

This article was downloaded by:
On: 29 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>

PHOSPHO-4-PYRAZOLES. SYNTHESE ET ETUDE SPECTROGRAPHIQUE RMN ^1H , ^{31}P ET ^{13}C

Azaiez Ben Akacha^a; Naceur Ayed^a; Belgacem Baccar^a; Claude Charrier^b

^a Département de Chimie, Faculté des Sciences de Tunis, Tunisie ^b Laboratoire DCPH, Ecole Polytechnique, Palaiseau, France

To cite this Article Akacha, Azaiez Ben , Ayed, Naceur , Baccar, Belgacem and Charrier, Claude(1988) 'PHOSPHO-4-PYRAZOLES. SYNTHESE ET ETUDE SPECTROGRAPHIQUE RMN ^1H , ^{31}P ET ^{13}C ', Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 40: 1, 63 — 68

To link to this Article: DOI: 10.1080/03086648808072894

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/03086648808072894>

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.

PHOSPHO-4-PYRAZOLES. SYNTHESE ET ETUDE SPECTROGRAPHIQUE RMN ^1H , ^{31}P ET ^{13}C

AZAÏEZ BEN AKACHA, NACEUR AYED et BELGACEM BACCAR

Département de Chimie, Faculté des Sciences de Tunis, Tunisie

CLAUDE CHARRIER*

Laboratoire DCPH, Ecole Polytechnique 91128 Palaiseau, France

(Received May 2, 1988)

4-Phosphopyrazoles are prepared with good yield by cyclisation of hydrazone phosphorus compounds and ethylortho formate. The effects of substitution are investigated on the ^{13}C chemical shifts of pyrazole ring. The magnitude of the coupling constant $^1J_{\text{PC}}$ is in good agreement with the hybridization of the phosphorus atom.

Key words: Phosphore; pyrazole; hydrazone; hétérocycle; RMN ^{31}P ; RMN ^{13}C .

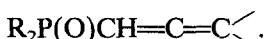
INTRODUCTION

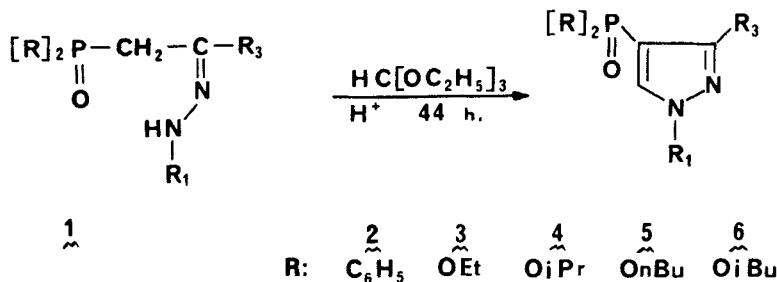
Les pyrazoles substitués par un groupement phosphoré en position-4 sont connus depuis une trentaine d'années. Les premiers ont été obtenus en greffant le substituant phosphoré sur le cycle pyrazolique,^{1,2} mais les synthèses les plus variées sont celles, où le cycle pyrazolique est créé à partir d'un dérivé phosphoré linéaire.³⁻¹¹ La synthèse proposée réalise la fermeture du cycle à partir d'une hydrazone phosphorée et d'orthoformiate d'éthyle.¹² L'étude RMN ^{31}P , ^1H et ^{13}C des composés synthétisés, a permis non seulement de déterminer sans ambiguïté la structure de ces hétérocycles mais également de discuter les effets engendrés par les substituants phosphorés sur le cycle pyrazolique.

RESULTATS

Les hydrazones des β -cétophosphonates ou des β -céto oxydes de phosphines, possédant deux sites nucléophiles en position 1 et 4, peuvent ainsi conduire avec certains réactifs électrophiles à la formation d'hétérocycles azotés à 5 chaînons. Une telle réaction, réalisée en présence de PCl_3 , a permis d'obtenir des diazaphospholes.^{13,14} L'utilisation de l'orthoformiate d'éthyle en milieu légèrement acide constitue une voie originale et générale pour la préparation de pyrazoles substitués par un groupement phosphoré en position-4, les rendements sont dans la majorité des cas supérieurs à 60%.

Les hydrazones phosphorées **1** sont obtenues très simplement par addition de l'hydrazine primaire $\text{R}_1\text{NH}-\text{NH}_2$ sur un dérivé phosphoré allénique^{15,16,17}



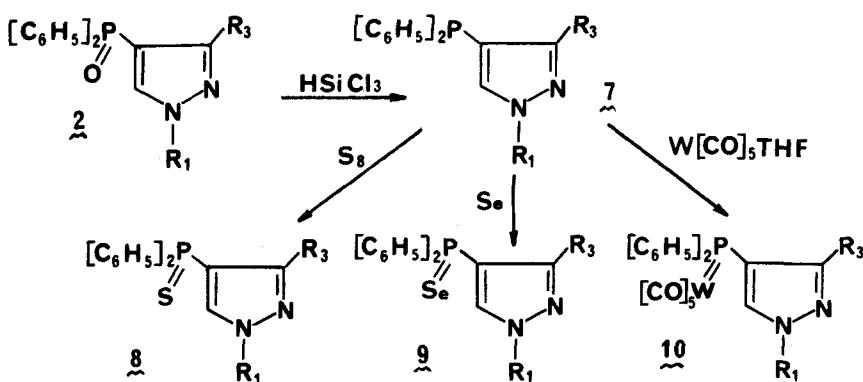


Les composés **2** peuvent être réduits par HSiCl_3 et conduire aux pyrazoles phosphorés trivalents **7**. Enfin l'oxydation ou la complexation par $\text{W}(\text{CO})_5$, qui se font très sélectivement sur l'atome de phosphore, conduisent aux pyrazoles **8**, **9** et **10**.

L'étude RMN ^{31}P , ^1H et ^{13}C (Tableau I) a permis de déterminer sans ambiguïté la structure de ces hétérocycles.

TABLEAU I
Constantes RMN du ^{13}C pour les Phospho-4-pyrazoles

$(\text{R})_2\text{P}=\text{X}$	R_1	R_3	X = : , O, S, Se, $\text{W}(\text{CO})_5$		
			$\text{C}_3(^2J_{\text{CP}})$	$\text{C}_4(^1J_{\text{CP}})$	$\text{C}_5(^2J_{\text{CP}})$
2a $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}=\text{O}$	CH ₃	CH ₃	151.9(9.8)	110.2(125.7)	136.7(22.0)
b	"	CH(CH ₃) ₂	161.7(9.8)	108.9(127.0)	136.1(22.0)
c	"	CH ₃	160.1(11.0)	108.7(123.3)	135.3(18.3)
d	"	CH ₂ CH ₂ CN	153.6(10.0)	111.5(124.5)	137.0(20.7)
e	C_6H_5	CH(CH ₃) ₂	162.9(9.8)	111.7(123.3)	—
3a $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_2\text{P}=\text{O}$	CH ₃	CH ₃	149.7(12.2)	104.2(218.5)	135.6(24.4)
b	"	CH(CH ₃) ₂	160.3(13.4)	103.5(218.5)	136.2(23.2)
4a $[(\text{CH}_3)_2\text{CHO}]_2\text{P}=\text{O}$	CH ₃	CH ₃	149.3(13.4)	105.8(220.9)	135.5(24.4)
b	"	CH(CH ₃) ₂	159.4(13.4)	104.9(219.7)	135.4(24.4)
5a $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{O}]_2\text{P}=\text{O}$	CH ₃	CH ₃	151.5(12.2)	105.7(219.7)	137.1(24.4)
b	"	CH(CH ₃) ₂	160.1(14.6)	103.4(219.7)	136.0(23.2)
6b $[(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{O}]_2\text{P}=\text{O}$	CH ₃	CH(CH ₃) ₂	159.3(14.6)	102.8(219.7)	135.5(23.2)
7a $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}:$	CH ₃	CH ₃	152.4(22.0)	111.2(6.1)	135.5(9.8)
b	"	CH(CH ₃) ₂	162.1(24.4)	110.0(7.3)	135.0(2.5)
c	"	CH ₃	161.3(24.4)	110.6(7.4)	134.9(0.0)
d	"	CHCH ₃ CH ₂ CH ₃	153.8(22.0)	112.5(7.3)	135.3(8.5)
8a $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}=\text{S}$	CH ₃	CH ₃	151.4(9.8)	110.2(107.4)	137.0(20.8)
b	"	CH(CH ₃) ₂	161.2(11.0)	109.3(107.4)	136.2(22.0)
c	"	CH ₃	160.5(11.0)	109.8(107.4)	136.1(20.8)
9a $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}=\text{Se}$	CH ₃	CH ₃	151.2(9.8)	108.8(97.7)	137.6(20.8)
b	"	CH(CH ₃) ₂	161.0(9.8)	107.8(98.9)	136.5(20.8)
10b $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}=\text{W}(\text{CO})_5$	CH ₃	CH(CH ₃) ₂	161.0(—)	109.4(56.2)	139.6(33.0)



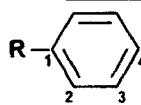
DISCUSSION

Peu de résultats RMN sont reportés dans la littérature sur les phospho-4-pyrazoles. Tout au plus, quelques données en ^{31}P et en ^1H sont juste signalées. Les études RMN du ^{13}C se rapportent toutes aux pyrazoles non phosphorés, à l'exception d'une seule¹⁸ qui est consacrée à quelques phospho-1-pyrazoles.

Les déplacements chimiques des carbones du cycle pyrazolique sont très différenciés en raison de la présence des deux atomes d'azote dans le cycle. Le carbone C_3 doublement lié à l'azote sp^2 est le plus déblindé à cause de sa faible densité électronique π à l'inverse du carbone C_4 , qui lui est très blindé, comme dans le cas des carbones β d'énamines. Enfin le carbone C_5 , toujours porteur d'un atome d'hydrogène dans tous les cas que nous avons étudiés, est assez peu perturbé.

Le carbone C_3 possède un déplacement chimique qui est influencé de façon importante par le substituant qu'il porte. On observe un déblindage normal d'environ 10 ppm lorsque $R_3 = \text{méthyle}$ est remplacé par un substituant ramifié isopropyle. Mais pour un même substituant $R_3 = \text{méthyle}$ par exemple, on observe un déplacement vers les champs forts de 3 ppm lorsque le groupement phosphoré passe de $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}$ à $(\text{RO})_2\text{P}(\text{O})$ (**7a-3a**) c'est à dire devient de plus en plus attracteur. Ce même phénomène est également observé sur les carbones ortho du cycle phényle (Tableau II).

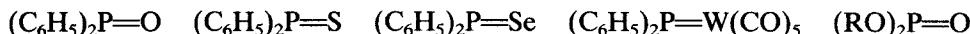
TABLEAU II
Déplacements chimiques des ^{13}C du cycle phényle dans les composés phosphorés

		$\delta C_i = 128.5 + Z_i$			
R	Z_1	Z_2	Z_3	Z_4	
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}: \quad$	8.4	4.8	-0.4	-0.2	
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}=\text{O}$	4.0	3.6	-0.1	3.3	
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}=\text{S}$	4.1	3.4	-0.3	2.8	
$(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_2\text{P}=\text{O}$	-1.5	1.3	-1.8	2.1	
$[(\text{CH}_3)_2\text{CHO}]_2\text{P}=\text{O}$	-0.1	1.3	-2.0	1.8	

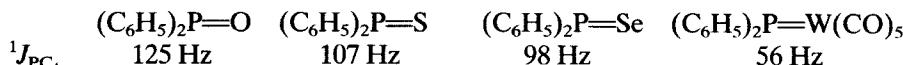
Le substituant R_3 n'a qu'une faible influence sur le déplacement chimique du carbone C_4 . La ramifications de R_3 entraîne tout au plus un blindage d'environ 0.5 à 1 ppm. Par contre, les divers groupements phosphorés ont une influence appréciable qui se traduit par un déplacement de 7 ppm vers les champs forts, lorsque dans une série homogène ($R_1 = CH_3$ et $R_3 = CH_3$) on passe de $(C_6H_5)_2P$ à $(C_2H_5O)_2P(O)$ (7a-3a). Cet effet est presque aussi important que sur le carbone ipso du cycle phényle où le blindage est de 10 ppm (Tableau II).

Dans tous les cas étudiés, le carbone C_5 est porteur d'un hydrogène, et il n'est donc pas étonnant, qu'hormis le composé 10b, les effets des substituants R_1 , R_3 et phosphorés n'entraînent qu'une variation assez faible du déplacement chimique de ce carbone (2.5 ppm). Le cas du composé 10b apparaît comme une certaine anomalie. En effet, le substituant $(C_6H_5)_2PW(CO)_5$ est du seul point de vue électronique intermédiaire entre $(C_6H_5)_2P$ et $(C_6H_5)_2P=S$ et ne peut donc expliquer le déblindage de 3.5 ppm subi par ce carbone C_5 . Par contre, il est indéniable que l'encombrement de ce substituant est de loin le plus important. Comme dans ce composé 10b, R_3 est un groupement isopropyle, il est vraisemblable que la gène stérique entre R_3 et $(C_6H_5)_2PW(CO)_5$ entraîne pour ce composé des conformations privilégiées où les effets d'anisotropie magnétique des phényles ou des carbonyles provoquent ce déblindage aussi important.

La présence du substituant phosphoré en position-4 entraîne un couplage des 3 atomes de carbone du cycle avec le phosphore. Mais c'est la variation du couplage $^1J_{PC_4}$ qui nous a paru particulièrement intéressant de discuter. Dans la série 7(a-d) pour laquelle l'atome de phosphore est trivalent et tricoordonné, le couplage $^1J_{PC_4}$ garde une valeur quasi constante entre 6.1–7.4 Hz. Il est vraisemblable comme dans la majorité des cas des phosphines que ce couplage soit négatif, mais ceci ne peut être tenu pour une certitude, compte tenu que la valeur absolue de ce couplage n'est pas très éloignée de zéro. Dans les autres séries: 2, 3, 4, 5, 6, 8, 9 et 10 le phosphore est tétracoordonné. D'après Albright¹⁹ ce couplage est vraisemblablement positif et dépend en tout premier lieu de la contribution de contact de Fermi, c'est à dire en termes plus simples du pourcentage de caractère s de la liaison P–C₄. Si dans tous les cas, l'hybridation du carbone C_4 reste la même, il n'en est pas de même de l'atome de phosphore dans les différents motifs étudiés:



En effet, dans les quatre premiers, le remplacement de l'atome d'oxygène par un soufre, puis par un sélénium et enfin par un W(CO)₅ de plus en plus encombrants tend à diminuer l'angle C–P–C₄^{20,21} qui se rapproche de la configuration pyramidale (p_3) et donc à diminuer le caractère s de la liaison P–C₄, ce qui effectivement conduit bien à la diminution extrêmement nette du couplage $^1J_{PC_4}$:



Le cas des phosphonates se présente comme le cas extrême où la répulsion électrostatique des oxygènes confère à la liaison P–C un caractère s maximum proche de l'hybridation sp_3 puisque les angles RO–P–O dans les phosphonates sont proches de 110°.²¹ C'est en effet dans ces séries 3, 4, 5 et 6 que le couplage $^1J_{PC_4}$ est maximum et voisin de 220 Hz.

PARTIE EXPERIMENTALE

Les spectres RMN de ^1H , ^{31}P et ^{13}C ont été enregistrés en solution dans CDCl_3 sur un spectrographe Bruker WP 80 à Transformée de Fourier. Les déplacements chimiques sont comptés positivement à champ faible par rapport au TMS comme référence interne pour le ^1H et le ^{13}C et par rapport à H_3PO_4 à 85% comme référence externe pour le ^{31}P .

Préparation des hydrazones phosphorées 1. Les composés 1 sont obtenus par chauffage au reflux de 0.05 mole de dérivé allénique phosphoré correspondant^{15,16,17}, 0.05 mole d'hydrazine primaire $\text{R}_1\text{NH}-\text{NH}_2$ dans 200 ml. de chloroforme pendant 6 heures. Après évaporation du solvant, 1 est recristallisé dans le benzène ou distillé sous vide.

Préparation des pyrazoles 2(a–e), 3(a, b), 4(a, b), 5(a, b) et 6b. Un mélange de 0.01 mole de 1, 0.05 mole d'orthoformiate d'éthyle et 0.5 ml d'acide acétique est chauffé au reflux pendant 44 heures. L'excès d'orthoformiate est éliminé par distillation sous vide. Le résidu est purifié par distillation sous vide ou recristallisation dans le benzène.

2a Fusion: 174°C. Rdt. 74%. Analyse (Calc) Trouvé: C% (68.92) 68.20, H% (5.74) 5.57, N% (9.45) 9.01, P% (10.47) 9.83. RMN ^{31}P : 16.1 ppm. RMN ^1H : 3.81 ($\text{N}-\text{CH}_3$), 2.14 (C_3-CH_3), 7.14 (C_5-H).

2b Fusion: 141°C. Rdt. 65%. Analyse (Calc) Trouvé: C% (70.36) 69.90, H% (6.52) 6.51, N% (8.63) 8.68, P% (9.54) 9.20. RMN ^{31}P : 15.6 ppm. RMN ^1H : 3.81 ($\text{N}-\text{CH}_3$), 3.0 (C_3-CH), 1.14 ($\text{C}_3-\text{C}-\text{CH}_3$), 7.00 ($^3J_{\text{HP}} = 1.9$ Hz, C_5-H).

2c Fusion: 131°C. Rdt. 62%. Analyse (Calc) Trouvé: C% (70.98) 70.91, H% (6.85) 6.76, N% (8.27) 7.99, P% (9.15) 9.00. RMN ^{31}P : 15.4 ppm. RMN ^1H : 3.82 ($\text{N}-\text{CH}_3$), 2.75 (C_3-CH), 1.1 ($\text{C}_3-\text{C}-\text{CH}_3$), 1.6 ($\text{C}_3-\text{C}-\text{CH}_2$), 0.7 ($\text{C}_3-\text{C}-\text{C}-\text{CH}_3$), 7.02 (C_5-H).

2d Fusion: 154°C. Rdt. 65%. Analyse (Calc) Trouvé: C% (68.05) 66.93, H% (5.37) 5.29, N% (12.53) 12.23, P% (9.23) 8.94. RMN ^{31}P : 15.8 ppm. RMN ^1H : 4.30 ($\text{N}-\text{CH}_2$), 2.93 ($\text{N}-\text{C}-\text{CH}_2$), 2.15 (C_3-CH_3), 7.25 ($^3J_{\text{HP}} = 2.0$ Hz, C_5-H).

2e Fusion: 158°C. Rdt. 45%. RMN ^{31}P : 15.8 ppm. RMN ^1H : 3.1 (C_3-CH), 1.2 ($\text{C}_3-\text{C}-\text{CH}_3$).

3a Eb/1.4 mm: 142°C. Rdt. 78%. RMN ^{31}P : 11.5 ppm. RMN ^1H : 3.86 ($\text{N}-\text{CH}_3$) 2.35 (C_3-CH_3), 7.69 ($^3J_{\text{HP}} = 1.7$ Hz, C_5-H).

3b Eb/1.2 mm: 144°C. Rdt. 74%. RMN ^{31}P : 11.9 ppm. RMN ^1H : 3.86 ($\text{N}-\text{CH}_3$) 3.25 (C_3-CH), 1.3 ($\text{C}_3-\text{C}-\text{CH}_3$), 7.65 ($^3J_{\text{HP}} = 1.7$ Hz, C_5-H).

4a Eb/1.5 mm: 132°C. Rdt. 79%. RMN ^{31}P : 9.3 ppm. RMN ^1H : 3.85 ($\text{N}-\text{CH}_3$) 2.35 ($^4J_{\text{HP}} = 1.2$ Hz, C_3-CH_3), 7.71 ($^3J_{\text{HP}} = 1.9$ Hz, C_5-H).

4b Eb/1.5 mm: 138°C. Fusion: 74°C. Rdt. 68%. RMN ^{31}P : 10.0 ppm. RMN ^1H : 3.85 ($\text{N}-\text{CH}_3$), 3.27 (C_3-CH), 1.3 ($\text{C}_3-\text{C}-\text{CH}_3$), 7.62 ($^3J_{\text{HP}} = 1.7$ Hz, C_5-H).

5a Eb/1.3 mm: 150°C. Rdt. 73%. RMN ^{31}P : 12.1 ppm. RMN ^1H : 3.85 ($\text{N}-\text{CH}_3$) 2.35 ($^4J_{\text{HP}} = 1.0$ Hz, C_3-CH_3), 7.69 ($^3J_{\text{HP}} = 1.7$ Hz, C_5-H).

5b Eb/1.0 mm: 140°C. Rdt. 79%. RMN ^{31}P : 12.2 ppm. RMN ^1H : 3.87 ($\text{N}-\text{CH}_3$) 3.30 (C_3-CH), 1.35 ($\text{C}_3-\text{C}-\text{CH}_3$), 7.66 ($^3J_{\text{HP}} = 1.9$ Hz, C_5-H).

6b Eb/1.6 mm: 150°C. Rdt. 76%. RMN ^{31}P : 11.8 ppm. RMN ^1H : 3.86 ($\text{N}-\text{CH}_3$) 3.25 (C_3-CH), 1.28 ($\text{C}_3-\text{C}-\text{CH}_3$), 7.64 ($^3J_{\text{HP}} = 1.9$ Hz, C_5-H).

Préparation des pyrazoles 7a, b, c et d. Sous atmosphère inerte, chauffer au reflux 0.001 mole de **2a**, **b**, **c** ou **d** dans 15 ml de toluène en présence de 0.004 mole de HSiCl_3 pendant 26 heures. Laisser revenir à température ambiante, ajouter ensuite 25 ml de CH_2Cl_2 et 20 ml de soude aqueuse 1N. Le mélange est agité quelques minutes. La phase organique est récupérée, séchée sur MgSO_4 . Après évaporation du solvant, **7a**, **b**, **c** et **d** sont récupérés parfaitement purs.

7a Fusion: 75°C. Rdt. 89%. RMN ^{31}P : -36.3 ppm. RMN ^1H : 3.77 ($\text{N}-\text{CH}_3$), 2.15 (C_3-CH_3), 6.85 (C_5-H).

7b Fusion: 125°C. Rdt. 78%. RMN ^{31}P : -38.3 ppm. RMN ^1H : 3.79 ($\text{N}-\text{CH}_3$), 3.1 (C_3-CH), 1.2 ($\text{C}_3-\text{C}-\text{CH}_3$), 6.77 (C_5-H).

7c Fusion: 92°C. Rdt. 76%. RMN ^{31}P : -38.7 ppm. RMN ^1H : 3.79 ($\text{N}-\text{CH}_3$), 2.9 (C_3-CH_2), 1.2 ($\text{C}_3-\text{C}-\text{CH}_3$), 1.6 ($\text{C}_3-\text{C}-\text{CH}_2$), 0.8 ($\text{C}_3-\text{C}-\text{C}-\text{CH}_3$), 6.78 (C_5-H).

7d Fusion: déc. Rdt. 80%. RMN ^{31}P : -36.5 ppm. RMN ^1H : 4.23 ($\text{N}-\text{CH}_2$), 2.9 ($\text{N}-\text{C}-\text{CH}_2$), 2.15 (C_3-CH_3), 6.96 (C_5-H).

Préparation des pyrazoles 8a, b et c, 9a, b et 10b. L'oxydation par le soufre et le sélénium est réalisée avec un excès de S_8 ou Se sur les pyrazoles **7a**, **b** ou **c** dans le benzène au reflux sous atmosphère inerte. La réaction est totale après 2 heures avec le soufre et 24 heures avec le sélénium. La complexation par $\text{W}(\text{CO})_5\text{THF}^{22}$ est réalisée sur le composé **7b** après une agitation sous atmosphère inerte d'environ 1 heure à température ambiante.

- 8a** Fusion: 168°C. Rdt. 96%. RMN ^{31}P : 25.2 ppm. RMN ^1H : 3.8 (N—CH₃), 2.1 (C₃—CH₃), 7.13 ($^3J_{\text{HP}} = 2.2$ Hz, C₅—H).
- 8b** Fusion: 132°C. Rdt. 80%. RMN ^{31}P : 25.0 ppm. RMN ^1H : 3.8 (N—CH₃), 3.02 (C₃—CH), 1.1 (C₃—C—CH₃), 6.97 ($^3J_{\text{HP}} = 2.2$ Hz, C₅—H).
- 8c** Fusion: 141°C. Rdt. 82%. RMN ^{31}P : 24.9 ppm. RMN ^1H : 3.8 (N—CH₃), 2.8 (C₃—CH), 1.1 (C₃—C—CH₃), 1.5 (C₃—C—CH₂), 0.7 (C₃—C—C—CH₃), 6.99 ($^3J_{\text{HP}} = 2.2$ Hz, C₅—H).
- 9a** Fusion: déc. Rdt. 71%. RMN ^{31}P : 12.4 ppm. RMN ^1H : 3.8 (N—CH₃), 2.07 (C₃—CH₃) 7.2 ($^3J_{\text{HP}} = 2.4$ Hz, C₅—H).
- 9b** Fusion: déc. Rdt. 65%. RMN ^{31}P : 12.14 ppm. RMN ^1H : 3.8 (N—CH₃), 3.1 (C₃—CH), 1.1 (C₃—C—CH₃), 7.02 (C₅—H).
- 10b** RMN ^{31}P : -12.5 ppm. RMN ^1H : 3.1 (N—CH₃), 2.45 (C₃—CH), 0.9 (C₃—C—CH₃) 6.9 (C₅—H).

REFERENCES

1. W. Lorenz. German patent, 930212 (1955).
2. I. I. Grandberg. *Zh. obsh. Khim.* **31**, 120 (1961).
3. E. E. Aboujaoude, N. Collignon et P. Savignac. *Tetrahedron* **41**, 427 (1985).
4. B. C. Saunders et P. Simpson. *J. Chem. Soc.* 3351 (1963).
5. A. N. Pudovik et N. G. Khusainova. *Zh. obsh. Khim.* **40**, 697 (1970).
6. H. Heydt et M. Regitz. *Liebigs Ann. Chem.* 1966 (1977).
7. A. N. Pudovik, N. G. Khusainova, T. V. Tumoshina et O. E. Raevskaia. *Zh. obsh. Khim.* **41**, 81 (1971).
8. E. Ochler et E. Zbiral. *Monatsch. Chem.* **115**, 493 (1984).
9. H. G. Henning, G. Petzold et G. Busse. *Z. Chem.* **8**, 302 (1968).
10. O. Guenther et K. Hartke. *Arch. Pharm.* **308**, 693 (1975).
11. D. Redmore. *Chem. Rev.* **71**, 315 (1971).
12. A. Ben Akacha, B. Baccar et N. Ayed. *Phosphorus and Sulfur* **18**, 414 (1983).
13. N. Ayed, R. Mathis, F. Mathis et B. Baccar. *C. R. Acad. Sci.* **292**, 187 (1981).
14. N. Ayed, B. Baccar, F. Mathis et R. Mathis. *Phosphorus and Sulfur* **21**, 335 (1985).
15. A. P. Boisselle et N. A. Meinhardt. *J. Org. Chem.* **27**, 1828 (1962).
16. V. Mark. *Tetrahedron Letters* **7**, 281 (1962).
17. A. N. Pudovik, I. M. Aladzheva et L. N. Yakovenko. *Zh. obsh. Khim.* **35**, 1210 (1965).
18. B. Wrackmeyer. *Spect. Chim. Acta* **40A**, 963 (1984).
19. T. A. Albright. *Org. Mag. Res.* **8**, 489 (1976).
20. A. Kallel et A. Ben Akacha. *Acta. Cristal.* **C44**, (1988).
21. D. E. C. Corbridge. *Phosphorus*. Elsevier. 40 (1985).
22. W. Strohmeier. *Ang. Chem. Int. Ed.* **3**, 730 (1964).