

SYNTHÈSE DES DÉRIVÉS CYCLIQUES DU 4,5-BENZO-1,3,2-DIAZAPHOSPHOLE

SYNTHESIS OF 4,5-BENZO-1,3,2-DIAZAPHOSPHOLE CYCLO-DERIVATIVES

George BRĂTULESCU*

Université de Craiova; Faculté de Chimie
13 A.I. Cuza, 200396 Craiova – Roumanie

Reçu le 2 octobre, 2000

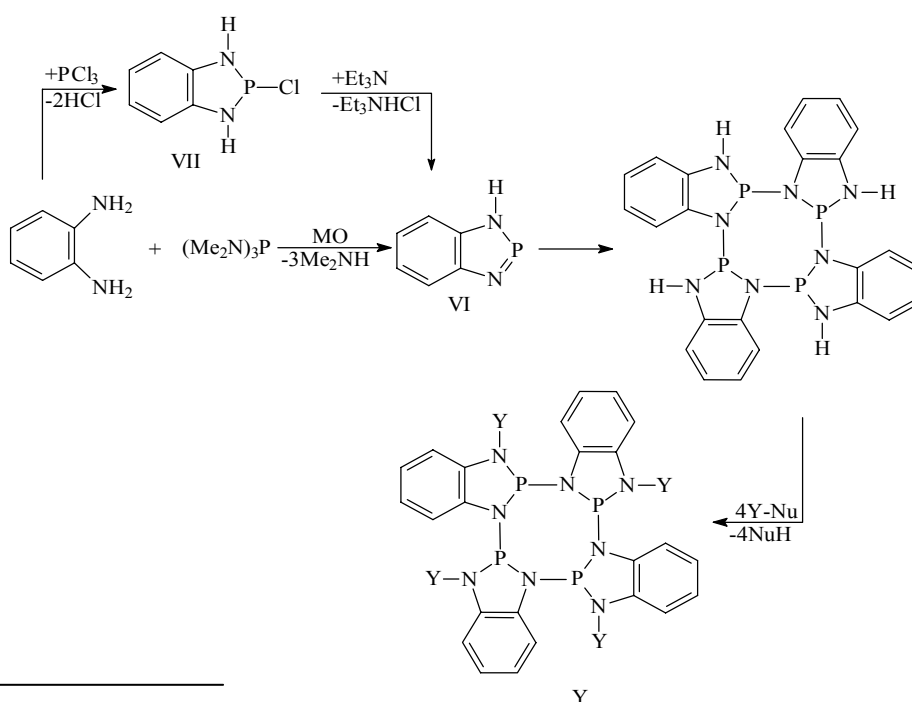
La synthèse des dérivés cycliques du 4,5-benzo-1,3,2-diazaphosphole a été réalisée à l'aide de micro-ondes dans un four domestique. Les structures des produits ont été confirmées par analyse élémentaire, RMN et spectrométrie de masse.

Preparation of 4,5-benzo-1,3,2-diazaphosphole cyclo-derivatives was realised with microwave irradiation in domestic ovens. The structure of the synthesised compounds was confirmed by elemental, NMR and mass spectral analysis.

INTRODUCTION

Les dérivés cycliques du 4,5-benzo-1,3,2-diazaphosphole ou les cyclophosphazanes constituent d'excellents cryptands aux cations métalliques par la partie hydrophile¹⁻³ et aussi par la partie hydrophobe, ils cryptent des molécules organiques.⁴⁻⁵ Il faut mentionner que dans la littérature il existe un nombre très réduit de références concernant ces substances. Leur préparation est faite souvent à partir d'amines aromatiques ou aliphatiques et des dérivés du phosphore tricoordiné, halogénures ou phosphines.^{1,2,5}

Nous avons synthétisé les dérivés cycliques du 4,5-benzo-1,3,2-diazaphosphole (VI) à partir d'orthophénylène diamine et tris(diméthylamino) phosphine ou trichlorure de phosphore par irradiation aux micro-ondes (MO). Intermédiairement il résulte un composé instable, le 4,5-benzo-1,3,2-diazaphosphole qui polymérise au produit cyclique, le tétramère (I). Ensuite nous avons étudié certaines réactions du tétramère. Celui-ci réagit par substitution à l'atome d'azote en résultant des oligomères variés conformément au schéma suivant:



* E-mail: gbratulescu@yahoo.com

où:

I: Y=H

RMN-³¹P, δ[ppm]:77(m)

RMN-¹H, δ[ppm]:10.58(s, 4H, NH)
6.82-7.26(m, 16H, Ar)

M/z=544

III: Y=Me₂N

RMN-³¹P, δ[ppm]:102.43(m)

RMN-¹H, δ[ppm]:2.54(s, 24H, CH₃)
6.82-7.28(m, 16H, Ar)

RMN-¹³C, δ[ppm]:36.54(NCH₃)

M/z=716

V: Y=Me₃Si

RMN-³¹P, δ[ppm]:85.66(m)

RMN-¹H, δ[ppm]:0.25(s, 36H, CH₃)
7.04(m, 16H, Ar)

RMN-¹³C, δ[ppm]:0.43(SiCH₃)

M/z=832

II: Y=PCl₂

RMN-³¹P, δ[ppm]:84.34(m, P cyclique)
135.12(m, PCl₂)

RMN-¹H, δ[ppm]:7.05-7.30(m, 16H, Ar)

M/z=948

IV: Y=MeCO

RMN-³¹P, δ[ppm]:80.13(m)

RMN-¹H, δ[ppm]:2.62(m, 12H, CH₃)
7.18-7.24(m, 16H, Ar)

RMN-¹³C, δ[ppm]:29.77(CH₃), 169.75(CO)

M/z=648

Les structures des oligomères ont été déterminées par analyse des spectres RMN et la spectrométrie de masse. Les spectres de masse nous ont permis l'identification des ions moléculaires et donc le calcul des masses moléculaires. Les valeurs des masses moléculaires sont très élevées. Elles sont quatre fois plus grandes que les masses moléculaires des monomères hypothétiques. Par conséquent, tous les produits synthétisés sont des tétramères.

Les valeurs des déplacements chimiques⁶ aux atomes de phosphore ³¹P dans les produits montrent qu'ils sont équivalents et chacun est lié à trois atomes d'azote. Les spectres RMN-¹H par les valeurs des déplacements chimiques, le nombre de signaux et leur intensité, confirment l'équivalence des protons aromatiques et des protons dans les groupements liés aux atomes d'azote. Les déplacements chimiques aux atomes ¹³C conduisent aux mêmes conclusions. En conclusion, la structure des oligomères est celle mentionnée au schéma antérieur.

Les synthèses ont été faites dans un four domestique. Le milieu réactionnel est toujours polaire donc il absorbe les micro-ondes. De cette manière l'énergie électromagnétique se transforme en énergie cinétique des molécules et en énergie thermique, les molécules des réactifs réussissant à franchir la barrière d'activation de chaque étape de réaction.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Les réactifs utilisés sont des produits commerciaux Fluka.

Les analyses élémentaires ont été faites avec un appareil Carbo Erba modèle 1106.

Le four à micro-ondes d'usage domestique est modifié pour permettre l'introduction d'un ballon muni d'un réfrigérant à reflux, à puissance d'émission de 650W, λ=12.2cm.

Les points de fusion ont été mesurés au moyen d'un appareil Boëtius.

Les spectres RMN-¹H/FT et RMN-¹³C/FT ont été obtenus en solution de CD₃CN, ayant comme standard interne le TMS, à l'aide d'un appareil BRUKER ARX 400 opérant à une fréquence de 400 MHz (¹H) et respectivement 100.62 MHz (¹³C, technique du découplage total). Les spectres RMN-³¹P/FT ont été enregistrés en solution de CD₃CN à une fréquence de 40.5 MHz, le standard étant H₃PO₄.

Les ions moléculaires ont été identifiés par spectrométrie de masse à l'aide d'un spectromètre NERMARG R10-10.

Protocole expérimental

I. Tétra(4,5-benzo-1,3,2-diazaphosphole)

a) Dans un ballon de 50 mL muni d'un réfrigérant à reflux, on introduit 25 mL d'acétonitrile, 20 mmol d'orthophénylène diamine et 80 mmol de tris(diméthylamino)phosphine. La solution est irradiée aux micro-ondes (MO) pendant 40 min. On évapore sous vide le mélange résultant jusqu'à ce qu'il résulte un précipité. Ce précipité est mis en suspension dans 25 mL d'éther de pétrole et agité pendant 1.5 h, puis on filtre et on sèche le produit. On obtient le tétra(4,5-benzo-1,3,2-diazaphosphole) pur. Rendement 62%. Température de fusion 138°C. Formule moléculaire C₂₄H₂₀N₈P₄, analyse élémentaire (calc./trouvé) %C=52.94/52.92, %H=3.67/3.63, %N=20.58/20.56.

b) Dans un ballon de 25 mL muni d'un réfrigérant à reflux, on ajoute 10 mL d'acétonitrile, 20 mmol d'orthophénylène diamine et goutte à goutte 20 mmol de trichlorure de phosphore. Le mélange réactionnel est soumis aux micro-ondes pendant 45 min. Pendant le chauffage résulte de l'HCl. On filtre et on concentre sous vide le filtrat. Le résidu obtenu est mis dans 10 mL d'éther de pétrole et agité pour 1.5h. On filtre et on sèche le produit. Il résulte le 4,5-benzo-1,3-dihydro-2-chloro-1,3,2-diazaphosphole (VII) pur. Rendement 50%. Température de fusion 133°C. Formule moléculaire

$C_6H_6ClN_2P$, analyse élémentaire (calc./trouvé) %C=41.74/41.72, %H=3.47/3.40, %N=16.23/16.22.

RMN- 1H , δ [ppm]: 7.73(s,1H, NH), 6.98(m,4H, C_6H_4)

RMN- ^{13}C , δ [ppm]: 113.52(C_6), 123.37(C_5), 135.38(C_4)

RMN- ^{31}P , δ [ppm]: 141.53(s)

M/z=172.5

Toute la quantité de 4,5-benzo-1,3-dihydro-2-chloro-1,3,2-diazaphosphole (VII) est dissoute dans une solution de 15 mmol de triéthylamine dans 15 mL de toluène. La solution est mise dans un ballon de 25 mL équipé d'un réfrigérant à reflux et irradié sous micro-ondes pendant 50 min. Après refroidissement, on filtre le chlorhydrate de triéthylamine. Le solvant du filtrat est évaporé sous vide. Le résidu obtenu est lavé à l'éther de pétrole. On obtient l'oligomère (I) pur. Rendement 68%.

II. Tétra (4,5-benzo-1-dichlorophosphino-1,3,2-diazaphosphole)

Dans 20 mL d'acétonitrile on introduit 3.5 mmol d'oligomère (I) et 14 mmol de trichlorure de phosphore. La solution résultante est mise dans un ballon de 50 mL muni d'un réfrigérant à reflux et irradié aux micro-ondes pendant 1 h. Ensuite, on ajoute sous agitation 4 mmol de carbonate de potassium en poudre pour neutraliser l'acidité du milieu. On filtre la suspension sur papier filtrant. Le filtrat est concentré sous vide, le résidu est repris avec 20 mL d'éther de pétrole et agité pendant 1.5 h. On filtre et on sèche le précipité. Le produit est pur. Rendement 41%. Température de fusion 146°C. Formule moléculaire $C_{24}H_{16}Cl_8N_8P_8$, analyse élémentaire (calc./trouvé) %C=30.37/30.32, %H=1.68/1.65, %N=11.81/11.76.

III. Tétra (4,5-benzo-1-diméthylaminophosphino-1,3,2-diazaphosphole)

Dans un ballon de 50 mL muni d'un réfrigérant à reflux, sont ajoutés 30 mL d'acétonitrile, 5 mmol de composé (I) et 20 mmol de tris(diméthylamino) phosphine. Le mélange est irradié aux micro-ondes pendant 1.5 h. On concentre la solution sous vide, le précipité formé est repris par 10 mL d'éther de pétrole et la suspension est agitée pendant 2 h. On filtre et on sèche le précipité. Il résulte un produit pur avec un rendement 43%. Température de fusion 131°C. Formule moléculaire $C_{32}H_{40}N_{12}P_4$, analyse élémentaire (calc./trouvé) %C=53.63/53.60, %H=5.58/5.55, %N=23.46/23.40.

IV. Tétra (4,5-benzo-1-acétyl-1,3,2-diazaphosphole)

On dissout 12 mmol de tétramère (I) et 48 mmol de bromure d'acétyle dans 20 mL de toluène. La solution est

soumise aux micro-ondes dans un ballon de 50 mL équipé d'un réfrigérant à reflux durant 30 min. Après refroidissement à 0°C, on ajoute graduellement, goutte à goutte, 15 mmol de triéthylamine en solution dans 10 mL de toluène. La solution est à nouveau irradiée aux micro-ondes pendant 1 h. On laisse refroidir le mélange à la température normale, puis on filtre le bromhydrate de triéthylamine. Le filtrat est concentré sous vide et le solide recueilli est recristallisé dans de l'éther de pétrole. Après filtration et séchage, il résulte un produit pur. Rendement 53%. Température de fusion 200°C. Formule moléculaire $C_{32}H_{28}N_8P_4$, analyse élémentaire (calc./trouvé) %C=59.25/59.22, %H=4.32/4.28, %N=17.28/17.25.

V. Tétra (4,5-benzo-1-triméthylsilyl-1,3,2-diazaphosphole)

Dans un ballon de 50 mL muni d'un réfrigérant à reflux, sont ajoutés 10 mmol d'oligomère dans 20 mL de dibromométhane. À cette solution on introduit 0.7 mmol de sulfate d'ammonium et 10 mmol d'hexaméthylsilane. Le mélange est irradié aux micro-ondes 50 min. Au cours du processus il résulte de l'ammoniac. On concentre la solution. Le solide résultant est recristallisé dans de l'éther de pétrole. Rendement 40%. Température de fusion 141°C. Formule moléculaire $C_{36}H_{52}N_8P_4Si_4$, analyse élémentaire (calc./trouvé) %C=51.92/51.90, %H=6.25/6.22, %N=13.46/13.40.

RÉFÉRENCES

1. U. Wirringa, H. Voleker, H. W. Roesky, Y. Shermolovich, L. Markovski, I. Uson, M. Noltemeyer et H.-G. Schmidt, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1995**, 12, 1951-1956.
2. J. M. Barendt, E. G. Bent, R. C. Haltiwanger et A. D. Norman, *J. Amer. Chem. Soc.*, **1989**, 111, 6883-6884.
3. A. D. Norman, E. G. Bent, R. C. Haltiwanger et T. T. Prout, *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.*, **1989**, 63-67.
4. E. H. M. Ibrahim, *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.*, **1989**, 41, 419-431.
5. J. Gemmil et R. Keat, *Inorg. Synth.*, **1989**, 25, 13-15.
6. M. Hesse et B. Zeeh, "Méthodes spectroscopiques pour la chimie organique", Masson, Paris, 1997, p. 239-245.