

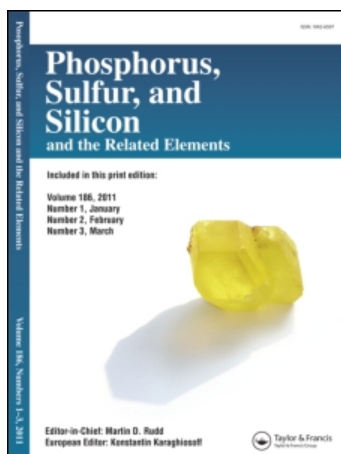
This article was downloaded by:

On: 28 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>

Reactivite Des N 1 -Tosylamidrazones Vis-À-Vis du Chlorure de Thionyle et du Reactif de Lawesson: Obtention Des Thiatriazoles et Des Triazaphospholines

Mongi Ben Mosbah^a; Hanen Chouaib^a; Mohamed Kossentini^a; Mansour Salem^a

^a Hétérocycles, Corps Gras et Polymères, Sfax, Tunisie

Online publication date: 27 October 2010

To cite this Article Mosbah, Mongi Ben , Chouaib, Hanen , Kossentini, Mohamed and Salem, Mansour(2003) 'Reactivite Des N 1 -Tosylamidrazones Vis-À-Vis du Chlorure de Thionyle et du Reactif de Lawesson: Obtention Des Thiatriazoles et Des Triazaphospholines', *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 178: 7, 1433 — 1440

To link to this Article: DOI: 10.1080/10426500307873

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/10426500307873>

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.

REACTIVITE DES N^1 -TOSYLAMIDRAZONES VIS-À-VIS DU CHLORURE DE THIONYLE ET DU REACTIF DE LAWESSON: OBTENTION DES THIATRIAZOLES ET DES TRIAZAPHOSPHOLINES

*Mongi Ben Mosbah, Hanen Chouaib, Mohamed Kossentini,
et Mansour Salem*

Hétérocycles, Corps Gras et Polymères, Sfax, Tunisie

(Received September 24, 2002; accepted December 19, 2002)

Thionyl chloride 2 and Lawesson Reagent (L.R.) 4 react with N^1 -tosylamidrazones 1 to give respectively 1-oxyde-1,2,3,5-thiatriazole 3 and triazaphospholines 5 derivatives. The structure of products 3 and 5 is confirmed by IR and NMR spectroscopy.

Keywords: Amidrazones; Lawesson reagent; thiatriazoles; thionyl chloride; triazaphospholines

Dans le cadre de notre étude concernant les propriétés chimiques des N^1 -tosylamidrazones,^{1,2} nous nous sommes intéressés à la réactivité de ces derniers vis-à-vis du chlorure de thionyle et du réactif de Lawesson.

Les structures des N^1 -tosylamidrazones **1** permettent d'envisager la synthèse de nouveaux hétérocycles renfermant l'enchaînement N-S-N, et N-PS-N.

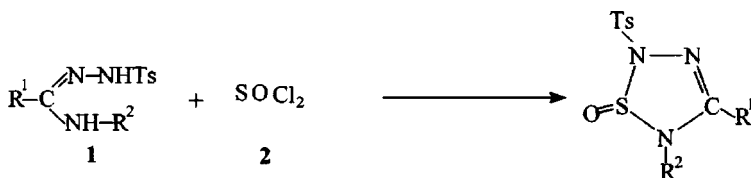
Le chlorure de thionyle et le 2,4-bis(4-méthoxyphényl)-2,4-dithioxo-1,3,2,4-dithiadiphosphétane (L.R.) **4** se comportent comme des agents à deux sites réactifs.^{2–6} Dans la présente étude ils sont utilisés en tant que substrat ayant un centre biélectrophile.

La condensation des N^1 -tosylamidrazones avec le chlorure de thionyle et le réactif de Lawesson permet de synthétiser respectivement deux nouvelles familles des thiatriazoles et des triazaphospholines. Peu de travaux concernant la synthèse de ces derniers ont été décrits dans la littérature.^{7–10}

Address correspondence to Mansour Salem, Laboratoire de Chimie Appliquée, Faculté des Sciences de Sfax, 3018 Tunisie.

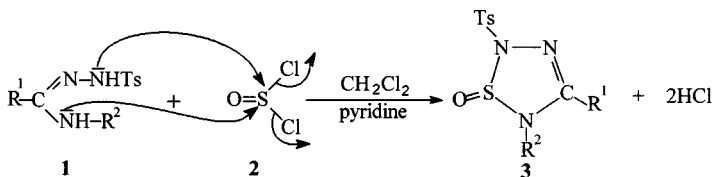
SYNTHESE DES THIATRIAZOLES

Les N^1 -tosylamidrazones **1** possèdent deux centres nucléophiles en 1,4. Elles sont susceptibles de réagir avec le chlorure de thionyle **2** pour conduire aux composés cycliques correspondants.



La condensation des N^1 -tosylamidrazones **1** sur le chlorure de thionyle **2** dans le dichlorométhane en présence de deux équivalents de pyridine conduit exclusivement aux composés cycliques avec des rendements de 70% à 90% identifiés aux 1-oxyde-1,2,3,5-thiatriazoles **3**. Le déroulement de la réaction est suivi par chromatographie sur couche mince (CCM). Le temps de réaction est d'environ six heures.

Le bilan réactionnel résulte de deux attaques nucléophiles sur le groupement S=O avec départ de deux moles de chlorure d'hydrogène.



	3a	3b	3c	3d	3e	3f	3g	3h
R ¹	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃ CH ₂	CH ₃ CH ₂	CH ₃ CH ₂	CH ₃ CH ₂
R ²	CH ₂ Ph	CH ₂ 	C ₆ H ₁₁	isobutyle	CH ₂ Ph	CH ₂ 	C ₆ H ₁₁	isobutyle

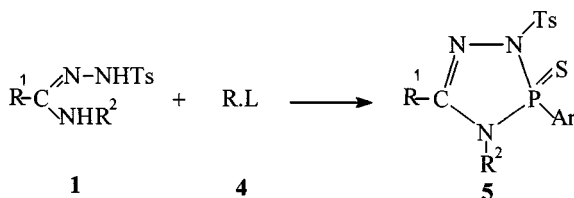
Sur les spectres IR des 1-oxyde-1,2,3,5-thiatriazoles nous constatons la disparition de la bande relative au groupement NH et l'apparition d'une bande d'absorption vers 1150 cm⁻¹ caractéristique du groupement S=O.

Les spectres RMN du proton et du ¹³C sont en accord avec les structures proposées. En RMN du proton, il est à signaler que le passage des N^1 -tosylamidrazones **1** aux 1-oxyde-1,2,3,5-thiatriazoles **3** se traduit par un glissement des déplacements chimiques des différents types de proton vers les champs faibles. En RMN du ¹³C nous remarquons en particulier un glissement du signal du carbone du groupement C=N de 10 ppm par rapport aux composés de départ.

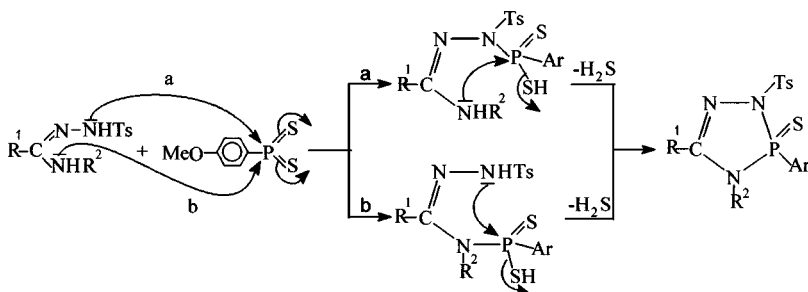
L'analyse du spectre de masse des composés synthétisés montre la détection d'un signal de faible intensité relatif au pic moléculaire avec d'autres signaux attribuables aux différents fragments de la molécule.

SYNTHESE DES TRIAZAPHOSPHOLINES

Le 2,4-bis(4-méthoxyphényl)-2,4-dithio-1,3,2,4-dithiadiphosphétane ou réactif de Lawesson (L.R.) **4** se comporte comme un agent ayant un centre biélectrophile. La condensation mole à mole des N¹-tosylamidrazones **1** et du réactif de Lawesson, à reflux du toluène, conduit exclusivement aux triazaphospholines **5** avec de très bons rendements.



Le L.R. qui réagit sous forme de Zwitterion¹¹ est attaqué dans un premier temps par l'un des doublets libres des groupements (NHTs) ou (NHR²). L'intermédiaire obtenu se cyclise après une deuxième attaque par le second doublet libre. La condensation du L.R. avec une série de N¹-tosylamidrazones conduit à la formation d'une nouvelle famille des triazaphospholines selon l'une des deux voies suivantes.



	5a	5b	5c	5d
R ¹	CH ₃	CH ₃ CH ₂	CH ₃	CH ₃
R ²	CH ₂ Ph	CH ₂ Ph	CH ₂ CH(CH ₃) ₂	CH ₂ 

Sur les spectres IR des composés **5** nous remarquons la disparition des bandes d'absorption du groupement NH. En revanche, il apparaît une bande d'absorption vers 1100 cm^{-1} caractéristique du groupement P=S.

Les spectres RMN du proton et du ^{13}C confirment bien les structures des composés synthétisés. En RMN du proton on observe l'apparition de nouveaux signaux relatifs aux protons introduits par le groupement $-\text{C}_6\text{H}_4\text{-OMe}$ -4 du réactif de Lawesson. En RMN ^{13}C nous remarquons que le signal du carbone du groupement méthoxy porté par le phényle apparaît vers 55 ppm pour tous les composés. En outre les déplacements chimiques des carbones C_6 , C_7 , C_8 , et C_9 sont conformes aux données de la littérature¹² pour tous les composés **5**.

PARTIE EXPERIMENTALE

- Les spectres de RMN du ^{31}P , ^1H , et ^{13}C ont été enregistrés en solution dans CDCl_3 sur spectrographe Bruker à 300 MHz. Les déplacements chimiques, exprimés en ppm, sont comptés positivement à champ faible par rapport au T.M.S comme référence interne pour ^1H et ^{13}C et par rapport à H_3PO_4 à 85% pris comme référence externe pour le ^{31}P . La multiplicité des signaux est indiquée par des abréviations suivantes—s: singulet, d: doublet, dd: doublet dédoublé t: triplet, q: quadruplet, m: multiplet et les constantes de couplage sont exprimées en Hz. Les spectres IR ont été réalisés dans KBr sur un spectromètre JASCO FT-IR-420 dont la précision est de $\pm 2\text{ cm}^{-1}$ dans le domaine $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$.
- Les points de fusion ont été déterminés sur banc Koffler.
- La pureté des produits est vérifiée par chromatographie sur couche mince de gel de silice et par l'analyse élémentaire de quelques composés.
- Les spectres de masse ont été effectués sur un GC/MS HEWLETT-PACKARDS 989 A sous 70 ev.

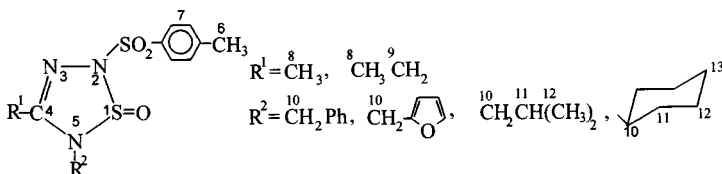
Synthèse Des N^1 -tosylamidrazones **1**

Les N^1 -tosylamidrazones ont été synthétisées par action des amines primaires sur les N^1 -tosylhydrazonates selon un mode opératoire que nous avons décrit antérieurement.¹

On porte à reflux de l'éthanol ou du toluène, un mélange de N^1 -tosylhydrazonate (0.005 mmol) et d'amine primaire (0.005 mmol). Le solvant est évaporé et le produit solide obtenu est recristallisé dans le méthanol.

Synthèse Des 1-Oxide-1,2,3,5-thiatriazoles 3

Dans un Erlenmeyer de 100 mL, on introduit la N^1 -tosylamidrazone (0.01 mmol) avec la pyridine (0.02 mmol) dans 30 mL de dichlorométhane anhydre. A ce mélange on ajoute, sous agitation magnétique, goutte à goutte et à 0°C, le chlorure de thionyle (0.01 mmol). Une fois l'addition terminée, on abandonne le mélange sous agitation à la température du laboratoire pendant 6 heures. On lave ensuite la solution trois fois avec 30 mL d'eau distillée. Après décantation, on évapore le solvant et on ajoute 10 mL d'éther. Le produit qui précipite est lavé plusieurs fois à l'éther puis recristallisé dans l'éthanol.



3a: Rdt: 85%; F: 100°C; IR: $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$: 1595 cm^{-1} , $\nu_{\text{S}=\text{O}}$: 1151 cm^{-1} ; RMN ^1H : (300 MHz, CDCl_3): 2.03 (s, 3H); 2.4 (s, 3H); 4.67 (d, 1H, $^2J_{\text{HH}} = 15.8$); 4.83 (d, 1H, $^2J_{\text{HH}} = 15.8$); 7.19–7.9 (m, 9H); RMN ^{13}C (50 MHz, CDCl_3): C_4 149.2; C_6 21.6; C_8 11.9; C_{10} 46.6; C_{arom} 127.5–145.2; Masse m/z (%): 363 (M^+ , 5); 140 ($[\text{SO}_2\text{-C}_6\text{H}_4]^+$, 10); 91 ($[\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2]^+$, 100); 65 ($[\text{HSO}_2]^+$, 9).

3b: Rdt: 90%; F: 114°C; IR $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$: 1597 cm^{-1} , $\nu_{\text{S}=\text{O}}$: 1152 cm^{-1} ; RMN ^1H : (300 MHz, CDCl_3): 2.15 (s, 3H); 2.4 (s, 3H); 4.63 (d, 1H, $^2J_{\text{HH}} = 16.1$); 4.81 (d, 1H, $^2J_{\text{HH}} = 16.1$); 6.32–7.87 (m, 7H); RMN ^{13}C (50 MHz, CDCl_3): C_4 150; C_6 21.5; C_8 11.7; C_{10} 39.5; C_{arom} 109–143; Masse m/z (%): 353 (M^+ , 3); 140 ($[\text{SO}_2\text{-C}_6\text{H}_4]^+$, 6); 91 ($[\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3]^+$, 15); 81 ($[\text{Fu-CH}_2]^+$, 100); 65 ($[\text{HSO}_2]^+$, 5); 53 ($[\text{N-N}=\text{C-N}]^+$, 9).

3c: Rdt: 90%; F: 136°C; IR $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$: 1593 cm^{-1} , $\nu_{\text{S}=\text{O}}$: 1152 cm^{-1} ; RMN ^1H : (300 MHz, CDCl_3): 1.10–1.91 (m, 10 H); 2.11 (s, 3H); 2.37 (s, 3H); 3.52 (m, 1H); 7.26 (d, 2H, $^3J = 8.1$); 7.84 (d, 2H, $^3J = 8.1$); RMN ^{13}C (50 MHz, CDCl_3): C_4 148.6; C_6 21.6; C_8 24.7; C_{10} 56.9; C_{11} 33.9; C_{12} 25.7; C_{13} 11.9; C_{arom} 128.4–144.9; Masse m/z (%): 355 (M^+ , 15); 140 ($[\text{SO}_2\text{-C}_6\text{H}_4]^+$, 15); 124 ($[\text{C}_6\text{H}_{11}\text{-N-C-CH}_3]^+$, 30); 83 ($[\text{C}_6\text{H}_{11}]^+$, 100); 55 ($[\text{CH}_3\text{-C=N-N}]^+$, 20).

3d: Rdt: 75%; F: 103°C; IR: $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$ 1607 cm^{-1} , $\nu_{\text{S}=\text{O}}$ 1164 cm^{-1} ; RMN ^1H : (300 MHz, CDCl_3): 0.94 (d, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$); 0.96 (d, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$); 1.95 (m, 1H); 2.11 (s, 3H); 2.41 (s, 3H); 3.22 (dd, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$, $^2J_{\text{HH}} = 15$); 3.55 (dd, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$, $^2J_{\text{HH}} = 15$); 7.31 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 8.5$); 7.90 (d, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 8.5$); RMN ^{13}C (50 MHz, CDCl_3): C_4 149.3; C_6 21.7; C_8 19.9; C_{10} 50.1; C_{11} 29.3; C_{12} 11.9;

C_{arom} 128.6–145.3; Masse m/z (%): 329(M^+ , 25); 140($[\text{SO}_2\text{--C}_6\text{H}_4]^+$, 40); 98($[(\text{CH}_3)_2\text{CH--CH}_2\text{--N--C--CH}_3]^+$, 60); 57($[(\text{CH}_3)_2\text{CH--CH}_2]^+$, 100).

3e: Rdt: 85%, F: 152°C, IR: $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$: 1595 cm^{-1} , $\nu_{\text{S}=\text{O}}$: 1154 cm^{-1} ; RMN ^1H : (300 MHz, CDCl_3): 1.14 (t, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 8.1$); 2.4 (m, 5H); 4.66 (d, 1H, $^2J_{\text{HH}} = 15.5$); 4.81 (d, 1H, $^2J_{\text{HH}} = 15.5$); 7.18–7.85 (m, 9H); RMN ^{13}C (50 MHz, CDCl_3): C_4 153.3; C_6 21.6; C_8 19.6; C_9 10.2; C_{10} 46.1; C_{arom} 127.5–145.1; Masse m/z (%): 377 (M^+ , 5); 139($[\text{SO}_2\text{--C}_6\text{H}_4]^+$, 10); 91($[\text{C}_6\text{H}_5\text{--CH}_2]^+$, 100); 65($[\text{HSO}_2]^+$, 11). Analyse élémentaire du composé **3e** ($\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_3\text{S}_2$): Calculée %C: 54.1, %H: 5.06, %N: 11.13. Trouvée %C: 53.78, %H: 5.08, %N: 11.15.

3f: Rdt: 80%, F: 88°C, IR: $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$: 1600 cm^{-1} , $\nu_{\text{S}=\text{O}}$: 1164 cm^{-1} ; RMN ^1H : (300 MHz, CDCl_3): 1.17 (t, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 7$); 2.4 (m, 5H); 4.62 (d, 1H, $^2J_{\text{HH}} = 16$); 4.77 (d, 1H, $^2J_{\text{HH}} = 16$); 6.3–7.84 (m, 7H), RMN ^{13}C (50 MHz, CDCl_3): C_4 153.4; C_6 21.6; C_8 19.6; C_9 10.2; C_{10} 46.1; C_{arom} 127.5–145.1; Masse m/z (%): 367 (M^+ , 10); 91($[\text{C}_6\text{H}_4\text{--CH}_3]^+$, 15); 81($[\text{Fu--CH}_2]^+$, 100); 53($[\text{N--N=C--N}]^+$, 15).

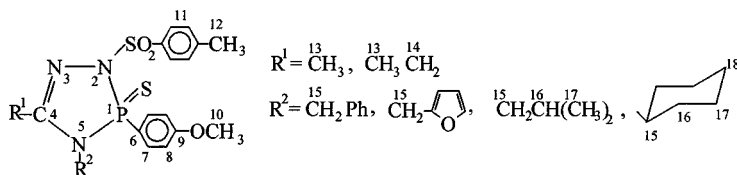
3g: Rdt: 70%, F: 126°C, IR: $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$: 1600 cm^{-1} , $\nu_{\text{S}=\text{O}}$: 1150 cm^{-1} ; RMN ^1H : (300 MHz, CDCl_3): 1.14–2.15 (m, 13H); 2.37 (m, 5H); 3.5 (m, 1H); 7.25 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 7.7$); 7.82 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 7.7$), RMN ^{13}C (50 MHz, CDCl_3): C_4 153; C_6 21.5; C_8 24.7; C_9 19.6; C_{10} 56.4; C_{11} 34.1; C_{12} 25.7; C_{13} 10.5; C_{arom} 110–147; Masse m/z (%): 369 (M^+ , 8); 155 ($[\text{CH}_3\text{--C}_6\text{H}_4\text{--SO}_2]^+$, 15); 138 ($\text{C}_6\text{H}_4\text{--SO}_2$, 40); 83 ($[\text{C}_6\text{H}_{11}]^+$, 100); 55($[\text{C}_2\text{H}_5\text{--C=N}]^+$, 100); 41($[\text{C}_2\text{H}_5\text{--Cl}]^+$, 55).

3h: Rdt: 90%, F: 102°C, IR: $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$: 1593 cm^{-1} , $\nu_{\text{S}=\text{O}}$: 1144 cm^{-1} ; RMN ^1H : (300 MHz, CDCl_3): 0.91 (d, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$); 0.95 (d, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$); 1.21 (t, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$); 1.96 (m, 1H); 2.35 (q, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$); 2.41 (s, 3H); 3.21 (dd, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$, $^2J_{\text{HH}} = 15$); 3.51 (dd, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$, $^2J_{\text{HH}} = 15$); 7.30 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 8.5$); 7.90 (d, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 8.5$); RMN ^{13}C : (50 MHz, CDCl_3): C_4 153.7; C_6 21.6; C_8 20.2; C_9 19.8; C_{10} 49.8; C_{11} 29.4; C_{12} 10.6; C_{arom} 128.7–145.4; (m, 9H), Masse m/z (%): 343 (M^+ , 49); 155($[\text{CH}_3\text{--C}_6\text{H}_4\text{--SO}_2]^+$, 17); 140($[\text{SO}_2\text{--C}_6\text{H}_4]^+$, 15); 112($[\text{C}_2\text{H}_5\text{--C--N--CH}_2\text{--CH}(\text{CH}_3)_2]^+$, 85); 91($[\text{C}_6\text{H}_4\text{--CH}_3]^+$, 45); 57($[(\text{CH}_3)_2\text{CH--CH}_2]^+$, 100). Analyse élémentaire du composé **3h** ($\text{C}_{14}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}_3\text{S}_2$): Calculée %C: 48.81, %H: 6.14, %N: 12.19. Trouvée %C: 47.40, %H: 6.02, %N: 11.90.

Synthèse Des Triazaphospholines 5

Un mélange de N^1 -tosylamidrazone (0.01 mmol), de réactif de Lawesson (L.R.) (0.01 mmol) et de 20 mL de toluène anhydre est porté à reflux sous agitation magnétique jusqu'à disparition du N^1 -tosylamidrazone, vérifiée par chromatographie sur couche mince (l'éluant

étant chloroforme/méthanol (97/3)). On refroidit le mélange réactionnel puis on enlève l'excès du réactif de Lawesson. Le filtrat est ensuite concentré sous vide. On ajoute au résidu obtenu 20 à 30 mL d'éther, le précipité formé est lavé plusieurs fois à l'éther puis recristallisé dans le méthanol.



5a: Rdt: 90%, F: 160°C, IR: $\nu_{\text{C=N}}$: 1595 cm^{-1} , $\nu_{\text{P=S}}$: 1097 cm^{-1} ; RMN ^{31}P : 72.9; RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3): 1.95 (s, 3H); 2.43 (s, 3H); 3.81 (s, 3H); 4.32 (dd, 1H, $^2J_{\text{HH}} = 13.4$, $^3J_{\text{HP}} = 7.3$); 4.39 (dd, 1H, $^2J_{\text{HH}} = 13.4$, $^3J_{\text{HP}} = 7.3$); 6.91–7.95 (m, 8H); RMN ^{13}C : C₄ 151.1 (d, 12.90); C₆ 125.5 (d, 135.5); C₇ 134.5 (d, 15.9); C₈ 114.0 (d, 17.4); C₉ 163.7 (d, 3.32); C₁₀ 55.5 (s); C₁₁ 123.7–145.0; C₁₂ 21.6 (s); C₁₃ 14.5 (s); C₁₅ 45.4 (s); C₁₆ 123.7–145.0. Analyse élémentaire du composé **5a** ($\text{C}_{23}\text{H}_{24}\text{N}_3\text{O}_3\text{S}_2\text{P}$): Calculée %C: 56.89, %H: 4.98, %N: 8.65. Trouvée %C: 56.49, %H: 5.02, %N: 8.62.

5b: Rdt: 85%, F: 150°C, IR: $\nu_{\text{C=N}}$: 1596 cm^{-1} , $\nu_{\text{P=S}}$: 1102 cm^{-1} ; RMN ^{31}P : 72.3; RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3): 1.11 (t, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$); 2.21 (q, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$); 3.47 (s, 3H); 3.85 (s, 3H); 4.34 (dd, 1H, $^2J_{\text{HH}} = 13.4$, $^3J_{\text{HP}} = 7.3$); 4.44 (dd, 1H, $^2J_{\text{HH}} = 13.4$, $^3J_{\text{HP}} = 7.3$); 6.89–7.98 (m, 8H). RMN ^{13}C : C₄ 154.4 (d, 11.77); C₆ 125.7 (d, 135.6); C₇ 134.5 (d, 15.9); C₈ 114.1 (d, 17.3); C₉ 163.6 (d, 3.32); C₁₀ 55.5 (s); C₁₁ 123.9–144.0; C₁₂ 21.7 (s); C₁₃ 9.7 (s); C₁₅ 45.4 (s); C₁₄ 21.5 (s); C₁₆ 123.7–145.0.

5c: Rdt: 87%, F: 133°C, IR: $\nu_{\text{C=N}}$: 1595 cm^{-1} , $\nu_{\text{P=S}}$: 1100 cm^{-1} ; RMN ^{31}P : 75.9; RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3): 0.92 (d, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$); 0.96 (d, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$); 1.46 (m, 1H); 2.01 (s, 3H); 2.39 (s, 3H); 2.82 (m, 1H); 3.43 (m, 1H); 3.84 (s, 3H); 6.94–8.02 (m, 8H); RMN ^{13}C : C₄ 151.2 (d, 12.22); C₆ 125.4 (d, 136.3); C₇ 134.5 (d, 15.9); C₈ 114.1 (d, 17.3); C₉ 163.7 (d, 3.32); C₁₀ 55.6 (s); C₁₁ 123.9–144.0; C₁₂ 21.7 (s); C₁₃ 20.2 (s); C₁₅ 49.9 (s); C₁₆ 28.1 (s); C₁₇ 14.5 (s).

5d: Rdt: 90%, F: 141°C, IR: $\nu_{\text{C=N}}$: 1599 cm^{-1} , $\nu_{\text{P=S}}$: 1103 cm^{-1} ; RMN ^{31}P : 73.1; RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3): 2.08 (s, 3H); 2.34 (s, 3H); 3.77 (s, 3H); 4.23 (dd 1H, $^2J_{\text{HH}} = 13.1$, $^3J_{\text{HP}} = 9$); 4.51 (dd 1H, $^2J_{\text{HH}} = 13.1$, $^3J_{\text{HP}} = 9$); 6.78–7.88 (m, 8H); RMN ^{13}C : C₄ 150.6 (d, 12.8); C₆ 125.6 (d, 135.8); C₇ 134.7 (d, 15.3); C₈ 114.1 (d, 17.3); C₉ 163.7 (d, 3.3); C₁₀ 55.7 (s); C₁₁ 123.8–144.8; C₁₂ 21.9 (s); C₁₃ 38.22 (d, 9.4).

REFERENCES

- [1] M. Kossentini, M. Ben Mosbah, F. Chabchoub, Y. LeBigot, et M. Salem, *Phys. Chem. News*, **5**, 115 (2002).
- [2] M. Kossentini, F. Chabchoub, Y. LeBigot, et M. Salem, *J. Soc. Chim. Tunis*, **4**, 10 (2001).
- [3] A. A. El Barbary et S. O. Lawesson, *Tetrahedron*, **37**, 2641 (1981).
- [4] G. Felding et A. Holm, *Acta. Chem. Scand*, **B42**, 63 (1988).
- [5] A. A. El Barbary et S. O. Lawesson, *Tetrahedron*, **37**, 2647 (1981).
- [6] M. Boukraa, N. Ayed, A. Akacha, H. Zantour, et B. Baccar, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, **105**, 17 (1995).
- [7] Gunther Heubach, *Liebigs Ann. Chem.*, 1376 (1980).
- [8] S. Karady, J. S. Amoto, R. A. Reamer, et L. M. Weinstock, *Tetrahedron Letters*, **26**, 6155 (1985).
- [9] Franz A. Neugebauer, Hans Fischer, Rowena Crockett, et Claus Krieger, *J. Chem. Soc. Perkin Trans 2*, 1619 (1990).
- [10] Haddad, M. M'Pondo, Th. N'Gando, Malavaud, C. Lopez, et L. Barrans, *Phosphorus Sulfur, and Silicon*, **20**, 333 (1984).
- [11] U. Pederson B. Yde, T. Anderson, M. Thorsen, K. Clausen, et S. O. Lawesson, *Phosphorus and Sulfur*, **18**, 381 (1963).
- [12] B. S. Pederson et S. O. Lawesson, *Tetrahedron*, **35**, 2433 (1979).