

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>

Synthèse de ^[1], ^[5], ^[6], ^[7], ^[8], ^[9], ^[10], ^[11], ^[12], ^[13], ^[14], ^[15], ^[16], ^[17]quinazolo-1,2,4,3triazaphosphole-4-oxide

Raoudha Abderrahim^a; Khaled Boujlel^a

^a Laboratoire d'Electrochimie Organique Faculté des Sciences de Tunis, Campus Universitaire, Tunisie

To cite this Article Abderrahim, Raoudha and Boujlel, Khaled(2005) 'Synthèse de ^[1], ^[5], ^[6], ^[7], ^[8], ^[9], ^[10], ^[11], ^[12], ^[13], ^[14], ^[15], ^[16], ^[17]quinazolo-1,2,4,3triazaphosphole-4-oxide', Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 180: 1, 79 – 84

To link to this Article: DOI: 10.1080/104265090507731

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/104265090507731>

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.

Synthèse de [1,5-c]quinazolo-1,2,4,3-triazaphosphole-4-oxide

**Raoudha Abderrahim
Khaled Boujlel**

Laboratoire d'Electrochimie Organique Faculté des Sciences de Tunis,
Campus Universitaire, Tunisie

N-(2-cyanophenyl)-imidates **1** react with hydrazine to give 3-amino-4-iminoquinazolines **2**. The condensation of **2** with hexamethylphosphorotriamide or methylphosphonic bis(dimethylamide) constitute an original route for the synthesis of [1,5-c]quinazolo-1,2,4,3-triazaphosphole-4-oxides **3** in good yields.

The structure of these compounds is unambiguously confirmed by IR, ¹H, ¹³C and ³¹P NMR spectroscopy, by MS and elementary analysis for some products.

Keywords [1,5-c]Quinazolo-1,2,4,3-triazaphosphole-4-oxide; 3-amino-4-iminoquinazolines; hexamethylphosphorotriamide; methylphosphonic bis(dimethylamide); *N*-(2-cyanophenyl)-imidates

I. INTRODUCTION

Les hétérocycles phosphoazotés constituent une famille de composés qui a suscité l'intérêt des chimistes en raison de leurs diverses applications qu'ils présentent dans des domaines variés. Si les dérivés du triazaphosphole ont fait, ces trente dernières années l'objet de dizaines de publications. Diverses méthodes^{1–10} ont été consacrées à leurs synthèses et à l'étude de leur réactivité, ceux issus de la condensation d'un noyau hétérocyclique (pyrimidine, quinazole, pyrazole) avec un cycle phosphoré ont été, par contre, peu étudié.^{11–13}

L'immense intérêt accordé à ce type de composés, nous a encouragé à poursuivre nos travaux sur les imidates cyanés **1**^{14–15} en vue de la synthèse des triazaphospholes condensés avec un noyau quinazolique.

En effet l'action simultanée de l'hydrazine et de l'hexaméthylphosphorotriamide ou du bis (diméthylamino)méthylphosphonate sur

Received April 1, 2004; accepted June 3, 2004.

Address correspondence to R. Abderrahim, Laboratoire d'Electrochimie Organique Faculté des Sciences de Tunis Campus Universitaire, 1060 El Manar, Tunis. E-mail: abderrahim.raoudha@yahoo.fr

les imidates cyanés **1** constitue une voie originale d'accès aux [1,5-c]quinazolo-1,2,4,3-triazaphosphole-4-oxide **3**.

II. RESULTATS ET DISCUSSION

La synthèse des triazaphospholes **3** à partir de N-(2-cyanophényl)imidates d'alcoyles **1** est réalisée avec de bons rendements.

La condensation des N-(2-cyanophényl)imidates d'alcoyles **1** avec l'hydrazine monohydrate ou la méthyl hydrazine conduit aux 3-amino-4-iminoquinazolines **2** qui constituent d'excellents précurseurs pour la synthèse des hétérocycles condensés.

Les amino-imino-quinazolines **2**, qui présentent deux sites nucléophiles en position 1,4, sont susceptibles de réagir avec les substrats à sites électrophiles 1,1 tel que l'hexaméthylphosphorotriamide ou le bis (diméthylamino)méthylphosphonate pour conduire aux [1,5-c]quinazolo-1,2,4,3-triazaphosphole-4-oxyde **3** avec un bon rendement, sans que l'on puisse isoler d'intermédiaire. C'est effectivement ce que l'on constate lorsque l'on chauffe à reflux du toluène un mélange équimoléculaire de 3-amino-4-iminoquinazoline et d'un réactif phosphorylé, pendant 48 h.

Sur le plan mécanistique la réaction se déroule probablement en deux étapes et peut être représentée par le Schéma-1.

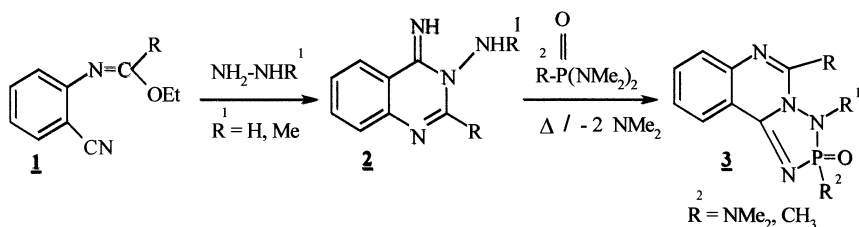


Schéma--1

3	R	R¹	R²	3	R	R¹	R²
3a	Me	H	Me	3e	Et	H	Me
3b	Me	Me	Me	3f	Et	Me	Me
3c	Me	H	NMe ₂	3g	Et	H	NMe ₂
3d	Me	Me	NMe ₂	3h	Et	Me	NMe ₂

Pour le cas de la méthyl hydrazine on a une attaque nucléophile sur le carbone imidique plus rapide avec l'azote non substitué (moins encombré) que pour l'azote substitué qui réagit dans un premier temps par le motif R-NH-NH₂ sur le produit phosphorylé et départ d'une

mole de NMe_2 puis la deuxième étape permettant l'intra cyclisation se fait par attaque du motif $=\text{NH}$ et départ d'une deuxième mole NMe_2 .

Les produits hétérocycliques phosphoazotés **3** obtenus sont facilement identifiés par analyse de leurs spectres IR et de RMN du ^1H , ^{13}C , ^{31}P et par analyse élémentaire et spectre de masse de quelques uns.

La réaction ayant lieu à chaud, on n'a pas isolé d'intermédiaire, de sorte qu'il n'est pas possible de connaître la voie empruntée par la réaction pour la formation du produit **3**.

III. ETUDE SPECTROSCOPIQUE

a. Spectres I R

En spectroscopie IR, la transformation des imidates **1** (caractérisés par deux absorptions: $\nu_{\text{C}=\text{N}}$ vers 1650 cm^{-1} et ν_{CN} vers 2200 cm^{-1}) La cyclisation en aminoiminoquinazolines **2** se traduit par la disparition de l'absorption due au CN, le déplacement vers les hautes fréquences de l'absorption due à la liaison $\text{C}=\text{N}$ ($\nu_{\text{C}=\text{N}}$ vers 1635 cm^{-1}) l'apparition de deux nouvelles bandes l'une vers 3400 cm^{-1} attribuable à $\text{N}-\text{H}$ et l'autre vers $3350\text{--}3200\text{ cm}^{-1}$ correspondant au motif NH_2 . (pour le cas de l'hydrazine) La cyclisation en **3** fait déplacer la bande relative au vibreur $\text{C}=\text{N}$ intra cyclique de 1635 à 1620 cm^{-1} , l'apparition d'une bande vers 3350 cm^{-1} attribuable à NH (pour le cas où $\text{R}^1 = \text{H}$). On constate, par ailleurs, l'apparition d'une absorption vers 1290 cm^{-1} quand $\text{R}^3 = \text{NMe}_2$ et vers 1305 cm^{-1} quand $\text{R}^3 = \text{Me}$ attribuable au $\text{P}=\text{O}$.

b. Spectres de RMN du ^1H du ^{13}C et du ^{31}P

La spectroscopie de RMN du proton et du carbone 13 confirme la formation des produits **1**, **2** et **3** puisque les spectres montrent les signaux ou groupes de signaux caractérisant les différents types de protons et de carbone.

La cyclisation des composés **2** en **3** se traduit par la disparition du pic dû à NH_2 et l'apparition du pic correspondant au motif $-\text{NH}$ (pour le cas où $\text{R}^1 = \text{H}$) et la présence des pics correspondant aux groupements NMe_2 et méthyl introduit par le réactif phosphorylé qui se traduit respectivement sur les spectres des produits **3** par un doublet vers 2.7 ppm et un singulet vers 1.7 ppm .

En RMN du ^{31}P , les composés **3** sont caractérisés par un pic vers 27 ppm pour le cas où $\text{R}^2 = \text{Me}$ et vers 25 ppm pour le cas où $\text{R}^2 = \text{NMe}_2$.

IV. PARTIE EXPERIMENTALE

Les spectres IR ont été réalisés en solution dans le chloroforme sur un spectromètre Perkin Elmer Paragon 1000 PC dont la précision est de 4 cm^{-1} dans le domaine $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$. Les nombres d'onde sont donnés en cm^{-1} . Sauf indication tous les spectres ont été réalisés en solution dans le chloroforme à une concentration de l'ordre de 10^{-3} .

Les spectres de RMN ^1H , ^{13}C , ^{31}P ont été enregistrés en solution dans CDCl_3 ou dans un mélange $\text{CDCl}_3 + \text{DMSO } d_6$ ou un mélange $\text{CDCl}_3 + \text{acétone } d_6$ sur un spectrographe Brücker 300. Les déplacements chimiques exprimés en ppm, sont comptés positivement vers les champs faibles par rapport au TMS pris comme référence interne pour le RMN ^1H , ^{13}C et par rapport à H_3PO_4 à 85% utilisé comme référence externe pour le ^{31}P . La multiplicité des pics est désignée par: s: singulet, d: doublet, t: triplet, q: quadruplet, ma: massif et mu: multiplet.

Les points de fusion ont été déterminés par un appareil ELECTROTHERMAL I.A 9100 SERIES.

1. Synthèse des Imidates 1¹⁶

Un mélange de 0.1 mol de 2-aminobenzonitrile de 0.15 mol d'orthoester et de 5 gouttes d'acide acétique glacial est chauffé à reflux pendant 24 h. L'alcool libéré et l'excès d'orthoester sont chassés par évaporation sous vide et le produit résultant est distillé sous pression réduite.

1a: Eb/18 mm de Hg: 140°C ; Rdt: 80%; IR ν_{CN} : 2230; $\nu_{\text{C=N}}$: 1650; RMN ^1H (CDCl_3): 1,40 (t, 3H); 2,2 (s, 3H); 4,20 (q, 2H), 7,50 (mu, 4H).

1b: Eb/18 mm de Hg: 155°C ; Rdt 85%; IR ν_{CN} : 2230; $\nu_{\text{C=N}}$: 1650; RMN ^1H (CDCl_3): 1,10 (t, 3H); 1,35 (t, 3H); 2,55 (q, 2H); 4,25 (q, 2H), 7,50 (mu, 4H).

2. Synthèse des Amino-Iminoquinazolines 2

Un mélange de 0.1 mol d'imidate 1 et 0.12 mol d'hydrazine (hydrate ou méthyl hydrazine) dans 50 mL de méthanol absolu est abandonné à température ambiante pendant 24 h puis chauffé sous reflux pendant 6 h. On élimine, par distillation, la majeure partie du solvant et on laisse le mélange reposer jusqu'à précipitation d'un composé solide. On obtient ainsi la 3-amino-4-iminoquinazoline 2 que l'on recristallise dans le méthanol.

2a: R = Me, $\text{R}^1 = \text{H}$; PF = 204°C , Rdt = 50%, IR (KBr): $\nu_{\text{NH}_2} = 3390, 3320$ et $\nu_{\text{NH}} = 3400$, $\nu_{\text{C=N}} = 1630$, $\delta_{\text{NH}_2} = 1625$. RMN ^1H ($\text{CDCl}_3 + \text{DMSO } d_6$): 1,35 (s, 3H). 6 (m, 3H); 7,5 (mu, 4H).

2b: R = Me, R¹ = Me; PF = 272°C, Rdt = 75%, IR (KBr): ν_{NH} = 3440, $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$ = 1635,

2c: R = Et, R¹ = H; PF = 250°C, Rdt = 70%, IR (KBr): ν_{NH_2} = 3350, 3200 et ν_{NH} = 3460, $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$ = 1630, δ_{NH_2} = 1625. RMN ¹H (CDCl₃ + DMSOd₆): 1,35 (t, 3H); 2,7 (q, 2H), 5,5 (m, 3H); 7,5 (mu, 4H);

2d: R = Et, R¹ = Me; PF = 262°C, Rdt = 75%, IR (KBr): ν_{NH} = 3340–3240, $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$ = 1635.

3. Synthèse des Triazaphospholes 3

On chauffe à reflux pendant 48 h un mélange de 0.01 mol d'amino-iminoquinazolines **2** et 0.01 mol d'hexaméthylphosphorotriamide ou du bis-(diméthylamino) méthylphosphonate dans 25 mL de toluène.anhydre. On chasse le solvant le produit qui en résulte est recristallisé dans CCl₄. I est lavé plusieurs fois à l'éther anhydre s'il est pâteux.

3a: Rdt = 75%; PF = 280°C, IR: ν_{NH} = 3360, $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$ = 1620, RMN ¹H (CDCl₃) 1.7 (s, 3H); 2.1 (s, 3H); 7–8.5 (mu, 5H); RMN ¹³C: 14; 16.1; 121; 123; 127; 127.7; 129; 132; 145; 149. RMN ³¹P: 27

Anal calculée: %C = 51.29% %H = 4.73 %N = 23.92 %P = 13.23.

Anal trouvée: %C = 50.86% %H = 5.00 %N = 23.52 %P = 13.13.

3b: Rdt = 80%; pdt pateux; IR: $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$ = 1621, RMN ¹H (CDCl₃): 1.64 (s, 3H); 2.1 (s, 3H); 3.3 (s, 3H) 7–8.5 (mu, 4H); RMN ¹³C: 15; 19.3; 34.7; 120.5; 127.9; 128.2; 129.6; 133.9; 139.2; 145.6; 151. RMN ³¹P: 27.1

3c: Rdt = 71%; PF = 230°C, IR: ν_{NH} = 3358, $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$ = 1616; RMN ¹H (CDCl₃ + CD₃COCD₃ d₆): 2.1 (s, 3H); 2.7 (d, 6H); 7–8.2 (mu, 4H); 10 (ma, 1H); RMN ¹³C: 16.1; 34.8; 125.3; 126.9; 127.9; 132.1; 146.47; 148.2; 149.1; 150. RMN ³¹P: 24.86. M.S: m/e: 226 (55%); 225 (40%); 197 (44%); 170 (20%); 143 (8%); 129 (23%); 118 (45%); 102 (18%); 91 (5%); 77 (10%); 75 (14%).

3d: Rdt = 78%, pdt pateux; IR, $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$ = 1617; RMN ¹H (CDCl₃): 1.4 (s, 3H); 2.8 (d, 6H); 3.5 (s, 3H); 7–8 (mu, 4H); RMN ¹³C: 16.6; 34.7; 36.7; 126.3; 127.9; 128.4; 129.7; 131.9; 137.7; 145.1; 150.1. RMN ³¹P: 25.60.

3e: Rdt = 69%; PF = 150°C, IR: ν_{NH} = 3350; $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$ = 1620; RMN ¹H (CDCl₃ + DMSOd₆): 1.3 (t, 3H); 1.7 (s, 3H); 2.6 (q, 2H); 6.8–7.46 (mu, 4H); 8.5 (ma, 1H) RMN ¹³C: 10; 13.5; 23.2; 119; 121.1; 122.5; 125.1; 132; 132.2; 133; 149.1. RMN ³¹P: 28.

3f: Rdt = 75%; PF = 180°C, IR: $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$ = 1621, RMN ¹H (CDCl₃): 1.2 (t, 3H); 1.7 (s, 3H); 2.8 (q, 2H); 3.3 (s, 3H); 6.8–8.1 (mu, 4H); RMN ¹³C: 10.2;

11.3; 26.1; 29.7; 123.6; 127.9; 128.2; 129.5; 130.2; 131.3; 132; 146.7; RMN ^{31}P : 27.13

Anal calculée: %C = 54.96; %H = 5.77; %N = 21.36 %P = 11.81.

Anal trouvée: %C = 54.55; %H = 5.62; %N = 21.06 %P = 11.57.

3g: Rdt = 82%; PF = 182°C, IR: ν_{NH} = 3354; $\nu_{\text{C=N}}$ = 1618; RMN ^1H (CDCl_3): 1.3 (t, 3H); 2.6 (mu, 8H); 6.8–7.46 (mu, 4H); 9.9 (ma, 1H); RMN ^{13}C : 11; 29.1; 36.8; 123.1; 125.8; 126.7; 128.2; 129; 132.2; 146.4; 155; RMN ^{31}P : 25.33. M.S: m/e: 276 (14%); 275 (70%); 260 (23%); 143 (15%); 118 (7%); 102 (16%); 91 (8%); 77 (12%).

3h: Rdt = 77%; pdt pateux; IR: $\nu_{\text{C=N}}$ = 1617; RMN ^1H (CDCl_3): 1.3 (t, 3H); 2.7 (mu, 8H); 3.5 (s, 3H) 7–8 (mu, 4H); RMN ^{13}C : 11; 23.1; 29.6; 36.7; 121.7; 122.1; 123; 126; 131; 132.6; 133.4; 151. RMN ^{31}P : 25.09.

REMERCIEMENTS

Les auteurs remercient le secrétariat d'Etat pour la recherche Scientifique et Technique (SEREST) LAB-CH02 pour le support financier.

REFERENCES

- [1] A. Schmidpeter, H. Tautz, and F. Steinmüller, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, **118**, 129 (1996).
- [2] W. Fiedler, M. Regitz, and G. Bertrand, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, **106**, 455 (1997).
- [3] M. Haddad, J. P. Legros, L. Lopez, M.-T. Boidson, and J. Barrans, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, **69**, 189 (1992).
- [4] M. Haddad, F. Dahan, J. P. Legros, L. Lopez, M.-T. Boidson, and J. Barrans, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.*, **2**, 671 (1992).
- [5] K. Bansal, N. Ghandi, A. Schmidpeter, and K. Karaghiosoff, *Phosphorus, Sulfur and Silicon*, **93–94**, 381 (1994).
- [6] K. Bansal, N. Ghandi, A. Schmidpeter, K. Karaghiosoff, and J. Z. Naturforsch, *B: Chem. Sci.*, **50**, 558 (1995).
- [7] M. Haddad, M.-T. Boidson, L. Lopez, C. Malavaud, G. Pelletier, J. Barrans, G. Pfister-Guillouso, and J. P. Legros, *J. Chem. Research.*, 250 (1989).
- [8] M. Haddad, M.-T. Boidson, L. Lopez, C. Malavaud, G. Pelletier, J. Barrans, G. Pfister-Guillouso, and J. P. Legros, *J. Chem. Research.*, 1815 (1989).
- [9] O. S. Diallo, L. Lopez, and J. Barrans, *Tetrahedron Lett.*, **32**, 501 (1991).
- [10] M. Haddad, M.-T. Boidson, and J. Barrans, *J. Soc. Chim. Tunisie*, **2**, 75 (1991).
- [11] J. H. Luster and G. M. Timms, *Chem. Ind(London)*, 819 (1963).
- [12] V. Gutmann, D. E. Hagen, and K. Utvary, *Monatsch. Chem.*, **93**, 627 (1962).
- [13] R. N. Danneley and A. Grava, *Can. J. Chem.*, **43**, 3377 (1965).
- [14] M. L. BenKhoud, H. Mraïhi, and B. Baccar, *J. Soc. Chim. Tunisie*, **2**, 3 (1989).
- [15] R. Abderrahim, M. L. Ben Khoud, and B. Baccar, *J. Soc. Alger. Chim.*, **9**, 159 (1999).
- [16] R. W. Leiby, *J. Org. Chem.*, **50**, 2926 (1985).