

HETEROCYCLES CONTENANT DU PHOSPHORE. XXV - SYNTHÈSE ET ÉTUDE PHYSICOCHIMIQUE DE QUELQUES PÉRHYDRO TETRAZAPHOSPHORINES-1,2,4,5,3 ET DE QUELQUES ANALOGUES POLYCYCLIQUES.

Jean Pierre MAJORAL, Raymond KRAEMER, Jacques NAVECH et Ferdinand MATHIS.

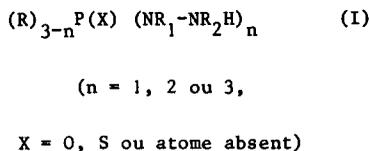
Laboratoire des Hétérocycles du phosphore et de l'azote (Chimie Physique II), Université Paul Sabatier, 118 route de Narbonne, 31 077 TOULOUSE CEDEX (France).

(Received in France 20 January 1975; received in UK for publication 24 March 1975)

Les composés cycliques qui dérivent des phosphorhydrazides I ont été relativement peu étudiés (¹ à ⁹). Il nous a paru intéressant de réaliser la synthèse de composés monocycliques en utilisant la nucléophilie de l'azote non phosphorylé de ces phosphorhydrazides, en vue de leur étude physicochimique (¹⁰).

Les phosphomono- et dihydrazides (I, n=1 ou 2) ont fait l'objet de nombreuses synthèses. Certains auteurs (¹¹ et ¹²) ont pu montrer que leur caractère nucléophile dépendait très fortement des groupes portés par le phosphore.

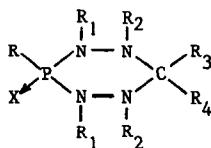
L'action d'une hydrazine monosubstituée sur un dichlorure de phosphoryle ou de thiophosphoryle conduit facilement à un phosphodihydrazide (I, n=2) et nous a permis d'en isoler cinq nouveaux Ia à Ie, dont la structure est en bon accord avec la nucléophilie respective des 2 azotes.



N°	FORMULE	$\delta^{31}P$ (*)
Ia	$(CH_3)_2NP(S)(NH-NH-C_6H_5)_2$	- 73
Ib	$C_6H_5OP(S)(NCH_3-NH_2)_2$	- 83
Ic	$(CH_3)_2NP(O)(NCH_3-NH_2)_2$	- 26
Id	$(CH_3)_2NP(S)(NCH_3-NH_2)_2$	- 84 (CHCl ₃)
Ie	$C_6H_5P(O)(NCH_3-NH_2)_2$	- 31

(*) solvant : alcool sauf indication contraire

La nucléophilie des phosphodihydrazides Ia à Ie explique leur réaction avec les aldéhydes et les cétones. Il y a alors très certainement une première attaque nucléophile du carbonyle puis réarrangement et attaque nucléophile de l'autre groupe hydrazine. La réactivité doit donc dépendre ici du caractère plus ou moins positif de l'atome de carbone du carbonyle. La présence dans la molécule de groupes donneurs d'électrons au voisinage de cet atome devra diminuer sa réactivité. C'est effectivement ce que nous avons obtenu lorsque nous avons fait réagir divers aldéhydes ou cétones sur le phosphorhydrazide Ib. Les perhydro tétrazaphosphorines-1,2,4,5,3 IIIa à IIIk ainsi obtenus constituent une famille entièrement nouvelle.



(II)

N°	R	X	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	$\delta^{31}\text{P}$ (*)
IIa			CH ₃	H	H	H	- 62
IIb			CH ₃	H	CH ₃	H	- 57
IIc	N(CH ₃) ₂	S	CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	- 58
IIId			H	C ₆ H ₅	H	H	- 68
IIe			H	C ₆ H ₅	CH ₃	H	- 59 (NC ₅ H ₅)
IIIf	N(CH ₃) ₂	O	H	C ₆ H ₅	H	H	- 16
IIg			CH ₃	H	H	H	- 68
IIh	C ₆ H ₅ O	S	CH ₃	H	- (CH ₂) ₄ -		- 76
IIIi			CH ₃	H	- (CH ₂) ₅ -		- 76
IIJ			CH ₃	H	CH(CH ₃) ₂	H	{ - 71 (40%) - 76 (60%)
IIk	C ₆ H ₅	O	CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	- 12

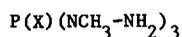
(*) Solvant : alcool sauf indication contraire

Dans le cas des hétérocycles IIb, IIe et IIj, on pouvait s'attendre à obtenir deux stéréoisomères. Ce n'est que dans le dernier qu'il en a été ainsi. Nous n'avons isolé qu'un seul composé dans le cas des deux premiers : nous ne savons pas encore de quel isomère il s'agit.

Ces tétrazaphosphorines-1,2,4,5,3 existent certainement sous forme d'un équilibre entre deux formes chaises. En effet, l'étude en spectrographie infrarouge du composé IIk a montré la présence de deux bandes $\nu_{\text{P} \rightarrow \text{O}}$ à 1268 et 1242 cm^{-1} , la première étant légèrement plus intense que la seconde : ces valeurs sont en bon accord avec celles que nous avons déjà observées dans des hétérocycles phosphorés (¹³ et ¹⁴), et, compte tenu des résultats antérieurs, le groupement phosphoryle occuperait préférentiellement une position équatoriale dans ce composé IIk. Si l'on a bien affaire à un équilibre conformationnel analogue dans le cas des autres tétrazaphosphorines-1,2,4,5,3, il devient possible d'obtenir la valeur de l'enthalpie libre conformationnelle grâce à une étude par RMN en température variable d'un groupement méthyle (¹⁵) : pour le composé IIe, elle serait de 950 cal/mole.

Les phosphotrihydrazides (I, n=3) ont été peu étudiés (¹², ¹⁶ à ¹⁸). Nous en avons synthétisé deux nouveaux IIIa et IIIb.

Comme dans le cas des phosphodihydrazides, le formaldéhyde réagit très bien sur ces phosphotrihydrazides III : on obtient alors un hexazaphosphoradamantane IV (triméthyl-4,6,9 oxo(ou thio)-5 hexaza-1,3,4,6,7,9 phospho-5 tricyclo[3.3.1.1^{3,7}] décane).



(III)

et le proton voisin de la double liaison a un déplacement chimique ($\delta = 6,2$) très voisin de celui du proton analogue dans l'azine $\text{CH}_3\text{-CH=N-N=CH-CH}_3$ ($\delta = 6$). L'infrarouge montre bien une bande C=N dans la région de 1600 cm^{-1} . Enfin l'ultraviolet présente une bande à 242 nm qui, compte tenu de l'effet bathochrome du groupement amine voisin, correspond bien au groupement C=N et qui peut être retrouvée dans l'azine précédente.

La présence de ce composé VI s'explique parfaitement par l'action de l'acétone sur le phosphorhydrazide cyclique Va suivant la réaction bien connue de formation des hydrazones. Tous ces résultats se retrouvent quand on réalise la réaction sur le phosphotrihydrazide IIIb.

Le fait qu'il ne se forme pas un hexazaphosphoradamantane dans le cas de l'acétone peut être dû à la superposition de l'effet inductif et de l'encombrement stérique. Le composé Vb ($\delta^{31}\text{P} = -83$ dans C_6H_6), formé au cours de cette réaction, possède encore un certain nombre de centres nucléophiles. On peut donc s'attendre à une réaction s'il est mis en présence d'un réactif plus approprié que l'acétone. Effectivement, le formaldéhyde réagit très bien sur le composé Vb pour donner l'hexazaphosphoradamantane IVd dont la structure a pu être prouvée comme précédemment. Il faut noter que cette dernière réaction fournit également le polycycle IVb (40% de IVd, 60% de IVb), certainement par hydrolyse de Vb ou de IVd avec élimination d'acétone puis par condensation du formaldéhyde avec le composé acyclique ou bicyclique ainsi libéré.

- (¹) W. Autenrieth et W. Meyer, Ber., 58, 848 (1925).
- (²) W. Autenrieth et E. Bolli, Ber., 58, 2144 (1925).
- (³) H. Tolkmith et E.C. Britton, J. org. Chem., 24, 705 (1959).
- (⁴) D.S. Payne, H. Nořh et G. Henniger, Chem. Communic., p. 327 (1965).
- (⁵) T.L. Italinskaya, N.N. Mel'nikov et N.I. Shvetsov-Shilorski, Zh. Obsch. Khim., 38, 2265, (1968).
- (⁶) U. Engelhardt, Z. Naturforsch, B, 24, 1486 (1969).
- (⁷) S.F. Spangerberg et H.H. Sisler, Inorg. Chem., 8, 1004 (1969).
- (⁸) H. Nořh et R. Ullmann, Chem. Ber., 107, 1019 (1974).
- (⁹) M. Bermann et J.R. Van Wazer, Inorg. Chem., 13, 737 (1974).
- (¹⁰) J. Navech, J.P. Majoral et R. Kraemer, Communication V^e International Conference of organic Phosphorus Chemistry, Gdansk, 1974.
- (¹¹) E.H. Blair et H. Tolkmith, J. org. Chem., 25, 1620 (1960).
- (¹²) H. Tolkmith, J. amer. Chem. Soc., 84, 2097 (1962).
- (¹³) J.P. Majoral et J. Navech, Spectrochimica Acta, 28 A, 2247 (1972).
- (¹⁴) J. Durrieu, R. Kraemer et J. Navech, Org. Magnet. Reson., 5, 407, (1973).
- (¹⁵) J.P. Majoral et J. Navech, Bull. Soc. Chim., Fr., p. 95 (1971).
- (¹⁶) A. Michaelis et F. Oster, Ann., 270, 126 (1892).
- (¹⁷) B. Thieme, Ann., 272, 212 (1893).
- (¹⁸) L.F. Audrieth et A.D.F. Toy, J. amer. chem. Soc., 64, 1553 (1942).