

PRÉPARATION DES 5-ALKYL OU 5-ARYL-2-CHLORO-3-PHENYL-2,3-DIHYDRO-1,3,4,2-OXADIAZAPHOSPHOLES À PARTIR DES HYDRAZONATES

M. CHIHAOUI*, A. BEL HADJ AMOR**, B. BACCAR**

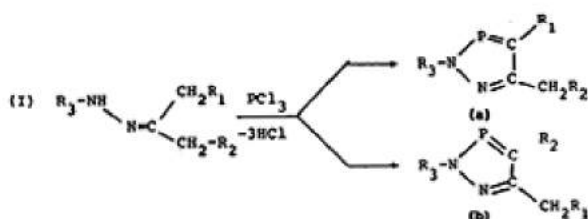
* École Nationale d'Ingénieurs de Sfax, 3038 Sfax, (Tunisie)

** Faculté des Sciences de Tunis, 1060 Tunis, (Tunisie)

RÉSUMÉ : Le trichlorure de phosphore, opposé aux hydrazonates N-2 monosubstitués, conduit aux dérivés des 1,3,4,2-oxadiazaphospholes. Ces composés ont été identifiés grâce à l'analyse de leurs spectres IR et RMN du ^{31}P et du proton.

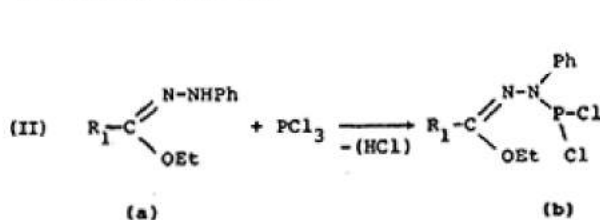
Dans le cadre d'une étude de la réactivité des hydrazonates du type $(\text{R}-\text{C}(\text{OEt})=\text{N}-\text{NH}-\text{Ar})$ [1, 2], nous avons été amenés à examiner le comportement de ces composés vis-à-vis du trichlorure de phosphate.

On sait que les hydrazones de cétones réagissent avec PCl_3 pour conduire à un mélange de deux diazaphospholes isomères [3, 4, 5, 6, 7, 8, 9] :

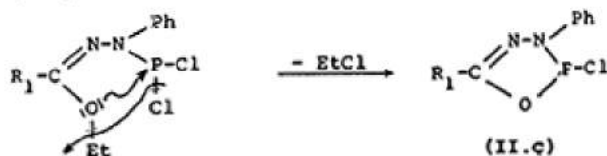


La proportion des deux isomères (Ia) et (Ib) dépend de la nature des groupements R_1 et R_2 (encombrement stérique, effets électroniques) [10, 11].

Avec les hydrazonates, PCl_3 réagit sur les deux sites nucléophiles (l'azote et l'oxygène) pour donner des 1,3,4,2-oxadiazaphospholes. Il est probable que la réaction comporte deux étapes et qu'il y ait eu, dans un premier temps, formation d'un hydrazonate N-2 disubstitué (II.b) :

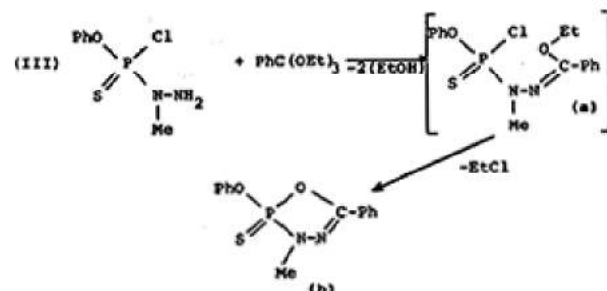


Cet intermédiaire n'a pas été isolé. Il se cyclise au fur et à mesure de sa formation en oxadiazaphosphole (II.c).



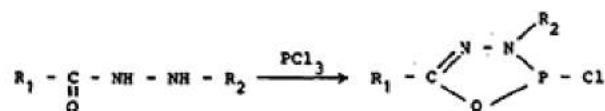
II.c.i : i = 1	R ₁ = Me	i = 5	R ₁ = Ph
i = 2	R ₁ = Et	i = 6	R ₁ = pMe-Ph
i = 3	R ₁ = iPr	i = 7	R ₁ = mMe-Ph
i = 4	R ₁ = PhCH ₂		

Majoral et Coll. [12] n'ont pu obtenir, lors de l'action de l'orthobenzoate d'éthyle sur un chlorophosphohydrazide, l'hydrazonate phosphoré intermédiaire (III.a), bien qu'il contienne un phosphore tétrasubstitué nettement moins réactif que le phosphore trisubstitué de l'intermédiaire (II.A). La réaction donne là aussi directement l'oxadiazaphosphole correspondant (III.b) :



Alors que l'action des orthoesters sur les chlorophosphohydrazides n'a donné lieu à une cyclisation que dans le cas précis cité ci-dessus, celle de PCl_3 sur les hydrazonates est très générale et conduit aux 5-alkyl-2-chloro-3-phényl-2,3 dihydro-1, 3, 4, 2-oxadiazaphospholes avec de bons rendements ($\sim 90\%$).

Les hydrazonates réagissent donc avec PCl_3 comme les hydrazides acides hypothétiques dont ils sont les esters [13, 14] :



L'identification de ces composés a été faite par analyse de leurs spectres IR et de RMN du proton ^1H et du phosphore ^{31}P . Le chlore a été dosé par le nitrate d'argent selon la méthode de Charpentier Volhard.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

A. Spectroscopie IR et de RMN :

Les spectres IR ont été enregistrés à l'aide d'un spectrophotomètre Perkin-Elmer modèle 681 en solution dans le chloroforme ou en suspension dans un perfluoro-alcane. Les nombres d'onde sont donnés en cm^{-1} .

Les spectres de RMN du proton ont été enregistrés sur un spectrographe Jeol-60 en solution avec le TMS comme référence interne. En RMN du phosphore ^{31}P nous avons utilisé comme spectrographe soit un Bruker W.P. 80 MHz soit un Bruker W.H. 90 MHz avec le H_3PO_4 85 % comme référence externe. Les déplacements chimiques sont donnés en ppm. Les lettres s, t, q' et m signifient respectivement singulet, triplet, quadruplet et multiplet.

Les points de fusion, non corrigés, ont été déterminés en capillaire à l'aide d'un appareil Buchi.

Le trichlorure de phosphore utilisé lors de ce travail est commercial alors que les hydrazonates ont été préparés selon des méthodes déjà publiées [15, 16].

B. Synthèse des 5-alkyl ou 5-aryl-2-chloro-3-phényl-2,3-dihydro-1, 3, 4, 2-oxadiazaphospholes :

B. 1. Préparation des composés II.C.1 à II.C.4 :

Le mode opératoire est général, nous le décrivons à propos de l'obtention du composé II.C.1.

II.C.1.: 2-Chloro-5-méthyl-3-phényl-2,3-dihydro-1,3,4,2-oxadiazaphosphole.

On chauffe à reflux, sous courant d'azote, pendant 12 heures, un mélange de 1,78 g (0,01 mole) de

N-2 phényl acéthydrazonate d'éthyle et 6,95 g (0,05 mole) de PCl_3 . On chasse l'excès de PCl_3 puis on distille le résidu sous pression réduite. On recueille 2 g (Rdt $\sim 93\%$) d'un liquide huileux passant à 116°C sous 0,1 mmHg.

IR (CHCl_3) : $\nu_{\text{C}=\text{N}} = 1630 \text{ cm}^{-1}$ RMN ^{31}P (CCl_4) : $\delta = 137,7 \text{ ppm}$

RMN ^1H (CCl_4) : $\delta_{(\text{CH}_3)} = 1,8 \text{ (s)}$ $\delta(\text{Ph}) = 7,21 \text{ (m)}$

Dosage du chlore : % Cl : Calc. 16,55 - Tr. 16,40

II.C.2.: 2-Chloro-5-éthyl-3-phényl-2,3-dihydro-1,3,4,2-oxadiazaphosphole.

$\text{Eb}_{(0,1 \text{ mmHg})} = 120^\circ\text{C}$ IR (CHCl_3) : $\nu_{\text{C}=\text{N}} = 1630 \text{ cm}^{-1}$

RMN ^{31}P (CCl_4) : $\delta = 137,6 \text{ ppm}$

RMN ^1H (CCl_4) : $\delta_{(\text{CH}_3)} = 1,25 \text{ (t)}$; $\delta_{(\text{CH}_2)} = 2,57 \text{ (q')}$

$\delta(\text{Ph}) = 7,27 \text{ (m)}$

Dosage du chlore : % Cl. cal. 15,53 tr. 15,70

II.C.3.: 2-Chloro-5-isopropyl-3-phényl-2,3-dihydro-1,3,4,2-oxadiazaphosphole.

$\text{Eb}_{(0,1 \text{ mmHg})} = 110^\circ\text{C}$ IR (CHCl_3) : $\nu_{\text{C}=\text{N}} = 1630 \text{ cm}^{-1}$

RMN ^{31}P (CHCl_3) : $\delta = 138,7 \text{ ppm}$

RMN ^1H (CDCl_3) : $\delta_{(\text{CH}_3)} = 1,26 \text{ (d)}$; $\delta_{(\text{CH})} = 3 \text{ (m)}$

$\delta(\text{Ph}) = 7,25 \text{ (m)}$

Dosage du chlore : % Cl : calc. 14,63 - tr. 14,23

II.C.4.: 5-Benzyl-2-chloro-3-phényl-2,3-dihydro-1,3,4,2-oxadiazaphosphole.

$\text{Eb}_{(0,1 \text{ mmHg})} = 110^\circ\text{C}$ IR (CHCl_3) : $\nu_{\text{C}=\text{N}} = 1630 \text{ cm}^{-1}$

RMN ^{31}P (CHCl_3) : $\delta = 138,2 \text{ ppm}$

RMN ^1H (CDCl_3) : $\delta_{(\text{CH}_2)} = 3,44 \text{ (s)}$; $\delta(\text{Ph}) = 7,25 \text{ (m)}$

Dosage du chlore : % Cl : cal. 12,22 - tr. 12,15

B. 2. Préparation des composés II.C.5 à II.C.7 :

On procède comme pour les composés II.C.1 à II.C.4. Mais, après l'élimination de l'excès de PCl_3 , on lave deux à trois fois avec l'éther de pétrole anhydre le précipité obtenu. Celui-ci est desséché, par la

suite, sous vide de la pompe. Les spectres de RMN du proton et du phosphate montrent que les produits sont purs.

II.C.5.: 2-Chloro-3,5-diphényl-2,3-dihydro-1, 3, 4, 2-oxadiazaphosphole.

pF = 100 °C IR (HCPF) : $\nu_{C-N} = 1680 \text{ cm}^{-1}$ (intense) et 1650 cm^{-1} (épaulement)

RMN ^{31}P (CDCl_3) : $\delta = 144,5 \text{ ppm}$

RMN ^1H (CDCl_3) : δ (Ph) : 7,21 (m)

Dosage du chlore : % Cl : cal. 12,83 - tr. 12,64.

II.C.6.: 2-Chloro-5 (4-Méthyl phényl)-3-phényl-2, 3-dihydro-1, 3, 4, 2-oxadiazaphosphole.

pF = 98 °C IR (HCPF) : $\nu_{C-N} = 1680 \text{ cm}^{-1}$ (intense) et 1650 cm^{-1} (épaulement).

RMN ^{31}P (C_6D_6) : $\delta = 137,22 \text{ ppm}$

RMN ^1H (C_6D_6) : $\delta_{\text{CH}_3} = 2 \text{ (s)}$; δ (Ph) = 6,89 à 7,95 (m)

Dosage du chlore : % Cl : cal. 12,22 - tr. 12,35

II.C.7.: 2-Chloro-5-(3-Méthyl phényl)-3-phényl-2, 3-dihydro-1, 3, 4, 2-oxadiazaphosphole.

pH = 79 °C IR (HCPF) : $\nu_{C-N} = 1680 \text{ cm}^{-1}$ (intense) et 1650 cm^{-1} (épaulement)

RMN ^{31}P (THF) : $\delta = 138,36 \text{ ppm}$

RMN ^1H (CDCl_3) : $\delta_{(\text{CH}_3)} = 2,6 \text{ (s)}$; δ (Ph) = 7 à 7,8 (m)

Dosage du chlore : % Cl : cal. 12,22 - tr. 12,41.

soumis en février 1986

accepté en avril 1986

BIBLIOGRAPHIE

1. Chihaoui M., Baccar B. - *C.R. Acad. Sci.*, 1978, Paris, **287**, 121-124.
2. Chihaoui M., Baccar B. et Mathis R. - *C.R. Acad. Sci.*, 1981, Paris, **293**, 573-756.
3. Luber L. et Schmidpeter A. - *Angew. Chem.*, 1976, **88**, 91, *Angew. Chem. Int.*, 1976, Ed. (15) 111, *J. Chem. Soc. Chem. Com.*, 1976, 887.
4. Friedrich P. et Coll. *Chem. Ber.*, 1978, **111**, 1558.
5. Weinmaier J.H. et Coll. - *Angew. Chem.*, 1979, **91**, 442, *Angew. Chem. Int.*, Ed. 1979, **18**, 412.
6. Weinmaier J.H., Brunhuber G. et Schmidpeter A. - *Chem. Ber.*, 1980, **113**, 2278.
7. Schmidpeter A. et Coll. - Abstract of papers, International conference on phosphorus chemistry, Halle (R.D.A.) (17-21 septembre 1979).
8. Ignatova N.P. et Coll. - *Khin Getereousikl Soedin*, 1967, **3**, 753.
9. Vilkov L.V. et Coll. - *Akad. Nauk SSSR*, 1971, **197**, 1081.
10. Vasil'ev A.F. et Coll. - *Akad. Nauk. Chem. USSR (Engl.)*, 1968, **183**, 945.
11. Ayed N., Thèse Tunis (1981).
12. Majoral J.P., Revel M. et Navech J. - *Phosph. Sulf.*, 1978, **4**, 317.
13. Italinskaya T.L. et Coll. - *Zh. Obshch. Kim.*, 1968, **38**, 2265, *C.A.*, 1968, **69**, 59247.
14. Vilkov L.V. et Coll. - *Dokl. Akad. Nauk. SSSR*, 1969, **187**, (6), 1293-6, *C.A.*, 1969, **71**, 117434 b.
15. Chihaoui M. et Baccar B. - *C.R. Acad. Sci.*, 1978, Paris, **287**, 69.
16. Baccar B. - Thèse Toulouse, 1967.