

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>

OXYDES DE N-2-ACYL DIAZAPHOSPHOLINES-1,2,3: SYNTHESE, REACTIVITE ET ETUDE SPECTROGRAPHIQUE IR ET DE RMN ^1H , ^{31}P , ^{13}C

Azaiez Ben Akacha^a; Mohamed Boukraa^a; Salim Barkallah^a; Marie Therese Boisdon^b; Hedi Zantourt^a; Belgacem Baccar^a

^a Laboratoire de Synthèse Organique, Faculté des Sciences, Tunis, Tunisie ^b Laboratoire de Synthèse, Structure et Réactivité de Molécules Phosphorées, Université P. Sabatier, Toulouse, France

To cite this Article Azaiez Ben Akacha, Azaiez Ben , Boukraa, Mohamed , Barkallah, Salim , Boisdon, Marie Therese , Zantourt, Hedi and Baccar, Belgacem(1995) 'OXYDES DE N-2-ACYL DIAZAPHOSPHOLINES-1,2,3: SYNTHESE, REACTIVITE ET ETUDE SPECTROGRAPHIQUE IR ET DE RMN ^1H , ^{31}P , ^{13}C ', Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 102: 1, 1 – 7

To link to this Article: DOI: 10.1080/10426509508042535

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/10426509508042535>

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.

OXYDES DE N-2-ACYL DIAZAPHOSPHOLINES-1,2,3: SYNTHESE, REACTIVITE ET ETUDE SPECTROGRAPHIQUE IR ET DE RMN ^1H , ^{31}P , ^{13}C

AZAIEZ BEN AKACHA,[†] MOHAMED BOUKRAA,[†]
SALIM BARKALLAH,[†] MARIE THERESE BOISDON,[‡]
HEDI ZANTOUR[†] et BELGACEM BACCAR[†]

[†]*Laboratoire de Synthèse Organique, Faculté des Sciences, 1060-Tunis, Tunisie;*

[‡]*Laboratoire de Synthèse, Structure et Réactivité de Molécules Phosphorées,
Université P. Sabatier 31062-Toulouse, France*

(Received January 11, 1994; in final form December 30, 1994)

The monoacylhydrazides, as well as hydrazines, react with phosphoallenic derivatives **1** to lead to the Δ^5 -N-2 acyl 3-dimethylamino 3-oxo-1,2,3-diazaphospholine **2**. The reaction of ring opening in Δ^5 -N-2 acyl-3-dimethylamino-3-oxo-1,2,3-diazaphospholine by different alcohols leads to the β -phosphonyl-hydrazide **3**. The structure of products (**2** and **3**) is further confirmed by IR, ^1H , NMR, ^{31}P NMR, ^{13}C NMR spectra.

Key words: Diazaphospholines, hydrazides, bis-dimethylaminophosphinallenes, heterocycles, IR, ^1H NMR, ^{31}P NMR, ^{13}C NMR.

INTRODUCTION

La synthèse des oxydes de diazaphospholines-1,2,3 a fait l'objet de quelques publications.¹⁻¹¹ Dans un précédent travail^{12,13} nous avons décrit une voie d'accès à ces hétérocycles utilisant l'action des hydrazines sur les oxydes de bis-dimethylaminophosphinallènes. Nous nous proposons, dans ce travail, d'étendre cette réaction à la synthèse d'oxydes de N-2 acyl diazaphospholines et d'étudier l'ouverture du cycle diazaphospholinique sous l'action de quelques alcools. Les résultats de la résonnance magnétique nucléaire des noyaux ^{31}P , ^1H et ^{13}C ont permis de déterminer sans ambiguïté la structure des produits synthétisés.

RESULTATS ET DISCUSSION

*Synthèse d'oxydes de N-2-acyl Diazaphospholines-1,2,3: **2***

L'action des hydrazines sur les oxydes de bis-diméthylaminophosphinallènes **1** conduit après 6 heures de chauffage dans le toluène aux oxydes de diazaphospholines-1,2,3.^{12,13} Si on remplace les hydrazines par leurs dérivés monoacylés la formation des N-2-acyl diazaphospholines-1,2,3 correspondantes (Schéma I) nécessite un temps de chauffage dans le toluène de 60 heures.

Cette prolongation du temps de chauffage était prévisible; les hydrazides sont connus comme étant nettement moins réactifs que les hydrazines.

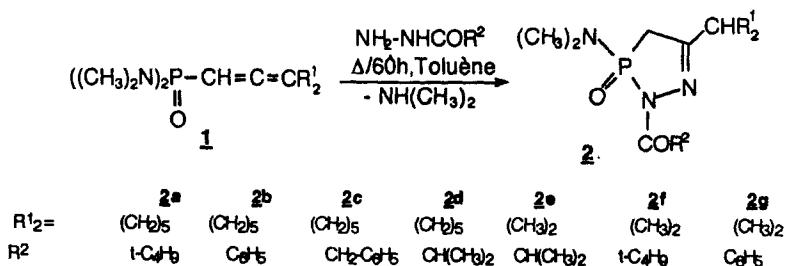


SCHÉMA I

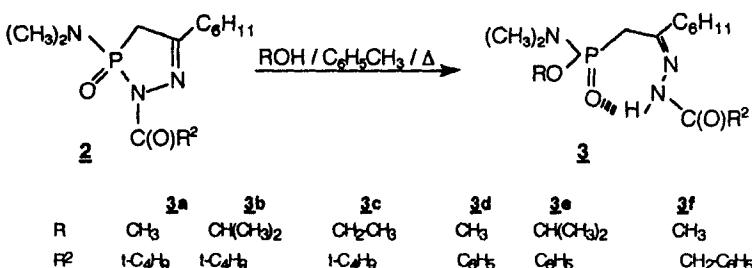


SCHÉMA II

Action des Alcools sur les Oxydes de Diazaphospholines-1,2,3: 2

Le chauffage à reflux, en tube scellé, durant 48 heures, d'un mélange de Δ^5 -3-diméthylamino 3-oxo-1,2,3-diazaphospholine avec un grand excès de méthanol conduit à l'ouverture du cycle et à la disubstitution des deux motifs azotés.^{12,14}

Quand l'azote lié au phosphore est substitué par un groupement acyle, la liaison P—N est fragilisée et l'action d'un alcool est susceptible de provoquer sa rupture sélective. L'ouverture du cycle conduit à des β -phosphonylhydrazides^{15,16} 3 (Schéma II).

On obtient le même type d'ouverture quelque soit l'alcool utilisé. La durée de chauffage, par contre, dépend de l'alcool; elle est de 8 heures pour le méthanol ($t^\circ\text{c} = 50$), de 19 heures pour l'éthanol ($t^\circ\text{c} = 65$) et de 25 heures pour l'isopropanol ($t^\circ\text{c} = 70$). Le temps de réaction paraît, ici, relativement important comparé à celui nécessaire à l'ouverture de diazaphospholines où le groupement N—C=O est intracyclique.^{17,18}

L'évolution du passage de 2 à 3 peut être suivie en RMN du ^{31}P . On observe, au départ, un signal vers 40 ppm caractéristique de l'oxyde de diazaphospholine 2 puis, après quelques minutes de chauffage, un signal vers 32 ppm attribuable à l'hydrazone 3. L'intensité de ce signal croît avec le temps au dépend de celle du produit de départ. La réaction est terminée quand le signal à 40 ppm disparaît totalement. La présence d'un seul signal en RMN de ^{31}P à 32 ppm montre que les β -phosphonylhydrazides 3 sont obtenus sous la forme d'un seul isomère.

Les spectres de résonnance magnétique nucléaire des noyaux ^{31}P , ^1H et ^{13}C confirment la structure des produits synthétisés 2 et 3.

ETUDE SPECTROGRAPHIQUE

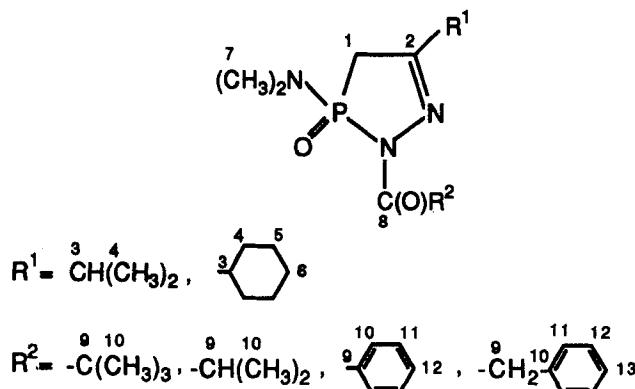
Spectroscopie IR

Nous observons pour les β -phosphonylhydrazides **3** une bande vers 3240 cm^{-1} attribuable au vibrateur NH qui ne disparaît pas à forte dilution; ce qui suggère l'existence d'une liaison intramoléculaire par pont hydrogène du type $\text{P}=\text{O}\cdots\text{H}-\text{N}-\text{N}$; Cette chélation stabilise la structure "Z" qui est donc la seule configuration obtenue.

Spectroscopie RMN du ^{13}C

Pour les oxydes de N-2-acyl diazaphospholines-1,2,3 **2** (Tableau I) le carbone C₁ ne semble pas subir une variation de déplacement chimique due à la présence des groupements acyles alors que la constante de couplage $^1J_{\text{C}-\text{P}}$ paraît, par contre,

TABLEAU I
 $\delta^{13}\text{C}$, $J_{(\text{CP})}$ pour les oxydes N-2 acyl diazaphospholines-1,2,3 **2**

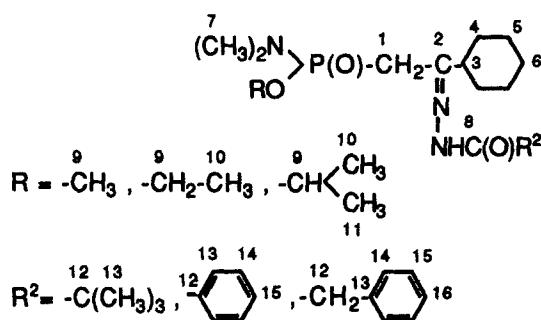


	2a	2b	2c	2e
C ₁	27.8 (128)	25.9 (127)	27.6 (125)	27.0 (125.6)
C ₂	157.2 (8.5)	159.5 (8.3)	159.5 (8.3)	158.8 (8.4)
C ₃	42.4 (4.7)	42.7 (4.5)	42.8 (4.5)	33.1
C ₄	30.1	30.1	30.5	19.4
C ₅	26.2	25.7	26.2	-
C ₆	25.6	25.6	25.7	-
C ₇	35.6 (3.1)	35.5 (3.2)	35.0 (3.2)	35.5 (3.3)
C ₈	180.1 (1.6)	169.5	173.3	175.7
C ₉	40.6 (1.9)	132.9	39.3	33.1
C ₁₀	27.0	130.2	134.2	18.7
C ₁₁	-	127.7	128.6	-
C ₁₂	-	131.9	129.6	-
C ₁₃	-	-	126.9	-

affectée par l'environnement de l'azote. Elle est, en effet, de l'ordre de 116 Hz dans les oxydes de diazaphospholines simples^{12,13} et de 125 Hz pour les oxydes de N-2-acyl diazaphospholines-1,2,3 **2**.

Les autres données du ¹³C des composés **3** (Tableau II) confirment l'existence d'un seul isomère "Z"; nous observons pour chacun des carbones un seul type de signaux. Le carbone C₂ résonne vers 157 ppm; ce qui correspond bien à un carbone sp²,^{12,20,21} la constante de couplage ²J_{C2-P} est de l'ordre de 11 Hz. Pour les composés **3b**, **3e** les spectres de ¹³C révèlent pour C₁₀ et C₁₁ deux doublets respectivement vers 23,6 et 24,2 ppm avec des constantes de couplage respectives 5,2 et 3,6 Hz ce qui suggère que ces deux carbones sont magnétiquement non équivalents de même que les protons des deux méthyles correspondants qui resonnent respectivement vers 1,2 et 1,3 ppm.

TABLEAU II
 δ ¹³C, J_(CP) pour les β -phosphonylhydrazides **3**



	3a	3b	3c	3d	3e	3f
C ₁	27,9 (122,6)	28,7 (122)	28,3 (122,3)	28,3 (122,6)	28,9 (121,9)	28,3(122,5)
C ₂	156,1 (10,6)	156,8 (10,3)	156,5 (10,6)	157,1 (10)	157,6 (11,4)	157,1 (10)
C ₃	47,4	47,5	47,5 (2,5)	47,7	47,6	47,7 (2,3)
C ₄	30,2	30,4	30,3	30,3	30,4	30,1
C ₅	26,1	26,2	26,1	26,1	26,2	26,2
C ₆	25,8	25,9	25,9	25,9	25,9	25,9
C ₇	36 (4,4)	36,3 (4,4)	36,1 (4,5)	36,2 (4,5)	36,4 (4,4)	36,1 (4,3)
C ₈	175,9	176,2	176,1	170,3	164,8	164,9
C ₉	50,7 (7,1)	70,1 (6,9)	60,5 (6,9)	50,8 (7,2)	70,3 (7,2)	50,9 (7,2)
C ₁₀	-	23,6 (5,1)	16,1 (6,4)	-	23,6 (5,2)	-
C ₁₁	-	24,2 (3,6)	-	-	24,3 (3,6)	-
C ₁₂	38,5	38,6	38,6	133,5	133,6	34,7
C ₁₃	27,5	27,6	27,6	128,4	128,4	133,6
C ₁₄	-	-	-	127,7	127,7	128,4
C ₁₅	-	-	-	131,5	131,4	131,6
C ₁₆	-	-	-	-	-	127,7

Spectroscopie RMN du ^1H

Les déplacements chimiques des différents hydrogènes des composés **2** sont en accord avec la littérature.^{10,13} $\delta\text{-CH}_2$ — se situe à 2,6 ppm et la constante de couplage $^2J_{\text{HP}}$ est de 15 Hz. Les protons du groupement $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ pour les deux types de composés **2** et **3** sont magnétiquement équivalents, leur signaux apparaissent vers 2,61 ppm avec $^3J_{\text{HP}} = 12$ Hz (composés **2**) et vers 2,68 ppm avec $^3J_{\text{HP}} = 9,3$ Hz (composés **3**). L'équivalence magnétique est observée en RMN de ^{13}C pour les deux carbones du groupement $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ qui resonnent vers 35,5 ppm avec $^2J_{\text{CP}} = 3,1$ Hz (composés **2**) et vers 36 ppm avec $^2J_{\text{CP}} = 4,4$ Hz (composés **3**). L'inéquivalence magnétique est observée pour les protons du groupement $\text{P}-\text{CH}_2$ des composés **3** à cause du phosphore assymétrique, leur signaux sont chevauchés avec ceux des protons du groupement $\text{N}(\text{CH}_3)_2$. Le signal du groupement CH_3O — apparaît pour les composés **3a**, **3d**, **3f** vers 3,5 sous la forme d'un doublet dû au couplage proton-phosphore; la constante de couplage $^2J_{\text{HP}}$ est de 11,3 Hz.

Pour le composé **3c**, les protons méthylène du groupement OCH_2 — sont magnétiquement non équivalents à cause de la présence du phosphore chiral et forment la partie AB d'un système ABM_3X ($\text{M} = \text{H}$ du groupement CH_3 , $\text{X} = \text{P}$). Ils resonnent respectivement à $\delta_A = 3,82$ ppm et $\delta_B = 4,12$ ppm sous la forme de multiplets. L'irradiation du produit à $\delta\text{CH}_3 = 1,33$ ppm fait apparaître huit raies avec deux constantes de couplages différentes $^3J_{\text{HP}} = 8,1$ Hz et $^2J_{\text{HAB}} = 10,4$ Hz.

PARTIE EXPERIMENTALE

Les spectres de RMN de ^{31}P , ^{13}C et ^1H ont été enregistrés en solution dans CDCl_3 , sur un spectrographe Bruker WP 90 (^{31}P), Bruker 250 (^{13}C , ^1H) et JEOL JNM-PMX 60 (^1H). 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 . Les spectres IR ont été enregistrés en solution dans le CHCl_3 , sur un spectromètre Perkin Elmer 681 dont la précision de mesure est de 2 cm^{-1} dans le domaine $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$.

Synthèse des oxydes de phosphinallènes: **1.** Ces composés ont été synthétisés par action d'alcools propargyliques sur des monochlorophosphines suivant un protocole décrit dans la littérature.^{12,13,22–24}

Synthèse des monoacylhydrazides: Le benzhydrazide $\text{C}_6\text{H}_5\text{—C(O)NH—NH}_2$ est commercialisé produit Fluka n° 12100. Les autres monoacylhydrazides sont obtenus selon la méthode décrite dans la littérature.¹⁹

Synthèse d'oxydes de N-2-acyl diazaphospholines-1,2,3: 2. A (0,05) mole de diméthylaminophosphinallène **1**, dans 50 ml de toluène, est ajouté (0,05) mole d'hydrazide. Le mélange est porté à reflux du solvant pendant 60 heures. Après refroidissement, le solvant est chassé sous vide et le solide obtenu recristallisé dans le toluène.

2a: Fusion: 192°C Rdt = 40% RMN ^{31}P : $\delta = 40.8$; RMN ^1H : $\delta = 2.60$ ($^3J_{\text{HP}} = 12$ Hz ($\text{CH}_3)_2\text{N—P}$), 2.53 ($^2J_{\text{HP}} = 15$ Hz P—CH_2 —), 1.08–2.02 ($\text{N}=\text{C—C}_6\text{H}_{11}$), 1.33 ($\text{C(O)C—(CH}_3)_3$). IR: $\nu\text{C=O}$ 1665 cm^{-1} , $\nu\text{C≡N}$ 1615 cm^{-1} .

2b: Fusion: 180°C Rdt = 57% RMN ^{31}P : $\delta = 40.1$; RMN ^1H : $\delta = 2.60$ ($^3J_{\text{HP}} = 12$ Hz ($\text{CH}_3)_2\text{N—P}$), 2.61 ($^2J_{\text{HP}} = 15$ Hz P—CH_2 —), 1.07–2.01 ($\text{N}=\text{C—C}_6\text{H}_{11}$), 7.06–8.02 ($\text{C(O)C—C}_6\text{H}_5$). IR: $\nu\text{C=O}$ 1660 cm^{-1} , $\nu\text{C≡N}$ 1610 cm^{-1} .

2c: Fusion: 190°C Rdt = 30% RMN ^{31}P : $\delta = 38.2$; RMN ^1H : $\delta = 2.58$ ($^3J_{\text{HP}} = 12$ Hz, ($\text{CH}_3)_2\text{N—P}$), 2.51 ($^2J_{\text{HP}} = 15$ Hz, P—CH_2 —), 1.08–2.01 ($\text{N}=\text{C—C}_6\text{H}_{11}$), 3.95 ($\text{C(O)CH}_2\text{C}$), 7.23 ($\text{C(O)C—C}_6\text{H}_5$). IR: $\nu\text{C=O}$ 1680 cm^{-1} , $\nu\text{C≡N}$ 1605 cm^{-1} .

2d: Fusion: 188°C Rdt = 58% RMN ^{31}P : δ = 38.7; RMN ^1H : δ = 2.61 ($^3J_{\text{HP}} = 12$ Hz $(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{P}$), 2.60 ($^2J_{\text{HP}} = 15$ Hz, $\text{P}-\text{CH}_2-$), 1.11–2.02 ($\text{N}=\text{C}-\text{C}_6\text{H}_{11}$), 3.23 ($\text{C}(\text{O})-\text{CH}-\text{C}$), 1.08 ($\text{C}(\text{O})-\text{C}-(\text{CH}_3)_2$). IR: $\nu\text{C}\equiv\text{O}$ 1680 cm^{-1} , $\nu\text{C}\equiv\text{N}$ 1615 cm^{-1} .

2e: Fusion: 130°C Rdt = 40% RMN ^{31}P : δ = 38.9; RMN ^1H : δ = 2.61 ($^3J_{\text{HP}} = 12$ Hz, $(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{P}$), 2.60 ($^2J_{\text{HP}} = 15$ Hz, $\text{P}-\text{CH}_2-$), 2.52 ($\text{N}=\text{C}-\text{CH}-\text{C}$), 1.14 ($\text{C}-(\text{CH}_3)_2$), 3.27 ($\text{C}(\text{O})-\text{CH}-\text{C}$), 1.14 ($\text{C}(\text{O})-\text{C}-(\text{CH}_3)_2$). IR: $\nu\text{C}\equiv\text{O}$ 1670 cm^{-1} , $\nu\text{C}\equiv\text{N}$ 1610 cm^{-1} .

2f: Fusion: 162°C Rdt = 40% RMN ^{31}P : δ = 41.1; RMN ^1H : δ = 2.60 ($^3J_{\text{HP}} = 12$ Hz, $(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{P}$), 2.55 ($^2J_{\text{HP}} = 15$ Hz, $\text{P}-\text{CH}_2-$), 2.52 ($\text{N}=\text{C}-\text{CH}-\text{C}$), 1.14 ($\text{C}-(\text{CH}_3)_2$), 1.28 ($\text{C}(\text{O})-\text{C}-(\text{CH}_3)_2$). IR: $\nu\text{C}\equiv\text{O}$ 1665 cm^{-1} , $\nu\text{C}\equiv\text{N}$ 1610 cm^{-1} .

2g: Fusion: 172°C Rdt = 55% RMN ^{31}P : δ = 40.3; RMN ^1H : δ = 2.60 ($^3J_{\text{HP}} = 12$ Hz, $(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{P}$), 2.61 ($^2J_{\text{HP}} = 15$ Hz, $\text{P}-\text{CH}_2-$), 2.53 ($\text{N}=\text{C}-\text{CH}-\text{C}$), 1.11 ($\text{C}-(\text{CH}_3)_2$), 7.22–8.01 ($\text{C}(\text{O})-\text{C}_6\text{H}_5$). IR: $\nu\text{C}\equiv\text{O}$ 1660 cm^{-1} , $\nu\text{C}\equiv\text{N}$ 1610 cm^{-1} .

Synthèse des β -phosphonylhydrazides: **3.** On dissout (0,02) mole de diazaphospholine **2a** dans 20 ml d'alcool puis, suivant la nature de l'alcool, on chauffe le mélange durant 8 heures à 50°C (méthanol), 19 heures à 65°C (éthanol) et 25 heures à 70°C (isopropanol). Après refroidissement, le solvant est chassé sous vide et le résidu est purifié par chromatographie sur colonne de gel de silice en utilisant l'acétate d'éthyle comme éluant.

3a: Fusion: 90°C Rdt = 50% RMN ^{31}P : δ = 30.7, RMN ^1H : δ = 2.64 ($^3J_{\text{HP}} = 9.2$ Hz, $\text{P}-\text{N}-\text{CH}_3$), 3.53 ($^2J_{\text{HP}} = 11.3$ Hz, $\text{P}-\text{O}-\text{CH}_3$), 1.17 ($\text{N}-\text{CO}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.10–2.25 ($\text{N}=\text{C}-\text{C}_6\text{H}_{11}$), 2.64 ($\text{P}-\text{CH}_2-\text{C}=\text{N}$), 10.68 ($\text{N}-\text{NH}-\text{CO}-$). IR: $\nu\text{C}\equiv\text{O}$ 1675 cm^{-1} , $\nu\text{NH}(\text{as})$ 3243 cm^{-1} .

3b: Fusion: 72°C Rdt = 43% RMN ^{31}P : δ = 28.9, RMN ^1H : δ = 2.70 ($^3J_{\text{HP}} = 9.3$ Hz, $\text{P}-\text{N}-\text{CH}_3$), 4.61 ($\text{P}-\text{O}-\text{CH}$), 1.25 ($\text{N}-\text{CO}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.18–2.35 ($\text{N}=\text{C}-\text{C}_6\text{H}_{11}$), 2.65 ($\text{P}-\text{CH}_2-\text{C}=\text{N}$), 10.85 ($\text{N}-\text{NH}-\text{CO}-$), 1.23; 1.28 ($\text{P}-\text{O}-\text{C}-\text{CH}_3$). IR: $\nu\text{C}\equiv\text{O}$ 1675 cm^{-1} , $\nu\text{NH}(\text{as})$ 3239 cm^{-1} .

3c: Fusion: 86°C Rdt = 40% RMN ^{31}P : δ = 30.1, RMN ^1H : δ = 2.68 ($^3J_{\text{HP}} = 9.2$ Hz, $\text{P}-\text{N}-\text{CH}_3$), 3.82; 4.12 ($^2J_{\text{HP}} = 8.1$ Hz, $^2J_{\text{HABH}} = 10.4$ Hz $\text{P}-\text{O}-\text{CH}_2$), 1.24 ($\text{N}-\text{CO}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.16–2.27 ($\text{N}=\text{C}-\text{C}_6\text{H}_{11}$), 2.66 ($\text{P}-\text{CH}_2-\text{C}=\text{N}$), 10.82 ($\text{N}-\text{NH}-\text{CO}-$), 1.33 ($\text{P}-\text{O}-\text{C}-\text{CH}_3$). IR: $\nu\text{C}\equiv\text{O}$ 1674 cm^{-1} , $\nu\text{NH}(\text{as})$ 3238 cm^{-1} .

3d: Fusion: 104°C Rdt = 47% RMN ^{31}P : δ = 31.9, RMN ^1H : δ = 2.72 ($^3J_{\text{HP}} = 9.6$ Hz, $\text{P}-\text{N}-\text{CH}_3$), 3.63 ($^2J_{\text{HP}} = 11.2$ Hz, $\text{P}-\text{O}-\text{CH}_3$), 7.39–8.16 ($\text{N}-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_5$), 1.11–2.50 ($\text{N}=\text{C}-\text{C}_6\text{H}_{11}$), 2.83 ($^2J_{\text{HP}} = 27.2$ Hz, $\text{P}-\text{CH}_2-\text{C}=\text{N}$), 11.61 ($\text{NH}-\text{CO}-$). IR: $\nu\text{C}\equiv\text{O}$ 1670 cm^{-1} , $\nu\text{NH}(\text{as})$ 3226 cm^{-1} .

3e: Fusion: 95°C Rdt = 38% RMN ^{31}P : δ = 29.2, RMN ^1H : δ = 2.65 ($^3J_{\text{HP}} = 9.3$ Hz, $\text{P}-\text{N}-\text{CH}_3$), 4.63 ($\text{P}-\text{O}-\text{CH}$), 7.41–8.05 ($\text{N}-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_5$), 1.23–2.35 ($\text{N}=\text{C}-\text{C}_6\text{H}_{11}$), 2.74 ($\text{P}-\text{CH}_2-\text{C}=\text{N}$), 11.73 ($\text{N}-\text{NH}-\text{CO}-$), 1.27; 1.31 ($\text{P}-\text{O}-\text{C}-\text{CH}_3$). IR: $\nu\text{C}\equiv\text{O}$ 1670 cm^{-1} , $\nu\text{NH}(\text{as})$ 3220 cm^{-1} .

3f: Fusion: 97°C Rdt = 50% RMN ^{31}P : δ = 32.1 RMN ^1H : δ = 2.64 ($^3J_{\text{HP}} = 9$ Hz, $\text{P}-\text{N}-\text{CH}_3$), 3.55 ($^2J_{\text{HP}} = 11.4$ Hz, $\text{P}-\text{O}-\text{CH}_3$), 3.90 ($\text{N}-\text{CO}-\text{CH}_2$); 7.23 ($\text{N}-\text{CO}-\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5$), 1.06–2.23 ($\text{N}=\text{C}-\text{C}_6\text{H}_{11}$), 2.62 ($\text{P}-\text{CH}_2-\text{C}=\text{N}$), 10.93 ($\text{N}-\text{NH}-\text{CO}-$). IR: $\nu\text{C}\equiv\text{O}$ 1675 cm^{-1} , $\nu\text{NH}(\text{as})$ 3240 cm^{-1} .

REFERENCES

- G. Baccolini et P. E. Todesco, *J. Org. Chem.*, **39**, 2650 (1974).
- G. Baccolini et P. E. Todesco, *Tetrahedron Letters*, **26**, 2313 (1978).
- G. Baccolini, P. E. Todesco et G. Bartoli, *Phosphorus and Sulfur*, **9**, 203 (1980).
- R. G. Bobkova, N. P. Ignatova, N. I. Shvetsov-Shilovski, V. V. Negrebetskii et F. Vasilev, *Zh. Obshch. Khim.*, **46**, 590 (1976).
- J. H. Weinmaier, J. Luber, A. Schmidpeter et P. Pohl, *Angew. Chem.*, **91**, 442 (1979); *Angew. Chem. Int. Ed.*, **18**, 412 (1979).
- W. Rösch et M. Regitz, *Phosphorus and Sulfur*, **21**, 97 (1984).
- A. Schmidpeter et K. Karaghiosoff, Azaphospholes, in: "Rings, Clusters and Polymers of Main Group and Transition Elements." H. W. Roesky ed; Elsevier, 1989, p. 307.
- G. Baccolini et R. Dalpozzo, *Heteroatom Chem.*, **1**, 333 (1990).
- G. Baccolini, P. E. Todesco et G. Bartoli, *Phosphorus and Sulfur*, **10**, 387 (1981).
- A. A. El-Barbary et S. O. Lawesson, *Tetrahedron*, **37**, 2647 (1981).
- N. Ayed, B. Baccar, F. Mathis et R. Mathis, *Phosphorus and Sulfur*, **21**, 335 (1985).
- A. Ben Akacha, Doctorat de spécialité, Fac. Sci. Tunis, Tunisie, 1987.
- A. Ben Akacha, N. Ayed et B. Baccar, *Phosphorus, Sulfur and Silicon*, **55**, 205 (1991).

14. A. Ben Akacha, N. Ayed et B. Baccar, *Phosphorus, Sulfur and Silicon*, **51/52**, 303 (1990).
15. A. Ben Akacha, M. Boukraa, H. Hfidh et B. Baccar, *Phosphorus, Sulfur and Silicon*, **77**, 180 (1993).
16. M. Boukraa, A. Ben Akacha, S. Barkallah et B. Baccar, ESOC-8, Abstr., Barcelone-Spain, 1993, p. 286.
17. M. Mulliez et M. Waksemam, *Phosphorus and Sulfur*, **8**, 41 (1980).
18. A. N. Pudovik, R. M. Condrateva et V. K. Khairullin, *Izv. Acad. Nauk. SSSR, ser. Khim.*, 2076 (1969).
19. A. Ben Akacha, S. Barkallah et B. Baccar, *Phosphorus, Sulfur and Silicon*, **69**, 163 (1992).
20. E. Pretsch, T. Clerc, J. Seibl et W. Simon, "Tables of Spectral Data for Structure Determination of Organic Compound. ^{13}C NMR, ^1H NMR, IR; MS UV/VIS," Springer-Verlag, Berlin, 1976.
21. M. Begtrup, G. Boyer, P. Cabildo, C. Cativiela, R. M. Claramunt, J. Elguero, J. I. Garcia, C. Toiron et P. Vedso, In: Review ^{13}C NMR of Pyrazoles, *Magn. Reson. Chem.*, **31**, 107 (1993).
22. A. P. Boissele et N. A. Meinhardt, *J. Org. Chem.*, **27**, 1828 (1962).
23. V. Mark, *Tetrahedron Letters*, **7**, 281 (1962).
24. A. N. Pudovik, I. M. Aladzheva et L. N. Yakovenko, *Zh. Obshch. Khim.*, **35**, 1210 (1965).