

This article was downloaded by:

On: 30 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>

ETUDE DE L'ACTION DE PHOSPHODIHYDRAZIDES SUR DES ALDEHYDES OU DES CETONES α -ETHYLENIQUES

H. J. Merrem^a; J. P. Majoral^a; J. Navech^a

^a Laboratoire des hétérocycles du phosphore et de l'azote, Université Paul Sabatier, Toulouse Cédex, France

To cite this Article Merrem, H. J. , Majoral, J. P. and Navech, J.(1981) 'ETUDE DE L'ACTION DE PHOSPHODIHYDRAZIDES SUR DES ALDEHYDES OU DES CETONES α -ETHYLENIQUES', Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 11: 2, 241 — 254

To link to this Article: DOI: 10.1080/03086648108077420

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/03086648108077420>

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.

ETUDE DE L'ACTION DE PHOSPHODIHYDRAZIDES SUR DES ALDEHYDES OU DES CETONES α -ETHYLENIQUES

H. J. MERREM, J. P. MAJORAL et J. NAVÉCH

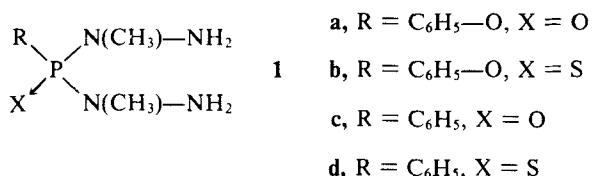
Laboratoire des hétérocycles du phosphore et de l'azote, Université Paul Sabatier, 118, route de Narbonne, 31077 Toulouse Cédex, France

(Received September 19, 1980; in final form January 26, 1981)

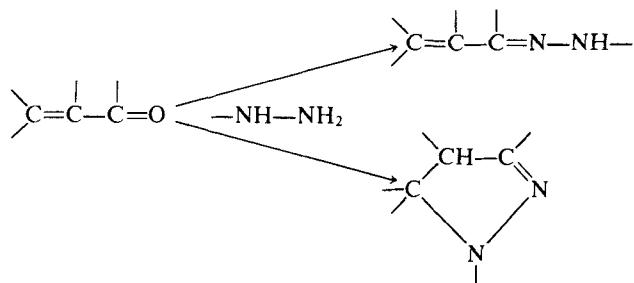
L'action de phosphodihydrazides sur des aldéhydes ou des cétones α -éthyléniques conduit soit à des composés acycliques, soit à des cycles octa ou hexaatomiques. La structure des composés obtenus est discutée. L'équilibre conformationnel des hétérocycles à six chaînons en solution est étudié.

The action of phosphodihydrazides with α -insaturated aldehydes or ketones gives rise either to acyclic compounds, either to eight or six membered heterocycles. The structure of these new derivatives is discussed. The six-membered heterocycles conformational equilibrium is studied.

Dans le cadre de nos travaux sur la réactivité des phosphorhydrazides,¹⁻⁶ nous avons entrepris l'étude de l'action des phosphodihydrazides **1** sur des aldéhydes ou des cétones α -éthyléniques.



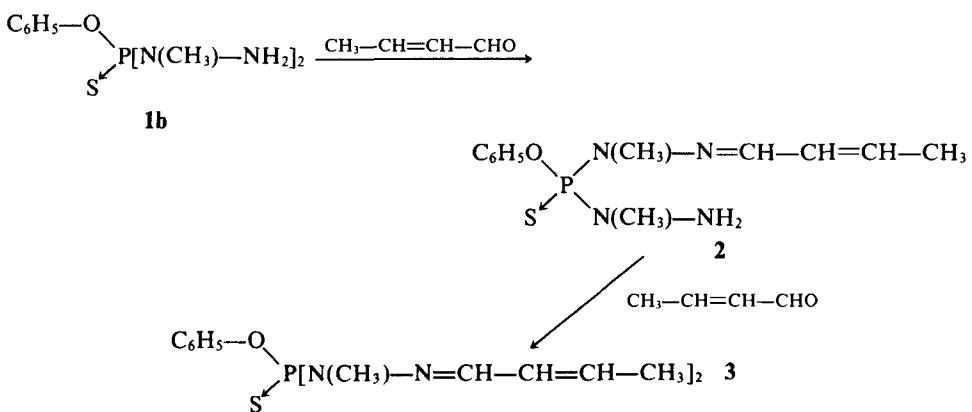
Il était, en effet, intéressant de voir si ces phosphodihydrazides conduisaient ou non à des résultats identiques à ceux qui ont été obtenus avec des dérivés non phosphorés de l'hydrazine, c'est-à-dire à l'obtention soit d'une hydrazone,⁷⁻¹¹ soit d'une pyrazoline.¹²⁻¹⁸



On sait que les aldéhydes α , β -insaturées donnent en général des hydrazones, et les cétones α , β -insaturées des pyrazolines.¹⁹ Dans certains cas, on peut isoler l'hydrazone comme intermédiaire au cours de la cyclisation en pyrazoline;^{11,20} dans d'autres cas, la cyclisation n'a pas lieu.¹⁰

RESULTATS

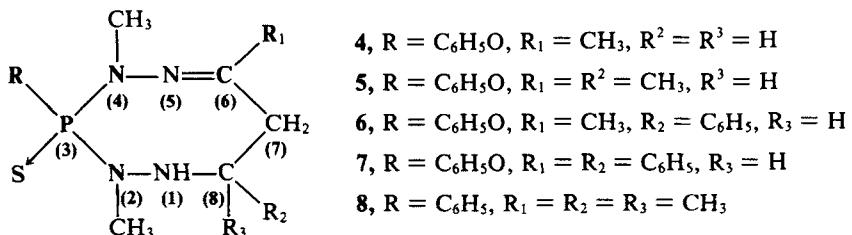
L'action du phosphodihydrazide **1b** sur l'aldéhyde crotonique dans la proportion de une mole pour deux conduit à la phosphodihydrazone **3** avec un rendement de 90%. Cependant, nous avons pu mettre en évidence la formation d'un composé intermédiaire que nous n'avons pas isolé mais que nous avons identifié grâce aux spectres de r.m.n. ^1H et ^{31}P du mélange réactionnel: la valeur de $\delta^{31}\text{P}$, la présence de deux groupements N-méthyle dont les différences (déplacement chimique, couplage $^3\text{J}_{\text{P}-\text{N}-\text{CH}_3}$) rappellent celles que nous avons observées dans le cas des tétrahydro-2,3,4,5 tétrazaphosphorines-1,2,4,5,3³ et la proportion relative du C-méthyle et des protons de la chaîne insaturée donnent à penser que ce composé possède la structure **2**.



Il n'a pas été possible de cycliser le composé **2** par addition nucléophile intramoléculaire: un chauffage prolongé conduit à la formation de plusieurs dérivés non identifiés.

Les résultats de l'étude r.m.n. et infrarouge concernant le composé **3** (voir Tableau I) sont en bon accord avec la structure attendue.

Au contraire, l'action du phosphodihydrazide **1b** sur la plupart des cétones α -éthyléniques étudiées (méthylvinylcétone, pentèn-3 one-2, *trans* phényl-4 butèn-3 one-2, benzylidèneacétophénone) met en jeu une cyclisation et l'on obtient les hexahydro-1,2,3,4,7,8 tétrazaphosphocine-1,2,4,5,3 **4** à **7** avec un bon rendement (40 à 80%), en présence de traces de chlorhydrate de triéthylamine.



Les spectres de r.m.n. ^1H (voir Tableau II) sont en bon accord avec cette structure cyclique à 8 chainons. Il faut quand même noter quelques particularités. Au cours d'une précédente étude effectuée sur des tétrahydro-1,2,3,4 tétrazaphosphorines-1,2,4,5,3^{9,3} nous avions montré que les groupes méthyle fixés sur l'azote (N_4) en α d'une liaison $\text{N}=\text{C}$ étaient moins blindés et présentaient un couplage avec le phos-

TABLEAU I
Résultats spectrographiques concernant les phosphorhydrazones **2** et **3**

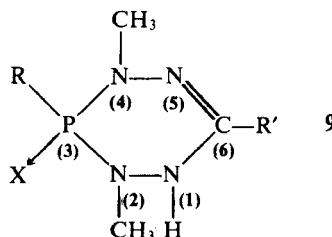
Composé	R. M. N.					
	$\delta^{31}\text{P}$ (CHCl_3)	N— CH_3 hydrazino	N— CH_3 hydrazono	C— CH_3	— $\text{CH}=\text{CH}$ —	— $\text{N}=\text{CH}$ —
		3,01	3,07	1,2	vers 6,2	vers 6,8
2	+74					
3	+69,5		3,15	1,80	entre 5,7 et 6,4	vers 7,1

Composé	R. M. N.					IR (cm^{-1}) en pastille dans KBr
	J(Hz)					
	$P-\text{N}-\text{CH}_3$ hydrazino	$P-\text{N}-\text{CH}_3$ hydrazono	CH— CH_3	$\text{CH}=\text{C}-\text{CH}_3$	$\nu_{\text{C}=\text{N}}$	$\nu_{\text{C}=\text{C}}$
2	11,0	10,5	6,2	~1,10		
3		10,0	6,0	1,2	1647	1580

TABLEAU II
Résultats spectrographiques concernant les hexahydro-1,2,3,4,7,8 tétrazaphosphocines-1,2,4,5,3 **4** à **8**

Com- posé	$\delta^{31}\text{P}$ (CHCl_3)	R. M. N.				IR (cm $^{-1}$) (en pastille dans KBr)			
		$\delta^1\text{H}$ (CDCl_3)	$\text{N}-\text{CH}_3$ hydrazino	CH_3 en 6	CH_3 en 8	$\text{P}-\text{N}-\text{CH}_3$ hydrazino	$\text{P}-\text{N}-\text{CH}_3$ hydrazono	ν_{NH}	$\nu_{\text{C}=\text{N}}$
4	+77,2	2,99	2,93	2,12	{ massif des CH_2 entre 2,4 et 4,2	15,0	9,5	$\text{CH}_3-\text{C}_{(6)}-\text{C}_{(7)}-\text{H}_a$	3,7
5	+75,2	2,99	2,83	2,10	1,06 { H _a et H en 8 entre 2,9 et 3,5 H _b 2,8	13,7	9,7	{ H _a -H _b H _a -H en 8 CH ₃ -C ₍₆₎ -C ₍₇₎ -H _a CH ₃ -C ₍₈₎ -H en 8	-10,8 10,2 3,0 7,6
6	+74,4	3,08	2,91	2,19	{ H _a H _b H en 8 4,2	3,4 2,2 12,6	8,7	{ H _a -H en 8 H _b -H en 8 CH ₃ -C ₍₆₎ -C ₍₇₎ -H _a H _a -H _b	10,8 0,8 3,5 -13,5
7	+74,4	3,22	2,82		{ H _a H _b H en 8 4,2	3,7 3,0 12,0	8,2	{ H _a -H en 8 H _b -H en 8	3256 1563 11 0,8
8	+91,4	2,31	2,78	2,18	{ H _a H _b 1,13 { H _a 1,35 { NH 4,20	2,3 3,5 2,3 14,5	14,0	{ H _a -H _b CH ₃ -C ₍₆₎ -C ₍₇₎ -H _a	-12 2,7 3245 1622

phore moins grand que les groupes méthyle fixés sur l'azote (N_2) en α d'un autre azote sp_3 .



On peut remarquer ici que, si le couplage $^3J_{P-N-CH_3}$, correspondant à l'un des groupes méthyle est effectivement plus faible que celui de l'autre, les déplacements chimiques des protons correspondants sont inversés.

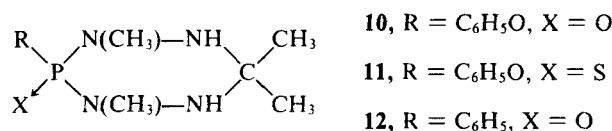
Dans le cas du composé 5, les transitions correspondant aux protons portés par les carbones en 7 et 8 se situent entre 2,7 et 3,5 ppm et sont donc en partie cachées par les doublets des N-méthyles. Des effets de solvant n'ont pas permis de les faire apparaître toutes. Cependant on peut noter à champ faible deux quadruplets (1-3-3-1) d'inégale intensité dont l'écart entre les raies est égal au couplage qui apparaît sur le groupement méthyle situé vers les champs les plus forts ($\delta = 1,06$; $J = 7,6$ Hz). L'irradiation de ce méthyle transforme les deux quadruplets en un doublet. Il s'agit donc de la partie du spectre correspondant au proton situé en 8. Le couplage résiduel après irradiation est le couplage de ce proton avec le proton H_a dont les signaux sont cachés. On remarque en outre un doublet à 2,8 ppm: il est dû au proton H_b et à son couplage avec H_a . Le couplage qui est visible sur le groupe méthyle situé en 6 ne se retrouve ni sur la partie correspondant au proton en 8, ni sur celle qui correspond à H_b : c'est donc H_a qui est concerné.

Dans le cas des composés 6 et 7, les trois protons situés en 7 et 8 forment un système AKX facile à analyser, malgré le couplage du proton K avec le méthyle situé en 6 dans le cas du composé 6 qu'on peut éliminer par irradiation de ce méthyle. On remarque que A et X sont faiblement couplés. D'après les résultats concernant le composé 5, on peut identifier A, K et X respectivement au proton en 8, à H_a et H_b .

Dans le cas du composé 4, nous n'avons pas essayé d'analyser le système formé par les deux groupes méthyléniques qui est lui aussi en partie caché par les signaux des N-méthyles.

En spectrographie infrarouge, on observe bien une bande ν_{NH} vers $3244-3275\text{ cm}^{-1}$ et une bande $\nu_{C=N}$ vers $1612-1620\text{ cm}^{-1}$ sauf dans le cas du composé 7 où la conjugaison du groupe $C=N$ avec un phényle provoque un abaissement de fréquence d'environ 60 cm^{-1} .

L'action des phosphodihydrazides sur l'oxyde de mésityle donne des résultats en partie différents. En effet, alors que, dans le cas du phosphorhydrazide 1d, on obtient une tétrazaphosphocine 8 comme précédemment, l'action des phosphodihydrazides 1a, 1b et 1c sur cette cétone α -éthylénique conduit à une perhydrotétraza-phosphorine-1,2,4,5,3 10 à 12



Il faut remarquer qu'on n'obtient jamais un mélange du cycle hexaatomique et du cycle octaatomique. Le rendement, qui est excellent dans le cas des composés **10**, **11** et **12**, est faible quand la réaction conduit au cycle à huit chainons **8**.

Les résultats de r.m.n. concernant le composé **8** (voir Tableau II) sont assez voisins de ceux trouvés avec les autres tétrazaphosphocines **4** à **7**; il faut noter simplement une inversion des déplacements chimiques des groupes méthyliques portés par les azotes en 2 et 4 et une valeur un peu plus faible du couplage $^4J_{CH_3-C_{(6)}-C_{(7)}H}$. On retrouve également la bande $\nu_{C=N}$ à 1622 cm^{-1} .

Les résultats spectrographiques concernant les composés **10** à **12** (voir Tableau III) sont en bon accord avec ceux qui avaient été publiés précédemment.^{1 et 5} Une étude de r.m.n. de ^{31}P en température variable a été réalisée sur les composés **10** à **12**. Les résultats concernant les composés **10** et **11** sont consignés dans le Tableau IV. Le composé **12** ne donne qu'un seul signal en r.m.n. de ^{31}P jusqu'à -100°C .

DISCUSSION

La différence de réactivité des phosphodihydrazides étudiés vis-à-vis de l'aldéhyde crotonique et des cétones est due vraisemblablement à la plus ou moins grande électrophilie du carbone du carbonyle. En effet, dans le cas de l'aldéhyde crotonique

TABLEAU III
Résultats spectrographiques concernant les perhydro tétrazaphosphorines-1,2,4,5,3.

Composé	$\delta^{31}\text{P} \dagger$	R. M. N.			I. R.	
		$\delta^1\text{H} \ddagger$			$J(\text{Hz})$	$\nu_{\text{P}-\text{O}} (\text{cm}^{-1}, \text{dans } \text{CS}_2) \S$
		N—CH ₃	N—H	CH ₃ en 6		
10	+ 7,3	2,90	4,1	0,93 1,20	8,5	<u>1286</u> 1256
11	+77,2	2,86	4,0	1,12 1,22	11,5	
12	+26	2,78	3,95	1,13	9,8	<u>1251</u> 1220
13	+ 5,3	2,83	3,85		9	<u>1286</u> 1254
14	+74	3,0	4,0		12	
15	+28,5	2,73	4,1		9,5	<u>1256</u> (1229)
16	+78,4	2,3	3,9		17	
17	+ 9,8	2,8	3,7		8,8	<u>1289</u> 1259
18	+75,8	3,0	3,76		11,5	
19	+27	2,71	3,4		9,6	1258
20	+80,7	2,3	3,4		15,5	
21	+ 8,5	3,0	3,95		9,6	<u>1287</u> 1254
22	+75,1	2,72	3,4		11,4	
23	+27	2,4	3,47		15,8	<u>1254</u> (1229)
24	+80,5	2,72	3,7		9,4	

† toluène sauf CHCl_3 pour **15** et **18**.

‡ CDCl_3 sauf toluène d_6 pour **10** et **17** et $\text{DMSO } d_6/\text{C}_6\text{D}_6$ pour **21**.

§ la bande la plus intense est soulignée

TABLEAU IV

Déplacement chimique de ^{31}P et paramètres énergétiques des perhydro tétrazaphosphorines-1,2,4,5,3

Composés	$\delta^{31}\text{P} \dagger$		$T_{\text{coal.}}^{\circ}\text{C}$	K [A] [B]	ΔG (cal/mole)	$\Delta G^* \ddagger$ (Kcal/mole)				
	à température ordininaire									
	δ_A	δ_B								
10	+ 7,3	+13,2	— 1,6	—70	61/39	182				
11	+75	+80	+57,5	—65	70/30	353				
17	+ 9,8	+13,5	— 1,5	—80	75/25	424				
18	+75,8	+83,3	+61,3	—65	66/34	276				
21	+ 8,5	+14	— 0,2	—80	61/39	173				
22	+75,1	+81,5	+59,8	—65	70/30	353				

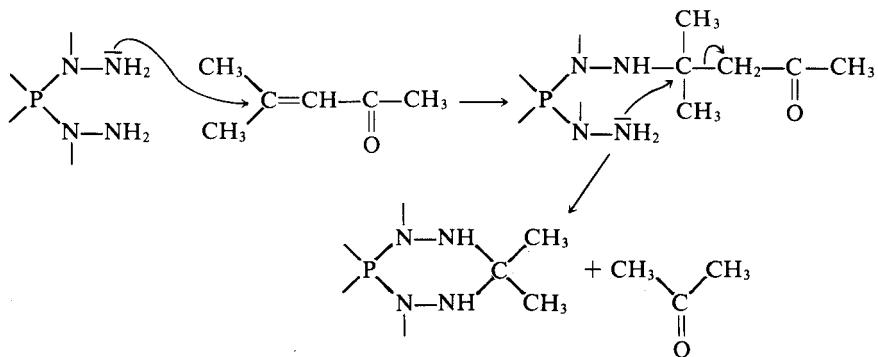
† Solvant: toluène sauf dans le cas du composé **17** où la température de coalescence a été mesurée dans le mélange toluène-fréon 12.

‡ ΔG^* a été calculé à partir de l'équation d'Eyring en prenant le coefficient de transmission égal à 1 et, en première approximation, la constante de vitesse à la température de coalescence égale à $\Pi \Delta\nu/2$ bien que les deux sites ne soient pas également peuplés.

dont le carbonyle possède un fort caractère électrophile, il doit y avoir en premier lieu addition-1,2 sur cette fonction carbonyle et formation d'une phosphomonohydrazone; la double liaison éthylénique est alors insuffisamment activée pour qu'il y ait addition nucléophile de l'autre reste hydrazino auquel il reste la seule possibilité d'une addition-1,2 sur le carbonyle d'une autre molécule d'aldéhyde.

Au contraire, dans le cas des cétones α -insaturées, le carbone du carbonyle est moins électrophile et l'addition nucléophile d'un reste hydrazino sur la liaison éthylénique peut avoir lieu dans une première étape. L'addition-1,2 de l'autre reste hydrazino sur le carbonyle conduit ensuite à la cyclisation.

Le cas de l'oxyde de mésityle est plus complexe. La formation d'un composé cyclique à huit chaînons dans le cas du phosphorhydrazide **1d** s'explique facilement comme précédemment mais rien n'indique pourquoi, dans le cas des autres phosphorhydrazides, on observe uniquement un autre type de réaction. Il est vraisemblable que la formation d'un cycle hexaatomique se fait selon une réaction du type rétroaldocrotonisation.^{21,22}



La première étape de la réaction pourrait être une addition nucléophile d'un reste hydrazino sur la liaison éthylénique, en tout point analogue à celle de l'ammoniac ou d'une amine sur l'oxyde de mésityle.²³ Une preuve serait que la réaction est catalysée par des traces acides.

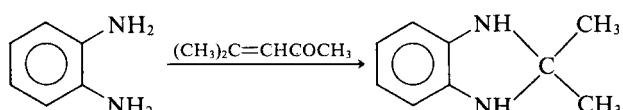
La deuxième étape ne serait pas une attaque du groupe carbonyle comme dans le cas des autres cétones insaturées mais l'attaque de l'autre reste hydrazino sur ce même carbone avec clivage d'une liaison C—C et formation d'une molécule d'acé-

tone qui peut, à son tour, réagir sur une deuxième molécule de phosphorhydrazide pour donner une deuxième molécule du composé cyclique à 6 chaînons.

Cette coupure en deux fragments de l'oxyde de mésityle est attestée par le fait que la réaction se fait avec un excellent rendement quand on n'utilise qu'une demi-mole de l'oxyde de mésityle pour une mole de phosphodihydrazide. Ce clivage au niveau des carbones de la liaison $C=C$ est bien connu en milieu sulfurique dilué et donne deux molécules d'acétone.²¹

Dans le cas présent, ce clivage ne se fait pas avant l'attaque du phosphorhydrazide car on ne travaille pas en milieu aqueux et l'action de l'acétone sur les phosphorhydrazides ne conduit au tétrazaphosphorine-1,2,4,5,3 qu'avec de très faibles rendements.¹ Par conséquent, il est plus probable que la coupure se fait au cours de la réaction.

Un tel clivage a déjà été observé dans le cas de la réaction de l'orthophénylène-diamine sur l'oxyde de mésityle:²⁵



Ce phénomène de coupure peut être également observé avec d'autres cétones α -éthyléniques.²⁶

La structure des composés cycliques à huit chaînons contenant un atome de phosphore endocyclique a été relativement peu étudiée jusqu'à aujourd'hui,^{27 à 38} surtout du point de vue conformationnel.

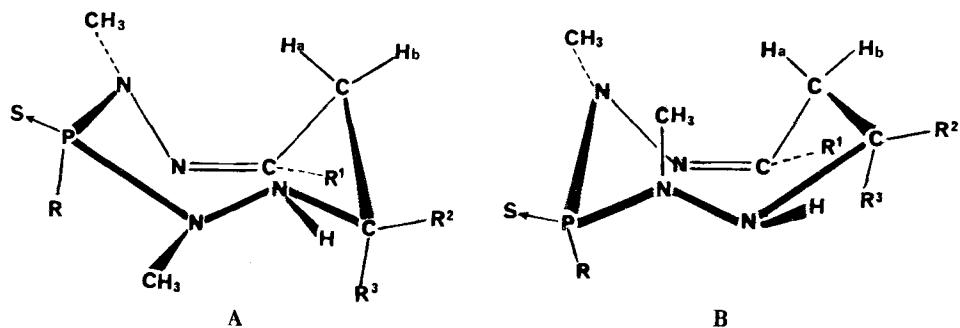
Dans le cas des tétrazaphosphocines-1,2,4,5,3 **4** à **8** qui nous concernent ici, l'étude de leur structure est rendue très difficile par l'absence de tout élément de symétrie et par le faible nombre de renseignements apportés par la r.m.n.

L'addition nucléophile d'un reste hydrazino sur la double liaison éthylénique des cétones insaturées considérées fait apparaître un phosphore asymétrique dans tous les cas et un carbone asymétrique dans le cas de la pentèn-3 one-2, de la *trans* phényl-4 butène-3 one-2 et de la benzylidène acétophénone. Si le mécanisme invoqué plus haut est correct, cette stéréochimie ne doit pas être modifiée au moment de la cyclisation. Dans ces conditions, on devrait obtenir deux couples de diastéréoisomères pour chacun des composés **5**, **6** et **7**. La présence d'un seul racémique serait donc due à un contrôle thermodynamique.

Au moment de la réaction du deuxième reste hydrazino sur le carbonyle et de la formation de la double liaison $C=N$, il est probable que l'isomère *syn* est seul obtenu car l'étude des modèles moléculaires montre que les composés cycliques *trans* sont beaucoup plus tendus. Les conformations énergétiquement favorisées que l'on peut envisager pour les cycles octaatomiques sont les formes bateau-chaise, bateau-chaise croisée, chaise-chaise croisée (ou couronne croisée), couronne, couronne allongée (ou chaise-chaise), bateau-bateau et bateau croisé. La présence d'un atome de phosphore tétracoordiné permet d'éliminer une structure de type atrane. L'étude des modèles moléculaires montre que, compte tenu des différents effets stériques (différence de longueur des liaisons P—N, N—N, N—C, N=C . . . ; valeurs des angles autour des différents atomes; présence de la double liaison, encombrement . . .), les formes couronne, chaise-chaise et bateau-bateau sont impossibles et que les autres conformations précédemment citées sont peu probables. Il faut plutôt considérer l'état de transition

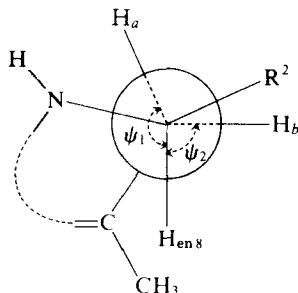


dont l'énergie conformationnelle calculée par Anet et Krane³⁹ est suffisamment faible pour autoriser son existence et qui a été observée dans le cas d'un trithiaphosphocane-1,3,6,2.³¹ Dans une telle structure, l'un des angles dièdres est très faible et est compatible avec la présence d'une double liaison C=N. Dans ces conditions, les tétrazaphosphocines-1,2,4,5,3 **4** à **8** pourraient exister sous l'une des deux formes **A** ou **B**.



La forme **B** est énergiquement défavorisée car elle entraîne une forte interaction entre le proton isoclinal H_a porté par le carbone en 7 et le groupe méthyle porté par l'azote en 2. La seule conformation qui paraisse satisfaisante est donc la forme **A** (et son énantiomère).

Dans une telle structure, l'un des protons portés par le carbone en 7 des composés **4**, **5**, **6** et **8** se trouve en *trans* par rapport au méthyle fixé en 6. C'est une bonne position pour qu'il y ait un couplage à longue distance $^4J_{CH_2-C-C-H}$ et il ne peut s'agir que du proton H_a. On ne s'explique néanmoins pas pourquoi la valeur de ce couplage est si grande.



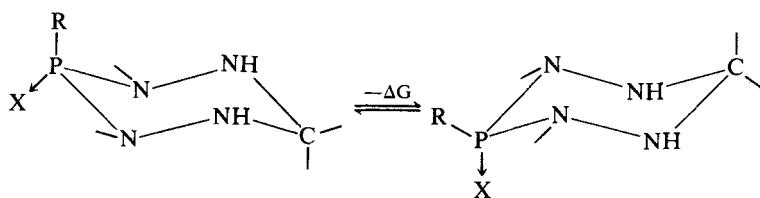
Si l'on considère la position conformationnelle des restes R₂ et R₃ dans le cas où R₃ est un proton (**5**, **6** et **7**), la position équatoriale de R₂ adoptée dans la forme **A** paraît la plus probable. Dans ces conditions, le proton en 8 est axial. Grâce aux constantes de couplage entre protons (voir Tableau II), nous avons calculé les angles dièdres ψ_1 (entre H_a et H en 8) et ψ_2 (entre H_b et H en 8), en employant une méthode de calcul décrite ailleurs (méthode 3 bis).⁴⁰ Les valeurs obtenues (voir Tableau V) sont en très bon accord avec la conformation proposée, ce qui est un bon argument pour la structure **A**.

Dans le cas où R₃ est un groupe méthyle (composé **8**), une interaction avec la double liaison C=N provoque une déformation de la structure **A** ce qui pourrait expliquer la permutation des déplacements chimiques des méthyles portés par les azotes en 2 et 4 et la diminution du couplage $^4J_{H_a-C-C-CH_3}$, ainsi que le faible rendement de la synthèse.

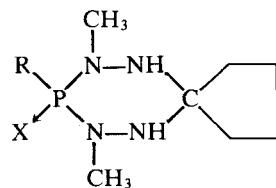
Au niveau du phosphore, l'atome de soufre devrait se placer en position équatoriale si la règle, que nous avons énoncée précédemment,⁴¹ reste valable pour les composés cycliques à huit chaînons et serait donc en *cis* par rapport au reste R₂.

Une étude de r.m.n ¹H en température variable jusqu'à -80°C des composés **5** et **8** n'a pas permis d'observer de dédoublement des signaux dus aux protons méthyliques. Ceci est également en faveur de la forme A bloquée.

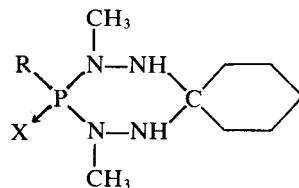
Si l'on examine les perhydro tétrazaphosphorines-1,2,4,5,6 **10** et **12** (voir Tableau III), on voit que la bande ν_{P-O} la plus intense correspond à une position équatoriale de ce groupement, ce qui est en bon accord avec des résultats antérieurs.^{1,40} L'autre bande plus basse d'environ 30 cm⁻¹ et moins intense correspond à la position axiale. Nous avons donc affaire à un équilibre conformationnel:



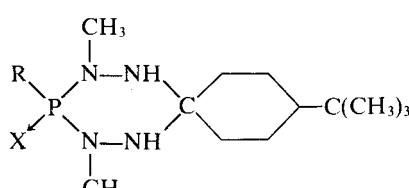
Dans le but de rationaliser les résultats obtenus en température variable pour les composés **10** et **12**, nous avons synthétisé par la méthode que nous avions déjà utilisée¹ les composés **14** à **25** parmi lesquels **14**, **18** et **22** étaient déjà connus.¹



13, R = C₆H₅O, X = O
14, R = C₆H₅O, X = S
15, R = C₆H₅, X = O
16, R = C₆H₅, X = S



17, R = C₆H₅O, X = O
18, R = C₆H₅O, X = S
19, R = C₆H₅, X = O
20, R = C₆H₅, X = S



21, R = C₆H₅O, X = O
22, R = C₆H₅O, X = S
23, R = C₆H₅, X = O
24, R = C₆H₅, X = S

Les résultats spectrographiques concernant ces tétrazaphosphorines (voir Tableau III) sont en bon accord avec ceux qui ont été obtenus pour les composés **10** à **12**. L'étude de r.m.n de ³¹P en température variable a donné également des résultats analogues et a conduit aux conclusions suivantes:

1°—Tous les tétrazaphosphorines-1,2,4,5,3 possédant un groupement phényle directement fixé sur le phosphore (**12**, **15**, **16**, **19**, **20**, **23** et **24**) présentent un seul sig-

nal en r.m.n de ^{31}P jusqu'à -100°C . Ceci peut signifier ou bien que l'un des conformères est énergétiquement très favorisé, ou bien que l'enthalpie libre d'activation est suffisamment faible. La présence de deux bandes $\nu_{\text{P}-\text{O}}$ d'intensité différente dans les composés **12**, **15** et **23** (voir Tableau III) permet d'éliminer la première hypothèse et de penser que l'on a affaire pour l'ensemble de ces composés à un équilibre plus ou moins déplacé vers le conformère à $\text{P} \rightarrow \text{O}$ ou $\text{P} \rightarrow \text{S}$ équatorial et possédant une barrière d'interconversion peu élevée.

2°—Les valeurs des enthalpies libres d'interconversion et des enthalpies libres d'activation des composés **17**, **18**, **21** et **22** sont respectivement voisines de celles qui ont été obtenues pour **10** et **11** (voir Tableau IV).

La faible valeur des enthalpies libres d'interconversion signifie que l'un des conformère n'est que faiblement prépondérant. L'étude infrarouge des composés **17** et **21** (voir Tableau III) montre que, comme pour **10** et **12**, ce conformère prépondérant possède le groupement phosphoryle en position équatoriale. Selon la règle déjà mentionnée,⁴¹ le groupement $\text{P} \rightarrow \text{S}$ occupe préférentiellement la même position dans les hétérocycles **11**, **18** et **22**.

Le fait qu'on observe deux bandes $\nu_{\text{P}-\text{O}}$ dans les dérivés phosphorylés montre que le phénomène étudié est bien l'inversion du cycle et non pas celle des azotes qui doit être plus rapide. Ce résultat n'a pas pu être corroboré par une étude r.m.n ^1H en température variable des composés **10**, **11** et **12** (aucun changement des signaux correspondant aux groupes N-méthyles et C-méthyles jusqu'à -110°C).

Dans la mesure où la méthode de calcul n'introduit pas trop d'erreur (voir Tableau IV), on voit que l'enthalpie d'activation des composés **10**, **11**, **17**, **18**, **21** et **22** est à peine plus faible que celle du cyclohexane ($\Delta G^* = 10 \text{ Kcal/mole}$): on peut donc conclure qu'il s'agit bien d'une interconversion chaise-chaise et que l'état de transition adopte ici aussi une forme demi-chaise, compte tenu de l'aplatissement de la molécule au niveau de la pointe phosphorée dû aux différences de longueur des liaisons $\text{P}-\text{N}$, $\text{N}-\text{N}$ et $\text{N}-\text{C}$ et aux angles de valence des azotes et du phosphore.⁴²

Dans le cas des tétrazaphosphorines comportant un noyau phényle directement lié au phosphore, l'abaissement très net de la barrière d'inversion du cycle paraît difficile à expliquer. Diverses hypothèses peuvent être émises: on peut suggérer soit un état fondamental différent d'une forme chaise, peut-être par suite de répulsion entre les paires libres des azotes et les électrons Π du noyau, soit un état de transition possédant directement une forme bateau ou bateau-twist. Cependant aucune donnée expérimentale ne permet pour le moment de préciser la raison exacte de ce résultat.

TABLEAU V
Valeur des angles dièdres

Composés	ψ_1	ψ_2
5	169	
6	172	84
7	173	84

PARTIE EXPERIMENTALE

Les spectres r.m.n de ^1H ont été enregistrés à 100 MHz sur un spectromètre Varian HA 100 opérant en balayage de fréquence. Le verrouillage champ-fréquence était réalisé sur le signal de TMS pris comme

référence interne. Les spectres de r.m.n ^{31}P à 36,43 MHz ont été obtenus sur un appareil Perkin-Elmer R32. Les déplacements chimiques de ^{31}P sont comptés positivement vers les champs faibles à partir de H_3PO_4 85% pris comme référence externe. Les spectres IR ont été enregistrés par un appareil Perkin-Elmer modèle 125. Les spectres de masse ont été réalisés sur un spectromètre quadrupolaire Riber à 70 eV. Les analyses ont été effectuées par le service central de microanalyse du CNRS à Thiais. Les points de fusion pris en tube capillaire avec un appareil Buchi ne sont pas corrigés.

Synthèse des phosphodihydrazides 1

Le mode opératoire est décrit dans un mémoire précédent.¹

Action du phosphodihydrazide 1b sur l'aldéhyde crotonique

Dans un ballon contenant 200 cm³ de chloroforme chauffé à reflux et 50 mg de chlorhydrate de triéthylamine, on ajoute, goutte à goutte et parallèlement, sur une durée de 1 à 2 heures, une solution de 0,01 mole du phosphodihydrazide **1b** dans 100 cm³ de chloroforme et une solution de 0,02 mole d'aldéhyde crotonique dans 100 cm³ du même solvant. On maintient le reflux pendant 2 à 3 heures. Le mélange réactionnel est ensuite concentré et le résidu recristallisé dans l'hexane. Rendement: 80%. F = 64-7°C. M⁺ 350. Analyse: calc. pour $\text{C}_{16}\text{H}_{23}\text{N}_4\text{OPS}$ (**6**), C, 54,84; H, 6,62; N, 15,99; P, 8,84; tr, C, 54,46; H, 6,44; N, 16,24; P, 8,77.

Action du phosphodihydrazide 1b sur les cétones α -insaturées

A 200 cm³ de chloroforme contenant 50 mg de chlorhydrate de triéthylamine et chauffé à reflux, on ajoute, goutte à goutte et parallèlement, pendant 2 heures, 0,01 mole de cétone insaturée dans 100 cm³ de chloroforme et 0,01 mole du phosphodihydrazide **1b** dans 100 cm³ du même solvant. Le reflux est maintenu pendant 2 heures. Le mélange réactionnel est concentré, le résidu est recristallisé dans l'éther.

4. Rendement = 80%. F = 170-2°C. M⁺ 298. Analyse: calc. pour $\text{C}_{12}\text{H}_{19}\text{N}_4\text{OPS}$, C, 48,31; H, 6,42, N, 18,78; P, 10,38; tr., C, 48,18; H, 6,44; N, 18,67; P, 10,25.
5. Rendement = 60%. F = 156-7°C. M⁺ 312. Analyse: calc. pour $\text{C}_{13}\text{H}_{21}\text{N}_4\text{OPS}$, C, 49,99; H, 6,78; N, 17,94; P, 9,92; tr., C, 49,78; H, 6,79; N, 17,83; P, 9,68.
6. Rendement = 80%. F = 184-5°C. M⁺ 374. Analyse: calc. pour $\text{C}_{18}\text{H}_{23}\text{N}_4\text{OPS}$, C, 57,74; H, 6,19; N, 14,96; P, 8,27; tr., C, 57,63; H, 6,33; N, 14,75; P, 8,37.
7. Rendement = 40%. F = 165-6°C. M⁺ 436. Analyse: calc. pour $\text{C}_{23}\text{H}_{25}\text{N}_4\text{OPS}$, C, 63,29; H, 5,77; N, 12,83; P, 7,10; tr., C, 63,37; H, 5,71; N, 12,63; P, 7,02.

Action du phosphodihydrazide 1d sur l'oxyde de mésityle

Le mélange réactionnel est réalisé comme dans le cas des cétones insaturées mais on maintient le reflux pendant 16 à 18 heures. Puis on évapore le solvant et on recristallise le résidu dans l'hexane. Rendement = 20%. F = 142-3°C. M⁺ 310. Analyse: calc. pour $\text{C}_{14}\text{H}_{23}\text{N}_4\text{PS}$ (**8**), C, 54,17; H, 7,47; N, 18,05; P, 9,98; tr., C, 54,11; H, 7,26; N, 18,03; P, 9,90.

Action des phosphodihydrazides 1a, 1b, et 1c sur l'oxyde de mésityle

Le mode opératoire est en tout point identique au précédent.

Le composé **11** a été également obtenu avec le même rendement en faisant réagir seulement 0,005 mole d'oxyde de mésityle sur 0,01 du phosphodihydrazide **1b**.

10. Rendement = 85%. F = 60-1°C. Analyse: calc. pour $\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{N}_4\text{O}_2\text{P}$, C, 48,88; H, 7,09; N, 20,73; P, 11,46; tr., C, 49,11; H, 7,08; N, 20,73; P, 11,46.
11. Rendement = 90%. F = 57-8°C. Analyse: calc. pour $\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{N}_4\text{OPS}$, C, 46,14; H, 6,69; N, 19,57; P, 10,82; tr., C, 46,10; H, 6,54; N, 19,54; P, 10,67.
12. Rendement = 90%. F = 139-140°C. Analyse: calc. pour $\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{N}_4\text{OP}$, C, 51,96; H, 7,53; N, 22,03; P, 12,18; tr., C, 51,83; H, 7,71; N, 22,13; P, 12,17.

Synthèse des tétrazaphosphorines-1,2,4,5,3 13 à 24

Le mode opératoire est décrit dans un mémoire précédent.¹ Les composés obtenus sont recristallisés dans l'hexane, sauf **17** dans l'éther et **20** dans l'éthanol.

- 13.** Rendement = 80%. F = 99–100°C. Analyse: calc. pour C₁₃H₂₁N₄O₂P, C, 52,70; H, 7,14; N, 18,91; P, 10,45; tr., C, 52,45; H, 7,17; N, 18,78; P, 10,41.
- 14.** Rendement = 95%. F = 51–53°C. Analyse: calc. pour C₁₃H₂₁N₄OPS, C, 49,99; H, 6,78; N, 17,94; P, 9,92; tr., C, 50,30; H, 6,79; N, 17,91; P, 10,08.
- 15.** Rendement = 90%. F = 130–1°C. Analyse: calc. pour C₁₃H₂₁N₄OP, C, 55,70; H, 7,55; N, 19,80; P, 11,05; tr., C, 55,35; H, 7,54; N, 19,80; P, 11,05.
- 16.** Rendement = 90%. F = 113–4°C. Analyse: calc. pour C₁₃H₂₁N₄PS, C, 52,68; H, 7,14; N, 18,90; P, 10,45; tr., C, 52,56; H, 7,23; N, 18,87; P, 10,37.
- 17.** Rendement = 80%. F = 145–6°C. Analyse: calc. pour C₁₄H₂₃N₄O₂P, C, 54,18; H, 7,47; N, 18,05; P, 9,98; tr., C, 54,20; H, 7,51; N, 18,09; P, 9,84.
- 18.** Rendement = 60%. F = 60–1°C. Analyse: calc. pour C₁₄H₂₃N₄OPS, C, 51,52; H, 7,10; N, 17,16; P, 9,49; tr., C, 51,58; H, 7,14; N, 17,28; P, 9,61.
- 19.** Rendement = 90%. F = 125–6°C. Analyse: calc. pour C₁₄H₂₃N₄OP, C, 57,13; H, 7,88; N, 19,03; P, 10,52; tr., C, 57,33; H, 7,89; N, 18,94; P, 10,37.
- 20.** Rendement = 85%. F = 79–80°C. Analyse: calc. pour C₁₄H₂₃N₄PS; C, 54,17; H, 7,47; N, 18,05; P, 9,98; tr., C, 54,30; H, 7,46; N, 17,97; C, 10,15.
- 21.** Rendement = 90%. F = 161–2°C. Analyse: calc. pour C₁₈H₃₁N₄O₂P, C, 59,0; H, 8,53; N, 15,29; P, 8,45; tr., C, 58,70; H, 8,43; N, 14,99; P, 8,42.
- 22.** Rendement = 80%. F = 130–1°C. Analyse: calc. pour C₁₈H₃₁N₄OPS, C, 56,52; H, 8,17; N, 14,65; P, 8,10; tr., C, 56,65; H, 8,27; N, 14,90; P, 8,13.
- 23.** Rendement = 95%. F = 185–6°C. Analyse: calc. pour C₁₈H₃₁N₄OP, C, 61,69; H, 8,92; N, 15,99; P, 8,84; tr., C, 61,46; H, 8,96; N, 16,0; P, 8,75.
- 24.** Rendement = 80%. F = 113–4°C. Analyse: calc. pour C₁₈H₃₁N₄PS, C, 58,99; H, 8,53; N, 15,29; P, 8,45; tr., C, 59,06; H, 8,51; N, 15,26; P, 8,61.

BIBLIOGRAPHIE

1. J. P. Majoral, R. Kraemer, J. Navech et F. Mathis, *Tetrahedron*, **32**, 2633 (1976).
2. J. P. Majoral, R. Kraemer, J. Navech et F. Mathis, *J. Chem. Soc., Perkin I*, 2093 (1976).
3. J. P. Majoral, M. Revel, R. Kraemer, H. Germa et J. Navech, *J. Heterocyclic Chem.*, **14**, 749 (1977).
4. J. P. Majoral, M. Revel et J. Navech, *Phosphorus and Sulfur*, **4**, 317 (1978).
5. J. P. Majoral, M. Revel et J. Navech, *J. Chem. Research, (S)*, 129 (1980); (M), 2001 (1980).
6. J. Jaud, J. Galy, R. Kraemer, J. P. Majoral et J. Navech, *Acta Cryst., B* **36**, 869 (1980).
7. F. Asinger, D. Neuray, W. Leuchtenberger, A. Saus et F. A. Dagg, *Liebigs Ann. Chem.*, **761**, 95 (1972).
8. V. S. Misra et S. Agarwal, *Indian J. Pharm.*, **39**, 13 (1977).
9. R. S. Sgitullin, *Khim. Geterotsikl. Soedin*, 945 (1977).
10. Z. Brzozowski, E. Pomarnacka-Janowska et S. Angielski, *Acta Pol. Pharm.*, **34**, 279 (1977).
11. V. D. Orlov, A. I. Roberman, A. I. Raybachenko et V. F. Lavruskin, *Khim. Geterotsikl. Soedin*, 1538 (1977).
12. M. Garber, L. J. Ross et W. J. Stepek, brevet U.S., 3.952.001.
13. H. Berenson, brevet U.S., 3.947.583.
14. C. J. F. Vaz et V. V. Nadkarny, *J. Indian Chem. Soc.*, **53**, 417 (1976).
15. V. I. Yakovenko, E. T. Ogansyan, V. P. Zvolinskii et V. F. Zakhanov, *Khim. Pharm. Zh.*, **10**, 97 (1976).
16. B. Cross, brevet U.S., 4.003.732.
17. M. Garber, brevet U.S., 4.014.896.
18. B. Cross, brevet U.S., 3.925.408.
19. K. V. Anwers et A. Kreuder, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **58**, 1974 (1925).
20. B. V. Ioffe et V. U. Tsibul'skii, *Zh. Org. Khim.*, **3**, 1903 (1967).
21. J. Mathieu, R. Panico et J. Weill-Reynal, *Les grandes réactions de la synthèse organique*, Herman, Paris, 1975, p. 255.

22. F. Nerdel, G. Gnaucke et G. Kresze, *Liebigs Ann. Chem.*, **580**, 35 (1953).
23. A. Hochstetter, *Monastsh. Chem.*, **24**, 775 (1893).
24. L. Claisen, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **7**, 1169 (1874).
25. Y. Tamura, J. H. Kim, Y. Sumida et M. Ikeda, *Yakugaku Zasshi*, **95**, 1497 (1975).
26. L. Lafaille, thèse 3ème cycle, Toulouse, 1967.
27. W. Zeiss, W. Schwarz et H. Hess, *Angew. Chem., Int. Edn.*, **16**, 407 (1977).
28. T. S. Cameron, C. K. Prout et K. D. Howlett, *Acta Cryst.*, **B 31**, 2331 (1975).
29. T. S. Cameron, *J. Chem. Soc.*, Perkin II, 591 (1972).
30. A. E. Kalinin, V. G. Andrianov et Y. T. Stroutchkov, *Zh. Strukt. Khim.*, **16**, 1041 (1975).
31. J. Martin et J. B. Robert, *Acta Cryst.*, **B 35**, 1623 (1979).
32. K. A. Petrov, E. E. Nifant'ev, R. G. Gol'tsova et L. M. Solntseva, *Vysokomolekul. Soedin.*, **5**, 1691 (1963).
33. A. N. Pudovik et G. I. Evstaf'ev, *Vysokomolekul. Soedin.*, **6**, 2139 (1964).
34. V. G. Gruzdev, *Zh. Obshch. Khim.*, **45**, 2172 (1975).
35. V. V. Korshak, I. A. Gribova et V. K. Shitikov, *Izv. Akad. Nauk. SSSR, Otdel Khim. Nauk*, 453 (1952).
36. D. C. Ayres et H. N. Rydon, *J. Chem. Soc.*, 1109 (1957).
37. V. V. Korshak, I. A. Gribova et M. A. Andreeva, *Izv. Akad. Nauk. SSSR, Otdel Khim. Nauk*, 631 (1957).
38. J. P. Dutasta, thèse, Grenoble, 1980.
39. F. A. L. Anet et J. Krane, *Tetrahedron Letters*, 5029 (1973).
40. L. Cazaux et J. Navech, *Org. Magn. Reson.*, **7**, 26 (1975).
41. R. Arshinova, R. Kraemer et J. Navech, *Phosphorus and Sulfur*, **3**, 281 (1977).
42. A. Grand, J. B. Robert, J. P. Majoral et J. Navech, *J. Chem. Soc., Perkin II*, 792 (1980).