

This article was downloaded by:

On: 28 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>

ACTION DU REACTIF DE LA WESSON SUR LES HYDRAZONES γ -PHOSPHONATEES: SYNTHESE DE NOUVEAUX DERIVES DE LA Δ^5 -3-THIOXO-1,2,3-DIAZAPHOSPHOLINE

Soufiane Touil^a; Mohamed Taieb Ben Dhia^a; Hedi Zantour^a; Belgacem Baccar^a

^a Laboratoire de Synthèse Organique. Faculté des Sciences, Tunis, Tunisie

To cite this Article Touil, Soufiane , Dhia, Mohamed Taieb Ben , Zantour, Hedi and Baccar, Belgacem(1996) 'ACTION DU REACTIF DE LA WESSON SUR LES HYDRAZONES γ -PHOSPHONATEES: SYNTHESE DE NOUVEAUX DERIVES DE LA Δ^5 -3-THIOXO-1,2,3-DIAZAPHOSPHOLINE', Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 119: 1, 295 – 302

To link to this Article: DOI: 10.1080/10426509608043487

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/10426509608043487>

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.

ACTION DU REACTIF DE LAWESSON SUR LES HYDRAZONES γ -PHOSPHONATEES: SYNTHESE DE NOUVEAUX DERIVES DE LA Δ^5 -3-THIOXO-1,2,3-DIAZAPHOSPHOLINE

SOUFIANE TOUIL, MOHAMED TAIEB BEN DHIA, HEDI ZANTOUR*,
et BELGACEM BACCAR

Laboratoire de Synthèse Organique, Faculté des Sciences, 1060-Tunis (Tunisie)

(Received 18 September 1996; In final form 5 November 1996)

The Lawesson reagent (L.R) reacts with phenylhydrazones of ketones γ -disubstituted phosphonates and phosphine oxide **1** to give 1,2,3-diazaphospholine derivatives **2** and **2'**. Two diastereomers were obtained in some cases. The structure of the products **2** and **2'** is confirmed by NMR and IR spectroscopy.

Keywords: Hydrazone- γ -phosphonates; diazaphospholine; ketone; Lawesson reagent; diastereoisomers; RMN ^{31}P ; RMN ^{13}C ; RMN ^1H ; IR

INTRODUCTION

Au cours d'une étude sur les propriétés des cétophosphonates, nous avons montré que les hydrazones de β -cétophosphonates traitées par le réactif de Lawesson conduisent sélectivement à des Δ^5 -3-thioxo-1,2,3-diazaphospholines substituées en position 5 par un groupement méthylphosphonate.¹

L'extension de cette réaction aux hydrazones de γ -cétophosphonates nous a permis d'isoler, avec de bons rendements, des Δ^5 -3-thioxo-1,2,3-diazaphospholines substituées en position 4 ou 5 par un groupement méthyl ou éthylphosphonate.

*Corresponding author.

RESULTATS ET DISCUSSION

La condensation mole à mole d'une N-phénylhydrazone issue d'une γ -cétophosphonate et du réactif de Lawesson, réalisée à reflux du toluène (ou du benzène), conduit suivant la nature des substituants des carbones en α , α' de l'insaturation $C=N$, soit à une diazaphospholine (**2** ou **2'**) soit à un mélange de deux diazaphospholines isomères (**2** + **2'**). Le rendement global de la réaction est de l'ordre de 80%. (SCHÉMA 1).

Quand l'hydrazone dérive d'une γ -cétophosphonate comportant le motif $-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{CH}_3$ (hydrazones **1a** et **1b**), la réaction fournit un mélange de deux diazaphospholines isomères (**2** + **2'**) dans les proportions 2/1; la diazaphospholine la moins substituée (**2**) étant majoritaire. Ce résultat est surprenant; lors d'un travail sur l'action du réactif de Lawesson sur les hydrazones de cétones méthylées ($\text{R}-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{CH}_3$), El Barbary et Lawesson² ont montré, en effet, que la réaction conduit sélectivement à la diazaphospholine la moins substituée. Il semble donc que le groupement phosphonate, en γ de la double liaison $C=N$, joue un rôle important (probablement par son effet inducteur attracteur) dans la disparition de cette sélectivité.

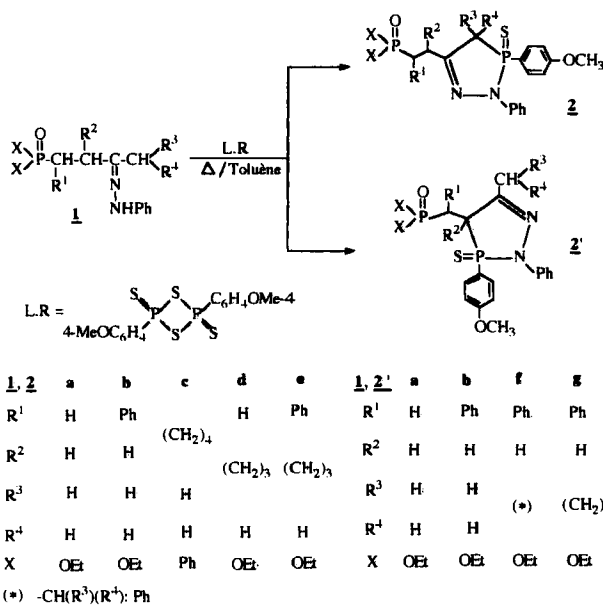


SCHÉMA 1

Si l'un des carbones en α ou en α' de l'insaturation $C=N$ porte un substituant (hydrazones **1c**, **1d**, **1e**, **1f** et **1g**), du fait de l'encombrement stérique, la réaction devient de nouveau sélective et on isole seulement la diazaphospholine la moins substituée.

Nous avons constaté que lorsque le carbone adjacent au groupement phosphonate est asymétrique, la ou les diazaphospholines sont obtenues, comme le montre les données de la RMN, sous forme d'un mélange de deux diastéréoisomères.

ETUDE SPECTROGRAPHIQUE

L'analyse des spectres de RMN du 1H , du ^{31}P et du ^{13}C montre un dédoublement de certains signaux pour les diazaphospholines présentant un carbone asymétrique en α du $P=O$ en plus du phosphore asymétrique $P=S$. Un tel dédoublement peut être attribué à la coexistence de deux diastéréoisomères. Nous désignerons par l'indice 1 le majoritaire et par l'indice 2 le minoritaire.

L'examen des spectres de RMN du 1H des diazaphospholines présentant un carbone asymétrique en α du $P=O$, montre que les deux CH_3 ainsi que les deux CH_2 des deux groupements éthoxy sont magnétiquement non équivalents. Ceci peut être dû au voisinage du carbone chiral.

La RMN du ^{31}P met en évidence l'existence des deux diastéréoisomères et permet d'en déterminer les proportions. Il est à signaler que pour les composés **2'**, nous n'avons pas observé de couplage en 3J , entre les deux phosphores $P=O$ et $P=S$.

Les déplacements chimiques des noyaux de phosphore, exprimés en ppm, ainsi que les proportions relatives des deux diastéréoisomères sont rassemblés dans le TABLEAU I.

TABLEAU I Déplacements chimiques des noyaux de phosphore (en ppm)

Composé	2a	2b ₁	2b ₂	2c ₁	2c ₂	2d	2e ₁	2e ₂
δ P=O	78,8	26,8	26,3	38,4	38,4	69,3	27,6	27,1
δ P=S	94,8	67,6	66,9	69,6	68,5	93,1	67,9	67,1
%diastéréomères	—	62	38	58	42	—	59	41
Composé	2'a	2'b ₁	2'b ₂	2'f ₁	2'f ₂	2'g ₁	2'g ₂	
δ P=O	68,2	66,5	67,2	68,2	67,4	69,3	68,1	
δ P=S	95,0	95,6	96,1	95,7	95,1	93,1	92,4	
%diastéréomères	—	52	48	64	36	68	32	

TABLEAU II ¹³C NMR: δ en ppm (J_{CP} en Hz) pour les diazaphospholines 2 et 2'

	2a	2b ₁	2b ₂	2c ₁	2c ₂	2d	2e ₁	2e ₂
C ₄	27,9(106,0)	46,9(75,9)	45,2(76,8)	44,0(77,0)	45,3(76,6)	43,7(78,0)	44,0(79,1)	43,2(78,0)
C ₅	132,2(15,9)	140,9(6,6)	149,5(18,3)	141,0(18,4)	154,9(25,7)	148,0(4,0)	140,8(7,8)	149,2(5,3)
	(13,3)			(5,4)	(3,2)			
C ₆₋₈	113,3-137,2	113,6-135,2	113,6-135,2	114,0-133,9	114,0-133,9	113,7-134,8	113,3-135,1	113,3-135,1
C ₉	162,2(2,6)	163,0(3,8)	162,9(2,6)	162,9(3,2)	162,9(3,2)	163,3(3,1)	163,0(3,5)	162,8(2,9)
C ₁₀	55,1	55,4	55,4	55,4	55,3	55,5	55,4	55,4
C ₁₁	27,8	33,0(4,2)	32,5(4,2)	40,1(23,4)	40,1(23,4)	41,3(15,7)	40,2(13,2)	40,0(12,7)
C ₁₂	19,2(124,7)	42,2(139,3)	41,7(139,2)	37,9(102,7)	38,9(101,9)	29,2(72,1)	44,8(103,1)	44,2(102,9)
C ₁₃	113,3-137,2	113,6-135,2	113,6-135,2	114,0-133,9	114,0-133,9	113,7-134,8	113,3-135,1	113,3-135,1
C ₁₄	61,1(6,6)	62,4-63,3	62,4-63,3	114,0-133,9	114,0-133,9	61,2(6,9)	62,1-63,2	62,1-63,2
C ₁₅	15,1(5,7)	16,1-16,4	16,1-16,4	-	-	16,1(5,7)	16,1-16,3	16,1-16,3
C ₁₆	-	113,6-135,2	113,6-135,2	26,8	26,1	-	113,3-135,1	113,3-135,1
C ₁₇	-	-	-	25,4(13,1)	25,2(14,3)	22,4(12,2)	23,1(11,7)	22,8(11,2)
C ₁₈	-	-	-	24,6	24,4	20,0(14,1)	21,0(12,1)	20,7(11,9)
C ₁₉	-	-	-	32,6(9,3)	32,1(9,1)	29,6	29,3	29,0

TABLEAU II (suite)

	$2'a$	$2'b_1$	$2'b_2$	$2'f_1$	$2'f_2$	$2'g_1$	$2'g_2$
C_4	31,6(103,2) (48,4)	28,5(105,7) (48,7)	33,2(53,8) (35,8)	30,1(115,5) (50,3)	33,3(68,6) (37,4)	31,5(123,7) (52,3)	34,4(60,1) (34,6)
C_5	149,2(2,6)	140,7(16,5) (6,5)	149,3(6,8) (6,8)	140,9(14,9) (6,8)	149,3(6,8) (6,5)	140,8(15,4) (7,9)	149,3(6,9) (6,7)
C_{6-8}	113,6-133,5	113,4-133,3	113,4-133,3	113,5-135,2	113,5-135,2	114,0-134,8	114,0-134,8
C_9	163,1(2,5)	162,8(4,2)	162,6(3,0)	162,9(3,5)	162,7(2,2)	163,0(3,9)	162,7(2,4)
C_{10}	55,3	55,4	55,3	55,4	55,4	55,5	55,5
C_{11}	113,6-133,5	113,4-133,3	113,4-133,3	113,5-135,2	113,5-135,2	114,0-134,8	114,0-134,8
C_{12}	27,0(120,3) (71,4)	46,0(140,3) (76,7)	48,1(108,5) (33,4)	46,6(139,9) (75,4)	48,5(110,8) (35,7)	47,0(138,1) (72,2)	49,1(101,2) (32,6)
C_{13}	61,5(6,5)	62,5-63,9	62,5-63,9	62,4-63,8	62,4-63,8	62,3-63,8	62,3-63,8
C_{14}	15,3(5,4)	15,1-16,2	15,1-16,2	14,5-15,8	14,5-15,8	14,0-15,3	14,0-15,3
C_{15}	27,9(17,2)	22,4(23,2)	27,6(18,1)	113,5-135,2	113,5-135,2	22,4(24,2)	22,2(8,3)
C_{16}	-	-	-	-	-	11,4	11,4
C_{17}	-	113,4-133,3	113,4-133,3	113,5-135,2	113,5-135,2	114,0-134,8	114,0-134,8

Les résultats de la RMN du ^{13}C (TABLEAU II) sont en accord avec les structures des diazaphospholines synthétisées et sont conformes à certaines données de la littérature.^{1,2} Le carbone sp^2 de type $\text{C}=\text{N}$ résonne dans la région de $\delta = 130$ à 150 ppm.^{3,4} Le carbone C_9 résonne vers $\delta = 162$ ppm et montre un couplage avec le phosphore $\text{P}=\text{S}$ avec une constante de couplage de l'ordre de 3 Hz.⁵

PARTIE EXPERIMENTALE

Les spectres de RMN de ^{31}P , ^{13}C , ^1H ont été enregistrés en solution dans CDCl_3 sur un spectrographe Bruker 300. Les déplacements chimiques, exprimés en ppm, 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 . Pour la RMN du ^1H , les multiplicités des signaux sont indiquées par les abréviations suivantes: s: singulet, d: doublet, t: triplet, q: quadruplet, qp: quintuplet, dt: doublet de triplets, dq: doublet de quadruplets, m: multiplet.

Les spectres IR ont été réalisés en solution dans le CHCl_3 sur un spectromètre Perkin Elmer Paragon 1000 PC dont la précision de mesure est de 4 cm^{-1} dans le domaine $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$.

Les points de fusion ont été déterminés par la méthode des capillaires avec un appareil Büchi.

La séparation des produits a été faite par chromatographie sur colonne de gel de silice 60 (Fluka).

Synthèse des Hydrazones γ -phosphonatéés 1

A $0,02$ mole de phénylhydrazine dans 20 ml d'éthanol (de chloroforme pour **1e**), refroidis dans un bain de glace-sel, on ajoute goutte à goutte et sous agitation $0,02$ mole de la γ -cétophosphonate correspondante⁶⁻⁸ dans 10 ml d'éthanol (de chloroforme pour **1e**). On laisse agiter pendant 12 heures. Après évaporation du solvant, le résidu obtenu est traité avec de l'éther de pétrole jusqu'à précipitation de l'hydrazone.

Synthèse des Diazaphospholines 2 et 2'

Un mélange de $0,01$ mole d'hydrazone phosphorée et $0,01$ mole de réactif de Lawesson dans 20 ml de toluène anhydre est chauffé sous reflux avec agitation magnétique jusqu'à disparition de la tâche correspondante à l'hydrazone (CCM).

On laisse le mélange revenir à la température ambiante. L'excès du réactif de Lawesson est filtré. Le filtrat est concentré sous vide et le résidu obtenu est séparé par chromatographie sur colonne de gel de silice en utilisant l'éther comme éluant.

2a: Huile, Rdt = 58% RMN ^1H : δ = 0.91 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{-P(S)}$), 1.30(t, 6H, $^3\text{J}_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-O}$), 1.32(dt, 2H, $^2\text{J}_{\text{HP}} = 55.0$ Hz, $^3\text{J}_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, $\text{CH}_2\text{-P(O)}$), 2.96(dt, 2H, $^3\text{J}_{\text{HP}} = 22.5$ Hz, $^3\text{J}_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, $\text{CH}_2\text{-C=N}$), 3.85 (s, 3H, O-CH_3), 4.20(dq, 4H, $^3\text{J}_{\text{HP}} = 17.2$ Hz, $^3\text{J}_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-O}$), 6.97–8.08(m, 9H, H arom.), IR: $\nu_{\text{C=N}} = 1594$ cm^{-1} , $\nu_{\text{P=S}} = 1102$ cm^{-1} , $\nu_{\text{P=O}} = 1265$ cm^{-1} .

2b: Fusion: 65°C, Rdt = 54% RMN ^1H : δ = 1.08–1.28(m, 6H, $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-O}$), 3.08–3.32(m, 4H, $\text{CH}_2\text{-C=N}$, $\text{CH}_2\text{-P(S)}$), 3.71(m, 1H, HC-P(O)), 3.79(s, 3H, O-CH_3), 3.98(m, 4H, $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-O}$), 6.76–7.98(m, 14H, H arom.), IR: $\nu_{\text{C=N}} = 1595$ cm^{-1} , $\nu_{\text{P=S}} = 1107$ cm^{-1} , $\nu_{\text{P=O}} = 1259$ cm^{-1} .

2c: Fusion: 101°C, Rdt = 86% RMN ^1H : δ = 1.20–3.09(m, 10 H, cycle à 6), 3.38(m, 2H, $\text{CH}_2\text{-P(S)}$), 3.76(s, O-CH_3 , **2c₂**), 3.80(s, O-CH_3 , **2c₁**), 6.69–8.10(m, 19H, H arom.), IR: $\nu_{\text{C=N}} = 1596$ cm^{-1} , $\nu_{\text{P=S}} = 1108$ cm^{-1} , $\nu_{\text{P=O}} = 1260$ cm^{-1} .

2d: Huile, Rdt = 77% RMN ^1H : δ = 1.24(t, 6H, $^3\text{J}_{\text{HH}} = 7.0$ Hz, $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-O}$), 1.03–2.39(m, 8 H, cycle à 6), 2.97(m, 2H, $\text{CH}_2\text{-P(O)}$), 3.81(s, 3H, O-CH_3), 3.84(qp, 4H, $^3\text{J}_{\text{HP}} = ^3\text{J}_{\text{HH}} = 7.0$ Hz, $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-O}$), 6.91–8.05(m, 9H, H arom.), IR: $\nu_{\text{C=N}} = 1594$ cm^{-1} , $\nu_{\text{P=S}} = 1101$ cm^{-1} , $\nu_{\text{P=O}} = 1262$ cm^{-1} .

2e: Huile, Rdt = 74% RMN ^1H : δ = 1.05–1.30(m, 6H, $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-O}$), 1.10–2.45(m, 8 H, cycle à 6), 3.70(m, 1H, CH-P(O)), 3.83(s, O-CH_3 , **2e₁**), 3.87(s, O-CH_3 , **2e₂**), 4.03(m, 4H, $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-O}$), 6.78–8.10(m, 14H, H arom.), IR: $\nu_{\text{C=N}} = 1595$ cm^{-1} , $\nu_{\text{P=S}} = 1106$ cm^{-1} , $\nu_{\text{P=O}} = 1255$ cm^{-1} .

2'a: Huile, Rdt = 27% RMN ^1H : δ = 1.19(t, 6H, $^3\text{J}_{\text{HH}} = 7.1$ Hz, $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-O}$), 1.40(s, 3H, $\text{CH}_3\text{-C=N}$), 2.86–3.48(m, 3H, $\text{CH}_2\text{-P(O)}$, CH-P(S)), 3.79(s, 3H, O-CH_3), 4.16(dq, 4H, $^3\text{J}_{\text{HP}} = 17.2$ Hz, $^3\text{J}_{\text{HH}} = 7.1$ Hz, $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-O}$), 6.86–8.10(m, 9H, H arom.), IR: $\nu_{\text{C=N}} = 1595$ cm^{-1} , $\nu_{\text{P=S}} = 1108$ cm^{-1} , $\nu_{\text{P=O}} = 1261$ cm^{-1} .

2'b: Huile, Rdt = 28% RMN ^1H : δ = 1.00–1.35(m, 6H, $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-O}$), 1.45(s, $\text{CH}_3\text{-C=N}$, **2'b₁**), 1.50(s, $\text{CH}_3\text{-C=N}$, **2'b₂**), 2.99–3.60(m, 2H, CH-P(O) , CH-P(S)), 3.89(s, O-CH_3 , **2'b₂**), 3.93(s, O-CH_3 , **2'b₁**), 4.03(m, 4H, $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-O}$), 6.89–8.15(m, 14H, H arom.), IR: $\nu_{\text{C=N}} = 1595$ cm^{-1} , $\nu_{\text{P=S}} = 1106$ cm^{-1} , $\nu_{\text{P=O}} = 1255$ cm^{-1} .

2'f: Huile, Rdt = 72% RMN ^1H : δ = 1.00–1.30(m, 6H, $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-O}$), 2.65–3.30(m, 2H, CH-P(O) , CH-P(S)), 3.82(s, O-CH_3 , **2'f₁**), 3.86(s, O-CH_3 , **2'f₂**), 4.06(m, 4H, $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-O}$), 6.75–8.20(m, 19H, H arom.), IR: $\nu_{\text{C=N}} = 1595$ cm^{-1} , $\nu_{\text{P=S}} = 1107$ cm^{-1} , $\nu_{\text{P=O}} = 1258$ cm^{-1} .

2'g: Huile, Rdt = 78% RMN ^1H : δ = 0.88(m, 4H, $(\text{CH}_2)_2$ cyclopropyl), 1.02–1.30(m, 6H, $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-O}$), 2.40(m, 1H, CH cyclopropyl), 2.60–3.20(m, 2H, CH-

P(O), CH-P(S)), 3.85(s, O-CH₃, 2'g₁), 3.88(s, O-CH₃, 2'g₂), 4.05(m, 4H, CH₃-CH₂-O), 6.77–8.15(m, 14H, H arom.), IR: $\nu_{\text{C=N}} = 1595 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{P=S}} = 1106 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{P=O}} = 1255 \text{ cm}^{-1}$.

References

- [1] M. Boukraa, N. Ayed, A. Ben Akacha, H. Zantour, et B. Baccar, *Phosphorus, Sulfur and Silicon*, **105**, 17, (1995).
- [2] A. A. El-Barbary et S. O. Lawesson, *Tetrahedron*, **37**, 2647, (1981).
- [3] E. Pretsch, T. Clerc, J. Seibel, et W. Simon, *Tables of Spectral Data for Structure Determination of Organic Compound*. ¹³C NMR, ¹H NMR, IR; MS UV/VIS, (Springer-Verlag, Berlin, 1976).
- [4] M. Begtrup, G. Boyer, P. Cabildo, C. Cativiela, R. M. Claramunt, J. Elguero, J. I. Garcia, C. Toiron et P. Vedso, In: "Review ¹³C NMR of Pyrazoles", *Magn. Reson. Chem.*, **31**, 107, (1993).
- [5] B. S. Pederson et S. O. Lawesson, *Tetrahedron*, **35**, 2433, (1979).
- [6] T. C. Myers, R. G. Harvey et E. V. Jensen, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 3101, (1955).
- [7] A. N. Pudovik, et I. V. Kononova, *Synthesis*, 81, (1979).
- [8] J. B. Conant, J. Braverman, et R. Hussey, *J. Am. Chem. Soc.*, **45**, 168, (1921).