

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 LAWESSON SUR LES HYDRAZONATES ET LES HYDROXYMATES: SYNTHÈSE DE SULFURES DE 1,3,4,2-THIADIAZAPHOSPHOLINES ET DE SULFURES DE 1,3,5,2-OXATHIAZAPHOSPHOLINES

Mohamed Boukraa<sup>a</sup>; Mohamed Lotfi El Efriti<sup>a</sup>; Hédi Zantour<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Laboratoire de Synthèse Organique, Département de Chimie Faculté des Sciences de Tunis, Tunis, Tunisie

**To cite this Article** Boukraa, Mohamed , Efriti, Mohamed Lotfi El and Zantour, Hédi(2000) 'ACTION DU REACTIF DE LAWESSON SUR LES HYDRAZONATES ET LES HYDROXYMATES: SYNTHÈSE DE SULFURES DE 1,3,4,2-THIADIAZAPHOSPHOLINES ET DE SULFURES DE 1,3,5,2-OXATHIAZAPHOSPHOLINES', Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 157: 1, 145 — 152

**To link to this Article:** DOI: 10.1080/10426500008040519

**URL:** <http://dx.doi.org/10.1080/10426500008040519>

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 HYDRAZONATES ET LES HYDROXYMATES: SYNTHESE DE SULFURES DE 1,3,4,2-THIADIAZAPHOSPHOLINES ET DE SULFURES DE 1,3,5,2-OXATHIAZAPHOSPHOLINES**

MOHAMED BOUKRAA, MOHAMED LOTFI EL EFRIT et  
HÉDI ZANTOUR\*

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

*(soumis le 26 février 1999 ; accepté le 8 mai 1999)*

The Lawesson Reagent (**L.R.**) **1** reacts with hydrazonates **2** and hydroxymates **3** to give 1,3,4,2-thiadiazaphospholines **4** and 1,3,5,2-oxathiazaphospholines **5** derivatives. The structure of products **4** and **5** is confirmed by IR and NMR spectroscopy.

**Mots-clés:** Hydrazonates; hydroxymates; thiadiazaphospholines; oxathiazaphospholines; Lawesson Reagent

## **INTRODUCTION**

Dans de nombreuses réactions de condensations le 2,4-bis(4-méthoxyphényl)-2,4-dithio-1,3,2,4-dithiadiphosphétane (**L.R.**) **1** se comporte comme un agent à deux sites réactifs, l'un électrophile, l'autre nucléophile<sup>(1-3)</sup>.

En présence de substrats adéquats, il peut ainsi engendrer des composés hétérocycliques penta ou hexaatomiques contenant l'enchaînement P-S. Grâce à ce réactif les chercheurs ont pu accéder à une large gamme de

---

\* Correspondant.

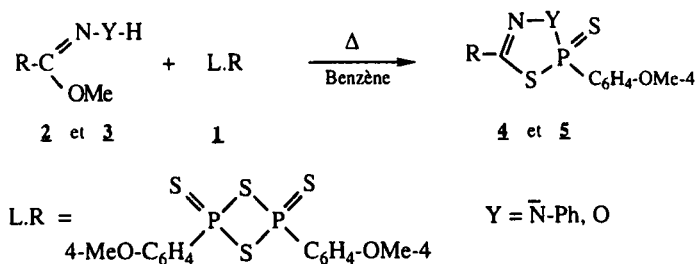
composés tels que les thiadiazaphospholes<sup>(4-6)</sup>, les thiaphospholènes<sup>(7)</sup>, et les diazaphospholines<sup>(8)</sup>.

Lors d'une étude décrivant l'action du réactif de Lawesson sur une chlorohydrazone, Zeiss et coll.<sup>(9)</sup> isolent des sulfures de 1,3,4,2-thiadiazaphospholines.

Poursuivant nos travaux de recherches relatifs à la synthèse d'hétérocycles à partir des iminoesters<sup>(10,11)</sup>, nous nous proposons de montrer que les hydrazonates **2** et les hydroxymates **3** sont des précurseurs de sulfures de thiadiazaphospholines et d'oxathiazaphospholines.

## RESULTATS ET DISCUSSION

Les hydrazonates et les hydroxymates possèdent deux sites réactifs, l'un nucléophile et l'autre électrophile se trouvant en position 1,3; ils sont donc susceptibles de réagir avec le réactif de Lawesson (**L.R.**) pour conduire aux composés cycliques correspondants.



<b>4</b>	<b>a</b>	<b>b</b>	<b>c</b>	<b>d</b>	<b>e</b>
R	H	Me	Et	n-Pr	Ph
Rdt %	78	82	75	79	72
<b>5</b>	<b>a</b>	<b>b</b>	<b>c</b>	<b>d</b>	<b>e</b>
R	Me	Et	n-Pr	Ph	Ph-CH <sub>2</sub>
Rdt %	65	61	78	53	72

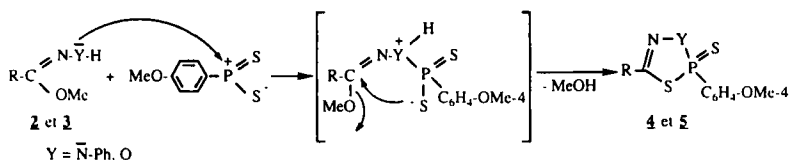
SCHEMA 1

La condensation mole à mole de l'hydrazonate ou de l'hydroxymate et du réactif de Lawesson (**L.R.**) à reflux de benzène et sous agitation magnétique conduit aux sulfures de 1,3,4,2-Thiadiazaphospholines **4** ou aux sulfures de 1,3,5,2-Oxathiazaphospholines **5** correspondantes.

Le déroulement de la réaction est suivi par chromatographie sur couche mince (CCM). Les résultats expérimentaux montrent que le temps de réaction nécessaire est de 2 heures dans le cas des hydrazonates. Dans le cas des hydroxymates, la réaction nécessite un chauffage de 8 heures dans le benzène ou de 3 heures dans le toluène.

Cette différence de réactivité entre les deux substrats est bien connue dans la littérature. L'alkylation de l'oxygène dans les hydroxymates est assez difficile et ne se fait qu'en milieu basique<sup>(12,13)</sup>. Par contre, celle des N-arylhydrazonates se fait aisément et ne nécessite pas de conditions drastiques<sup>(14,15)</sup>.

Le réactif de Lawesson (**L.R.**) qui réagit sous forme de zwitterion<sup>(16)</sup> est attaqué dans un premier temps par les doublets libres de l'azote (=N-NH) ou de l'oxygène (=N-O-H).



L'ion thiolate substitue alors le motif méthoxy pour conduire aux produits cycliques correspondants.

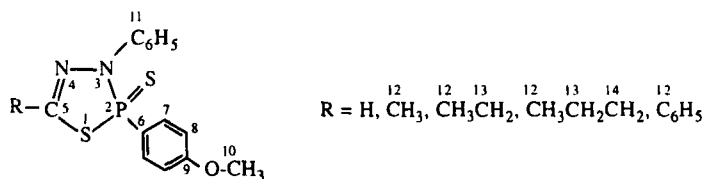
## ETUDE SPECTROGRAPHIQUE

Sur les spectres IR des composés **4** et **5** nous remarquons la disparition des bandes d'absorption  $\nu_{\text{NH}}$  vers  $3200 \text{ cm}^{-1}$  et de  $\nu_{\text{OH}}$  dans la région de  $3450\text{--}3600 \text{ cm}^{-1}$ . En revanche, il apparaît une bande d'absorption à  $1100 \text{ cm}^{-1}$  caractéristique du vibreur  $\text{P}=\text{S}$ .

Les spectres de RMN du proton et du  $^{13}\text{C}$  sont en accord avec les structures proposées. Les déplacements chimiques des carbones  $\text{C}_5$ ,  $\text{C}_7$ ,  $\text{C}_8$  et  $\text{C}_9$  sont conformes aux données de la littérature<sup>(17)</sup>. Le signal du carbone du groupement méthoxy porté par le phényl apparaît vers 55 ppm pour

tous les composés **4** et **5**. Le carbone C<sub>5</sub> hybridé sp<sup>2</sup> résonne dans la région comprise entre 140 et 155 ppm<sup>(18,19)</sup> avec une constante de couplage de l'ordre de 5 Hz.

TABLEAU I RMN <sup>13</sup>C des sulfures de 1,3,4,2-thiadiazaphospholines **4**



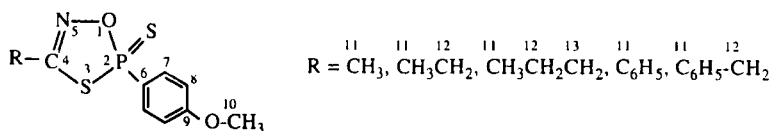
	4a	4b	4c	4d	4e
C <sub>5</sub>	153,6 (d;5,2)	141,5 (d;5,4)	147,1 (d;4,1)	141,2 (d;5,0)	142,8 (d;5,1)
C <sub>6</sub>	125,4 ((d;111,3)	125,5 (d;111,4)	125,6 (d;111,3)	125,5 ((d;111,5)	125,8 (d;110,9)
C <sub>7</sub>	132,6 (d;13,6)	134,6 (d;15,9)	134,5 (d;15,8)	134,6 (d;15,8)	133,9 (d;15,7)
C <sub>8</sub>	113,8 (d;15,9)	114,1 (d;17,0)	114,0 (d;16,8)	114,1 (d;17,4)	114,1 (d;16,8)
C <sub>9</sub>	162,6 (d;3,9)	163,4 (d;3,9)	63,3((d;4,1)	163,4 ((d;3,8)	163,4 (d;4,0)
C <sub>10</sub>	55,4 (s)	55,5 (s)	45,4 (s)	55,5 (s)	55,5 (s)
C <sub>11</sub>	17,7–131,1	119,9–141,5	119,6–134,6	117,7–140,3	116,9–140,8
C <sub>12</sub>	–	19,9 (s)	1,9 (s)	13,4 (s)	116,9–140,8
C <sub>13</sub>	–	–	27,6 (s)	21,0 (s)	–
C <sub>14</sub>	–	–	–	27,3 (s)	–

## PARTIE EXPERIMENTALE

Les spectres de RMN du <sup>31</sup>P, <sup>13</sup>C et <sup>1</sup>H ont été enregistrés en solution dans le CDCl<sub>3</sub> sur un Bruker AC 300 Mhz. Les déplacements chimiques, exprimés en ppm, sont comptés positivement vers les champs faibles par rapport au TMS pris comme référence interne pour le <sup>1</sup>H et le <sup>13</sup>C et par rapport à H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> à 85% pris comme référence externe pour le <sup>31</sup>P. La multiplicité des signaux de résonance est indiquée par les abréviations suivantes : s: singulet, d: doublet, t: triplet, q: quadruplet, m: multiplet. Les spectres IR ont été réalisés en solution dans le chloroforme sur un spec-

tromètre Perkin-Elmer Paragon 1000 PC dont la précision de mesure est de  $4\text{ cm}^{-1}$  dans le domaine  $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ .

TABLEAU II RMN  $^{13}\text{C}$  des sulfures de 1,3,5,2-oxathiazaphospholines 5



	5a	5b	5c	5d	5e
C <sub>4</sub>	131,8 (d; 5,2)	133,1 (d; 4,9)	133,0 (d; 5,0)	132,0 (d; 5,5)	134,1(d; 5,5)
C <sub>5</sub>	—	—	—	—	—
C <sub>6</sub>	125,6 (d;111,9)	125,2 (d;111,9)	125,5 (d;111,3)	128,2 (d;108,3)	128,3 (d;111,6)
C <sub>7</sub>	131,6 (d;14,8)	132,2 (d;14,8)	133,2 (d;14,1)	132,7 (d;14,1)	133,1 (d;12,8)
C <sub>8</sub>	113,0 (d;15,8)	113,5 (d;15,8)	113,8 (d;14,9)	113,8 (d;15,2)	113,6 (d;15,1)
C <sub>9</sub>	160,7 s)	162,7 s)	163,2 s)	166,9 s)	162,8 s)
C <sub>10</sub>	54,2 (s)	54,6 (s)	55,0 (s)	51,9 (s)	55,2 (s)
C <sub>11</sub>	15,2 s)	14,8 s)	12,9 (s)	127,3–132,8	127,6–129,0
C <sub>12</sub>	—	21,6 (s)	22,3 (s)	—	40,3 (s)
C <sub>13</sub>	—	—	28,5 (s)	—	—

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

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

## Synthèse des hydrazonates 2

Les hydrazonates ont été synthétisés par action des hydrazines sur les orthoesters selon un mode opératoire décrit dans la littérature<sup>(20)</sup>.

On porte à reflux un mélange d'orthoester (0,12 mole) et d'hydrazine (0,1 mole) pendant 3 heures, en présence de quelques gouttes d'acide acétique. On évapore l'alcool libéré puis on distille l'hydrazone sous pression réduite (Rdt= 85%).

### Synthèse des hydroxymates 3

Les hydroxymates ont été synthétisés selon les méthodes de Schmidt<sup>(21)</sup> (a) et de Claisen<sup>(20,22)</sup> (b).

**Méthode a:** On agite pendant 6 heures, dans 100 mL d'éther, un mélange d'iminoester (0,1 mole) et de chlorhydrate d'hydroxylamine (0,1 mole) dissout au préalable dans 5 mL d'eau. Après extraction à l'éther, on sèche la phase organique sur  $\text{MgSO}_4$ , on évapore le solvant et on distille l'hydroxymate obtenu sous pression réduite (Rdt= 65%).

**Méthode b:** On ajoute au chlorhydrate d'hydroxylamine (0,1 mole) dissout dans 50 mL de méthanol absolu, du méthylate de sodium (0,1 mole). Le sel qui précipite est filtré et le filtrat obtenu versé dans un ballon, muni d'un réfrigérant, contenant 0,12 mole d'orthoester et quelques gouttes d'acide acétique. Le mélange réactionnel est ensuite porté à reflux pendant 12 heures. Le méthanol et l'excès d'orthoester sont ensuite évaporés et l'hydroxymate distillé sous vide (Rdt= 80%).

### Synthèse des sulfures de 1,3,4,2-thiadiazaphospholines 4

Un mélange d'hydrazonate (0,01 mole), de réactif de Lawesson (**L.R.**) (0,01 mole) et de 20 mL de benzène anhydre est porté à reflux pendant 2 heures. Après disparition complète de l'hydrazonate, vérifiée par chromatographie sur couche mince, on refroidit le mélange réactionnel puis on filtre l'excès du réactif de Lawesson. Le filtrat est concentré sous vide et le résidu obtenu est séparé par chromatographie sur colonne de gel de silice en utilisant un mélange éther / éther de pétrole (1:1) comme éluant.

**4a:** Huile, Rdt = 78%  $\text{RMN } ^{31}\text{P}$ :  $\delta = 95,2$ ;  $\text{RMN } ^1\text{H}$ :  $\delta = 3,85$  (s; O- $\text{CH}_3$ ), 4,23 (d;  $^3\text{J}_{\text{HP}} = 9,2$  Hz, N=CH-S), 6,94–7,92 (m; H arom.). IR:  $\nu_{\text{C=N}} 1600 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{P=S}} 1100 \text{ cm}^{-1}$ .

**4b:** Fusion:  $128^\circ\text{C}$ , Rdt = 82%  $\text{RMN } ^{31}\text{P}$ :  $\delta = 92,0$ ;  $\text{RMN } ^1\text{H}$ :  $\delta = 3,82$  (s; O- $\text{CH}_3$ ), 2,38 (d;  $^4\text{J}_{\text{HP}} = 1,2$  Hz, S-C( $\text{CH}_3$ )=N), 6,95–8,03 (m; H arom.). IR:  $\nu_{\text{C=N}} 1600 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{P=S}} 1100 \text{ cm}^{-1}$ .

**4c:** Huile, Rdt = 75%  $\text{RMN } ^{31}\text{P}$ :  $\delta = 91,8$ ;  $\text{RMN } ^1\text{H}$ :  $\delta = 3,80$  (s; O- $\text{CH}_3$ ), 1,30 (t;  $^3\text{J}_{\text{HH}} = 7,5$  Hz,  $\text{CH}_3$ -), 2,69 (qd;  $^3\text{J}_{\text{HH}} = 7,5$  Hz,  $^4\text{J}_{\text{HP}} = 0,9$  Hz,  $-\text{CH}_2-\text{C}=\text{N}$ ), 6,94–8,03 (m; H arom.). IR:  $\nu_{\text{C=N}} 1600 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{P=S}} 1100 \text{ cm}^{-1}$ .

**4d:** Huile, Rdt = 79%  $\text{RMN } ^{31}\text{P}$ :  $\delta = 91,7$ ;  $\text{RMN } ^1\text{H}$ :  $\delta = 3,83$  (s; O- $\text{CH}_3$ ), 1,05 (t;  $^3\text{J}_{\text{HH}} = 7,5$  Hz  $\text{CH}_3-\text{C}-\text{C}-\text{C}=\text{N}$ ), 1,77 (m;

-CH<sub>2</sub>-C-C=N), 2,30 (t; <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7,5 Hz, CH<sub>2</sub>-C=N), 6,95–8,03 (m; H arom.). R: ν<sub>C=N</sub> 1600 cm<sup>-1</sup> ν<sub>P=S</sub> 1100 cm<sup>-1</sup>.

**4e**: Fusion: 124°C, Rdt = 72% RMN <sup>31</sup>P: δ = 93,1; RMN <sup>1</sup>H: δ = 3,93 (s; O-CH<sub>3</sub>), 6,87–8,02 (m; H arom.). IR: ν<sub>C=N</sub> 1600 cm<sup>-1</sup>, ν<sub>P=S</sub> 1108 cm<sup>-1</sup>

### Synthèse des sulfures de 1,3,5,2-oxathiazaphospholines 5

On porte à reflux du benzène anhydre, l'hydroxymate (0,01 mole) et le réactif de Lawesson (**L.R.**) (0,01 mole). Au bout de 8 heures de chauffage, lorsque la totalité de l'hydroxymate a réagit (CCM), on laisse le mélange revenir à la température ambiante et on filtre l'excès de réactif de Lawesson. Le résidu obtenu après évaporation du solvant est chromatographié sur colonne de gel de silice en utilisant comme éluant un mélange éther / éther de pétrole (1:1).

**5a**: Huile, Rdt = 65% RMN <sup>31</sup>P: δ = 93,9; RMN <sup>1</sup>H: δ = 3,81 (s; O-CH<sub>3</sub>), 1,25 (s; CH<sub>3</sub>-C=N), 6,90–7,85 (m; H arom.). IR: ν<sub>C=N</sub> 1600 cm<sup>-1</sup>, ν<sub>P=S</sub> 1100 cm<sup>-1</sup>.

**5b**: Huile, Rdt = 61% RMN <sup>31</sup>P: δ = 95,4; RMN <sup>1</sup>H: δ = 3,84 (s; O-CH<sub>3</sub>), 1,12 (t; <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7,2 Hz CH<sub>3</sub>-C-C=N), 2,39 (q; <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7,5 Hz, -CH<sub>2</sub>-C=N), 6,94–8,01 (m; H arom.). IR: ν<sub>C=N</sub> 1600 cm<sup>-1</sup>, ν<sub>P=S</sub> 1100 cm<sup>-1</sup>

**5c**: Huile, Rdt = 78% RMN <sup>31</sup>P: δ = 93,2; RMN <sup>1</sup>H: δ = 3,82 (s; O-CH<sub>3</sub>), 2,25 (t; <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7,3 Hz, -CH<sub>2</sub>-C=N), 1,63 (m; CH<sub>2</sub>-C-C=N), 1,02 (t; <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7,2 Hz, CH<sub>3</sub>-), 6,96–8,05 (m; H arom.) IR: ν<sub>C=N</sub> 1595 cm<sup>-1</sup> ν<sub>P=S</sub> 1107 cm<sup>-1</sup>.

**5d**: Huile, Rdt = 53% RMN <sup>31</sup>P: δ = 83,2; RMN <sup>1</sup>H: δ = 3,90 (s; O-CH<sub>3</sub>), 7,26–8,05 (m; H arom.). IR: ν<sub>C=N</sub> 1600 cm<sup>-1</sup>, ν<sub>P=S</sub> 1100 cm<sup>-1</sup>.

**5e**: Huile, Rdt = 72% RMN <sup>31</sup>P: δ = 103,4; RMN <sup>1</sup>H: δ = 3,77 (s; O-CH<sub>3</sub>), 3,63 (s; -CH<sub>2</sub>-C=N), 6,90–7,92 (m; H arom.). IR: ν<sub>C=N</sub> 1600 cm<sup>-1</sup>, ν<sub>P=S</sub> 1100 cm<sup>-1</sup>.

### Références

- 1 G. B. Large, *Ger. Offen.* 2, 146, 904 (Stauffer Chem. CO). *Chem. Abstr.* **77**, 5608 d (1972).
- 2 A. A. El Barbary et S. O. Lawesson, *Tetrahedron*, **37**, 2641 (1981).
- 3 R. Shabana, J. B. Rasmussen et S. O. Lawesson, *Bull. Soc. Chim. Belg.* **90**, 103 (1981).



- 4 W. Zeiss et A. Schmidpeter, *Z. Naturforsch., B. Anorg. Chem., Org. Chem.*, **B 34** (7), 1042 (1979).
- 5 T. L. Italinskaya, N. I. Shvetsov-Shilovskii, A. I. Khludova et N. N. Melnikov, *Zh. Obshch. Khim.*, **41**, 1980 (1971).
- 6 A. A. El Barbary, S. Scheibye, S. O. Lawesson et H. Fritz, *Acta Chem. Scand.*, **B 34**, 597 (1980).
- 7 J. Zhang, T. Huang et H. Lu, *Phosphorus, Sulfur, Silicon Relat. Elem.*, **76** (1–4), 339 (1993).
- 8 S. Kametani, O. Ohmura, H. Tanaka et S. Motoki, *Chem. Lett.* 793 (1982).
- 9 M. Boukraa, N. Ayed, A. Ben Akacha, H. Zantour et B. Baccar, *Phosphorus, Sulfur and Silicon*, **105**, 17 (1995).
- 10 M. L. El Efrat, B. Hajjem, H. Zantour et B. Baccar, *Synth. Commun.* **26**, 3167 (1996).
- 11 K. Dridi, M. L. El Efrat et H. Zantour, *Phosphorus, Sulfur, Silicon Relat. Elem.*, (sous presse).
- 12 J. E. Johnson, J. R. Springfield, J. S. Hwang, L. J. Hayes et D. L. Mcclangherty, *J. Org. Chem.* **36**, 2284 (1971).
- 13 J. H. Davies, R. H. Davies et P. Kirby, *J. Chem. Soc. (C)* 431 (1968).
- 14 M. Chihaoui et B. Baccar, *C. R. Acad. Sc. t. 287 serie C* 121 (1978).
- 15 M. Chihaoui, B. Baccar et R. Mathis, *C. R. Acad. Sc. Paris*, **293**, 573 (1981).
- 16 U. Pedersen, B. Yde, T. Andersen, M. Thorsen, K. Clausen et S.O. Lawesson, *Phosphorus and Sulfur*, **18**, 381 (1963).
- 17 B. S. Pedersen et S. O. Lawesson, *Tetrahedron*, **35**, 2433 (1979).
- 18 E. Pretsch, T. Clerc, J. Seibl et N. Simon, "Tables of Spectral Data for Structure Determination of Organic Compound. <sup>13</sup>C NMR, <sup>1</sup>H NMR, IR; MS UV/VIS," Springer-Verlag, Berlin, 1976.
- 19 M. Begtrup, G. Boyer, P. Cabildo, C. Cativiela, R. M. Claramunt, J. Elguero, J.I. Garcia, C. Toiron et P. Vedso, In: "Review <sup>13</sup>C NMR of Pyrazoles", *Magn. Reson. Chem.*, **31**, 107 (1993).
- 20 L. Claisen, *Ann. Chem.*, **287**, 360 (1895).
- 21 E. Schmidt, *Chem. Ber.*, **47**, 3852 (1914).
- 22 R. H. DE Wolfe, *J. Org. Chem.*, **27**, 490 (1962).