

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>

NOUVELLE SYNTHÈSE DE [1,2-A]BENZIMIDAZOLO-1,3,5,2-TRIAZAPHOSPHORINES ET DE [1,2-A]BENZIMIDAZOLO-1,3,5,2-TRIAZAPHOSPHORINE-2-THIONES

Noureddine Raouafi^a; Khaled Boujelal^a; Mohamed Lamine BenKhoud^a

^a Laboratoire de Chimie Analytique et d'Electrochimie Organique, Faculté des Sciences de Tunis, Campus Universitaire, Tunis El-Manar, Tunisie

Online publication date: 16 August 2010

To cite this Article Raouafi, Noureddine , Boujelal, Khaled and BenKhoud, Mohamed Lamine(2004) 'NOUVELLE SYNTHÈSE DE [1,2-A]BENZIMIDAZOLO-1,3,5,2-TRIAZAPHOSPHORINES ET DE [1,2-A]BENZIMIDAZOLO-1,3,5,2-TRIAZAPHOSPHORINE-2-THIONES', *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 179: 7, 1387 — 1395

To link to this Article: DOI: 10.1080/10426500490463574

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/10426500490463574>

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.

NOUVELLE SYNTHÈSE DE [1,2-A]BENZIMIDAZOLO-1,3,5,2-TRIAZAPHOSPHORINES ET DE [1,2-a]BENZIMIDAZOLO-1,3,5,2-TRIAZAPHOSPHORINE-2-THIONES

Noureddine Raouafi, Khaled Boujlel, et Mohamed Lamine BenKhoud

*Laboratoire de Chimie Analytique et d'Electrochimie Organique,
Faculté des Sciences de Tunis, Campus Universitaire,
Tunis El-Manar, Tunisie*

(Received July 12, 2003; in final form November 11, 2003)

*The condensation of N_1 -benzimidazolyl amidines **1** with tris(dimethylamino)phosphine leads to the corresponding [1,2a]Benzimidazolo-1,3,5,2-triazaphosphorines **3**. The N_2 -phosphoroamidine intermediates **2'** are isolated and yielded the corresponding cyclic compounds **4** upon heating. The oxidation by sulfur of the compounds **3** gives the thiooxide derivatives **4**.*

The structure of these compounds is unambiguously confirmed by IR, 1H , ^{31}P , and ^{13}C NMR spectroscopy and by MS for some products.

Keywords: [1,2a]benzimidazolo-1,3,5,2-triazaphosphorine-2-thiones; [1,2a]benzimidazolo-1,3,5,2-triazaphosphorines; N_1 -benzimidazolyl amidines; N_1 -benzimidazolyl N_2 -phosphoroamidines; tris(dimethylamino)phosphine

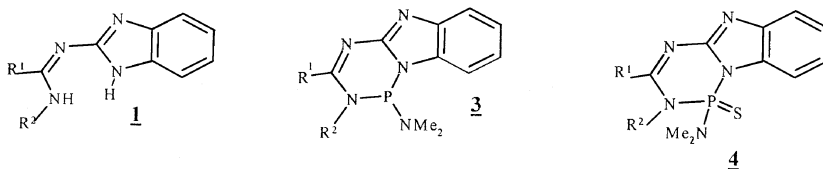
Les hétérocycles phosphorés ont fait l'objet de plusieurs investigations et plusieurs revues et mises aux points ont été consacrées à la synthèse et à l'étude de la structure et de la réactivité de ces produits.^{1–3}

Les triazaphosphorines constituent une classe d'hétérocycles phosphoazotés ayant suscité un grand intérêt^{4–10} en raison des applications que certains de ces composés peuvent présenter dans le domaine pharmaceutique où ils sont utilisés comme agents antitumoraux.^{11–14}

Les auteurs remercient le Secrétariat d'Etat pour la Recherche Scientifique et Technique (SERST) LAB-CH02 pour le support financier.

Address correspondence to M. L. BenKhoud, Laboratoire de Chimie Analytique et d'Electrochimie Organique, Faculté des Sciences de Tunis, Campus Universitaire, 2092 Tunis El-Manar, Tunisie. E-mail: Noureddine.Raouafi@chem.fst.rnu.tn

Dans un travail précédent, nous avons montré que les N-Benzimidazol-2-yl amidines **1** réagissent facilement avec l'hexaméthylphosphoramide (HMPA) pour donner des [1,2a]Benzimidazolo-1,3,5,2-triazaphosphorines-2-ones.¹⁵ Nous consacrons ce travail à l'étude de la condensation de la tris(diméthylamino)phosphine avec ces mêmes amidines **1** en vue d'obtenir des [1,2a]Benzimidazolo-1,3,5,2-triazaphosphorines **3** et leurs dérivés P-soufrés **4**. Ces hétérocycles peuvent présenter des applications intéressantes dans le domaine médical ou agricole.



RESULTATS ET DISCUSSION

Action du Tris(diméthylamino)phosphine sur les Amidines **1**

Les phosphines sont connues pour réagir avec les binucléophiles **1,4** et **1,5** pour conduire à des hétérocycles phosphorés. Les amidrazones,¹⁶⁻¹⁷ les hydrazonates,¹⁸ les hydrazones,¹⁹ les diamines,²⁰ l'aniline ortho substituée par un groupement hydroxy, amide,²¹⁻²² ... se condensent aisément avec les réactifs du phosphore tricoordiné (PCl_3 , Ph-PCl_2 , $\text{P(NMe}_2)_3$,...) pour conduire à des hétérocycles comportant un atome de phosphore et un ou deux atomes d'azote ou d'oxygène.

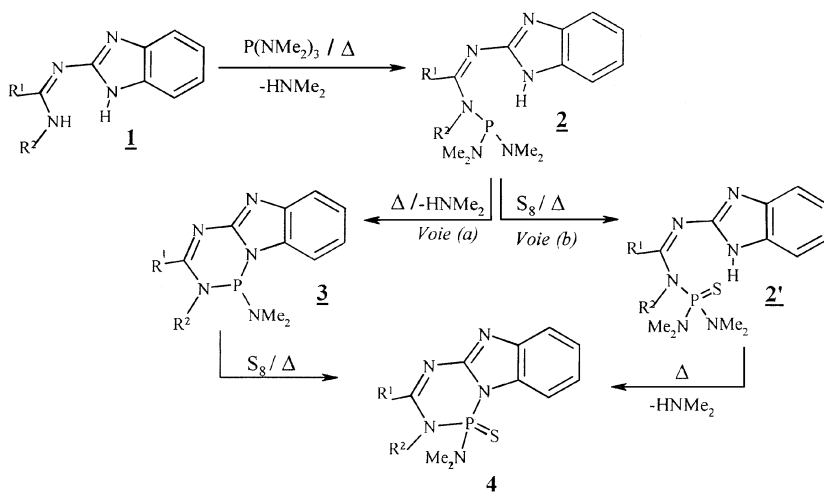
Les amidines **1** présentent deux sites nucléophiles en position 1,5 et constituent d'excellents précurseurs pour la synthèse des [1,2a]Benzimidazolo-1,3,5,2-triazaphosphorines. Le chauffage pendant quelques heures d'un mélange équimoléculaire d'amidine **1** et de tris(diméthylamino)phosphine conduit avec un bon rendement au produit cyclique attendu **3** (Schéma 1).

Sur le plan mécanistique la réaction débute par la fixation du réactif phosphoré sur l'azote amidinique conduisant à l'intermédiaire **2** (Schéma 1). Cette étape est tout à fait prévisible car l'azote du type amidine est plus basique que l'azote du cycle benzimidazolique.^{15,23}

En outre, l'addition du soufre au mélange amidine **1** + $\text{P(NMe}_2)_3$ après deux heures de contact entre les réactifs à chaud fournit les dérivés soufrés **2'** de **2**.

Synthèse des Benzimidazolotriazaphosphorine-2-thiones **4**

Le passage des [1,2a]Benzimidazolo-1,3,5,2-triazaphosphorines **3** à leurs homologues soufrés **4** se fait aisément par chauffage dans le toluène durant 2 heures d'un mélange de **3** et d'un léger excès de soufre (Schéma 1 *voie a*).



2'a: R¹: Me R²: C₄H₃O-CH₂

3a: R¹: Me

R²: Ph

3c: R¹: Me R²: Ph-CH₂

3e: R¹: Et R²: Ph

4a: R¹: Me R²: sec-Bu

4c: R¹: Me R²: C₄H₃O-CH₂

4e: R¹: Et R²: Ph

C₄H₃O-CH₂: 2-furfuryl.

2'b: R¹: Et R²: C₄H₃O-CH₂

3b: R¹: Me R²: C₄H₃O-CH₂

3d: R¹: Et R²: sec-Bu

3f: R¹: Et R²: Ph-CH₂

4b: R¹: Me R²: Ph

4d: R¹: Me R²: Ph-CH₂

4f: R¹: Et R²: Ph-CH₂

SCHÉMA 1

On peut aussi accéder aux benzimidazolotriazaphosphorines-2-thiones **4** par le chauffage des dérivés **2'** à reflux de toluène (Schéma 1 *voie b*). Dans ces conditions, le rendement est toutefois légèrement inférieur à celui de la voie (a).

Notons que le remplacement du soufre par le DMSO en vue de l'accès aux homologues P-oxydés conduit, après deux heures de chauffage, à l'oxydation d'une très faible quantité du produit **3** (~5%); l'utilisation

d'un excès de DMSO et l'augmentation du temps de chauffage permet d'augmenter le pourcentage ($\sim 11\%$) en produit oxydé, toutefois on constate dans ces conditions opératoires une décomposition du produit **3**.

Identification des Composés Obtenus

Les produits synthétisés **2'**, **3** et **4** sont facilement identifiables par analyse de leurs spectres IR et de RMN.

Spectres IR

Les amidines **1** sont caractérisées^{15–23} par trois bandes d'absorption dues aux fonctions C=N (1615 cm^{-1}), N–H amidinique (3170 cm^{-1}) et N–H imidazolique (3460 cm^{-1}); leur transformation en amidine **2'** par introduction du motif $(\text{NMe}_2)_2\text{P}=\text{S}$ n'affecte pas les vibrateurs C=N et N–H imidazolique. On note, par contre, l'apparition d'une nouvelle absorption vers 1150 cm^{-1} attribuable au P=S et la disparition de la bande due au vibrateur N–H amidinique.

Le passage des amidines **1** aux [1,2a]Benzimidazolo-1,3,5,2-triazaphosphorines **3** se traduit par l'absence, sur les spectres, de toute absorption pouvant caractériser le vibrateur N–H ($3150\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$) et par l'apparition d'une bande vers 1120 cm^{-1} due au vibrateur P–N. Les spectres des produits P-thioxydés **4** présentent, en plus, une bande vers 1150 cm^{-1} attribuable au vibrateur P=S.

Notons que la cyclisation des composés **1** en **3** et **4** modifie légèrement l'absorption due au vibrateur C=N dont la fréquence passe à 1610 cm^{-1} .

Spectres de RMN

Les données spectroscopiques de RMN du proton et du carbone 13 sont en accord avec les structures des produits formés.

En ^1H RMN, les spectres des [1,2a]Benzimidazolo-1,3,5,2-triazaphosphorines **3** montrent l'absence total de pic caractérisant les protons mobiles N–H et la présence vers 2.7 ppm d'un doublet d'intensité 6 H attribuable aux protons du groupement NMe_2 introduit par le réactif phosphoré. Dans le cas où R^2 est un groupement benzyl ou furfuryl ($\text{CH}_2\text{--C}_4\text{H}_3\text{O}$), on note le dédoublement du signal dû aux protons du groupement méthylène avec une constante de couplage $^3\text{J}_{\text{P-H}}$ d'environ 16 Hz. Les signaux des protons des autres groupements (R^1 et aromatiques) subissent peu de changement par rapport à l'amidine de départ.

Le passage des amidines **1** aux [1,2a]Benzimidazolo-1,3,5,2-triazaphosphorines **3** se traduit sur les spectres RMN du carbone 13 par l'apparition d'un pic vers 37 ppm attribuable aux carbones du

groupement NMe_2 et par le déplacement vers les champs faibles (environ 5 ppm) des signaux des carbones amidinique et guanidique. Les déplacements chimiques des autres carbones ne sont que légèrement affectés par cette transformation.

L'oxydation des produits **3** en **4** par action du soufre n'a pas d'influence notable sur le déplacement chimique des noyaux (H et C) des différents substituants.

Les spectres de RMN du ^{31}P montrent la présence d'un pic, vers 80 ppm pour les composés **3** et vers 50 ppm pour leurs homologues soufrés **4**. La présence d'un seul pic et son déplacement chimique montrent que les produits **3** existent à l'état de monomère.^{9,24,25}

Spectres de Masse

Les spectres de masse des produits **3**, réalisés en mode d'ionisation chimique par l'ammoniac, montrent en plus du pic M^+ la présence de ceux issus de l'élimination du groupement NMe_2 ($\text{M}-44$)⁺ et PNMe_2 ($\text{M}-75$)⁺. Pour les produits **4**, on note en plus des pics correspondant à M^+ et à ($\text{M}-44$)⁺, un pic dû à l'élimination du fragment P(=S)NMe_2 ($\text{M}-107$)⁺. Ce type de fragmentation a été déjà rapporté dans la littérature pour des cas similaires.²⁵⁻²⁷

La présence, sur tous les spectres, des pic ($\text{M} + \text{H}$)⁺ (pic parent) et ($\text{M} + 2\text{H}$)⁺ est due à la fixation d'un ou de deux protons sur la molécule dont le caractère basique est très marqué.

CONCLUSION

La condensation du tris(diméthylamino)phosphine sur les N-benzimidazolyl amidines **1** constitue une voie d'accès facile aux [1,2a]Benzimidazolo-1,3,5,2-triazaphosphorines **3**. Ces produits, dont le phosphore est tricoordiné et substitué par un groupement à caractère nucléofuge (NMe_2) constituent d'excellents précurseurs de composés homologues à phosphore tri ou pentacoordiné. Si l'oxydation par le DMSO ne donne pas les résultats attendus, celle réalisée par le soufre conduit aisément aux dérivés thiooxydés correspondants **4**.

PARTIE EXPERIMENTALE

Les spectres IR sont enregistrés en solution dans le chloroforme sur un spectromètre Perkin-Elmer Paragon 1000 PC dont la précision est de 2 cm^{-1} dans le domaine $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$.

Les spectres de RMN ^1H , ^{13}C , et ^{31}P ont été enregistrés en solution dans CDCl_3 ou dans un mélange $\text{CDCl}_3 + \text{DMSO-d}_6$ sur un

spectromètre Brüker AC 300. Les déplacements chimiques exprimés en ppm, sont comptés positivement vers les champs faibles par rapport au TMS pris comme référence interne pour le RMN ^1H , ^{13}C et par rapport à H_3PO_4 à 85% utilisé comme référence externe pour le ^{31}P . La multiplicité des pics est désignée par: s: singulet, d: doublet, t: triplet, q: quadruplet, ma : massif et mu: multiplet.

Les spectres de masse ont été enregistrés sur un appareil JEOL MS 700 en mode ionisation chimique par NH_3 .

Les points de fusion ont été déterminés par un appareil Electrothermal 9100.

Synthèse des Amidines **2'**

A une solution de 5 mmol d'amidine **1**^{15,23} dans 20 mL de toluène anhydre, on ajoute lentement 5 mmol de tris(diméthylamino)phosphine puis on porte le mélange à reflux. Après 2 heures de chauffage, on ajoute au milieu réactionnel 5 mmol de fleurs de soufre et on continue le chauffage pendant deux heures. L'évaporation sous pression réduite du solvant permet de récupérer un produit visqueux qu'on lave plusieurs fois à l'éther de pétrole.

2'a: Produit visqueux; Rdt.: 86%; IR: $\nu_{\text{P}=\text{S}}$ = 1145; $\nu_{\text{C}=\text{N}}$ = 1618; $\nu_{\text{N}-\text{H}}$ = 3460. RMN: ^1H : 2.16 (s, 3H); 2.63 (d, 12H, $^3\text{J}_{\text{P}-\text{H}}$ = 9.4 Hz); 4.58 (s, 2H); 6.30 (d, 1H); 7.10–7.69 (mu, 6H); 11 (ma, 1H); ^{13}C : 24.22; 37.28; 37.71; 40.56; 107.25–130.71; 142.31; 143.40; 148.77; 150.59; 156.13; 163.13. ^{31}P : 62.41.

2'b: Produit visqueux; Rdt: 81%; IR: $\nu_{\text{P}=\text{S}}$ = 1146; $\nu_{\text{C}=\text{N}}$ = 1618; $\nu_{\text{N}-\text{H}}$ = 3459. RMN: ^1H : 1.22 (t, 3H); 2.50 (q, 2H); 2.72 (d, 12H, $^3\text{J}_{\text{P}-\text{H}}$ = 9.1 Hz); 4.63 (d, 2H); 6.31 (d, 1H); 7.20–7.60 (mu, 6H), 11.50 (ma, 1H). ^{13}C : 12.02; 27.38; 37.01; 37.95; 40.63; 107.25–132.83; 142.91; 144; 148.2; 151.12; 158.14; 160.44. ^{31}P : 63.22.

Synthèse des Benzimidazolotriazinophosphorines **3**

A une solution de 5 mmol d'amidine **1** dans 20 mL de toluène anhydre, on ajoute lentement 5 mmol de tris(diméthylamino)phosphine. Le mélange est ensuite chauffé à reflux pendant 8 à 10 heures. L'évaporation du solvant sous pression réduite permet la précipitation d'un solide blanchâtre qui sera lavé plusieurs fois à l'éther anhydre et recristallisé dans le THF.

3a: F: 124°C; Rdt.: 73%; IR: $\nu_{\text{C}=\text{N}}$ = 1615; $\nu_{\text{P}-\text{N}}$ = 1117. RMN: ^1H : 2.10 (s, 3H); 2.65 (d, 6H, $^3\text{J}_{\text{P}-\text{H}}$ = 9.2 Hz); 7.14–7.75 (mu, 9H). ^{13}C : 24.93; 37.24; 109.55–129.19; 130.06; 133.28; 141.42; 143.62; 150.90; 159.27. ^{31}P : 79.96.

MS: $M^+ = 323$ (2%); $(M + H)^+ = 324$ (100%); $(M + 2H)^+ = 325$ (25%); $(M-72)^+ = 251$ (27%).

3b: F: 147°C; Rdt.: 82%; IR: $\nu_{C=N} = 1614$; $\nu_{P-N} = 1119$. RMN: 1H : 2.36 (s, 3H), 2.61 (d, 6H, $J_{P-H}^3 = 9.2$ Hz), 4.73 (dd, 2H, $^3J_{P-H} = 17.1$ Hz); 6.30 (d, 1H), 7.13–7.70 (mu, 6H). ^{13}C : 24.12; 36.64; 46.57; 108.28–122.92; 133.03; 142.89; 150.85; 160.02. ^{31}P : 82.10.

MS: $(M + H)^+ = 327$ (10%); $(M + H)^+ = 328$ (100%); $(M + 2H)^+ = 325$ (19%); $(M-44)^+ = 283$ (2%); $(M-72)^+ = 255$ (12%).

3c: F: 139°C; Rdt.: 85%; IR: $\nu_{C=N} = 1611$; $\nu_{P-N} = 1123$. RMN: 1H : 2.36 (s, 3H), 2.75 (d, 6H, $J_{P-H}^3 = 9.2$ Hz); 4.80 (dd, 2H, $^3J_{P-H} = 16.2$ Hz); 7.15–7.73 (mu, 9H). ^{13}C : 24.34; 37.02; 53.33; 109.6–129.03; 133.3; 136.6; 143.9; 151.1; 160.56. ^{31}P : 81.96.

MS: $M^+ = 337$ (10%); $(M + H)^+ = 338$ (100%); $(M + 2H)^+ = 339$ (23%); $(M-44)^+ = 293$ (2%); $(M-72)^+ = 265$ (7%).

3d: F: 133°C; Rdt.: 93%; IR: $\nu_{C=N} = 1613$; $\nu_{P-N} = 1125$. RMN: 1H : 0.85 (t, 3H); 1.03 (t, 3H); 1.40 (d, 3H); 1.75 (mu, 2H); 2.34 (d, 2H); 2.48 (d, 6H, $^3J_{P-H} = 9.2$ Hz); 3.99 (mu, 1H); 7.12–7.71 (mu, 4H). ^{13}C : 10.15; 10.99; 11.47; 20.67; 24.80; 37.42; 57.50; 109.56–122.92; 133.10; 144.74; 151.91; 160.06. ^{31}P : 80.52.

3e: F: 112°C; Rdt.: 76%; IR: $\nu_{C=N} = 1613$; $\nu_{P-N} = 1123$; RMN: 1H : 1.21 (t, 3H); 2.31 (q, 2H); 2.57 (d, 6H, $^3J_{P-H} = 9.3$ Hz); 7.12–7.76 (mu, 9H). ^{13}C : 12.07; 26.20; 37.30; 109.58–129.27; 140.22; 155.05; 165.02. ^{31}P : 79.41.

MS: $(M + H)^+ = 338$ (100%); $(M + 2H)^+ = 339$ (23%); $(M-72)^+ = 265$ (18%).

3f: F: 139°C; Rdt.: 85%; IR: $\nu_{C=N} = 1611$; $\nu_{P-N} = 1125$. RMN: 1H : 1.2 (t, 3H); 2.36 (q, 2H); 2.75 (d, 6H, $^3J_{P-H} = 9.3$ Hz); 4.85 (dd, 2H, $^3J_{P-H} = 15.2$ Hz); 7.15–7.73 (mu, 9H). ^{13}C : 12.5; 26.34; 37.02; 52.93; 109.6–129.03; 133.3; 136.6; 143.9; 151.1; 163.56. ^{31}P : 80.96.

Synthèse des Benzimidazolotriazaphosphorine-2-thiones **4**

La synthèse des composés **4** peut être réalisée par deux voies différentes (a) et (b) donnant des rendements voisins.

Voie (a): Un mélange équimoléculaire de [1,2a]Benzimidazolo-1,3,5,2-triazaphosphorines **3** et de fleurs de soufre dans le toluène anhydre est chauffé pendant 2 heures. Le solvant est évaporé sous pression réduite et un solide rougeâtre est recueilli. Le précipité est lavé plusieurs fois à l'éther anhydre et recristallisé dans le THF.

Voie (b): On chauffe un mélange de 2 mmol de phosphoamidine **2'** dans 20 ml à reflux pendant 24 heures. L'évaporation du solvant permet

la précipitation d'un produit solide qu'on lave plusieurs fois à l'éther anhydre et qu'on recristallise dans le THF.

4a: F: 92°C; Rdt.: 81%; IR: $\nu_{\text{C=N}}$ = 1615; $\nu_{\text{P=S}}$ = 1120. RMN: ^1H : 1.07 (t, 3H); 1.36 (d, 3H); 1.75 (mu, 2H); 2.56 (s, 3H); 2.78 (d, 6H; $^3\text{J}_{\text{P-H}}$ = 12.8 Hz); 4.2 (mu, 1H); 7.24–7.73 (mu, 4H). ^{13}C : 11.2; 20.66; 22.47; 24.70; 37.54; 52.32; 112.22; 119.34; 122.74; 124.25; 130.81; 143.61; 150.83; 161.72. ^{31}P : 50.64.

4b: F: 114°C; Rdt.: 72%; IR: $\nu_{\text{C=N}}$ = 1619; $\nu_{\text{P=S}}$ = 1116; RMN: ^1H : 2.52 (s, 3H); 2.79 (d, 6H, $^3\text{J}_{\text{P-H}}$: 16.3 Hz); 7.12–7.79 (mu, 9H); ^{13}C : 20.45; 37.48; 112.02–130.53; 142.47; 151.03; 163.24. ^{31}P : 50.86.

MS: M^+ = 355 (5%); $(\text{M} + \text{H})^+$ = 356 (100%); $(\text{M} + 2\text{H})^+$ = 339 (21%); $(\text{M}-104)^+$ = 265 (13%).

4c: F: 151°C; Rdt.: 97%; IR: $\nu_{\text{C=N}}$ = 1615; $\nu_{\text{P=S}}$ = 1149. RMN: ^1H : 2.50 (s, 3H); 2.68 (d, 6H, $^3\text{J}_{\text{P-H}}$ = 12.5 Hz); 4.88 (d, 2H, $^3\text{J}_{\text{P-H}}$ = 15.8 Hz); 6.37 (d, 1H); 7.24–7.72 (mu, 6H). ^{13}C : 24.29; 36.85; 40.56; 109.04–124.23; 130.73; 142.85; 143.20; 148.79; 150.80; 160.10. ^{31}P : 50.2.

MS: M^+ = 359 (3%); $(\text{M} + \text{H})^+$ = 360 (100%); $(\text{M} + 2\text{H})^+$ = 361 (21%); $(\text{M}-104)^+$ = 255 (14%).

4d: F: 230°C; Rdt.: 96%; IR: $\nu_{\text{C=N}}$ = 1615; $\nu_{\text{P=S}}$ = 1127. RMN: ^1H : 2.42 (s, 3H); 2.63 (d, 2H, $^3\text{J}_{\text{P-H}}$ = 12.8 Hz); 4.99 (dd, 2H, $^3\text{J}_{\text{P-H}}$ = 17.25 Hz); 7.23–7.74 (mu, 9H). ^{13}C : 24.66; 37.4; 47.68; 112.47–129.10; 131.03; 135.5; 143.6; 151.08; 160.50. ^{31}P : 50.43.

4e: F: 142 °C; Rdt: 79%; IR: $\nu_{\text{C=N}}$ = 1613; $\nu_{\text{P=S}}$ = 1144; RMN: ^1H : 1.22 (t, 3H); 2.59 (q, 2H); 2.72 (d, 6H, $^3\text{J}_{\text{P-H}}$ = 12.5 Hz); 7.17–7.78 (mu, 9H). ^{13}C : 10.96; 29.04; 37.42; 112.25–129.79; 131.05; 132.13; 134.03; 143.55; 151.61; 163.05. ^{31}P : 49.88.

MS: M^+ = 369 (3%); $(\text{M} + \text{H})^+$ = 370 (100%); $(\text{M} + 2\text{H})^+$ = 371 (22%); $(\text{M}-104)^+$ = 265 (13%).

4f: F: 164°C; Rdt: 93%; IR: $\nu_{\text{C=N}}$ = 1615; $\nu_{\text{P=S}}$ = 1127. RMN: ^1H : 1.27 (t, 3H); 2.64 (d, 6H, $\text{J}_{\text{P-H}}^3$ = 12.4 Hz); 2.72 (q, 2H); 5.05 (dd, 2H, $^3\text{J}_{\text{P-H}}$ = 14.3 Hz); 7.26–7.75 (mu, 9H). ^{13}C : 10.96; 29.04; 37.31; 46.42; 112.35–130.96; 135.51; 143.51; 151.20; 163.61. ^{31}P : 50.69.

MS: M^+ = 383 (2%); $(\text{M} + \text{H})^+$ = 384 (100%); $(\text{M} + 2\text{H})^+$ = 385 (5%); $(\text{M}-104)^+$ = 279 (13%).

BIBLIOGRAPHIE

- [1] M. Regitz, *Methoden der Organischen Chemie: Phosphor-Verbindungen* (Houben-Weyl: Thieme, Stuttgart, New York, 1982), Band E1, Band E2.
- [2] R. A. Cherkazov, G. A. Kuttyrev, et A. N. Pudovik, *Tetrahedron*, **41**, 2567 (1985).
- [3] I. Neda, T. Kaukorat, R. Schmutzler, U. Niemeyer, B. Kutscher, J. Pohl, et J. Engel, *Phosphorus, Sulfur and Silicon*, **162**, 81 (2002).

- [4] R. Y. Chen et L. J. Mao, *Heteroatom. Chem.*, **5**, 125 (1994); *Chem. Abstr.*, **121**, 205511 (1994).
- [5] I. Neda, T. Kaukorat, P. G. Jones, R. Schmutzler, H. Groeger, et J. Martens, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.*, **51**, 1486 (1996); *Chem. Abstr.*, **126**, 8226 (1997).
- [6] V. A. Pinchuk, I. Neda, C. Mueller, H. Thoennessen, P. G. Jones, et R. Schmutzler, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.*, **51**, 1494 (1996); *Chem. Abstr.*, **126**, 8227 (1997).
- [7] V. A. Galishev, Yu. T. Sterchkov, T. S. Dolgushina, A. M. Shubnikov, et K. A. Potekhin, *Zh. Obshch. Khim.*, **66**, 572 (1996); *Chem. Abstr.*, **125**, 247955 (1996).
- [8] V. A. Pinchuk, I. Neda, T. Kaukorat, M. Farkens, A. K. Fischer, P. G. Jones, et R. Schmutzler, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.*, **52**, 1510 (1997); *Chem. Abstr.*, **128**, 102138 (1998).
- [9] M. Haddad, L. Lopez, J. Barrans, Y. K. Rodi, et E. M. Essassi, *Phosphorus Sulfur and Silicon*, **80**, 37 (1993).
- [10] L. A. Cates et V. S. Li, *J. Heterocyclic Chem.*, **22**, 1559 (1985).
- [11] R.-Y. Chen, L.-J. Mao et X. Chen, *Phosphorus, Sulfur and Silicon*, **165**, 91 (2000).
- [12] R.-Y. Chen et L.-J. Mao, *Heteroatom. Chem.*, **5**, 125 (1994).
- [13] R.-Y. Chen, L. Mao, et X. Chen, *Phosphorus, Sulfur and Silicon*, **89**, 83 (1994).
- [14] S. M. Lu, et L. J. Mao, *Hecheng Huaxue*, **6**, 335 (1998); *Chem. Abstr.*, **130**, 196709 (1999).
- [15] R. Abderrahim, B. Baccar, et M. L. Benkhoud, *Phosphorus, Sulfur and Silicon*, **177**, 1033 (2002).
- [16] Y. Charbonnel, et J. Barrans, *C.R. Acad. Sc. Paris*, **278C**, 355 (1974).
- [17] L. Lopez, J. P. Majoral, A. Meriam, T. N'Gando M'Pando, J. Navech, et J. Barrans, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, 182 (1984).
- [18] A. Belhadj Amor, M. Chihaoui, et B. Baccar, *J. Soc. Chim. Tunisie*, **3**, 15 (1986).
- [19] J. Luber et A. Schmidpeter, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **15**, 111 (1976).
- [20] R. Burgada, *Bull. Soc. Chim. de France*, 136 (1971).
- [21] I. Neda, T. Kaukorat, et R. Schmutzler, *Phosphorus, Sulfur and Silicon*, **80**, 205 (1993).
- [22] K. Kosta et M. Parada, *Arch. Pharm.*, 325 (1992).
- [23] R. Abderrahim, N. Raouafi, et M. L. Benkhoud, *J. Soc. Chim. Tunisie*, vol. 2 (2003), (sous presse).
- [24] T. Kaukorat, I. Neda, A. Fischer, P. G. Jones, et R. Schmutzler, *Chem. Ber.*, **126**, 1265 (1993).
- [25] C. Müller, T. G. Meyer, M. Farkens, R. Sonnerburg, et R. Schmutzler, *Z. Naturforsch.*, **47B**, 760 (1992).
- [26] H. M. Ali, *Phosphorus, Sulfur and Silicon*, **155**, 157 (1994).
- [27] I. Neda, M. Farkens, A. Fischer, P. G. Jones, et R. Schmutzler, *Z. Naturforsch.*, **48B**, 443 (1993).