

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>

REACTIVITE DES N¹-TOSYLAMIDRAZONES VIS-À-VIS DU TRICHLORURE DE THIOPHOSPHORYLE ET DU DISULFURE DE CARBONE: OBTENTION DES TRIAZAPHOSPHOLINES ET DES TRIAZOLETHIONES

Mongi Ben Mosbah^a; Hanen Chouaib^a; Mohamed Kossentini^a; Mansour Salem^a

^a Laboratoire de Chimie Appliquée: Hétérocycles, Corps Gras et Polymères, Faculté des Sciences de Sfax, Tunisie

Online publication date: 16 August 2010

To cite this Article Mosbah, Mongi Ben , Chouaib, Hanen , Kossentini, Mohamed and Salem, Mansour(2004) 'REACTIVITE DES N¹-TOSYLAMIDRAZONES VIS-À-VIS DU TRICHLORURE DE THIOPHOSPHORYLE ET DU DISULFURE DE CARBONE: OBTENTION DES TRIAZAPHOSPHOLINES ET DES TRIAZOLETHIONES', Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 179: 12, 2497 — 2502

To link to this Article: DOI: 10.1080/10426500490485499

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/10426500490485499>

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.

REACTIVITE DES N^1 -TOSYLAMIDRAZONES VIS-À-VIS DU TRICHLORURE DE THIOPHOSPHORYLE ET DU DISULFURE DE CARBONE: OBTENTION DES TRIAZAPHOSPHOLINES ET DES TRIAZOLETHIONES

*Mongi Ben Mosbah, Hanen Chouaib, Mohamed Kossentini,
et Mansour Salem
Laboratoire de Chimie Appliquée: Hétérocycles, Corps Gras et
Polymères, Faculté des Sciences de Sfax, Tunisie*

(Received March 16, 2004; accepted April 15, 2004)

The condensation of N^1 -tosylamidrazones with thiophosphorus trichloride and carbone disulfide forms a new synthetic method for access to new phosphorus or sulfur heterocycles such as triazaphospholines and triazolethiones.

Keywords: N^1 -tosylamidrazones; triazaphospholines; triazolethiones

Dans des travaux récents menés dans notre laboratoire^{1–5} nous montrons que les N^1 -tosylamidrazones ont un comportement binucléophile en 1,4. En présence de substrats adéquats, elles peuvent ainsi engendrer des composés hétérocycliques penta ou hexa-atomiques présentant l'enchaînement N–C–N–N.

En complément de ces travaux nous montrons ici que la condensation des N^1 -tosylamidrazones sur d'une part le trichlorure de thiophosphoryle et d'autre part le disulfure de carbone conduit respectivement aux triazaphospholines et au triazolethiones correspondantes.

Malgré la grande diversité des structures des triazolethiones décrits dans la littérature,^{6–8} celles qui sont substituées par un groupement tosylo n'ont pas été à notre connaissance signalées. Par ailleurs, peu de travaux concernant la synthèse des triazaphospholines ont été décrits dans la littérature.^{4,9–11}

Address correspondence to Mansour Salem, Laboratoire de Chimie Appliquée: Hétérocycles, Corps Gras et Polymères, Faculté des Sciences de Sfax, 3018 Sfax, Tunisie.

RESULTATS ET DISCUSSION

Action du Trichlorure de Thiophosphoryle Sur les *N*¹-tosylamidrazones

En complément de notre étude de la réactivité des *N*¹-tosylamidrazones **1** vis-à-vis des composés biélectrophiles,²⁻⁴ nous nous sommes intéressés ici au trichlorure de thiophosphoryle **2**. En effet la condensation de ce dernier sur les *N*¹-tosylamidrazones conduit aux triazaphospholines **3** décrites pour la première fois avec des rendements de 75 à 95% (Schéma 1).

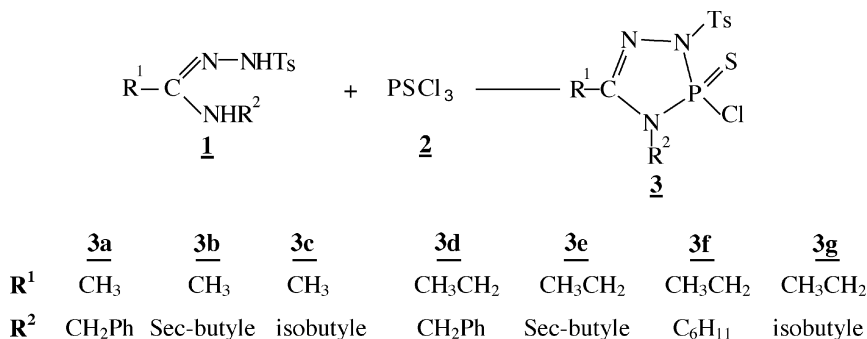


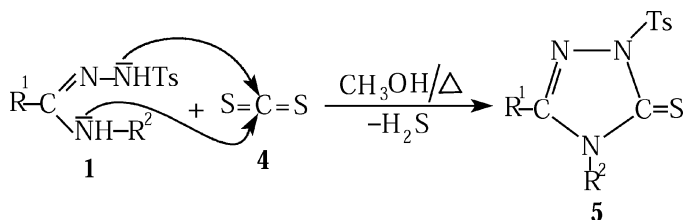
SCHÉMA 1

Action du Disulfure de Carbone Sur les *N*¹-tosylamidrazones

Les *N*¹-tosylamidrazones qui présentent deux centres nucléophiles en 1–4, sont aussi susceptibles de se condenser avec des composés biélectrophiles tel que le disulfure de carbone. Le mélange d'une quantité équimoléculaire de *N*¹-tosylamidrazone et de disulfure de carbone permet ainsi d'engendrer de nouvelles triazolethiones (Schéma 2).

Etude Spectrographique

Le passage des *N*¹-tosylamidrazones **1** aux triazaphospholines **3** et aux triazolethiones **5** est facilement détectable en IR et RMN. Ainsi, sur le spectre IR, on note en plus de la disparition de la bande relative aux vibreurs NH, la présence de la bande relative au vibreur P=S vers 1150 cm⁻¹ pour les triazaphospholines et de la bande relative au vibreur C=S vers 1180 cm⁻¹ pour les triazolethiones.



	<u>5a</u>	<u>5b</u>	<u>5c</u>	<u>5d</u>
R¹	CH ₃	CH ₃	CH ₃ CH ₂	CH ₃ CH ₂
R²	CH ₂ Ph	CH ₂ 	CH ₂ Ph	CH ₂ 

SCHEMA 2

En RMN ^1H , nous remarquons essentiellement l'absence des signaux relatifs aux protons portés par l'azote des deux groupements NHTs et NHR.

En RMN ^{31}P , l'apparition du signal relatif au phosphore des triazaphospholines **3** à $\delta \approx 50$ ppm confirme la formation de ces derniers.

Pour les triazolthiones **5** nous remarquons en RMN ^{13}C la présence d'un signal vers 169 ppm attribuable au carbone du motif C=S.

PARTIE EXPERIMENTALE

Appareillage

Les spectres de RMN ^{31}P , ^1H , et ^{13}C ont été, enregistrés en solution dans CDCl_3 sur spectrographe Bruker à 300 MHz. Les déplacements chimiques, exprimés en ppm sont comptés positivement à champ faible par rapport au TMS comme référence interne pour ^1H et ^{13}C et par rapport à H_3PO_4 à 85% pris comme référence externe pour ^{31}P . La multiplicité des signaux est indiquée par les abréviations suivantes: s, singulet; d, doublet; dd, doublet dédoublé; t, triplet; q, quadruplet; m, multiplet; et les constantes de couplage sont exprimées en Hz. Les spectres IR ont été réalisés dans KBr sur un spectromètre JASCO FT-IR-420 dont la précision est de $\pm 2\text{ cm}^{-1}$ dans le domaine $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$. Les points de fusion ont été déterminés sur banc Koffler. La pureté des produits est vérifiée par chromatographie sur couche mince de gel de silice.

Synthèse des N^1 -tosylamidrazones 1

Les N^1 -tosylamidrazones ont été synthétisées par action des amines primaires sur les N^1 -tosylhydrazonates selon un mode opératoire que nous avons décrit antérieurement [1].

On porte à reflux de l'éthanol ou du toluène, un mélange de N^1 -tosylhydrazonate (0.005 mole) et d'amine primaire (0.005 mole). Le solvant est évaporé et le produit solide obtenu est recristallisé dans le méthanol.

Synthèse des Triazaphospholines 3

Dans un erlenmeyer de 100 ml, on introduit la N^1 -tosylamidrazone (0.01 mole) dans 30 ml de chloroforme anhydre. On ajoute, sous agitation magnétique, goutte à goutte le chlorure de thiophosphoryle (0.01 mole). Une fois l'addition terminée, on abandonne le mélange sous agitation à la température du laboratoire pendant 15 min puis on chauffe pendant 8 h. À la fin de la réaction le solvant est évaporé. Le résidu obtenu est chromatographié sur gel de silice (chloroforme) et le solide est recristallisé dans l'éther de pétrole.

3a: Rdt: 75%; F: 123°C; IR: $\nu_{C=N}$: 1595 cm^{-1} , $\nu_{P=S}$: 1151 cm^{-1} ; RMN ^{31}P : 53.6; RMN ^1H : (300 MHz, CDCl_3): 1.90 (s, 3H); 2.43 (s, 3H); 4.61 (dd, 1H, $^2J_{\text{HH}} = 15.01$, $^3J_{\text{HP}} = 6.06$); 4.49 (dd, 1H, $^2J_{\text{HH}} = 15.01$, $^3J_{\text{HP}} = 6.06$); 7.26–8.04 (m, 9H); RMN ^{13}C (50 MHz, CDCl_3): C₄ 151.4 (d, $^2J_{\text{CP}} = 15.8$); C₆ 21.6; C₇ 14.7 (d, $^3J_{\text{CP}} = 1.9$); C₉ 45.1 (d, $^2J_{\text{CP}} = 8.2$); C_{arom} 127.2–145.2.

3b: Rdt: 90%, F: 148°C; IR: $\nu_{C=N}$: 1597 cm^{-1} , $\nu_{P=S}$: 1152 cm^{-1} ; RMN ^{31}P : 52.3; RMN ^1H : (300 MHz, CDCl_3): 0.86 (m, 3H); 1.83 (m, 3H); 2.06 (d, 3H, $^4J_{\text{HP}} = 5.70$); 2.36 (s, 3H); 3.75 (m, 1H); 1.44 (dd, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$, $^4J_{\text{HP}} = 9.5$); 7.27 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 8.1$); 7.91 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 8.1$); RMN ^{13}C (50 MHz, CDCl_3): C₄ 151.2 (d, $^2J_{\text{CP}} = 18.4$); C₆ 22.2; C₇ 28.9; C₈ 54.4; C₉ 16.4; C₁₀ 54.5 (d, $^2J_{\text{CP}} = 7.0$); C₁₁ 19.8; C₁₂ 11.9; C_{arom} 128.6–145.3.

3c Rdt: 85%; F: 142°C; IR $\nu_{C=N}$: 1595 cm^{-1} , $\nu_{P=S}$: 1165 cm^{-1} ; RMN ^{31}P : 52.8; RMN ^1H : (300 MHz, CDCl_3): 0.96 (d, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 5.1$); 0.98 (d, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 5.1$); 2.06 (s, 3H); 2.21 (m, 1H); 2.43 (s, 3H); 3.34 (m, 2H); 7.34 (d, 2H, $^3J = 8.1$); 7.98 (d, 2H, $^3J = 8.1$); RMN ^{13}C (50 MHz,

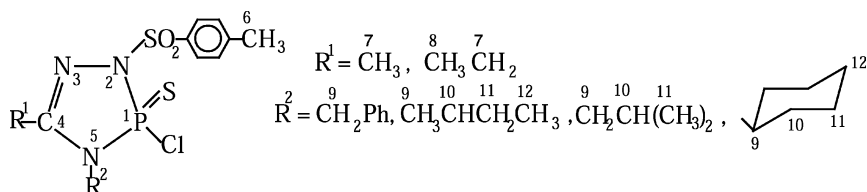


FIGURE 1

CDCl_3): C_4 151.2 (d, $^2J_{\text{CP}} = 18.1$); C_6 21.8; C_7 28.1 (d, $^3J_{\text{CP}} = 1.2$); C_9 50.4 (d, $^2J_{\text{CP}} = 7.3$); C_{10} 20.2; C_{11} 14.7; C_{arom} 128.6–145.4.

3d: Rdt: 80%, F: 120°C, IR: $\nu_{\text{C}=\text{N}}$: 1607 cm^{-1} , $\nu_{\text{P}=\text{S}}$: 1164 cm^{-1} ; RMN ^{31}P : 53.4; RMN ^1H : (300 MHz, CDCl_3): 1.09 (t, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 6.4$); 2.21 (q, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 6.4$); 2.44 (s, 3H); 4.55 (dd, 1H, $^2J_{\text{HH}} = 13.3$); 4.61 (d, 1H, $^2J_{\text{HH}} = 13.3$); 7.32–7.92 (m, 9H); RMN ^{13}C (50 MHz, CDCl_3): C_4 154.6 (d, $^2J_{\text{CP}} = 16.9$); C_6 21.8; C_7 29.8; C_8 9.2; C_9 45.2 (d, $^2J_{\text{CP}} = 8.5$); C_{arom} 127.3–145.5.

3e: Rdt: 90%, F: 152°C, IR: $\nu_{\text{C}=\text{N}}$: 1595 cm^{-1} , $\nu_{\text{P}=\text{S}}$: 1154 cm^{-1} ; RMN ^{31}P : 51.2; RMN ^1H : (300 MHz, CDCl_3): 0.81 (m, 3H); 1.11 (t, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 9.0$); 1.45 (dd, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 7.2$; $^4J_{\text{HP}} = 3.1$); 1.83 (m, 2H); 2.32 (dq, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 9$; $^4J_{\text{HP}} = 3.1$); 2.37 (s, 3H); 3.76 (m, 1H); 7.20 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 8.4$); 7.92 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 8.4$); RMN ^{13}C (50 MHz, CDCl_3): C_4 154.7 (d, $^2J_{\text{CP}} = 16.7$); C_6 22.1; C_7 28.9; C_8 19.6; C_9 54.9; C_{10} 12.2; C_{11} 20.5; C_{12} 10.1; C_{arom} 128.8–145.6.

3f: Rdt: 85%, F: 172°C, IR: $\nu_{\text{C}=\text{N}}$: 1605 cm^{-1} , $\nu_{\text{P}=\text{S}}$: 1169 cm^{-1} ; RMN ^{31}P : 49.0; RMN ^1H : (300 MHz, CDCl_3): 1.18–2.20 (m, 13H); 2.36 (q, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 7.2$); 2.43 (s, 3H); 3.59 (m, 1H); 7.31 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 8.4$); 7.82 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 8.4$); RMN ^{13}C (50 MHz, CDCl_3): C_4 154.1 (d, $^2J_{\text{CP}} = 16.6$); C_6 21.8; C_7 31.06 (d, $^3J_{\text{CP}} = 3.8$); C_8 22.2; C_9 57.31 (d, $^2J_{\text{CP}} = 7.01$); C_{10} 32.6; C_{11} 26.3; C_{12} 9.8; C_{arom} 128.7–145.2.

3g: Rdt: 95%, F: 140°C, IR: $\nu_{\text{C}=\text{N}}$: 1599 cm^{-1} , $\nu_{\text{P}=\text{S}}$: 1174 cm^{-1} ; RMN ^{31}P : 54.3; RMN ^1H : (300 MHz, CDCl_3): 0.94 (d, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 6.01$); 0.96 (d, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 6.01$); 1.81 (t, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 7.2$); 2.17 (m, 1H); 2.34 (q, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 7.2$); 2.42 (s, 3H); 3.31 (m, 3H); 7.31 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 8.4$); 7.97 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 8.4$); RMN ^{13}C (50 MHz, CDCl_3): C_4 154.6 (d, $^2J_{\text{CP}} = 16.2$); C_6 21.8; C_7 28.1 (d, $^3J_{\text{CP}} = 1.4$); C_8 20.1; C_9 50.1 (d, $^2J_{\text{CP}} = 7.2$); C_{10} 21.5; C_{11} 9.4; C_{arom} 128.6–145.4.

Synthèse des Triazolethiones

Un mélange de N^1 -tosylamidrazone (0.01 mole), de disulfure de carbone (0.01 mole) et de 20 ml de méthanol anhydre est porté à reflux sous agitation magnétique jusqu'à disparition du N^1 -tosylamidrazone,

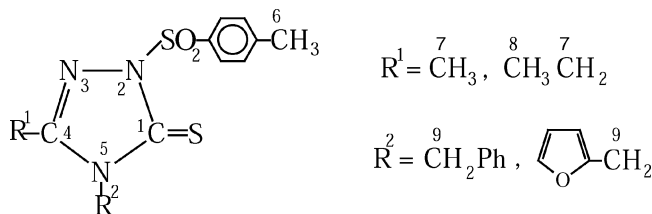


FIGURE 2

vérifiée par chromatographie sur couche mince (l'éluant étant chloroforme). On refroidit le mélange réactionnel. Le filtrat est ensuite concentré sous vide. On ajoute au résidu obtenu 20 à 30 ml d'éther, le précipité formé est lavé plusieurs fois à l'éther puis recristallisé dans le méthanol.

5a: Rdt: 80%; F: 147 °C; IR: $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$: 1593 cm^{-1} ; $\nu_{\text{C}=\text{S}}$: 1185 cm^{-1} ; RMN ^1H : (300 MHz, CDCl_3): 2.12 (s, 3H); 2.41 (s, 3H); 5.05 (s, 3H); 7.08–8.01 (m, 9H); RMN ^{13}C (50 MHz, CDCl_3): C_4 149.8; C_1 169.5; C_6 21.8; C_7 11.9; C_9 47.5; C_{arom} 127.1–146.5.

5b: Rdt: 85%, F: 135°C, IR $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$: 1593 cm^{-1} , $\nu_{\text{C}=\text{S}}$: 1176 cm^{-1} ; RMN ^1H : (300 MHz, CDCl_3): 2.42 (s, 3H); 2.45 (s, 3H); 5.07 (s, 3H); 6.29–8.10 (m, 7H); RMN ^{13}C (50 MHz, CDCl_3): C_4 149.4; C_1 168.5; C_6 21.9; C_7 11.8; C_9 40.7; C_{arom} 110.7–146.6.

5c: Rdt: 80%, F: 148°C, IR: $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$: 1593 cm^{-1} , $\nu_{\text{C}=\text{S}}$: 1175 cm^{-1} ; RMN ^1H : (300 MHz, CDCl_3): 1.18 (t, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$); 2.44 (s, 3H); 2.49 (q, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$); 5.14 (s, 2H); 7.13–8.12 (m, 9H); RMN ^{13}C (50 MHz, CDCl_3): C_4 153.9; C_1 169.8; C_6 21.8; C_7 19.7; C_8 10.0; C_9 47.3; C_{arom} 127.0–146.5.

5d: Rdt: 70%, F: 150°C, IR: $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$: 1588 cm^{-1} , $\nu_{\text{C}=\text{S}}$: 1192 cm^{-1} ; RMN ^1H : (300 MHz, CDCl_3): 1.32 (t, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$); 2.42 (s, 3H); 2.75 (q, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$); 5.08 (s, 2H); 6.29–7.10 (m, 7H); RMN ^{13}C (50 MHz, CDCl_3): C_4 153.5; C_1 169.8; C_6 21.8; C_7 19.4; C_8 10.1; C_9 40.5; C_{arom} 110.6–146.7.

REFERENCES

- [1] M. Kossentini, F. Chabchoub, Y. Le Bigot, et M. Salem, *J. Soc. Chim. Tunisie*, **4**, 1233 (2001).
- [2] F. Allouche, F. Chabchoub, S. Dahaoui, B. Ben Hassine, et M. Salem, *Phys. Chem. News*, **8**, 124 (2002).
- [3] M. Kossentini, M. Ben Mosbah, F. Chabchoub, Y. Le Bigot, et M. Salem, *Phys. Chem. News*, **5**, 115 (2002).
- [4] M. Ben Mosbah, H. Chouaib, M. Kossentini, et M. Salem, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, **178**, 1433 (2003).
- [5] H. Chouaib, M. Ben Mosbah, M. Kossentini, et M. Salem, *Synth. Commun.*, **33**, 3861 (2003).
- [6] M. Chihaoui, et B. Baccar, *C. R. Acad. Sc. Paris*, **287**, 121 (1978).
- [7] R. N. Sharma, et R. N. Pandey, *Asian J. Chem.*, **5**, 818 (1993).
- [8] A. Ramazani, A. Morsali, F. Jamali, F. Gouranlou, A. R. Jalilian, et A. Momeni-Movahhed, *Zeitschrift fuer Kristallographie NCS*, **217**, 149 (2002).
- [9] Y. Charbonnel, et J. Barrans, *C. R. Acad. Sc. Paris*, **272**, 1675 (1971).
- [10] R. Mathis, A. Chabane, Y. Charbonnel, et J. Barrans, *C. R. Acad. Sc. Paris*, **282**, 67 (1976).
- [11] M. Haddad, Th. N'Gando, M. M'Pondo, C. Malavaud, L. Lopez, et J. Barrans, *Phosphorus and Sulfur*, **20**, 333 (1984).