

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 DES PHOSPHODIHYDRAZIDES SUR LES SELS D'IMIDATES ET LES N-ACYLIMIDATES: NOUVELLE METHODE D'OBTENTION DES TETRAZAPHOSPHORINES

Awatef Rekik^a; Fakher Chabchoub^a; Abdelghani Belhadjamor^b; Mansour Salem^a

^a Corps Gras et Polymères, Sfax, Tunisie ^b Institut Préparatoire, Nabeul, Tunisie

Online publication date: 11 August 2010

To cite this Article Rekik, Awatef, Chabchoub, Fakher, Belhadjamor, Abdelghani and Salem, Mansour(2004) 'ACTION DES PHOSPHODIHYDRAZIDES SUR LES SELS D'IMIDATES ET LES N-ACYLIMIDATES: NOUVELLE METHODE D'OBTENTION DES TETRAZAPHOSPHORINES', *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 179: 2, 365 – 371

To link to this Article: DOI: 10.1080/10426500490262487

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/10426500490262487>

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 DES PHOSPHODIHYDRAZIDES SUR LES SELS D'IMIDATES ET LES N-ACYLIMIDATES: NOUVELLE METHODE D'OBTENTION DES TETRAZAPHOSPHORINES

Awatef Rekik,^a Fakher Chabchoub,^a Abdelghani Belhadjamor,^b
and Mansour Salem^a

Corps Gras et Polymères, Sfax, Tunisie;^a and
Institut Préparatoire, Nabeul, Tunisie^b

(Received May 15, 2003; in final form August 5, 2003)

*Salts imidates **1** and acylated imidates **2** react with phosphodihydrazides **3** to give tetrazaphosphorines **4** derivatives. The structure of products **4** is confirmed by IR, NMR, and mass spectroscopy.*

Mots-clés: Imidates; phosphodihydrazides; tetrazaphosphorines

Dans de nombreuses réactions de condensations, les sels d'imidates **1** se comportent comme des agents à centre réactif bielectrophile. Cependant les N-acylimidates **2** présentent deux centres électrophiles en 1,3. En présence de substrats adéquats, ces réactifs peuvent engendrer des composés hétérocycliques penta ou hexa atomiques.^{1–5}

Au cours de cette étude nous montrons que l'action des phosphodihydrazides **3** sur les composés **1** et **2** conduit à des tetrazaphosphorines **4**.

RESULTATS ET DISCUSSION

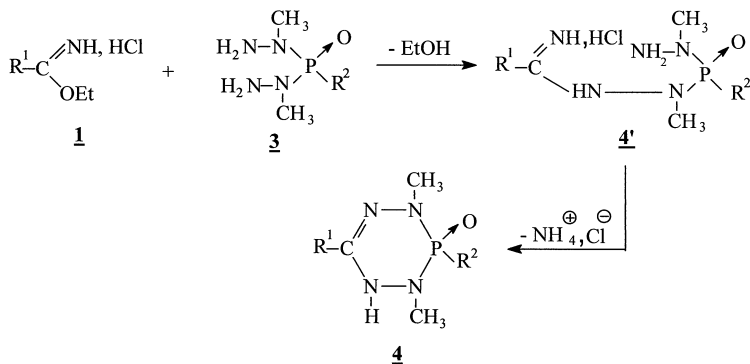
Action des Phosphodihydrazides sur les sels d'imidates

Il est bien connu que les imidates réagissent en milieu acide sur les réactifs à groupement —NH_2 pour donner selon le milieu, un dérivé de substitution soit du groupement alcoxy, soit du reste amino.^{6–7} Quand le réactif aminé contient un deuxième centre nucléophile en position 4 ou 5

Address correspondence to Mansour Salem, Laboratoire de Chimie Appliquée, Facultes des Sciences de Sfax, 3018 Sfax, Tunisie. E-mail:

par rapport au premier, son action sur les chlorhydrates d'iminoesters donne directement un hétérocycle azote.^{8,9}

Dans ce cadre nous étudions la réactivité des phosphodihydrazides **3** sur les chlorhydrates d'imidates **1**. Mis en contact avec une solution éthanolique de sels d'imidates **1**, les phosphodihydrazides **3** conduisent à des composés cycliques identifiés à des tétrazaphosphorines **4**. Le milieu étant polaire, la formation de ces tétrazaphosphorines passe probablement par un intermédiaire du type amidrazone **4'**.



	R ¹	R ²		R ¹	R ²
4a	Ph	Ph	4g	Ph	PhO
4b	PhCH ₂	Ph	4h	PhCH ₂	PhO
4c	p-CH ₃ Ph	Ph	4i	p-CH ₃ Ph	PhO
4d	p-ClPhCH ₂	Ph	4j	p-ClPhCH ₂	PhO
4e	p-ClPh	Ph	4k	p-ClPh	PhO
4f	iPr	Ph	4l	iPr	PhO

SCHEMA 1

Ces tétrazaphosphorines sont analogues à celles obtenues par d'autres auteurs lors de l'action des phosphodihydrazides sur les orthoesters, les aldéhydes et les anhydrides.¹⁰⁻¹² La méthode que nous avons mise au point présente l'avantage d'être générale et facile à exécuter.

Sur les spectres IR des produits **4** on note, en particulier, l'existence d'une bande d'absorption vers 3220 cm⁻¹ caractéristique du groupement -NH et une bande relative au groupement P → O vers 1220 et 1270 cm⁻¹.

En RMN du proton, l'absence de symétrie dans le cycle tétrazaphosphorinique **4** engendre la non équivalence des deux groupements

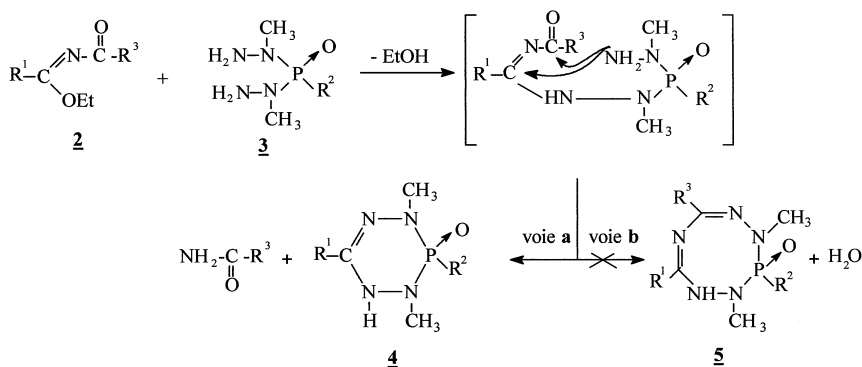
—NCH₃ au niveau du déplacement chimique ($\delta \approx 2.8$ et 3.15) et de la constante de couplage avec le phosphore ($^3J_{HP} \approx 6$ et 10 Hz).

L'analyse du spectre de masse des composés synthétisés montre la détection d'un signal relatif au pic moléculaire avec d'autres signaux attribuables aux différents fragments de la molécule.

Action des Phosphodihydrazides sur les N-Acylimidates

Les imidates N-acylés présentant deux centres électrophiles en 1–3, réagissent avec les réactifs à deux centres nucléophiles en 1–2 ou 1–3 pour donner respectivement des hétérocycles penta ou hexa atomiques.^{13,14} A notre connaissance, leur action sur des réactifs à deux sites nucléophiles en positions 1,5 n'a pas été décrite. Il nous a paru intéressant d'étudier leurs comportement vis à vis des phosphodihydrazides. Le chauffage dans l'éthanol anhydre d'un mélange équimolaire d'imidate N-acylé et du phosphodihydrazide conduit à des cristaux blancs. Etant donné les réactifs en présence, deux produits peuvent se former correspondant l'un à un composé hexacyclique et l'autre à un dérivé octacyclique.

La première attaque du groupement —NH₂ du phosphodihydrazide porte sur le carbone imidique suivie d'un départ d'une molécule d'éthanol. La deuxième aura lieu selon l'une des deux voies **a** ou **b** (voir Schéma 2).



	4a	4b	4f	4g	4h	4i
R¹	Ph	PhCH ₂	iPr	Ph	PhCH ₂	iPr
R²	Ph	Ph	Ph	PhO	PhO	PhO

SCHÉMA 2

L'analyse des spectres IR et RMN du ^{31}P , ^1H et ^{13}C ainsi que la spectroscopie de masse montre que les produits obtenus sont des tetrazaphosphorines **4** (voie **a**) identiques à celles obtenues dans la première partie. La formation de ces composés peut s'expliquer, d'une part, par la grande stabilité des cycles à six, et d'autre part, par le caractère électrophile très marqué du carbone amidrazonique. Par ailleurs la substitution du groupement $-\text{NH-COMe}$ a été déjà signalée.¹⁵ Notons que les rendements en tetrazaphosphorines **4**, selon cette voie, sont généralement faibles.

PARTIE EXPERIMENTALE

- Les spectres de RMN du ^{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 p.p.m. sont comptés positivement à champ faible par rapport au T.M.S comme référence interne pour ^1H et ^{13}C et par rapport à H_3PO_4 à 85% pris comme référence externe pour le ^{31}P . La multiplicité des signaux est indiquée par les abréviations suivantes: s: singulet, d: doublet, 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 4000–400 cm^{-1} .
- Les points de fusion ont été déterminés sur banc Koffler.
- Les spectres de masse ont été effectués sur un GC/MS HEWLETT-PACKARD 989 A sous 70 ev.
- Les chlorhydrates d'imidates **1**, les imidates N-acylés **2** et les phosphodihydrazides **3** sont respectivement synthétisés selon des modes opératoires décrits dans la littérature.^{16–18}
- La pureté des produits est vérifiée par chromatographie sur couche mince de gel de silice.

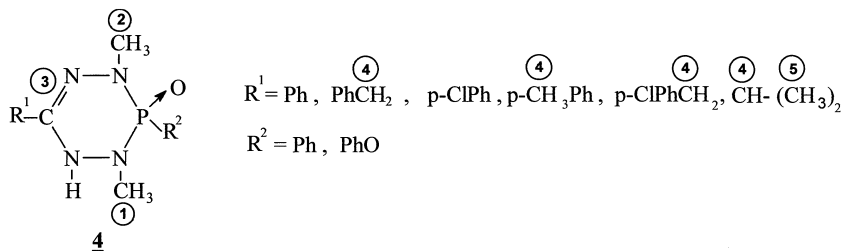
SYNTHÈSE DES TETRAZAPHOSPHORINES **4**

Par Action des Phosphodihydrazides sur les N-Acylimidates

On mélange 0.01 mmol de phosphodihydrazide et 0.01 mmol d'imidate N-acylé dans 20 ml d'éthanol anhydre. La solution est portée sous reflux d'éthanol durant 48 h. On évapore le solvant. Le solide obtenu est recristallisé dans l'éthanol.

Par Action des Phosphodihydrazides sur les sels d'imidates

On mélange 0.01 mmol de phosphodihydrazide et 0.01 mmol du chlorhydrate d'imidate dans 20 ml d'éthanol anhydre. La solution est portée sous reflux d'éthanol pendant 1 h. Ensuite on évapore le solvant. Le résidu est extrait par un mélange eau/chloroforme. La phase organique est séchée sous MgSO_4 anhydre. On élimine le chloroforme. Le solide obtenu est recristallisé dans l'éthanol.



4a: Rdt: 80%; F: 156°C; IR: $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$: 1608 cm^{-1} , $\nu_{\text{P}\rightarrow\text{O}}$: 1224 cm^{-1} , $\nu_{\text{N}-\text{H}}$: 3375 cm^{-1} ; RMN ^1H : 2,93 (d, 3H, $^3J_{\text{HP}} = 9.9$); 3,14 (d, 3H, $^3J_{\text{HP}} = 5.7$); 6,13 (d, 1H, $^3J_{\text{HP}} = 6.9$); 7,34–7,69 (m, 10H); RMN ^{13}C : C₁ 37,15; C₂ 37,49; C_{arom} 126,46–132,54; C₃ 140,55; RMN ^{31}P : $\delta = 13,81$; Masse m/z (%): 300 (M^+ , 85); 207 (58); 179 (18); 103 (60); 77 (25); 44 (100).

4b: Rdt: 85%; F: 142°C; IR: $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$: 1630 cm^{-1} , $\nu_{\text{P}\rightarrow\text{O}}$: 1220 cm^{-1} , $\nu_{\text{N}-\text{H}}$: 3209 cm^{-1} ; RMN ^1H : 2,71 (d, 3H, $^3J_{\text{HP}} = 9.9$); 3,17 (d, 3H, $^3J_{\text{HP}} = 5.7$); 3,51 (s, 2H); 5,65 (d, 1H, $^3J_{\text{HP}} = 6.9$); 7,34–7,69 (m, 10H); RMN ^{13}C : C₁ 36,82; C₂ 37,59; C₄ 38,83; C_{arom} 127,39–135,62; C₃ 141,86; RMN ^{31}P : $\delta = 13,71$; Masse m/z (%): 314 (M^+ , 100); 207 (14); 193 (38); 154 (39); 91 (97); 77 (35); 44 (45).

4c: Rdt: 80%; F: 133°C; IR: $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$: 1605 cm^{-1} , $\nu_{\text{P}\rightarrow\text{O}}$: 1218 cm^{-1} , $\nu_{\text{N}-\text{H}}$: 3208 cm^{-1} ; RMN ^1H : 2,36 (s, 3H); 2,91 (d, 3H, $^3J_{\text{HP}} = 10.1$); 3,27 (d, 3H, $^3J_{\text{HP}} = 5.9$); 6,25 (d, 1H, $^3J_{\text{HP}} = 7.1$); 7,34–7,69 (m, 9H); RMN ^{13}C : C₄ 21,75; C₁ 37,01; C₂ 37,64; C_{arom} 126,78–132,81; C₃ 141,11; RMN ^{31}P : $\delta = 13,90$; Masse m/z (%): 314 (M^+ , 100); 207 (10); 193 (28); 154 (35); 91 (25); 77 (15); 44 (25).

4d: Rdt: 70%; F: 150°C; IR: $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$: 1630 cm^{-1} , $\nu_{\text{P}\rightarrow\text{O}}$: 1217 cm^{-1} , $\nu_{\text{N}-\text{H}}$: 3200 cm^{-1} ; RMN ^1H : 2,62 (d, 3H, $^3J_{\text{HP}} = 9.9$); 3,13 (d, 3H, $^3J_{\text{HP}} = 5.7$); 3,38 (s, 2H); 5,9 (d, 1H, $^3J_{\text{HP}} = 6.9$); 7,08–7,61 (m, 9H); RMN ^{13}C : C₁ 36,54; C₂ 37,11; C₄ 38,11; C_{arom} 128,42–134,28; C₃ 141,47; RMN ^{31}P : $\delta = 13,57$.

4e: Rdt: 82%; F: 163°C; IR: $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$: 1608 cm^{-1} ; $\nu_{\text{P}\rightarrow\text{O}}$: 1215 cm^{-1} ; $\nu_{\text{N}-\text{H}}$: 3200 cm^{-1} ; RMN ^1H : 2,77 (d, 3H, $^3J_{\text{HP}} = 9.9$); 3,14 (d, 3H, $^3J_{\text{HP}} = 5.8$); 6,52 (d, 1H, $^3J_{\text{HP}} = 6.8$); 7,34–7,69 (m, 9H); RMN ^{13}C : C₁ 37,27; C₂ 37,76; C_{arom} 128,13–136,42; C₃ 140,12; RMN ^{31}P : $\delta = 13,68$.

4f: Rdt: 80%; F: 160°C; IR: $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$: 1625 cm^{-1} ; $\nu_{\text{P}\rightarrow\text{O}}$: 1225 cm^{-1} ; $\nu_{\text{N}-\text{H}}$: 3370 cm^{-1} ; RMN ^1H : 1.07 (d, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$); 2,33 (m, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$); 2,71 (d, 3H, $^3J_{\text{HP}} = 9.9$); 3,13 (d, 3H, $^3J_{\text{HP}} = 5.8$); 6,17 (d, 1H, $^3J_{\text{HP}} = 6.8$); 7,26–7,62 (m, 5H); RMN ^{13}C : C₅ 20,28; C₄ 30,99; C₁ 36,51; C₂ 37,46; C_{arom} 128,51–132,27; C₃ 148,10; RMN ^{31}P : $\delta = 12,18$; Masse m/z (%): 266 (M^+ , 100); 222 (29); 154 (44); 145 (43); 77 (14); 43 (13).

4g: Rdt: 75%; F: 142°C; IR: $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$: 1610 cm^{-1} ; $\nu_{\text{P}\rightarrow\text{O}}$: 1275 cm^{-1} ; $\nu_{\text{N}-\text{H}}$: 3223 cm^{-1} ; RMN ^1H : 2,95 (d, 3H, $^3J_{\text{HP}} = 10.2$); 3,22 (d, 3H, $^3J_{\text{HP}} = 6.9$); 6,40 (d, 1H, $^3J_{\text{HP}} = 5.4$); 7,13–7,69 (m, 10H); RMN ^{13}C : C₁ 36,59; C₂ 37,09; C_{arom} 120,40–141,57; C₃ 150,52; RMN ^{31}P : $\delta = -2,65$; Masse m/z (%): 316 (M^+ , 100); 103 (22); 179 (40); 207 (13); 94 (15); 77 (42); 44 (45).

4h: Rdt: 80%; F: 146°C; IR: $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$: 1647 cm^{-1} ; $\nu_{\text{P}\rightarrow\text{O}}$: 1265 cm^{-1} ; $\nu_{\text{N}-\text{H}}$: 3223 cm^{-1} ; RMN ^1H : 2,61 (d, 3H, $^3J_{\text{HP}} = 10.2$); 3,06 (d, 3H, $^3J_{\text{HP}} = 6.9$); 3,41 (s, 2H); 5,89 (d, 1H, $^3J_{\text{HP}} = 5.4$); 6,96–7,31 (m, 10H); RMN ^{13}C : C₁ 37,12; C₂ 37,63; C₄ 39,158; C_{arom} 120,66–143,2; C₃ 150,9; RMN ^{31}P : $\delta = -2,37$; Masse m/z (%): 330 (M^+ , 30); 193 (9); 91 (100); 77 (86); 43 (60).

4i: Rdt: 75%; F: 171°C; IR: $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$: 1602 cm^{-1} ; $\nu_{\text{P}\rightarrow\text{O}}$: 1273 cm^{-1} ; $\nu_{\text{N}-\text{H}}$: 3230 cm^{-1} ; RMN ^1H : 2,37 (s, 3H); 2,89 (d, 3H, $^3J_{\text{HP}} = 10.2$); 3,20 (d, 3H, $^3J_{\text{HP}} = 6.9$); 6,52 (d, 1H, $^3J_{\text{HP}} = 5.4$); 7,11–7,56 (m, 9H); RMN ^{13}C : C₄ 21,54; C₁ 37,10; C₂ 39,06; C_{arom} 127,5–144,2; C₃ 150,59; RMN ^{31}P : $\delta = -2,16$; Masse m/z (%): 330 (M^+ , 100); 193 (30); 91 (33); 77 (26); 44 (30).

4j: Rdt: 65%; F: 151°C; IR: $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$: 1640 cm^{-1} ; $\nu_{\text{P}\rightarrow\text{O}}$: 1268 cm^{-1} ; $\nu_{\text{N}-\text{H}}$: 3220 cm^{-1} ; RMN ^1H : 2,62 (d, 3H, $^3J_{\text{HP}} = 10.2$); 3,12 (d, 3H, $^3J_{\text{HP}} = 6.9$); 3,40 (s, 2H); 6,32 (d, 1H, $^3J_{\text{HP}} = 5.4$); 7,04–7,29 (m, 9H); RMN ^{13}C : C₁ 37,24; C₂ 37,66; C₄ 37,94; C_{arom} 120,32–142,66; C₃ 150,55; RMN ^{31}P : $\delta = -2,51$.

4k: Rdt: 70%; F: 177°C; IR: $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$: 1613 cm^{-1} ; $\nu_{\text{P}\rightarrow\text{O}}$: 1272 cm^{-1} ; $\nu_{\text{N}-\text{H}}$: 3250 cm^{-1} ; RMN ^1H : 2,94 (d, 3H, $^3J_{\text{HP}} = 10.2$); 3,22 (d, 3H, $^3J_{\text{HP}} = 6.9$); 6,37 (d, 1H, $^3J_{\text{HP}} = 5.4$); 7,14–7,64 (m, 9H); RMN ^{13}C : C₁ 36,88; C₂ 37,18; C_{arom} 120,32–140,25; C₃ 150,42; RMN ^{31}P : $\delta = -2,22$.

4l: Rdt: 85%; F: 122°C; IR: $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$: 1640 cm^{-1} ; $\nu_{\text{P}\rightarrow\text{O}}$: 1270 cm^{-1} ; $\nu_{\text{N}-\text{H}}$: 3230 cm^{-1} ; RMN ^1H : 1,15 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$, 6H); 2,38 (m, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$, 1H); 2,83 (d, 3H, $^3J_{\text{HP}} = 10.2$); 3,15 (d, 3H, $^3J_{\text{HP}} = 6.8$); 5,95 (d, 1H, $^3J_{\text{HP}} = 5.4$); 7,12–7,34 (m, 5H); RMN ^{13}C : C₅ 20,73; C₄ 31,84; C₁ 36,44; C₂ 37,05; C_{arom} 120,76–144,01; C₃ 151,12; RMN ^{31}P : $\delta = -1,36$; Masse m/z (%): 282 (M^+ , 100); 170 (18); 145 (70); 77 (25); 43 (17).

RÉFÉRENCES

- [1] B. Baccar, *C. R. Acad. Sc. Paris*, **264**, 352 (1967).
- [2] V. I. Kelarev, V. N. Koshelev, R. A. Karakanov, V. G. Kartev, and S. Yu. Zasedatelev, *Chem. Heterocycl. Compd.* **31**, 449 (1995).
- [3] A. Abotto, S. Bradamante, and G. A. Pagani, *J. Org. Chem.*, **61**, 1761 (1996).
- [4] M. T. Kaddachi, B. Hajjem, and B. Baccar, *J. Soc. Chim. Tunis.*, **2**, 17 (1988).
- [5] K. Dridi, M. L. Elefrit, and H. Zantour, *Phosphorus, Sulfur and Silicon*, **134**, 407 (1994).
- [6] F. Chabchoub, M. Trabelsi, and M. Salem, *J. Soc. Chim. Tunis.*, **4**, 171 (1998).
- [7] M. Kossentini, F. Chabchoub, Y. LeBigot, and M. Salem, *J. Soc. Chim. Tunis.*, **4**, 1233 (2001).
- [8] R. A. Karakanov, V. I. Kelarev, V. N. Koshelev, V. G. Kartev, S. Yu. Zasedatelev, *Chem. Heterocycl. Compd.*, **31**, 449 (1995).
- [9] H. B. Ammar, J. Le Notre, M. Salem, M. T. Kaddachi, and P. H. Dixneuf, *J. Organometal. Chem.*, **662**, 63 (2002).
- [10] J. P. Majoral, M. Revel, R. Kraemer, H. Germa, and J. Navech, *J. Heterocycl. Chem.*, **14**, 749 (1977).
- [11] C. Galliot, A. M. Caminade, F. Dahan, J. P. Majoral, and W. Sholler, *Inorg. Chem.*, **33**, 6351 (1994).
- [12] R. G. Hicks, L. Öhrström, and G. W. Patenaude, *Inorg. Chem.*, **40**, 1865 (2001).
- [13] B. Hajjem, M. T. Kaddachi, and B. Baccar, *J. Soc. Chim. Tunis.*, **2**, 2 (1985).
- [14] A. Harizi, B. Hajjem, and B. Baccar, *Rev. Roum. Chim.*, **43**, 35 (1998).
- [15] F. Zribi, A. Rekik, F. Chabchoub, M. Trabelsi, and M. Salem, *J. Soc. Chim. Tunis.*, **4**, 965 (2001).
- [16] A. Pinner and K. Klein, *Chem. Ber.*, **10**, 1899 (1877).
- [17] H. L. Wheeler, and P. T. Walden, *Am. Chem. J.*, **19**, 136 (1897).
- [18] J. P. Majoral, R. Kraemer, J. Navech, and F. Mathis, *Tetrahedron*, **32**, 2633 (1976).