosphorus and Sulfur*, **21**, 97 (1984).
7. A. Schmidpeter, K. Karaghiosoff, Azaphospholes, in: *Rings, Clusters and Polymers of Main Group and Transition Elements*, H. W. Roesky ed; Elsevier (1989), p. 307.
8. G. Baccolini, R. Dalpozzo, *Heteroatom Chem.*, **1** (1990), in press.
9. G. Baccolini, P. E. Todesco and G. Bartoli, *Phosphorus and Sulfur*, **10**, 387 (1981).
10. A. A. El-Barbary and S. O. Lawesson, *Tetrahedron*, **37**, 2647 (1981).
11. N. Ayed, B. Baccar, F. Mathis et R. Mathis, *Phosphorus and Sulfur*, **21**, 335 (1985).
12. A. Ben Akacha, N. Ayed, B. Baccar, Poster session, *ICHAC-1*, Kobe-Japan (1987).
13. A. Ben Akacha, N. Ayed, B. Baccar, Poster session, *ICPC-11*, Tallin U.R.S.S. (1989).
14. A. Ben Akacha, Doctorat de spécialité. Fac. Sci. Tunis, Tunisie. (1987).
15. A. Ben Akacha, N. Ayed, B. Baccar et C. Charrier, *Phosphorus and Sulfur*, **40**, 63 (1988).
16. E. Pretsch, T. Clerc, J. Seibl, W. Simon, *Tables of Spectral Data for Structure Determination of Organic Compound*. ¹³C NMR, ¹H NMR; IR; MS UV/VIS. Springer-Verlag, Berlin (1976).
17. A. P. Boisselle et N. A. Meinhardt, *J. Org. Chem.*, **27**, 1828 (1962).
18. V. Mark, *Tetrahedron Letters*, **7**, 281 (1962).
19. A. N. Pudovik, I. M. Aladzheva et L. N. Yakovenko, *Zh. Obshch. Khim.*, **35**, 1210 (1965).