

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>

REACTION DES O, O-DIETHYL OXO-1 ALKANEPHOSPHONATES AVEC LES DERIVES DE L'HYDRAZINE: UNE VOIE DE SYNTHESE DES HYDRAZONES α -PHOSPHONATEES ET DES HYDRAZIDES

Azaiez Ben Akacha^a; Salim Barkallah^a; Belgacem Baccar^a

^a Laboratoire de Synthèse Organique, Département de Chimie, Faculté des Sciences, Campus Universitaire, Tunisie

To cite this Article Akacha, Azaiez Ben , Barkallah, Salim and Baccar, Belgacem(1992) 'REACTION DES O, O-DIETHYL OXO-1 ALKANEPHOSPHONATES AVEC LES DERIVES DE L'HYDRAZINE: UNE VOIE DE SYNTHESE DES HYDRAZONES α -PHOSPHONATEES ET DES HYDRAZIDES', *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 69: 1, 163 – 166

To link to this Article: DOI: 10.1080/10426509208036865

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/10426509208036865>

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.

REACTION DES O,O-DIETHYL OXO-1 ALKANEPHOSPHONATES AVEC LES DERIVES DE L'HYDRAZINE: UNE VOIE DE SYNTHESE DES HYDRAZONES α -PHOSPHONATEES ET DES HYDRAZIDES

AZAIEZ BEN AKACHA, SALIM BARKALLAH et BELGACEM BACCAR
*Laboratoire de Synthèse Organique, Département de Chimie, Faculté des Sciences
Campus Universitaire 1060-TUNIS (Tunisie)*

(Received November 1, 1991; in final form January 6, 1992)

Under the normal conditions, the reaction of hydrazine and methylhydrazine with O,O-diethyl 1-oxoalkane phosphonates **1** proceeds by cleavage of the phosphorus-carbon bond and leads to the formation of diethylphosphite **2** and N-acylhydrazide **3**. A procedure has been developed for the synthesis of new primary hydrazone of O,O-diethyl 1-oxoalkane phosphonates **4**. A mechanism is proposed. The structure of those compounds **4** was confirmed by NMR and IR spectroscopy.

Key words: Phosphore; O,O-diethyl 1-oxoalkane phosphonates; hydrazine, methylhydrazine; hydrazone; RMN^{31}P ; RMN^{13}C ; RMN^1H ; IR.

INTRODUCTION

Quelques hydrazones α -phosphonatéés sont décrites dans la littérature. Leur synthèse utilise essentiellement l'addition des dérivés de la phényl hydrazine,^{1–3} de la tosylhydrazide^{4–8} et de la N,N-diméthylhydrazine⁹ sur les α -cétophosphonates. Dans ce travail nous montrons que l'hydrazine et la méthylhydrazine conduisent, suivant les conditions expérimentales, soit à l'hydrazide **3** soit à l'hydrazone α -phosphonatéée **4** (Schéma 1, voie a et voie b).¹⁰

Les résultats de la résonance magnétique nucléaire des noyaux ^{31}P ^1H ^{13}C et la spectroscopie IR ont permis de déterminer sans ambiguïté la structure des composés **2**, **3**, **4**.¹⁰

RESULTATS ET DISCUSSION

L'action des dérivés de la phénylhydrazine et de la tosylhydrazide sur les α -cétophosphonates est quantitative et conduit à l'hydrazone attendue.^{1–9} L'extension de cette réaction avec l'hydrazine a été tentée par M. P. Kaushik et col.³ qui n'ont pu obtenir l'hydrazone correspondante. Au cours de nos essais nous avons remarqué qu'en l'absence d'acide (voie a), l'hydrazone **4** se forme en effet à l'état de traces même an opérant à basse température (-10°C). L'attaque de l'hydrazine sur le groupement ($\text{C}=\text{O}$) est suivie d'une rupture rapide de la liaison $\text{P}-\text{C}$ et formation de l'hydrazide **3**. Notre objectif étant la synthèse d'hydrazone **4**, nous avons cherché des conditions expérimentales qui orientent la réaction vers l'addi-

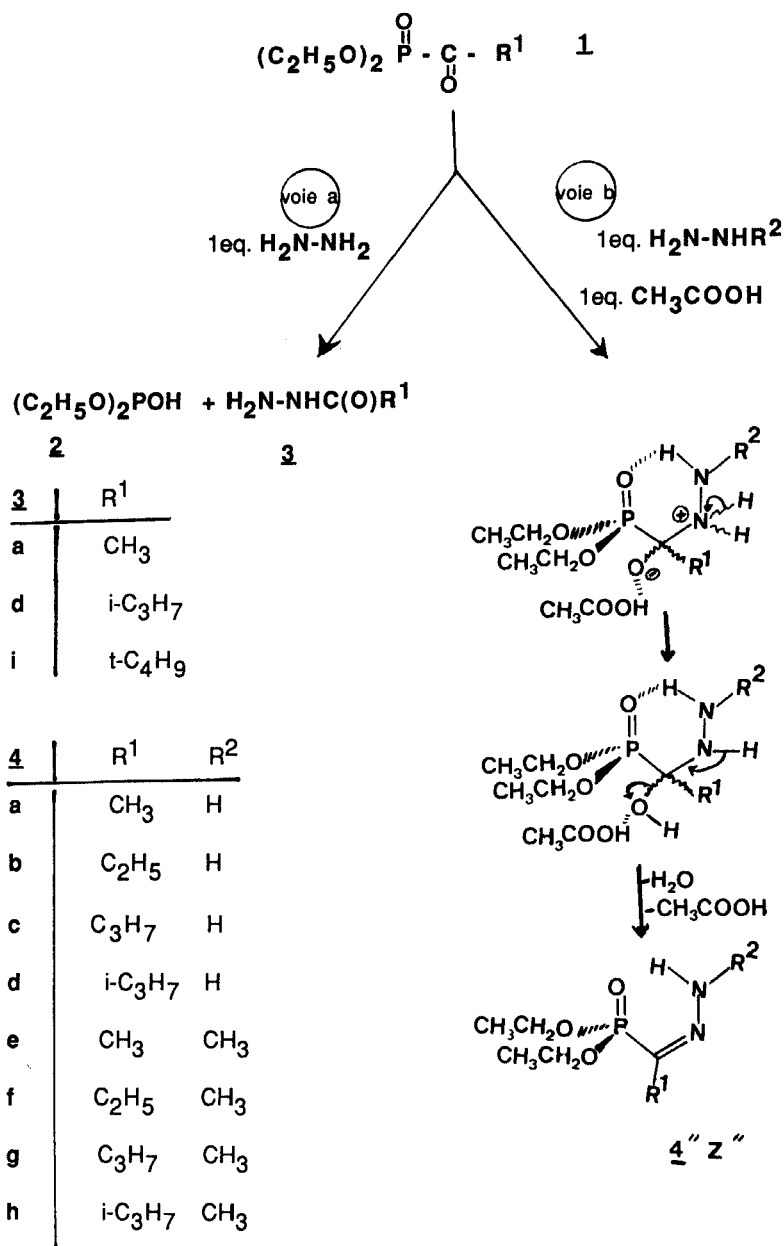


SCHÉMA I

tion. Nous avons constaté qu'en présence d'acide acétique utilisé en quantité stœchiométrique (voie b) l'hydrazine (ou la méthyl hydrazine) conduit sélectivement à l'hydrazone **4** de configuration "Z" comme le montre la spectroscopie IR. Cependant quand la cétone est encombrée (R_1 = tertiobutyle **1i**) c'est l'hydrazide **3** qui est obtenue et ceci quelques soient les conditions expérimentales (voie a et

TABLEAU I
 $\delta^{13}\text{C}$ des hydrazones 4

	$(\overset{5}{\text{C}}\text{H}_3\overset{4}{\text{C}}\text{H}_2\text{O})_2\text{P}(\text{O})\overset{1}{\text{C}}(\text{R}^1)=\text{N}-\text{NHR}^2 \quad \text{R}^1 = \overset{2}{\text{C}}\text{H}_3, \overset{2}{\text{C}}\text{H}_2\overset{3}{\text{C}}\text{H}_3, \text{R}^2=\overset{6}{\text{C}}\text{H}_3$					
	$\text{C}_1(^1\text{JCP})$	$\text{C}_2(^2\text{JCP})$	C_3	$\text{C}_4(^2\text{JCP})$	C_5	C_6
4a	135.6 (230.1)	11.8 (28.8)	-	61.6 (1.4)	15.8 -	- -
4e	130.8 (230.1)	11.8 (28.7)	-	61.8 (1.4)	16.0 -	37.4 -
4f	130.7 (230.1)	27.5 (28.8)	12.6 -	61.7 (1.4)	16.2 -	37.7 -

voie b). Ces observations permettent de proposer un mécanisme pour la formation de 2, 3 et 4 présenté dans le Schéma I.

Spectroscopie IR

Les hydrazones dérivant de l'hydrazine (**4a**, **4b**, **4c** et **4d**) montrent dans la région de $3500\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ deux bandes, l'une à 3460 cm^{-1} NH (libre) et l'autre à 3280 cm^{-1} caractéristique d'un NH associé. Le fait que cette bande, persiste en solution fortement diluée dans le chloroforme montre que l'association $\text{N}-\text{H} \dots \text{O}=\text{P}$ est intramoléculaire et que l'hydrazone obtenue est sous la forme "Z".

Pour les hydrazones **4(e-h)**, le spectre IR dans le chloroforme laisse apparaître une seule bande à 3280 cm^{-1} caractéristique d'un NH associé.

Spectroscopie RMN du ^{13}C

Les déplacements chimiques du ^{13}C (Tableau I) pour trois hydrazones (**4a**, **4e** et **4f**) sont en accord avec la structure proposée des composés synthétisés.¹¹⁻¹⁵

PARTIE EXPERIMENTALE

Les spectres RMN de ^{31}P , ^{13}C et ^1H ont été enregistrés en solution dans le CDCl_3 sur un spectrographe Bruker WP 90 (^{31}P), Bruker 250 (^{13}C , ^1H) et JEOL JNM-PMX 60 (^1H). Les déplacements chimiques sont comptés positivement à champ faible par rapport au TMS comme référence interne pour le ^{13}C et le ^1H et par rapport à H_3PO_4 à 85% comme référence externe pour le ^{31}P . Les spectres IR ont été enregistrés en solution dans CHCl_3 sur un spectromètre Perkin Elmer 681 dont la précision des mesures est de 2 cm^{-1} dans le domaine $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$.

Obtention des hydrazides 3 (voie a). A une solution de 0.03 moles d'hydrazine monohydratée dans 30 ml d'éthanol refroidi dans un bain de glace-sel, on ajoute goutte à goutte sous agitation 0.03 moles de O,O-diethyl oxo-1 alkane phosphonate dans 10 ml d'éthanol. L'addition terminée, on laisse le mélange sous agitation pendant 12 heures. La solution est ensuite concentrée sous vide puis distillée sous pression réduite.

3a Eb/1 mm : 82°C fusion : 63°C (produit commercial, A 830-9 ALDRICH 1990-1991 : fusion : $65\text{--}68^\circ\text{C}$) Rdt : 55%.

3d Fusion : 90°C Rdt : 60%.

3i Eb/1 mm : 90°C fusion : 67°C Rdt : 60%.

Préparation des O,O-diethyl oxo-1 alkane phosphonates (1, 2, 16–18) 1.

Préparation des hydrazones α -phosphonatéés 4(a–h) (voie b). A un mélange équimoléculaire de 0.03 moles d'hydrazine monohydratée (ou de la méthylhydrazine) et de 0.03 moles d'acide acétique glacial dans 30 ml d'éthanol, refroidi dans un bain de glace-sel, on ajoute goutte à goutte sous agitation 0.03 moles de O,O-diethyl oxo-1 alkane phosphonates dans 10 ml d'éthanol. L'addition terminée, on continue l'agitation 12 heures. La solution obtenue est concentrée sous-vide. Le résidu est repris par 30 ml de chloroforme, séché sur MgSO₄ anhydre. Le solvant est de nouveau chassé sous-vide et le résidu distillé sous pression réduite. Les produits **4(a–d)** sont colorés en rose et les composés **4(e–h)** en jaune.

4a Eb/1.5 mm : 110°C Rdt : 50% RMN ³¹P : δ = 12.7 RMN ¹H : δ = 1.4 (CH₃—C—O), 4.2 (C—CH₂—O), 1.9 (³JHP = 10.9 Hz, P—C—CH₃), 6.2 (N—NH₂).

4b Eb/2 mm : 100°C Rdt : 55% RMN ³¹P : δ = 13.0 RMN ¹H : δ = 1.4 (CH₃—C—O), 4.2 (C—CH₂—O), 2.3 (P—C—CH₂—), 1.1 (C—C—CH₃), 6.4 (N—NH₂).

4c Eb/1.5 mm : 120°C Rdt 60% RMN ³¹P : δ = 12.6 RMN ¹H : δ = 1.4 (CH₃—C—O), 4.2 (C—CH₂—O), 2.3 (P—C—CH₂), 1.1 (C—C—CH₃), 0.9 (C—C—CH₃), 6.4 (N—NH₂).

4d Eb/1.5 mm : 105°C Rdt : 60% RMN ³¹P : δ = 8.5 RMN ¹H : δ = 1.4 (CH₃—C—O), 4.2 (C—CH₂—O), 2.6 (P—C—CH), 1.2 (C—C(CH₃)₂), 7.4 (N—NH₂).

4e Eb/2.4 mm : 125°C Rdt: 50% RMN ³¹P : δ = 8.5 RMN ¹H : δ = 1.4 (CH₃—C—O), 4.2 (C—CH₂—O), 1.5 (³JHP = 11.1 Hz, P—C—CH₃), 3.2 (N—N—CH₃), 5.8 (N—NH).

4f Eb/1.2 mm : 68°C Rdt : 45% RMN ³¹P : δ = 10.3 RMN ¹H : δ = 1.4 (CH₃—C—O), 4.2 (C—CH₂—O), 2.3 (P—C—CH₂), 1.1 (C—C—CH₃), 3.0 (N—N—CH₃), 8.6 (N—H).

4g Eb/1 mm : 90°C Rdt : 51% RMN ³¹P : δ = 10.1 RMN ¹H : δ = 1.4 (CH₃—C—O), 4.2 (C—CH₂—O), 2.2 (P—C—CH₂), 1.1 (C—C—CH₃), 0.9 (C—C—CH₃), 3.1 (N—N—CH₃), 8.6 (N—NH).

4h Eb/1.2 mm : 70°C Rdt : 48% RMN ³¹P : δ = 10.3 RMN ¹H : δ = 1.4 (CH₃—C—O), 4.2 (C—CH₂—O), 2.6 (P—C—CH), 1.1 (C—C(CH₃)₂), 3.0 (N—N—CH₃), 8.5 (N—NH).

REMERCIEMENTS

Les spectres de RMN du ³¹P ont été réalisés à l'Université Paul Sabatier de Toulouse (France) et ceux de RMN du ¹³C et du ¹H à l'Institut de Chimie-Physiologie de Tübingen (Germany). Nous remercions le Professeur J. Barrans et Melle M. T. Boisdon (Toulouse), Y. El Abed et son Professeur Responsable (Tübingen) pour leur aide.

REFERENCES

1. K. D. Berlin et H. A. Taylor, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 3862 (1964).
2. K. D. Berlin, D. M. Hellwege et M. Nagabhushanam, *J. Org. Chem.*, **30**, 1265 (1965).
3. M. P. Kaushik, B. Lal, C. D. Raghuvveran et R. Vaidyanathaswamy, *J. Org. Chem.*, **47**, 3503 (1982).
4. M. Regitz, W. Anschütz et A. Liedhegener, *Chem. Ber.*, **101**, 3734 (1968).
5. D. Seyferth, R. S. Marmor et P. Hilbert, *J. Org. Chem.*, **36**, 1379 (1971).
6. W. Welter, A. Hartmann et M. Regitz, *Chem. Ber.*, **111**, 3068 (1978).
7. W. Theis et M. Regitz, *Tetrahedron*, **41**, 2625 (1985).
8. E. Zbiral, E. Öhler, G. Penz et M. El Badawi, *Phosphorus and Sulfur*, **18**, 357 (1983).
9. Z. H. Kudzin et A. Kotynski, *Synthesis*, 1028 (1980).
10. A. Ben Akacha, S. Barkallah et B. Baccar, ESOC-7, Abstr. p. 199, Namur-Belgium (1991).
11. A. Ben Akacha, Doctorat de Spécialité. Fac. Sci. Tunis, Tunisie (1987).
12. A. Ben Akacha, N. Ayed, B. Baccar et C. Charrier, *Phosphorous and Sulfur*, **40**, 63 (1988).
13. A. Ben Akacha, N. Ayed et B. Baccar, *Phosphorus, Sulfur and Silicon*, **55**, 205 (1991).
14. 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).
15. M. R. M. D. Charandabi, M. L. Ettel, M. P. Kaushik, J. H. Huffman et K. W. Morse, *Phosphorus, Sulfur and Silicon*, **44**, 223 (1989).
16. M. I. Kabachnik and P. A. Rossiiskaya, *Bull. Acad. Sci. USSR, Classe Sci. Chim*, 364 (1945); *Chem. Abstr.*, **40**, 4688 (1946).
17. M. I. Kabachnik and P. A. Rossiiskaya, *Bull. Acad. Sci. USSR, Classe Sci. Chim*, 597 (1945); *Chem. Abstr.*, **41**, 88 (1947).
18. A. K. Bhattacharya et G. Thyagarajan, *Chem. Rev.*, **81**, 415 (1981).