

This article was downloaded by:

On: 27 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>

Action de l'Acide Iodique sur les 2-Pentafluorophenylhydrazonoalkylphosphonates et Oxydes de Phosphine: Synthèse d'Azoalcènes Phosphorylés

Zied Hassen^a; Abdelkerim Chihi^a; Béchir Hajjem^a

^a Laboratoire de Chimie Organique, Institut National Agronomique de Tunisie, Cité-Mahrajène, Tunisie

To cite this Article Hassen, Zied , Chihi, Abdelkerim and Hajjem, Béchir(2008) 'Action de l'Acide Iodique sur les 2-Pentafluorophenylhydrazonoalkylphosphonates et Oxydes de Phosphine: Synthèse d'Azoalcènes Phosphorylés', Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 183: 5, 1152 – 1160

To link to this Article: DOI: 10.1080/10426500701589040

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/10426500701589040>

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.

Action de l'Acide Iodique sur les 2-Pentafluorophenylhydrazonoalkylphosphonates et Oxydes de Phosphine: Synthèse d'Azoalcènes Phosphorylés

Zied Hassen, Abdelkerim Chihi, and Béchir Hajjem

Laboratoire de Chimie Organique, Institut National Agronomique de Tunisie, Cité-Mahrajène, Tunisie

*2-Pentafluorophenyl hydrazono alkylphosphonates and phosphine oxides **1** are converted to the corresponding phosphorylated azoalkenes **2** in excellent yields (86–94%) upon treatment with a suspension of iodic acid in dichloromethane at room temperature.*

Keywords 2-Arylhydrazonoalkylphosphonates; iodic acid; phosphorylated azoalkenes

INTRODUCTION

Compte tenu des résultats de la littérature, concernant la réactivité des oximes vis-à-vis de l'acide iodique HIO_3 qui transforme la fonction oxime $>\text{C}=\text{N}-\text{OH}$ en une fonction carbonyle $>\text{C}=\text{O}$,¹ il nous a paru plausible d'obtenir des résultats similaires lorsqu'on oppose les hydrazones *N*-fluoroalkylées β -phosphonatées² **1** à l'acide iodique HIO_3 . Mais l'analyse des données spectroscopiques IR et RMN multinoyaux ne confirme pas la conversion de ces hydrazones en cétones β -phosphonatées attendues, et prouve par contre la formation des azoalcènes phosphorylés.

Les azoalcènes conjugués sont des intermédiaires très intéressants dans la synthèse hétérocyclique et leur emploi n'a cessé de se développer ces dernières années. Ils interviennent comme substrats de base pour l'accès à plusieurs composés organiques, dont notamment les pyrazoles,^{3,4} les pyrroles,^{5–7} et les diazaphospholes.⁸ Il est à signaler que la majorité des méthodes de synthèse des azoalcènes décrites dans

Received 15 June 2007; accepted 19 July 2007.

Address correspondence to Béchir Hajjem, Laboratoire de Chimie Organique, Institut National Agronomique de Tunisie, 43 Avenue Charles Nicolle, 1082 Cité-Mahrajène, Tunisie. E-mail: hajjem.bechir@inat.agrinet.tn

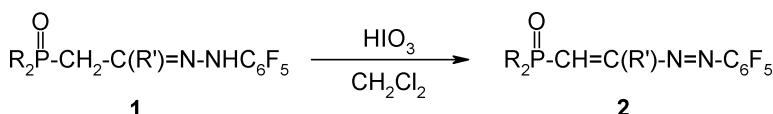
la littérature utilisent essentiellement les hydrazones comme substrats de base.^{9–16}

Ayant mis au point une méthode de synthèse des hydrazones *N*-(pentafluorophényl)- β -phosphonatées,² nous décrivons dans ce travail leur réactivité vis-à-vis de l'acide iodique HIO_3 .

RESULTATS ET DISCUSSIONS

Synthèse des Azoalcènes Phosphorylés 2

L'action de l'acide iodique HIO_3 sur les 2-pentafluorophénylhydra-zonoalkylphosphonates et oxydes de phosphine **1** dans le dichlorométhane CH_2Cl_2 engendre, après agitation du mélange réactionnel pendant 24 heures à température ambiante, la formation des azoalcènes phosphorylés **2** avec de bons rendements qui varient entre 86 et 94% (Schéma 1). Les produits obtenus sont des solides de coloration orangée.



	R	R'
2a	Ph	Me
2b	Ph	<i>i</i> Pr
2c	Ph	Ph
2d	-OCH ₂ C(Me) ₂ CH ₂ O-	Me
2e	-OCH ₂ C(Me) ₂ CH ₂ O-	<i>i</i> Pr
2f	-OCH ₂ C(Me)(Pr)CH ₂ O-	Me

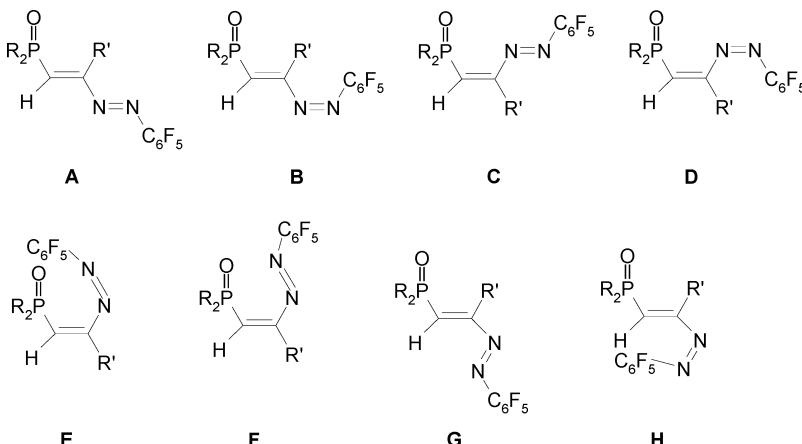
SCHEMA 1

La structure des composés **2** obtenus est vérifiée par les résultats spectroscopiques IR, RMN du ^1H , ^{13}C , ^{19}F et ^{31}P .

Structure des Azoalcènes Phosphorylés 2

Les azoalcènes phosphorylés **2** peuvent présenter une isomérie configurationnelle due aux doubles liaisons C=C et N=N. Par conséquent, on peut envisager théoriquement pour ces composés **2** huit structures

(**A-H**) : quatre de type *s-trans* (**A-D**) et quatre de type *s-cis* (**E-H**) (Schéma 2).



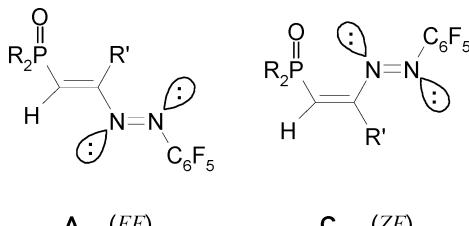
SCHEMA 2

Toutefois, si on tient compte des effets stériques on peut admettre, comme dans le cas des azines ($>\text{C}=\text{N}-\text{N}=\text{C}<$)¹⁷ où les isomères *s-cis* sont trop encombrés, que seules les configurations de type *s-trans* (**A-D**) sont probables.

On peut admettre aussi pour des raisons stériques, que seules les configurations mettant les doublets libres de deux atomes d'azote en *trans*, par rapport à la double liaison N=N, existent. Ce qui ramène le nombre de stéréoisomères à deux: **A** et **C**.

Les données de la spectroscopie de RMN multinoyaux permettent de mettre en évidence la présence de deux formes isomères, par l'apparition sur les spectres d'un dédoublement de certains signaux.

Parmi ces deux formes théoriques possibles, c'est la structure **A** de configuration *EE* où le phénomène d'encombrement stérique est le moins important qui pourrait être considérée comme la structure la plus stable et prépondérante (Schéma 3). Ainsi, on attribue à cette configuration le signal le plus intense en RMN multinoyaux.



SCHEMA 3

Sur les spectres IR, on remarque la disparition de la bande large dans la région de 3163–3364 cm⁻¹ caractéristique du vibrateur N–H du type hydrazone >C=N–N–H. Par ailleurs on n'observe pas de bandes caractéristiques du groupement azoïque car en spectroscopie IR, la bande d'absorption relative au vibrateur –N=N– est très faible.¹⁸

La position de la bande d'absorption du vibrateur P=O demeure pratiquement inchangée par comparaison aux hydrazones de départ.² On note également les bandes caractéristiques du groupement éthylénique (–CH=C<) dans la région comprise entre 1628 et 1648 cm⁻¹.

Sur les spectres de RMN du ³¹P, on observe deux signaux distincts qui confirment l'existence de deux formes isomères. Pour le composé **2f**, on observe quatre signaux distincts dus à la présence d'une isomérie *cis/trans* au niveau du cycle 1,3,2-dioxaphosphorinyle (Tableau I). On constate que le signal du ³¹P subit un déplacement notable vers les champs forts d'environ 10 ppm, lorsqu'on passe des composés possédant R=C₆H₅ (composés **2a–c**) à ceux avec R=–OCH₂C(Me)₂CH₂O– ou –OCH₂C(Me)(Pr)CH₂O– (composés **2d–f**).

Nous avons attribué le déplacement chimique du ³¹P le plus élevé et le plus intense à l'isomère *EE* que l'on a considéré comme l'isomère le plus stable et le plus abondant. Par contre pour le composé **2e**, l'isomère *ZE* est l'isomère prépondérant car on voit que son signal est le plus intense. Ceci est probablement dû à l'encombrement stérique entre le cycle 1,3,2-dioxaphosphorinyle et le groupement isopropyle qui déstabilise l'isomère *EE*.

Les spectres de RMN du ¹⁹F des composés **2** font apparaître trois signaux attribuables aux atomes de fluor du cycle aromatique fluoré C₆F₅. Ainsi, les deux atomes de fluor en position *ortho* apparaissent sous forme d'un multiplet vers 12–14,7 ppm, l'atome du fluor en position *para* résonne sous forme d'un triplet de triplets vers 11,2–12,1 ppm à cause du couplage avec les deux atomes de fluor en position *ortho* et les deux autres en position *méta*, avec des constantes de couplage ³J(F,F) et ⁴J(F,F) de l'ordre respectivement 21 et 3 Hz. Pour les deux atomes de

TABLEAU I $\delta^{31}\text{P}$ en ppm et % des Isomères *EE* et *ZE* des Azoalcènes **2**

	2a	2b	2c	2d	2e	2f	
						<i>cis</i>	<i>trans</i>
$\delta^{31}\text{P}$ (<i>EE</i>)	20,3	21,6	20,6	9,5	11,2	9,6	10,2
$\delta^{31}\text{P}$ (<i>ZE</i>)	19,7	21,0	18,4	8,1	10,0	8,2	8,8
% (<i>EE</i>)	93	78	95	84	13	50	42
% (<i>ZE</i>)	7	22	5	16	87	4	4

fluor en position *méta*, ils apparaissent sous forme d'un multiplet entre -0,8 et 0,3 ppm.

Il est à signaler que l'ordre des déplacements chimiques du ^{19}F des azoalcènes **2** est changé par rapport aux hydrazones **1** de départ. Ainsi, on observe les signaux des atomes du fluor des composés **2** dans l'ordre décroissant de blindage suivant : *méta*, *para*, *ortho*, alors pour les hydrazones **1** c'est l'ordre suivant : *para*, *méta*, *ortho*.

Les données spectroscopiques de RMN du ^1H des composés **2** synthétisés, nous permettent de constater la présence des divers groupements constituant la molécule et l'absence du proton mobile du motif N-H présent dans les hydrazones **1** de départ. De ce fait, l'absence de tout signal large pouvant être attribué à un proton lié à l'atome d'azote N-H est en faveur de la formation d'une double liaison de type azoïque $-\text{N}=\text{N}-$.

Le passage des hydrazones **1** aux azoalcènes **2**, se traduit en RMN du ^1H par la disparition des signaux correspondants aux protons du groupement méthylène directement lié au phosphore ($>\text{P}(\text{O})\text{-CH}_2-$).

En RMN du ^1H , le signal qui permet d'identifier le mieux la structure des azoalcènes **2** est celui qui caractérise le proton éthylénique ($-\text{CH}=\text{C}-$). En effet, on observe sur les spectres de RMN du ^1H un doublet entre 6 et 7 ppm dû à un couplage hétéronucléaire entre le proton éthylénique et l'atome du phosphore ($>\text{P}(\text{O})\text{-CH}=\text{C}-$) avec une constante de couplage $^2J(\text{H},\text{P})$ de l'ordre de 14,5 Hz.

Signalons qu'on a fait correspondre les signaux les plus intenses à l'isomère *EE* (l'isomère *ZE* pour le composé **2e**) qui a montré le signal le plus intense en RMN du ^{31}P .

D'autres preuves de structure des azoalcènes phosphorylés **2** sont fournies par la spectroscopie de RMN du ^{13}C . Nous relevons en effet, les signaux de différents types de carbones et en particulier ceux correspondant au carbone en β du phosphore ($>\text{P}(\text{O})\text{-CH}=\text{C}$), qui apparaissent dans la région de 166,0–176,1 ppm. L'absence du signal caractéristique du carbone du groupement méthylène ($>\text{P}(\text{O})\text{-CH}_2$) vers 26,1–35,9 ppm dans les hydrazones **1** de départ et l'apparition en revanche d'un doublet vers 101,3–133,0 ppm attribuable à un carbone éthylénique ($>\text{P}(\text{O})\text{-CH}=\text{C}$) couplé avec le phosphore, constitue un argument en faveur de la structure proposée.

Les carbones du noyau aromatique fluoré C_6F_5 apparaissent sous forme de multiplets complexes et inexploitables entre 136 et 143 ppm.

CONCLUSION

L'action de l'acide iodique sur les 2-pentafluorophénylhydrazonoalkyl-phosphonates et oxydes de phosphine, réalisée dans le dichlorométhane

à température ambiante, nous a permis d'accéder aux azoalcènes correspondant avec de bons rendements. L'étude spectroscopique de ces azoalcènes, nous a montré qu'ils existent sous la forme d'un mélange de deux stéréoisomères *EE* et *ZE*.

PARTIE EXPERIMENTALE

Les points de fusion sont déterminés en capillaire avec un appareil Büchi. Les spectres IR ont été enregistrés en solution dans le chloroforme, avec un appareil Perkin-Elmer Pargon 1000 PC. Les spectres de RMN ont été enregistrés dans le chloroforme deutérié avec un spectromètre Bruker AC à 300 MHz pour le ^1H , à 75,47 MHz pour le ^{13}C , à 121,49 MHz pour le ^{31}P et à 282,39 MHz pour le ^{19}F . Les déplacements chimiques sont donnés en ppm et sont comptés positivement vers les champs faibles par rapport au TMS comme référence interne (^1H , ^{13}C) et aux C_6F_6 (^{19}F), H_3PO_4 à 85% (^{31}P) comme références externes. L'attribution des signaux en RMN du ^{13}C a été faite par la technique de découplage large bande en se basant sur les déplacements chimiques. Les valeurs des constantes de couplage sont données en Hz. Les microanalyses ont été effectuées par le service de microanalyse de l'université de PARIS VI. La lettre *a* ou *e* signifie que la position est axiale ou équatoriale. Le symbole Rdt (%) signifie le rendement en pourcentage. Les multiplicités des signaux sont indiquées par les abréviations suivantes: *s*: singulet, *d*: doublet, *t*: triplet, *tt*: triplet de triplets, *m*: multiplet.

Synthèse des Azoalcènes Phosphorylés 2

On ajoute $2 \cdot 10^{-3}$ mole d'acide iodique HIO_3 à une solution de 10^{-3} mole de 2-pentafluorophénylhydrazonoalkylphosphonates et oxydes de phosphine **1** dans 15 mL de dichlorométhane CH_2Cl_2 . Le mélange est laissé sous agitation pendant 24 heures à température ambiante. A la fin de la réaction, le mélange est dilué par 15 mL de dichlorométhane, puis lavé 3 fois avec 10 mL d'eau distillée. La phase organique séparée, est séchée sur Na_2SO_4 puis filtrée. Après évaporation du solvant, le produit obtenu est purifié par chromatographie sur colonne de gel de silice en utilisant l'éther comme éluant. On obtient un solide orangé.

2a.

$\text{F} = 94^\circ\text{C}$. Rdt = 93%. RMN du ^{31}P (CDCl_3): $\delta = 20,3$ (93%, *EE*) et 19,7 ppm (7%, *ZE*). RMN du ^1H (CDCl_3): $\delta = 7,30$ ppm (*d*, $^2J_{\text{PH}} = 14,7$ Hz, 1H); 2,36 (*s*, 3H); 7,40–7,86 (*m*, 10H). RMN ^{13}C (CDCl_3): $\delta = 166,9$ ($=\text{C}=\text{N}$); 143–136 (*m*, C_6F_5); 133 (*d*, $^1J_{\text{PC}} = 107,9$ Hz, $\text{P}=\text{CH}=$); 134,1

(d, $^1J_{PC} = 99,4$ Hz, Carm); 131,1 (d, $^2J_{PC} = 10,1$ Hz, Carm); 128,9 (d, $^3J_{PC} = 12,4$ Hz, Carm); 132,2 (d, $^4J_{PC} = 2,8$ Hz, Carm); 12,3 (CH₃). RMN du ¹⁹F (CDCl₃): $\delta = 13,0$ ppm (m, 2F); 11,2 (tt, $^3J_{FF} = 21$ et $^4J_{FF} = 3$ Hz, 1F); 0,2 (m, 2F). IR (CHCl₃): ν C=C 1625 cm⁻¹, ν P=O 1217 cm⁻¹.

2b.

F = 84°C. Rdt = 91 %. RMN du ³¹P (CDCl₃): $\delta = 21,6$ (7 %, EE) et 21,0 ppm (2 %, ZE). RMN du ¹H (CDCl₃): $\delta = 6,75$ ppm (d, $^2J_{PH} = 14,5$ Hz, 1H, EE) et 6,07 (d, $^2J_{PH} = 14,5$ Hz, 1H, ZE); 3,17 (m, 1H); 1,20 (d, $^3J_{HH} = 7$ Hz, 6H); 7,35–7,85 (m, 10H). RMN du ¹³C (CDCl₃): $\delta = 171,6$ (=C-N, EE); 169,7 (=C-N, ZE); 143–136 (m, C₆F₅); 135,5 (d, $^1J_{PC} = 96,0$ Hz, Carm); 131,0 (d, $^2J_{PC} = 10,0$ Hz, Carm); 128,8 (d, $^3J_{PC} = 12,3$ Hz, Carm); 132,0 (d, $^4J_{PC} = 2,7$ Hz, Carm); 125,9 (d, $^1J_{PC} = 96,7$ Hz, P-CH=, EE); 109 (d, $^1J_{PC} = 102,1$ Hz, P-CH=, ZE); 30,6 (CH(CH₃)₂, ZE); 27,9 (CH(CH₃)₂, EE); 21,0 (CH(CH₃)₂, EE); 20,0 (CH(CH₃)₂, ZE). RMN du ¹⁹F (CDCl₃): $\delta = 13,4$ ppm (m, 2F); 11,3 (tt, $^3J_{FF} = 21,2$ et $^4J_{FF} = 3$ Hz, 1F); -0,1 (m, 2F). IR (CHCl₃): ν C=C 1628 cm⁻¹, ν P=O 1218 cm⁻¹.

2c.

F = 152°C. Rdt = 86%. RMN du ³¹P (CDCl₃): $\delta = 20,6$ (95 %, EE) et 18,4 ppm (5 %, ZE). RMN du ¹H (CDCl₃): $\delta = 6,57$ ppm (d, $^2J_{PH} = 14,7$ Hz, 1H); 7,38–7,81 (m, 15H). RMN du ¹³C (CDCl₃): $\delta = 166,0$ (=C-N); 143–136 (m, C₆F₅); 134,1 (d, $^1J_{PC} = 108,5$ Hz, Carm); 131,1 (d, $^2J_{PC} = 10,1$ Hz, Carm); 128,4 (d, $^3J_{PC} = 12,4$ Hz, Carm); 131,5 (d, $^4J_{PC} = 2,8$ Hz, Carm); 133,6 (d, $^3J_{PC} = 11,3$ Hz, Carm); 127,7 (Carm); 130,3 (Carm); 128,7 (Carm); 117,5 (d, $^1J_{PC} = 97,2$ Hz, P-CH=). RMN du ¹⁹F (CDCl₃): $\delta = 14,7$ ppm (m, 2F); 12,1 (tt, $^3J_{FF} = 21$ et $^4J_{FF} = 3,8$ Hz, 1F); -0,2 (m, 2F). IR (CHCl₃): ν C=C 1642 cm⁻¹, ν P=O 1178 cm⁻¹.

2d.

F = 116°C. Rdt = 94%. Analyse calculée pour C₁₄H₁₄N₂PO₃F₅: C: 43,76; H: 3,67; N: 7,29%. Trouvée: C: 43,27; H: 3,73; N: 7,22%. RMN du ³¹P (CDCl₃): $\delta = 9,5$ (84 %, EE) et 8,1 ppm (16 %, ZE). RMN du ¹H (CDCl₃): $\delta = 6,86$ ppm (d, $^2J_{PH} = 15,8$ Hz, 1H, EE) et 6,60 (d, $^2J_{PH} = 15,4$ Hz, 1H, ZE); 2,32 (s, 3H, EE); 2,15 (s, 3H, ZE); 4,19 (m, 2H_a); 4,01 (m, 2H_e); 1,22 (s, CH₃a); 1,06 (s, CH₃e). RMN du ¹³C (CDCl₃): $\delta = 167,2$ (=C-N); 143–136 (m, C₆F₅); 126,2 (d, $^1J_{PC} = 185,3$ Hz, P-CH=); 76,3 (d, $^2J_{PC} = 6,2$ Hz, O-CH₂-); 32,6 (d, $^3J_{PC} = 6,2$ Hz, (CH₃)₂C<); 21,6 (CH₃a); 21,2 (CH₃e); 12,6 (CH₃). RMN du ¹⁹F (CDCl₃): $\delta = 13,2$ ppm (m, 2F); 11,6 (tt, $^3J_{FF} = 21,1$ et $^4J_{FF} = 3$ Hz, 1F); 0,3 (m, 2F). IR (CHCl₃): ν C=C 1628 cm⁻¹, ν P=O 1274 cm⁻¹.

2e.

$F = 128^\circ\text{C}$. Rdt = 88%. RMN du ^{31}P (CDCl_3): $\delta = 11,2$ (13%, *EE*) et 10,0 ppm (87%, *ZE*). RMN du ^1H (CDCl_3): $\delta = 6,28$ ppm (d, $^2J_{\text{PH}} = 14,3$ Hz, 1H, *ZE*); 5,54 (d, $^2J_{\text{PH}} = 14,7$ Hz, 1H, *EE*); 3,18 (m, 1H); 1,29 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7,0$ Hz, 6H, *EE*); 1,19 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7,0$ Hz, 6H, *ZE*); 4,11 (m, 2Ha); 3,90 (m, 2He); 1,17 (s, CH_3a); 1,01 (s, CH_3e). RMN du ^{13}C (CDCl_3): $\delta = 175$ ($=\text{C}-\text{N}$, *ZE*); 143–136 (m, C_6F_5); 118,8 (d, $^1J_{\text{PC}} = 180,8$ Hz, P-CH=, *ZE*); 101,3 (d, $^1J_{\text{PC}} = 188,7$ Hz, P-CH=, *EE*); 75,9 (d, $^2J_{\text{PC}} = 6,2$ Hz, O-CH₂-, *EE*); 75,7 (d, $^2J_{\text{PC}} = 6,2$ Hz, O-CH₂-, *ZE*); 32,5 (d, $^3J_{\text{PC}} = 6,2$ Hz, $(\text{CH}_3)_2\text{C} <$, *EE*); 32,3 (d, $^3J_{\text{PC}} = 5,6$ Hz, $(\text{CH}_3)_2\text{C} <$, *ZE*); 21,6 (CH_3a , *ZE*); 21,5 (CH_3a , *EE*); 21,1 (CH_3e , *ZE*); 20,1 (CH_3e , *EE*); 27,4 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, *ZE*); 20,9 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, *ZE*). RMN du ^{19}F (CDCl_3): $\delta = 13,7$ ppm (m, 2F); 11,6 (tt, $^3J_{\text{FF}} = 21,2$ et $^4J_{\text{FF}} = 3,3$ Hz, 1F); 0,2 (m, 2F). IR (CHCl_3): $\nu_{\text{C=C}} = 1643\text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{P=O}} = 1276\text{ cm}^{-1}$.

2f.

$F = 67^\circ\text{C}$. Rdt = 87%. RMN du ^{31}P (CDCl_3): $\delta = 10,2$ (42%, *trans-EE*); 9,6 (50%, *cis-EE*); 8,8 (4%, *trans-ZE*); 8,2 (4%, *cis-ZE*). RMN du ^1H (CDCl_3): $\delta = 6,88$ ppm (d, $^2J_{\text{PH}} = 14,5$ Hz, 1H, *trans-EE*); 6,83 (d, $^2J_{\text{PH}} = 14,5$ Hz, 1H, *cis-EE*); 2,32 (s, 3H, *trans-EE*); 2,14 (s, 3H, *cis-EE*); 4,15 (m, 2Ha); 4,05 (m, 2He); 1,16 (s, CH_3a); 0,97 (s, CH_3e); 0,90–1,55 (m, 7H, -CH₂CH₂CH₃, *cis* et *trans*). RMN du ^{13}C (CDCl_3): $\delta = 176,1$ ($=\text{C}-\text{N}$, *trans-EE*); 167,2 ($=\text{C}-\text{N}$, *cis-EE*); 143–136 (m, C_6F_5); 126,4 (d, $^1J_{\text{PC}} = 184,2$ Hz, P-CH=, *trans-EE*); 126,3 (d, $^1J_{\text{PC}} = 185,3$ Hz, P-CH=, *cis-EE*); 75,2 (d, $^2J_{\text{PC}} = 6,2$ Hz, O-CH₂-, *trans-EE*); 75,1 (d, $^2J_{\text{PC}} = 6,2$ Hz, O-CH₂-, *cis-EE*); 35,2 (d, $^3J_{\text{PC}} = 6,2$ Hz, $>\text{C}<$); 36,7 ($\text{CH}_3\text{C} <$, *trans-EE*); 36,2 ($\text{CH}_3\text{C} <$, *cis-EE*); 18,7–14,6 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2-$); 12,6 (CH_3). RMN du ^{19}F (CDCl_3): $\delta = 12,0$ ppm (m, 2F); 7,0 (m, 2F); -0,8 (m, 2F). IR (CHCl_3): $\nu_{\text{C=C}} = 1631\text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{P=O}} = 1267\text{ cm}^{-1}$.

REFERENCES

- [1] S. Chandrasekhar and K. Gopalaiah, *Tetrahedron Lett.*, **43**, 4023 (2002).
- [2] Z. Hassen, A. Ben Akacha, and B. Hajjem, *J. Fluorine Chem.*, **121**, 177 (2003).
- [3] O. A. Attanasi, L. De Crescentini, P. Filippone, E. Foresti, R. Galeazzi, I. Ghiviriga, and A. R. Katritzky, *Tetrahedron*, **53**, 5617 (1997).
- [4] O. A. Attanasi, P. Filippone, F. R. Perrulli, and S. Santeusanio, *Tetrahedron*, **57**, 1387 (2001).
- [5] T. L. Gilchrist, B. Parton, and J. A. Stevens, *Tetrahedron Lett.*, **22**, 1059 (1981).
- [6] A. Arcadi, O. A. Attanasi, L. De Crescentini, E. Rossi, and F. S. Zanetti, *Tetrahedron*, **52**, 3997 (1996).
- [7] F. Palacios, D. Aparicio, J. M. de los Santos, and J. Vicario, *Tetrahedron*, **57**, 1961 (2001).
- [8] G. Baccolini, G. Orsolan, and E. Mezzina, *Tetrahedron Lett.*, **36**, 447 (1995).

- [9] W. Barbieri, L. Bernardi, P. Masi, L. Caglioti, and G. Rosini, *Tetrahedron Lett.*, **11**, 1347 (1970).
- [10] W. Barbieri, L. Bernardi, P. Masi, A. Vigevani, L. Caglioti, and G. Rosini, *Tetrahedron*, **27**, 5505 (1971).
- [11] G. Rosini and R. Ranza, *J. Org. Chem.*, **36**, 1915 (1971).
- [12] L. Caglioti, F. Gasparrini, G. Paolucci, G. Rosini, and P. Masi, *J. Org. Chem.*, **38**, 920 (1973).
- [13] G. Rosini and G. Baccolini, *J. Org. Chem.*, **39**, 826 (1974).
- [14] S. Sommer, *Tetrahedron Lett.*, **18**, 117 (1977).
- [15] S. Sommer, *Angew. Chem.*, **91**, 756 (1979); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **18**, 695 (1979).
- [16] T. L. Gilchrist and P. Richards, *Synthesis*, **1**, 153 (1983).
- [17] J. Elguero, R. Jacquier, and C. Marzin, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **2**, 713 (1968).
- [18] M. Hesse, H. Meier, and B. Zeeh, *Méthodes Spectroscopiques Pour la Chimie Organique* (Masson, Paris, 1997), p. 65.