

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>

ACTION DU REACTIF DE LA WESSON SUR LES HYDRAZONES β -PHOSPHONATEES: SYNTHESE DE Δ^5 -5-(METHYLENE-PHOSPHINEOXYDE)-3-THIOXO-1,2,3-DIAZAPHOSPHOLINES

Mohamed Boukraa^a; Naceur Ayed^a; Azaiez Ben Akacha^a; Hedi Zantour^a; Belgacem Baccar^a

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

To cite this Article Boukraa, Mohamed , Ayed, Naceur , Akacha, Azaiez Ben , Zantour, Hedi and Baccar, Belgacem(1995) 'ACTION DU REACTIF DE LA WESSON SUR LES HYDRAZONES β -PHOSPHONATEES: SYNTHESE DE Δ^5 -5-(METHYLENE-PHOSPHINEOXYDE)-3-THIOXO-1,2,3-DIAZAPHOSPHOLINES', *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 105: 1, 17 – 21

To link to this Article: DOI: 10.1080/10426509508042041

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/10426509508042041>

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 β -PHOSPHONATEES: SYNTHESE DE Δ^5 -5-(METHYLENE-PHOSPHINE OXYDE)-3-THIOXO- 1,2,3-DIAZAPHOSPHOLINES

MOHAMED BOUKRAA, NACEUR AYED, AZAIEZ BEN AKACHA,
HEDI ZANTOUR et BELGACEM BACCAR

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

(Received February 7, 1995; in final form March 20, 1995)

β -Phosphonylhydrazones **1** are considered as reagents in heterocyclic synthesis (Pyrazoles phosphonated, Diazaphospholines oxides). In the present work, we study the reaction of hydrazones β -disubstituted phosphine oxide **1** with Lawesson reagent (L R) to lead to the 3-thioxo-1,2,3-diazaphospholines derivatives **2**. The structure of products **2** is confirmed by NMR and IR spectroscopy.

Key words: Phosphore, diazaphospholine, hydrazone, Lawesson reagent, hétérocycles, RMN ^{31}P , RMN ^{13}C , RMN ^1H , IR.

INTRODUCTION

La condensation des hydrazones avec les halophosphines^{1–8} et le 2,4-bis (4-méthoxyphényl)-2,4-dithioxo-1,3,2,4-dithiadiphosphétane (réactif de Lawesson^{9–10} est une voie de synthèse très utilisée pour accéder aux hétérocycles pentaatomiques contenant l'enchaînement P—N (diazaphospholes,^{1–5} diazaphospholines et leurs dérivés à liaison P=O et P=S.^{6–9} Dans le cadre de nos recherches sur l'emploi des hydrazones de β -cétophosphonates en synthèse hétérocyclique,^{11–15} nous avons montré que l'action de la trichlorophosphine sur ces hydrazones¹² constitue une voie d'accès sélective à des 4-phospho-5-méthyl-1,2,3-diazaphospholes. Nous montrons dans ce travail que le réactif de Lawesson réagit sur les hydrazones de β -cétophosphonates pour conduire à des dérivés de la Δ^5 -3-thioxo-1,2,3-diazaphospholine substitués par un groupement méthylénephosphine oxyde en position 5.¹⁶ L'étude RMN ^{31}P , ^1H et ^{13}C des composés synthétisés a permis de déterminer sans ambiguïté la structure de ces hétérocycles.

RESULTATS ET DISCUSSION

Théoriquement, l'action du réactif de Lawesson sur les hydrazones β -phosphonates peut faire intervenir, outre l'azote sp^3 , l'un des deux carbones α et α' adjacents au motif C=N pour conduire à l'un des deux sulfures de 1,2,3-diazaphospholines isomères **2** et **2'** ou à un mélange de ces deux composés (Schéma I). L'analyse des spectres de RMN du ^1H , du ^{31}P et du ^{13}C des composés obtenus montre qu'ils ont la structure **2**.

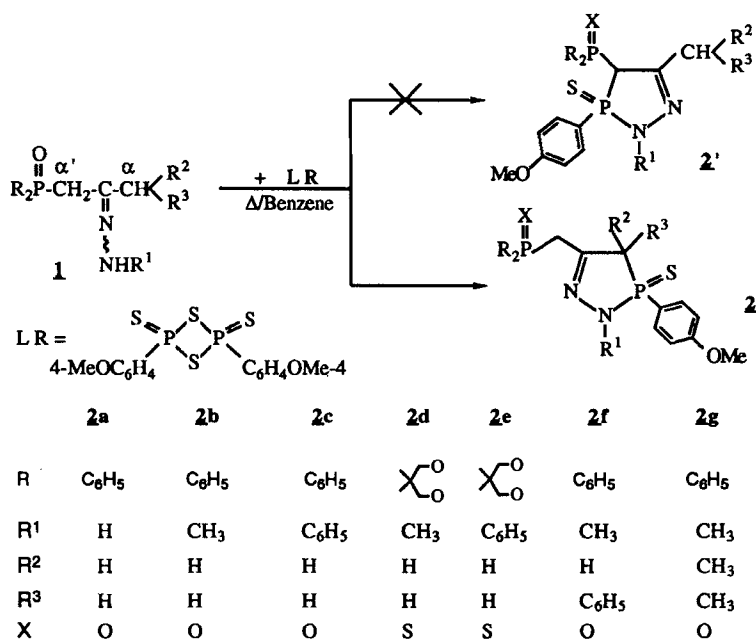


SCHÉMA I

L'orientation de la réaction vers la formation d'une seule diazaphospholine **2** est liée à la réactivité des carbones α et α' . L'écriture des formes tautomères et méso-mères de hydrazone montre que le carbone α' est nettement moins réactif que le carbone α .

Le suivi de la réaction par RMN du ^{31}P montre, à côté des signaux du substrat et du réactif, l'apparition de deux autres signaux; le premier se situe entre $\delta = 35$ et 40 ppm et correspond à un motif $\text{P}=\text{O}$, le second, localisé dans la région de $\delta = 65\text{--}85$ ppm, est relatif à un groupement $\text{P}=\text{S}$. L'intensité de ces deux signaux augmente au dépend de celui vers $\delta = 25$ ppm caractérisant l'hydrazone de départ.

Dans le cas où $\text{R} = \text{—O—CH}_2\text{—C}(\text{CH}_3)_2\text{—CH}_2\text{—O—}$, le réactif de Lawesson étant en excès transforme le motif $\text{P}=\text{O}$ en $\text{P}=\text{S}$.

ETUDE SPECTROGRAPHIQUE

Spectroscopie IR

La disparition sur les spectres IR des composés **2** des bandes d'absorption dans la région de 3200 cm^{-1} (ν_{NH}) présentes dans l'hydrazone est un indice important de la réussite de la cyclisation. Les autres bandes qui apparaissent vers 1100 cm^{-1} , 1200 cm^{-1} et 1600 cm^{-1} sont caractéristiques respectivement des vibreurs $\text{P}=\text{S}$, $\text{P}=\text{O}$ et $\text{C}=\text{N}$. L'absorption du vibreur $\text{C}=\text{N}$ est confondue, dans certains cas, avec celles des $\text{C}=\text{C}$ aromatiques.

Spectroscopie RMN

Les résultats de la RMN du proton sont conformes aux structures des composés obtenus. La seule remarque digne d'intérêt concerne les groupements $-\text{CH}_2-$ extra et intracyclique pour les composés (**2a–2e**). Les signaux correspondants à ces deux types de protons sont superposés et apparaissent sous la forme de multiplet dans la région de $\delta = 3,43$ à $4,10$ ppm.

Les déplacements chimiques du ^{13}C des diazaphospholines **2** (Tableau I) sont en parfait accord avec la structure proposée. Le carbone C_5 résonne vers $\delta = 144$ ppm ce qui correspond bien à un carbone sp^2 .^{17,18} Les déplacements chimiques des carbones du noyau aromatique du groupement pMeO-Ph sont en parfait accord avec les données de la littérature.¹⁹

TABLEAU I
 ^{13}C NMR pour les sulfures de 1,2,3-diazaphospholines **2**

$$R^1 = \text{H}, \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5$$

$$R^2 = \text{H}, \text{CH}_3$$

$$R^3 = \text{H}, \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5$$

	2a	2b	2c	2d	2e	2f	2g
C_4	44,7(71,8)	45,5(73,0)	47,5(75,2)	45,4(75,2)	46,5(75,6)	59,9(65,9)	52,6(62,7)
C_5	145,5(8,2) (8,4)	142,9(8,1) (8,3)	144,6(8,1) (8,7)	143,1(9,2) (9,6)	143,3(9,1) (9,7)	145,1(10,0) (10,0)	144,3(9,5) (9,8)
C_6	123,5(105,4)	122,3(105,1)	122,6(102,4)	122,3(102,1)	122,8(103,3)	123,3(103,8)	123,1(102,9)
C_7	133,8(14,3)	133,9(13,8)	133,8(14,3)	133,8(14,1)	133,8(14,1)	133,8(13,5)	133,8(13,7)
C_8	113,9(15,2)	114,1(15,1)	114,4(15,3)	114,4(15,1)	114,4(15,2)	114,2(14,7)	114,4(15,1)
C_9	163,1(2,8)	163,1(2,8)	163,2(2,9)	163,1(2,9)	163,3(2,9)	163,1(3,0)	163,1(2,9)
C_{10}	55,5	55,6	55,5	55,6	55,6	55,8	55,6
C_{11}	38,8(53,5)	38,9(53,5)	38,5(52,7)	38,4(101,9)	38,3(101,3)	36,2(53,9)	38,1(52,3)
C_{12}	128,9-131,8	128,5-132,2	116,6-140,8	73,1(6,2)	74,5(6,7)	127,8-132,0	128,7-132,3
C_{13}	-	-	-	33,5(6,1)	33,2(5,9)	-	-
C_{14}	-	-	-	21,9	21,4	-	-
C_{15}	-	-	-	22,7	22,4	-	-
C_{16}	-	32,5(6,3)	-	32,6(6,1)	117,0-140,6	33,1(5,1)	33,2(5,3)
C_{17}	-	-	-	-	-	-	20,3(13,5)
C_{18}	-	-	-	-	-	-	20,3(13,5)

PARTIE EXPERIMENTALE

Les spectres de RMN de ^{31}P , ^{13}C et ^1H ont été enregistrés en solution dans 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 ^1H et le ^{13}C et par rapport à H_3PO_4 à 85% comme référence externe pour le ^{31}P . Les spectres IR ont été réalisés en solution dans le CHCl_3 sur un spectromètre Perkin Elmer 681 dont la précision de mesure est de 2 cm^{-1} dans le domaine $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$.

*Synthèse des hydrazones β -phosphonates **1***

Les composés **1** ont été synthétisés par chauffage au reflux de 0,02 mole du dérivé allénique phosphoré correspondant,²⁰⁻²² et de 0,02 mole d'hydrazine primaire ($\text{R}'\text{NH--NH}_2$) dans 200 ml de chloroforme pendant 6 heures. Après évaporation du solvant, **1** est recristallisé dans le benzène.

*Synthèse de sulfures de 1,2,3-diazaphospholines **2***

Un mélange de 0,01 mole d'hydrazone phosphorée **1** et 0,01 mole de réactif de Lawesson dans 15 ml de benzène anhydre est chauffé, sous agitation magnétique, à une température de $60\text{--}80^\circ\text{C}$. La réaction est suivie par RMN du ^{31}P . Après disparition complète du signal du produit de départ (hydrazone β -phosphonaté), on laisse le mélange revenir à la température ambiante. Le réactif de Lawesson qui n'a pas réagi précipite; on le filtre. Le filtrat est concentré sous vide et le résidu est purifié par chromatographie sur colonne de gel de silice en utilisant un mélange éther/éther de pétrole comme éluant.

2a: Fusion: 103°C Rdt = 45% RMN ^{31}P : $\delta = 74.1$ ($\text{P}=\text{S}$), 37.4 ($\text{P}=\text{O}$); RMN ^1H : $\delta = 3.84$ (O--CH_3), $3.57\text{--}3.93$ (P(O)--CH_2 , $\text{H--C}_4\text{--H}$), 6.49 (N--N--H), $6.88\text{--}7.95$ (H arom.). IR: $\nu\text{C}=\text{N}$ 1595 cm^{-1} , $\nu\text{P}=\text{S}$ 1100 cm^{-1} , $\nu\text{P}=\text{O}$ 1220 cm^{-1} .

2b: Fusion: 122°C Rdt = 64% RMN ^{31}P : $\delta = 78.3$ ($\text{P}=\text{S}$), 37.3 ($\text{P}=\text{O}$); RMN ^1H : $\delta = 3.83$ (O--CH_3), $3.22\text{--}3.90$ (P(O)--CH_2 , $\text{H--C}_4\text{--H}$), 2.86 ($^3J_{\text{HP}} = 9.2\text{ Hz}$, N--CH_3), $6.89\text{--}7.96$ (H arom.). IR: $\nu\text{C}=\text{N}$ 1600 cm^{-1} , $\nu\text{P}=\text{S}$ 1100 cm^{-1} , $\nu\text{P}=\text{O}$ 1210 cm^{-1} .

2c: Fusion: 185°C Rdt = 75% RMN ^{31}P : $\delta = 68.6$ ($\text{P}=\text{S}$), 37.3 ($\text{P}=\text{O}$); RMN ^1H : $\delta = 3.81$ (O--CH_3), $3.43\text{--}4.10$ (P(O)--CH_2 , $\text{H--C}_4\text{--H}$), $6.86\text{--}8.04$ (H arom.). IR: $\nu\text{C}=\text{N}$ 1595 cm^{-1} , $\nu\text{P}=\text{S}$ 1100 cm^{-1} , $\nu\text{P}=\text{O}$ 1220 cm^{-1} .

2d: Fusion: 86°C Rdt = 59% RMN ^{31}P : $\delta = 87.7$ ($\text{P}=\text{S}$), 70.0 ($\text{P}=\text{S}$); RMN ^1H : $\delta = 3.84$ (O--CH_3), $3.49\text{--}3.89$ (P(S)--CH_2 , $\text{H--C}_4\text{--H}$), 2.72 ($^3J_{\text{HP}} = 8.2\text{ Hz}$, N--CH_3), 0.89 ($\text{H}_3\text{C}_{14}\text{--}$), 1.15 ($\text{H}_3\text{C}_{15}\text{--}$), 4.51 ($\text{CH}_2\text{--O}$), $6.81\text{--}8.14$ (H arom.). IR: $\nu\text{C}=\text{N}$ 1595 cm^{-1} , $\nu\text{P}=\text{S}$ 1100 cm^{-1} .

2e: Fusion: 91°C Rdt = 70% RMN ^{31}P : $\delta = 88.0$ ($\text{P}=\text{S}$), 69.7 ($\text{P}=\text{S}$); RMN ^1H : $\delta = 3.82$ (O--CH_3), $3.31\text{--}3.95$ (P(S)--CH_2 , $\text{H--C}_4\text{--H}$), 0.93 ($\text{H}_3\text{C}_{14}\text{--}$), 1.21 ($\text{H}_3\text{C}_{15}\text{--}$), 4.38 ($\text{CH}_2\text{--O}$), $6.70\text{--}8.29$ (H arom.). IR: $\nu\text{C}=\text{N}$ 1600 cm^{-1} , $\nu\text{P}=\text{S}$ 1100 cm^{-1} .

2f: Fusion: 143°C Rdt = 63% RMN ^{31}P : $\delta = 85.3$ ($\text{P}=\text{S}$), 38.3 ($\text{P}=\text{O}$); RMN ^1H : $\delta = 3.91$ (O--CH_3), $3.36\text{--}3.90$ (P(O)--CH_2), 4.84 (H--C_4), 3.01 ($^3J_{\text{HP}} = 9.6\text{ Hz}$, N--CH_3), $6.87\text{--}7.94$ (H arom.). IR: $\nu\text{C}=\text{N}$ 1595 cm^{-1} , $\nu\text{P}=\text{S}$ 1100 cm^{-1} , $\nu\text{P}=\text{O}$ 1210 cm^{-1} .

2g: Fusion: 118°C Rdt = 51% RMN ^{31}P : $\delta = 69.3$ ($\text{P}=\text{S}$), 38.7 ($\text{P}=\text{O}$); RMN ^1H : $\delta = 3.73$ (O--CH_3), $3.51\text{--}3.81$ (P(O)--CH_2), 1.42 ($^3J_{\text{HP}} = 6.2\text{ Hz}$, $(\text{CH}_3)_2\text{C}_4$), 2.93 ($^3J_{\text{HP}} = 8.9\text{ Hz}$, N--CH_3), $6.78\text{--}7.89$ (H arom.). IR: $\nu\text{C}=\text{N}$ 1600 cm^{-1} , $\nu\text{P}=\text{S}$ 1100 cm^{-1} , $\nu\text{P}=\text{O}$ 1220 cm^{-1} .

REMERCIEMENTS

Les spectres de RMN ont été réalisés à l'Université P. Sabatier de Toulouse, France au laboratoire de Monsieur le professeur M. Sanchez. Nous remercions Monsieur M. Sanchez et Madame Monique Revel pour leur aide et leur collaboration.

REFERENCES

1. L. Lubet et A. Schmidpeter, *Angew. Chem.*, **88**, 91 (1976).
2. L. Lubet et A. Schmidpeter, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, 887 (1976).

3. J. H. Weinmaier, J. Lubert, A. Schmidpeter et S. Pohl, *Angew. Chem.*, **91**, 442 (1979); *Angew. Chem. Int. Ed.*, **18**, 412 (1979).
4. J. H. Weinmaier, G. Brunnhuber et A. Schmidpeter, *Chem. Ber.*, **113**, 2278 (1980).
5. R. Chen, B. Cai et G. Li, *Synthesis*, **9**, 783 (1991).
6. R. G. Bobkova, N. P. Ignatova, N. I. Shvetsov-Shilovski, V. V. Negrebetskii et F. Vasilev. *Zh. Obshch. Khim.*, **46**, 590 (1976).
7. W. Rösch et M. Regitz, *Phosphorus and Sulfur*, **21**, 97 (1984).
8. R. Chen, B. Cai, L. Liu, G. Li et L. He, *Phosphorus, Sulfur and Silicon*, **56**, 129 (1991).
9. A. A. El-Barbary et S. O. Lawesson, *Tetrahedron*, **37**, 2647 (1981).
10. R. A. Cherkasov, G. A. Kutyrev et A. N. Pudovik, "Review about L R: Organothiophosphorus Reagent in Organic Synthesis," *Tetrahedron*, **41**, 2567 (1985).
11. N. Ayed, R. Mathis, F. Mathis et B. Baccar, *C. R. Acad. Sci.*, **292**, 187 (1981).
12. N. Ayed, B. Baccar, F. Mathis et R. Mathis, *Phosphorus and Sulfur*, **21**, 335 (1985).
13. A. Ben Akacha, N. Ayed, B. Baccar et C. Charrier, *Phosphorus and Sulfur*, **40**, 63 (1988).
14. A. Ben Akacha, N. Ayed et B. Baccar, *Phosphorus, Sulfur and Silicon*, **55**, 205 (1991).
15. A. Ben Akacha, M. Boukraa, S. Barkallah, M. T. Boisdon, H. Zantour et B. Baccar, *Phosphorus, Sulfur and Silicon*, sous presse.
16. M. Boukraa, A. Ben Akacha, S. Barkallah, H. Zantour et B. Baccar, **BOSS-5**, Abstr. p. 174, Namur-Belgium.
17. E. Pretsch, T. Clerc, J. Seibl 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.
18. 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).
19. B. S. Pederson et S. O. Lawesson, *Tetrahedron*, **35**, 2433 (1979).
20. A. P. Boissele et N. A. Meinhardt, *J. Org. Chem.*, **27**, 1828 (1962).
21. V. Mark, *Tetrahedron Letters*, **7**, 281 (1962).
22. A. N. Pudovik, I. M. Aladzheva et L. N. Yakovenko, *Zh. Obshch. Khim.*, **35**, 1210 (1965).