

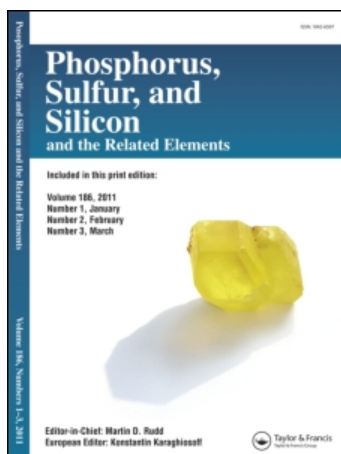
This article was downloaded by:

On: 27 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>

Etude de la Réactivité des Imidates *N*-Ethoxycarbonylés vis À vis des Phosphodihydrazides

Mohamed Kossentini^a; Awatef Rekik^a; Mansour Salem^a

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

To cite this Article Kossentini, Mohamed , Rekik, Awatef and Salem, Mansour(2006) 'Etude de la Réactivité des Imidates *N*-Ethoxycarbonylés vis À vis des Phosphodihydrazides', *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 181: 2, 427 — 434

To link to this Article: DOI: 10.1080/104265091001100

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/104265091001100>

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.

Etude de la Réactivité des Imidates *N*-Éthoxycarbonylés vis à vis des Phosphodihydrazides

Mohamed Kossentini

Awatef Rekik

Mansour Salem

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

*The reaction of N-ethoxycarbonylated imidates **1** with phosphodihydrazide **2** has been studied in order to synthesize phosphorus compounds. The IR, ¹H, ¹³C, and ³¹P NMR of these synthesized compounds as well as the X-ray crystal structure of one of them show that it leads to triazolones **3**.*

Keywords N-ethoxycarbonylated imidates; phosphodihydrazides; triazolones

Les phosphodihydrazides **2** présentent une grande réactivité vis à vis d'agents électrophiles due à la présence des azotes en β du phosphore.^{1–5} Cette réactivité a été mise à profit pour synthétiser de nouveaux hétérocycles en utilisant, comme réactifs électrophiles, les imidates *N*-éthoxycarbonylés.

Dans un récent article A. Rekik et al.⁶ ont montré que l'action des phosphodihydrazides sur les imidates simples et *N*-acylés permet d'isoler des tetrazaphosphorines.

Le présent travail concerne l'étude de la réactivité des imidates *N*-éthoxycarbonylés **1** vis à vis les phosphodihydrazides **2**.

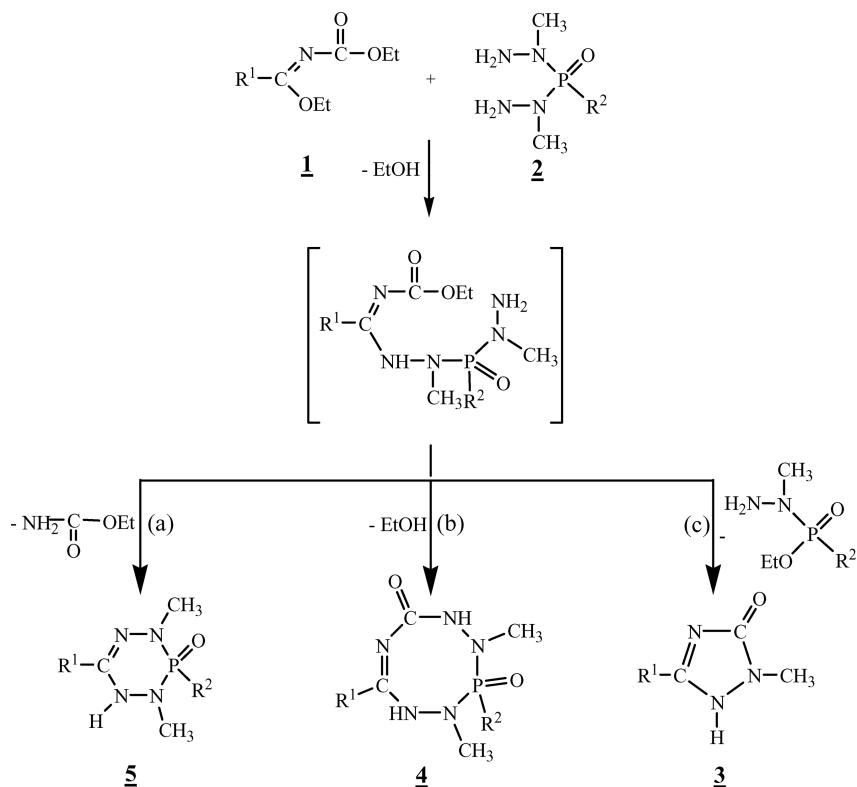
RESULTATS ET DISCUSSION

Les imidates *N*-éthoxycarbonylés **1** réagissent, en solution dans l'éthanol anhydre et à chaud, sur les phosphodihydrazides **2** pour conduire à des solides blancs.

Received December 12, 2004; accepted February 24, 2005.

Address correspondence to Mansour Salem, Laboratoire de Chimie Appliquée, Hétérocycles, Corps Gras et Polymères, Faculté des Sciences de Sfax 3018, Sfax, Tunisia.
E-mail: mansour_salem@yahoo.fr

Compte tenu des réactifs en présent, trois processus réactionnels (a), (b), et (c) ayant une première étape commune, sont envisageables, conduisant soit à une tétrazaphosphorine **5** soit à une pentazaphosphocinone **4** soit à une triazolone **3** (Schéma 1).



SCHEMA 1

Comparés aux imidates *N*-acylés, les imidates *N*-éthoxycarbonylés **1** présentent un bon groupement partant et il serait légitime d'admettre l'obtention d'un cycle à huit.

Une étude spectroscopique réalisée sur les composés synthétisés relève les résultats suivants:

- la spectroscopie IR montre la présence d'un groupement C=O vers 1640 cm^{-1} .
- en RMN du 1H et du ^{13}C , on relève particulièrement l'absence des signaux relatifs aux protons et aux carbones des groupements éthoxy et des méthyles. Par ailleurs, les spectres de RMN du ^{31}P sont caractérisés par l'absence de tout signal.

Compte tenu de ces résultats, le mécanisme réactionnel suit probablement la voie (c). Afin d'identifier avec certitude la structure des composés obtenus nous avons entrepris une étude cristallographique du composé obtenu par condensation du *N*-éthoxybenzimidate d'éthyle avec le phosphodihydrazide.

Un cristal de dimension ($0.4 \times 0.6 \times 0.8$) mm a été choisi pour la détermination structurale. Une correction d'absorption numérique a été effectuée. La variation des positions et des intensités des raies de référence est négligeable (inférieur à 1%). La résolution structurale a été faite au moyen des programmes SHELXS-86⁷ et SHELXS-97⁸ installés sur Pentium III. Les facteurs de diffusions atomiques sont ceux des atomes neutres relevés dans International Tables for X-Ray Crystallography.⁹

La recherche du modèle de l'arrangement structural est effectuée à partir de l'exploitation de la fonction tridimensionnelle de Patterson

TABLEAU I Conditions Expérimentales de l'Enregistrement du $C_9H_9N_3O$

Formule	$C_9H_9N_3O$
Couleur/Forme	Incolore/Parallélépipédique
Masse molaire, (g.mol ⁻¹)	175.19
Groupe d'espace	P 2 ₁ /c
Température d'enregistrement (K)	293
Paramètres de la maille	
a, (Å)	7.6360(8)
b, (Å)	14.931(3)
c, (Å)	8.1949(5)
β , (deg)	112.02(2)
V, (Å ³)	866.0(2)
Z	4
ρ_x , (g.cm ⁻³)	1.344
μ_{cal} , (mm ⁻¹)	0.093
Diffractomètre	Kappa CCD
Radiation, monochromateur graphite	0.71216 Å
Dimension du cristal (mm ³)	$0.4 \times 0.6 \times 0.8$
Domaine angulaire	$3.18 \leq \theta \leq 32$
Nombre de réflexions utilisées pour l'affinement final	2928
Variation de h, k, l	$\pm 11, -22/21, \pm 12$
F (000)	368
S	0.978
Pondération	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0,0662 P)^2]$ avec $P = \text{Max}(F_o^2 + 2F_c^2)/3$
$R = \sum F_o - F_c / \sum F_o $	0.0543
R_w	0.1362

qui permet de localiser les atomes d'oxygène, d'azote et de carbone. Des affinements successifs, basés sur F^2 à l'aide du programme SHELXS-97,⁸ suivis de synthèses de Fourier-différence, ont conduit aux positions des atomes d'hydrogène.

Les conditions et les résultats des affinements sont consignés dans le Tableau I. Le Tableau II rassemble les coordonnées atomiques et les facteurs d'agitation thermiques équivalents ou isotropes dans $C_9H_9N_3O$.

La Figure 1 représente une projection de la structure sur le plan (b, c).

L'examen de cette dernière montre des dimères $C_{18}H_{18}N_6O_2$ isolés, se développant parallèlement à la direction [001]. La maille élémentaire renferme quatre dimères $C_{18}H_{18}O_2N_6$ centrosymétriques et se plaçant sur les centres d'inversion en (0, 0, 0) et (1/2, 1/2, 1/2).

Les molécules du composé $C_9H_9N_3O$ sont reliées entre elles par des liaisons hydrogène du type $N-H \cdots O$ formant ainsi des dimères isolés.

TABLEAU II Coordonnées Atomiques et Facteurs d'Agitation Thermiques U_{eq} (Å) dans $C_9H_9N_3O$

Atome	X/a	X/b	Z/c	U_{eq} ou U_{iso}^*
C1A	0.2369(2)	0.03810(9)	0.0344(2)	0.0354(3)
C2A	0.6607(3)	−0.029(2)	−0.2103(2)	0.0610(5)
C3A	0.6563(3)	−0.0824(4)	−0.3362(2)	0.0743(6)
C4A	0.7521(2)	−0.1615(1)	−0.2904(2)	0.0576(5)
C5A	0.8548(2)	−0.1794(1)	−0.1172(2)	0.0494(4)
C6A	0.8605(2)	−0.1179(1)	0.0103(2)	0.0526(5)
C1	0.6785(3)	0.2400(1)	0.2315(2)	0.0399(4)
C2	0.8425(2)	0.0961(1)	0.3546(2)	0.0361(3)
C3	0.7690(2)	0.02917(9)	0.0967(2)	0.0396(3)
N1	0.7367(2)	0.14898(8)	0.2206(1)	0.0395(3)
N2	0.6909(2)	0.1076(7)	0.2753(1)	0.0399(3)
N3	0.8616(2)	0.01847(8)	0.5144(1)	0.0538(3)
O	0.9074(2)	0.11428(7)	0.240(3)	0.089(6)
H(C2A)	0.413(3)	−0.033(1)	0.461(3)	0.100(7)*
H(C3A)	0.422(3)	0.065(1)	−0.377(2)	0.068(5)*
H(C4A)	0.747(2)	−0.204(1)	−0.084(2)	0.057(5)*
H(C5A)	0.917(2)	−0.2357(1)	−0.132(2)	0.054(4)*
H(C6A)	0.074(2)	0.1313(9)	0.160(3)	0.134(9)*
H1C1	0.725(4)	0.281(1)	0.174(3)	0.111(8)*
H2C1	0.544(4)	0.245(1)	0.351(3)	0.098(7)*
H3C1	0.718(3)	0.257(1)	0.342(2)	0.065(5)*
HN3	0.941(2)	−0.029(1)	0.342(2)	0.065(5)*

$$U_{eq} = 1/3 \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j.$$

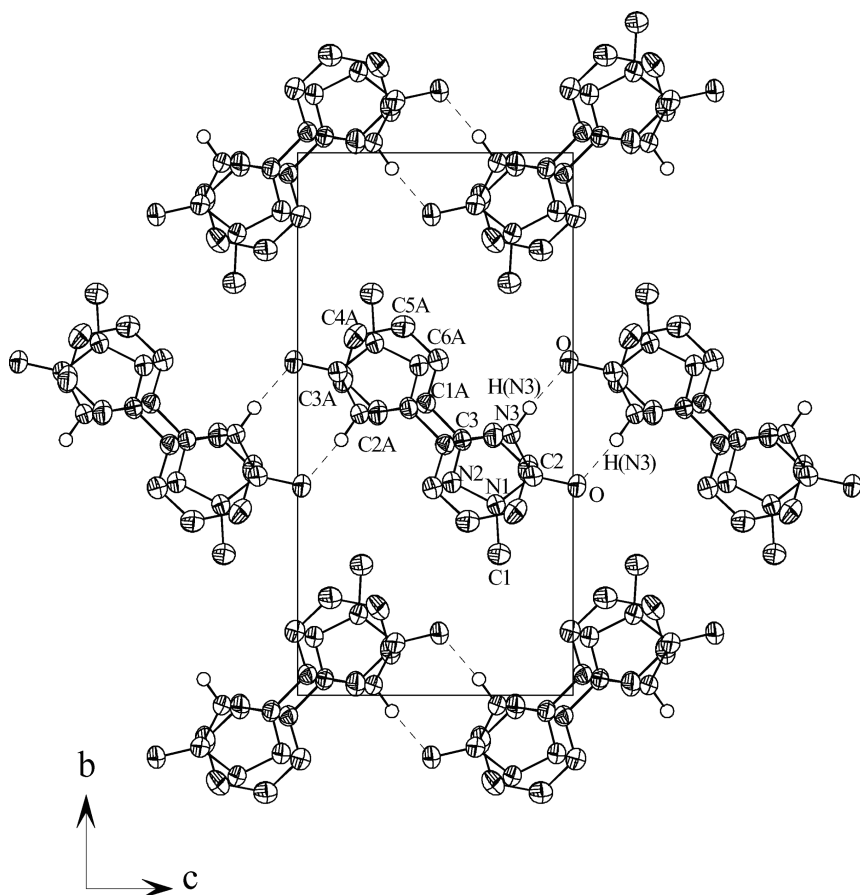


FIGURE 1 Projection de la structure sur le plan (b, c).

La Figure 2 représente la structure cristalline d'une molécule de $C_9H_9N_3O$.

Le Tableau III regroupe des valeurs des distances atomiques et des angles de liaisons calculées. Elles sont de même ordre de grandeurs que celles relevées dans la bibliographie.

Les distances C—C observées sur le noyau aromatique sont comprises entre 1.366(2) et 1.382(2) Å. Comparées à la valeur moyenne (1.38(1) Å), elles sont nettement très voisines. Les distances C1A—C3, C3—N3, N3—C2, C2—N1, N1—C1, et N1—N2 respectivement 1.459(2), 1.375(2), 1.363(2), 1.348(2), 1.444(2) et 1.378(1) Å, sont en bon accord avec des liaisons simples. Les longueurs des liaisons C3—N2 et C2—O dont les valeurs sont respectivement 1.298(2), et 1.243(2) Å sont indicatrices de liaisons doubles.¹⁰

TABLEAU III Distances Interatomiques (Å) et Angles de Liaison (°) dans C₉H₉N₃O

Liaison C—C conjuguées (groupe ment phényle)					
C1A-C2A	1.382(2)	C3A-C4A	1.366(3)	C5A-C6A	1.380
C2A-C3A	1.373(2)	C4A-C5A	1.366(2)	C6A-C1A	1.379
Liaison simple					
C1A-C3	1.459(2)	C2-N1	1.348(2)	C3-N2	1.298(2)
C3-N3	1.375(2)	N1-C1	1.444(2)	C2-O	1.245(2)
N3-C2	1.363(2)	N1-N2	1.378(1)		
Liaison C—H et N—H					
C2A-H(C2A)	0.96(2)	C1-H1C1		1.00(3)	
C3A-H(C3A)	1.00(2)	C1-H2C1		0.96(2)	
C4A-H(C4A)	0.94(2)	C1-H3C1		0.94(2)	
C5A-H(C5A)	0.95(2)	N3-HN3		0.96(2)	
C6A-C1A-C2A	118.4(1)	O-C2-N1		127.6(1)	
C6A-C1A-C3	122.3(1)	O-C2-N3		128.0(1)	
C2A-C1A-C3	119.3(1)	N1-C2-N3		104.4(1)	
C3A-C2A-C1A	120.3(2)	N2-C3-C1A		124.3(1)	
C4A-C3A-C2A	120.8(2)	N3-C3-C1A		124.4(1)	
C3A-C4A-C5A	119.6(2)	N2-C3-N3		111.2(1)	
C4A-C5A-C6A	119.9(2)	C3-N2-N1		104.5(1)	
C1A-C6A-C5A	120.9(1)				
Angle autour des atomes hybrides en sp ³					
N2-N1-C1	120.5(1)	C2-N1-N2		112.2(1)	
C2-N1-C1	127.3(1)	C3-N3-C2		107.7(1)	

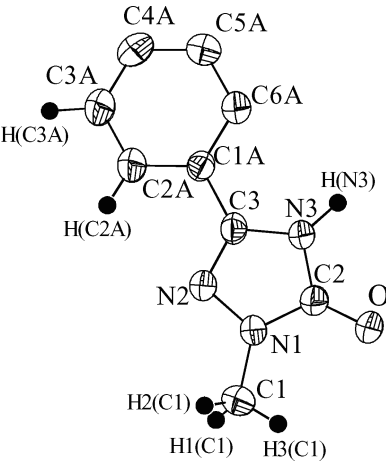
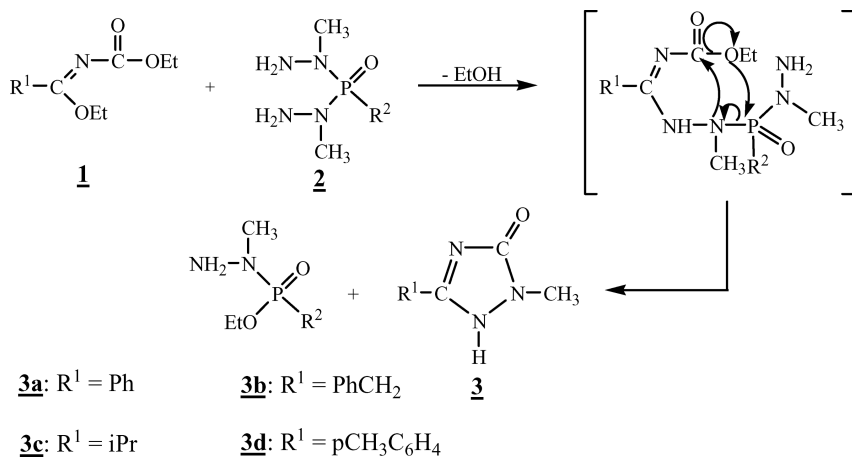


FIGURE 2 Structure cristalline d’une molécule de C₉H₉N₃O.



SCHEMA 2

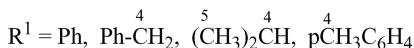
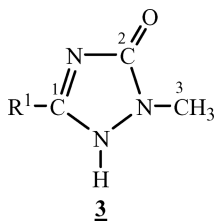
À partir des études spectroscopiques et cristallographiques réalisées, on peut affirmer que le chemin réactionnel suit la voie (c). En effet la première étape comporte l'attaque du groupement NH_2 - en β du phosphore sur le carbone imidique suivie d'une réaction d'échange semblable à celle de WITTIG, conduisant aux triazolones **3** (Schéma 2).

PARTIE EXPERIMENTALE

- Les spectres de RMN du ^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 T.M.S comme référence interne. Les multiplicités des signaux est indiquée par les abréviations suivantes: s: singulet, d: doublet, m: multiplet et les constantes de couplage 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.
- Les imidates N-éthoxycarbonylés **1** et les phosphodihydrazides **2** sont respectivement synthétisés selon des modes opératoires décrits dans la littérature.^{11,3}

Synthèse Des Triazolones

On mélange 0.01 mol d'imidate N-éthoxycarbonylé **1** et 0.01 mol de phosphodihydrazide **2** dans 20 mL d'éthanol anhydre. La solution est portée sous reflux d'éthanol durant 24 heures. On évapore le solvant. Le solide obtenu est recristallisé dans l'éthanol.



3a: Rdt: 60%; F: 212°C; IR: $\nu_{\text{C}=\text{N}}$: 1640 cm^{-1} , $\nu_{\text{C}=\text{O}}$: 1690 cm^{-1} , $\nu_{\text{N}-\text{H}}$: 3230 cm^{-1} ; RMN ^1H (δ ppm) : 3.57 (s, 3H), 7.43–7.87(m, 5H), 12.11(s, 1H); RMN ^{13}C (δ ppm): C₁145.0; C₂156.4; C₃ 32.3; C_{arom} 125.2–130.3.

3b: Rdt: 80%; F: 140°C; IR: $\nu_{\text{C}=\text{N}}$: 1635 cm^{-1} , $\nu_{\text{C}=\text{O}}$: 1692 cm^{-1} , $\nu_{\text{N}-\text{H}}$: 3236 cm^{-1} ; RMN ^1H (δ ppm): 3.38 (s, 3H), 3.81(s, 2H), 7.22–7.36(m, 5H), 11.81(s, 1H); RMN ^{13}C (δ ppm): C₁145.7; C₂155.9; C₃ 31.8, C₄ 33.4; C_{arom} 127.3–135.1.

3c: Rdt: 70%; F: 102°C; IR: $\nu_{\text{C}=\text{N}}$: 1640 cm^{-1} , $\nu_{\text{C}=\text{O}}$: 1694 cm^{-1} , $\nu_{\text{N}-\text{H}}$: 3232 cm^{-1} ; RMN ^1H (δ ppm): 1.28 (d, 6H), 2.83(m, 1H), 3.42(s, 3H), 12.16(s, 1H); RMN ^{13}C (δ ppm): C₁151.8; C₂156.2; C₃ 31.8; C₄ 27.0; C₅ 20.1.

3d: Rdt: 75%; F: 233°C; IR: $\nu_{\text{C}=\text{N}}$: 1642 cm^{-1} , $\nu_{\text{C}=\text{O}}$: 1690 cm^{-1} , $\nu_{\text{N}-\text{H}}$: 3230 cm^{-1} ; RMN ^1H (δ ppm): 2.39 (s, 3H), 3.57(s, 3H), 7.26–7.75(m, 4H), 11.95(s, 1H); RMN ^{13}C (δ ppm): C₁145.1; C₂156.3; C₃ 32.2; C₄ 21.5; C_{arom} 123.8–140.5.

REFERENCES

- [1] J. P. Majoral, R. Kraemer, J. Navech, et F. Mathis, *Tetrahedron Lett.*, 1481 (1975).
- [2] J. P. Majoral, R. Kraemer, J. Navech, et F. Mathis, *Bull. Soc. Chim., France*, 2367 (1975).
- [3] J. P. Majoral, R. Kraemer, J. Navech, et F. Mathis, *Tetrahedron*, **32**, 2633 (1976).
- [4] J. P. Majoral, R. Kraemer, J. Navech, et F. Mathis, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1*, 2093 (1976).
- [5] J. P. Majoral, M. Revel, R. Kraemer, H. Germa, et J. Navech, *J. Heterocyc. Chem.*, **14**, 749 (1977).
- [6] A. Rekik, F. Chabchoub, A. Belhadjamor, et M. Salem, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, **179**, 365 (2004).
- [7] G. M. Sheldrick, Shelxs-86, Program for Crystal Structure Determination, Göttingen, Germany (1986).
- [8] G. M. Sheldrick, Shelxs-97, Program for Crystal Structure Determination, Göttingen, Germany (1997).
- [9] *International Tables for X-Ray Crystallography II*, (Kynoch Press, (1974) Birmingham, AL, 1974).
- [10] A. Rekik, S. Chaabouni, F. Chabchoub, S. Kamoun, et M. Salem, *J. Soc. Chim. Tunisie*, **4**, 925 (2001).
- [11] B. Baccar, J. Barrans, et F. Mathis, *C. R. Acad. Sci.*, **261**, 174 (1965).