

This article was downloaded by:

On: 30 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>

## SYNTHESE, MECANISME DE FORMATION ET STRUCTURE DE VINYLSPIROPHOSPHORANES

Ramon Burgada<sup>a</sup>; Ali Mohri<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Laboratoire des Organo-Eléments, ERA 825, Université Pierre et Marie Curie, Paris Cédex 05, France

**To cite this Article** Burgada, Ramon and Mohri, Ali(1981) 'SYNTHESE, MECANISME DE FORMATION ET STRUCTURE DE VINYLSPIROPHOSPHORANES', *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 9: 3, 285 — 291

**To link to this Article:** DOI: 10.1080/03086648108078252

**URL:** <http://dx.doi.org/10.1080/03086648108078252>

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.

# SYNTHESE, MECANISME DE FORMATION ET STRUCTURE DE VINYLSPIROPHOSPHORANES

RAMON BURGADA et ALI MOHRI

*Laboratoire des Organo-Eléments, ERA 825, Université Pierre et Marie Curie,  
4 Place Jussieu 75230 Paris Cédex 05 France.*

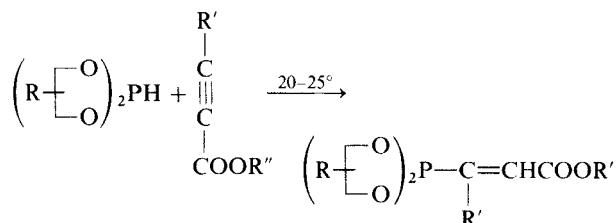
(Received January 29, 1980; in final form March 31, 1980)

The reaction of tetraoxyspirophosphoranes containing P—H bond **1**, **4**, **5** and **6** with acetylene carboxylates at 20–25° afforded the new vinylspirophosphoranes containing P—C bond **9** to **16**, whereas oxazaspirophosphoranes **2** and **3** into same conditions give rise to the enamine phosphites **17**, **18** and **19**.

The influence of different factors on the reaction pathway, the stereochemistry and the mechanisms are discussed.

Dans une courte communication<sup>1</sup> nous avons décrit quelques réactions d'addition des spiroposphoranes à liaison P—H sur les acétylènes dicarboxylates et sur les propiolates qui conduisent à l'enchaînement P<sub>v</sub>—C=C

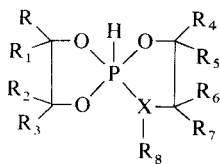
Nous décrivons ici les résultats obtenus à partir des spiroposphoranes à liaison P—H **1** à **6**, Tableau I, qui donnent les vinylphosphoranes **9** à **16**, Tableau II, selon le schéma général indiqué ci-dessus.



## Preuves de Structure et Stéréochimie

L'addition de la liaison P<sub>v</sub>—H des spiroposphoranes sur la triple liaison des acétylènes dicarboxylates peut théoriquement conduire aux deux isomères géométriques, c'est-à-dire aux maléates et aux fumarates comportant un groupement

TABLEAU I

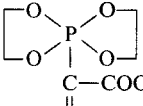
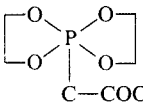
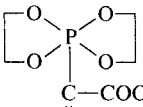
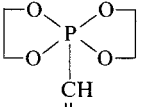
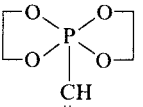
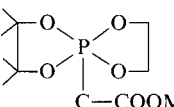
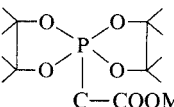
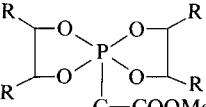


No.	R	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	R <sub>5</sub>	R <sub>6</sub>	R <sub>7</sub>	R <sub>8</sub>	X
1	H	H	H	H	H	H	H	H	—	O
2	H	H	H	H	H	H	H	H	H	N
3	H	H	H	H	H	H	H	H	Me	N
3'	Me	Me	Me	Me	Me	Me	H	H	Me	N
4	H	H	H	H	Me	Me	Me	Me	—	O
5	Me	Me	Me	Me	Me	Me	Me	Me	—	O
6	CO <sub>2</sub> Et	H	CO <sub>2</sub> Et	H	CO <sub>2</sub> Et	H	CO <sub>2</sub> Et	H	—	O

Synthèse des composés **1**<sup>12</sup>, **2**<sup>12</sup>, **3**<sup>16</sup>, **3**<sup>14</sup>, **4**<sup>13</sup>, **5**<sup>15</sup>, et **6**<sup>17</sup>.

Ce travail représente une partie de la thèse de 3<sup>e</sup> Cycle de l'Université Pierre et Marie Curie, soutenue par A. MOHRI le 2 Novembre 1978.

TABLEAU II

Composé	$\delta^{31}\text{P}$ ppm	$HC = CP$		$\nu_{C=O}$ $\text{cm}^{-1}$	$\nu_{C=C}$ $\text{cm}^{-1}$	$E_b^\circ/\text{mm ou } F^\circ$	Rdt. %
		$\delta$ ppm	JHZ				
 <b>9</b> $\text{H}-\text{C}-\text{COOH}$	-17	—	—	—	—	Cristaux très hygroscopiques	74
 <b>10</b> $\text{H}-\text{C}-\text{COOMe}$	-24.5 -20	6.82 6.86	22.5 45.9	1725	1630	90° Huile	88
 <b>11</b> $\text{H}-\text{C}-\text{COOEt}$	-23 -19	6.34 6.4	24 48	1730	1630	165°/0.5	71
 <b>12</b> $\text{CH}-\text{CHCOOMe}$	-22.96 <sup>b</sup> -19.49 <sup>b</sup>	a	a	1740	1635	120-30°/0.01	75
 <b>13</b> $\text{CH}-\text{CHCOOEt}$	-22 -18	a	a	1740	1635	145°/0.5	73
 <b>14</b> $\text{H}-\text{C}-\text{COOMe}$	-33	6.9 6.6	22.5 45	1740	1635	152-6°/0.01	63
 <b>15</b> $\text{H}-\text{C}-\text{COOMe}$	-40	6.78 6.48	22.5 45	1735	1625	110° Huile	100
 <b>16</b> $\text{H}-\text{C}-\text{COOMe}$	-19	7 6.7	25.5 50.6	1740	1630	Huile	100

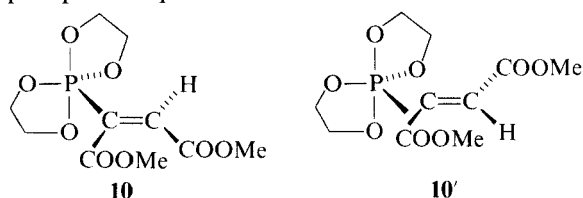
**16** R = COOEt

R.M.N. dans  $\text{C}_6\text{D}_6$  à 100 MHz

<sup>a</sup> Voir commentaire dans le texte.

<sup>b</sup> Mesuré sur Jeol FX60Q (Transformée de Fourier).

phosphoranique:



Nous avons effectivement obtenu et séparé les deux isomères qui se forment en proportion sensiblement équivalentes. La distillation du mélange à 165° ne modifie pas les proportions relatives de chaque isomère formé au cours de la réaction de synthèse, qui a lieu entre 30 et 40°, cette réaction de synthèse est donc probablement contrôlée thermodynamiquement.

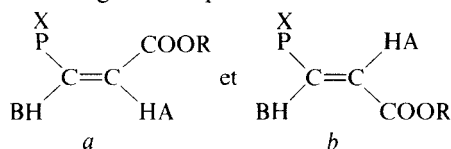
Les preuves de structure sont fondées sur l'analyse centésimale et l'analyse spectrale: le déplacement chimique du phosphore en R.M. de  $^{31}\text{P}$  négatif par rapport à l'acide phosphorique montre que celui-ci est pentacoordiné et correspond à l'environnement  $^2\text{O}_4\text{P}-\text{C}$ .

La vibration  $\text{C}=\text{C}$  est également observable en I.R. Enfin, en résonance magnétique protonique on observe soit deux doublets (mélange des deux isomères), soit un doublet (isomère pur obtenu par cristallisation) correspondant au couplage  $^3\text{JH}-\text{P}$ , dans la zone des protons éthyléniques. L'identification de la structure cis ou trans est précisément assurée par la valeur de ce couplage: de l'ordre de 25 HZ quand le proton est en cis par rapport au phosphore et de l'ordre de 50 HZ quand le proton est en trans. Ces valeurs sont en bon accord avec celles qui sont indiquées dans la littérature<sup>3a-d</sup> pour des structure comportant le motif  $\text{P}_{\text{IV}}-\text{C}=\text{CH}$ .

En ce qui concerne le déplacement chimique du phosphore de 10 et 10' nous voyons que l'isomère cis résonne à champs plus forts que l'isomère trans. Nous observons également (Tableau II) que c'est le proton de structure trans qui a le plus grand déplacement chimique.

Les spiroposphoranes à liaison  $\text{P}-\text{H}$  réagissent avec les propiolates comme avec les acétylènes dicarboxylates. Les deux isomères géométriques se forment en quantité à peu près équivalentes.

La structure des phosphoranes 12 et 13 présente une isomérisie géométrique cis-trans



susceptible d'être analysée par résonance magnétique protonique; les protons vinyliques doivent donner un spectre de type ABX, il est possible d'attendre deux doublets pour a et pour b dédoublés par le phosphore soit 8 pics par isomère.

On observe effectivement un ensemble de 16 pics pour le phosphorane 12. La réalisation du spectre de R.M.P. à 250 Mz a permis de préciser les valeurs suivantes:†

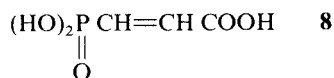
a JPHB 19 Hz, JPHA 54 Hz, JHH 13 Hz

b JPHB 24 Hz, JPHA 22 Hz, JHH 17 Hz

De même, le spectre de  $^{31}\text{P}$  montre deux signaux correspondant aux deux isomères, a 58 % (−19,49 ppm), b 42 % (−22,96 ppm). Le choix de l'attribution d'un déplacement chimique à a ou b a été effectué par comparaison avec les phosphoranes 10 et 11 pour lesquels il n'y a pas d'ambiguïté.

#### Réactivité Comparée des Tétraoxyspirophosphoranes à liaison $\text{P}-\text{H}$

L'acide acétylène dicarboxylique, bien qu'insoluble dans les solvants utilisés, se condense avec le spiroposphorane 1 pour donner le vinylphosphorane 9, comportant deux groupements acides libres, dont l'hydrolyse conduit avec décarboxylation au vinylphosphonate 8.



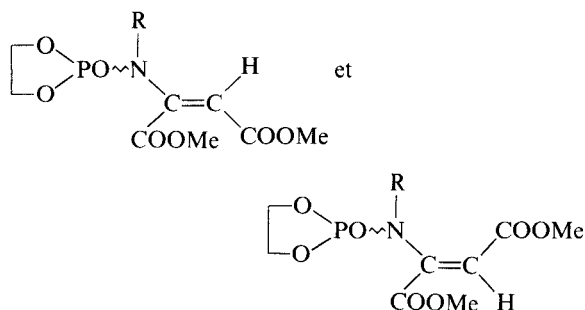
Avec l'acétylène dicarboxylate de méthyle la réaction des spiroposphoranes 4 (4 substituants sur un cycle) et 6 (4 substituants symétriquement répartis sur les deux cycles) nécessite un léger chauffage.

Enfin, le spiroposphorane 5 (8 substituants) est inerte. Un chauffage plus important conduit à sa décomposition sans qu'il soit possible d'observer un produit de condensation, par contre le spiroposphorane 5 se condense sur l'acétylène dicarboxylate de méthyle en présence d'A.I.B.N. avec un rendement quantitatif. Comme dans le cas de 1 il y a formation des deux isomères qui ont été séparés.

† Nous remercions bien vivement Mr. J. Y. Lallemand pour la réalisation et l'interprétation du spectre à 250 Mz.

### Réactions des Oxazaspirophosphoranes **2** et **3** avec l'Acétylène Dicarboxylate de Méthyle

Il n'y a pas ici formation d'un phosphorane à liaison P—C mais celle d'un phosphite



IR  $\nu_c = 1690$  et  $1745\text{ cm}^{-1}$

$\nu_c = 1580\text{ cm}^{-1}$

**18** R = H

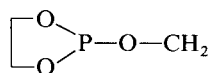
**18'** R = H

**17** R = Me

**17'** R = Me

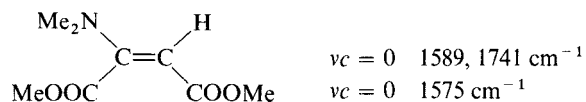
Dans le cas de R=Me les isomères **17** et **17'** se forment, l'isomère **cis 17** est largement majoritaire (80%) par chauffage à 160–180°C, il y a équilibration (environ 55% de trans).

Les produits sont identifiés par le  $\delta^{31}\text{P}$  qui correspond à la structure



en R.M.P. le motif indiqué ci-contre donne un massif complexe entre 3,5 et 4 ppm duquel émergent deux pics aigus 3,57 et 3,79 ppm correspondant aux deux groupements méthoxy, le triplet du  $\text{CH}_2$  en  $\alpha$  de l'azote est visible dans le spectre, de même pour le méthyle fixé sur l'azote et pour le proton éthylénique. Ces deux derniers signaux sont distincts pour chaque isomère **17** et **17'** et pour chacun d'eux le signal de l'isomère trans a le plus grand déplacement chimique comme dans les vinylphosphoranes que nous avons considérés précédemment.

Enfin, la "partie éthylénique" de la molécule a été comparée à un composé de même structure déjà décrit<sup>5</sup>

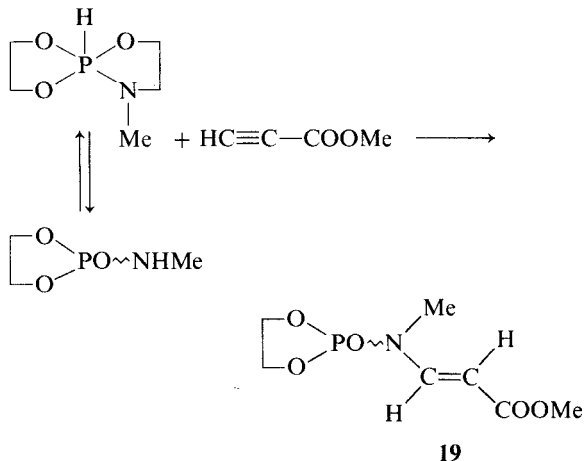


et nous voyons qu'il y a correspondance presque parfaite des fréquences de vibration C=O et C=C.

### REMARQUE

Les oxazaspirophosphoranes substitués sur le cycle tel que **3'**, Tableau I, conduisent, comme les tétraoxyspirophosphoranes, à des structures pentacoordinées.

Les oxazaspirophosphoranes réagissent avec les propiolates comme avec les acétylènes dicarboxylates

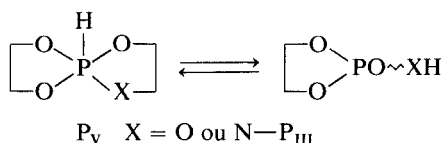


Seul l'isomère **19** a été observé dans cette réaction, sa stéréochimie a été déterminée par comparaison avec un échantillon d'énamine correspondante<sup>5</sup>  $\text{Me}_2\text{N-CH=CH-COOMe}$ .

### Discussion et Mécanisme des Réactions d'Addition

Tandis que les additions ioniques sur les doubles liaisons non activées sont généralement électrophiles, les triples liaisons correspondantes réagissent préférentiellement avec les réactifs nucléophiles, tout particulièrement quand la triple liaison est conjuguée avec une autre triple liaison ou avec une double liaison.

Or les spirophosphoranes à liaison P—H peuvent être considérés comme des réactifs électrophiles sous leur forme pentacoordinée, tandis que dans la forme tautomère tricoordinée le phosphore est nucléophile ainsi que la partie XH de la chaîne formée.



Nous avons vu, d'autre part, que les trialkylphosphites  $(\text{RO})_3\text{P}$ , réactifs nucléophiles, réagissent

exothermiquement avec les acétylènes carboxylates et même avec les acides libres.

Nous pouvons donc, à priori, formuler l'hypothèse que l'entité réactive dans les réactions d'addition que nous venons de décrire est la forme tautomère tri-coordinée des spirophosphoranes.

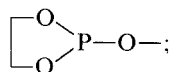
Les arguments en faveur de cette hypothèse sont les suivants:

1) Les trialkyl phosphites, réactifs nucléophiles tri-coordinés, réagissent exothermiquement avec les acétylènes carboxylates et même avec les acides libres<sup>18,19</sup> tandis que les hydrogènes phosphonates dont l'équilibre  $P_{III} \rightleftharpoons P_{IV}$  est fortement déplacé vers la forme tétracoordinée, sont moins réactifs,<sup>3d,4,6-10</sup> pas du tout avec les acides libres.

2) La réactivité des spirophosphoranes diminue avec la substitution sur les cycles, substitution qui déplace l'équilibre  $P_{III} \rightleftharpoons P_V$  vers la forme pentacoordinée non réactive.

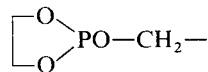
3) Le spirophosphorane **5** dont la forme tri-coordinée ne peut être décelée spectroscopiquement est totalement inerte dans les conditions d'une réaction ionique (il réagit par contre quantitativement avec l'acétylène dicarboxylate de méthyle en présence d'un initiateur de radicaux). Cette différence de réactivité ionique et radicalaire entre le phosphorane **5** et, par exemple, le phosphorane **1** a déjà été observée dans notre Laboratoire.<sup>20</sup>

4) Selon l'hypothèse d'une forme réactive tri-coordinée, celle-ci comporte deux centres nucléophiles: le phosphore et la fonction XH susceptibles d'attaquer la triple liaison. Dans le cas des oxazaspirophosphoranes et des oxaspirophosphoranes, le phosphore de la forme tricoordinée a toujours le même environnement

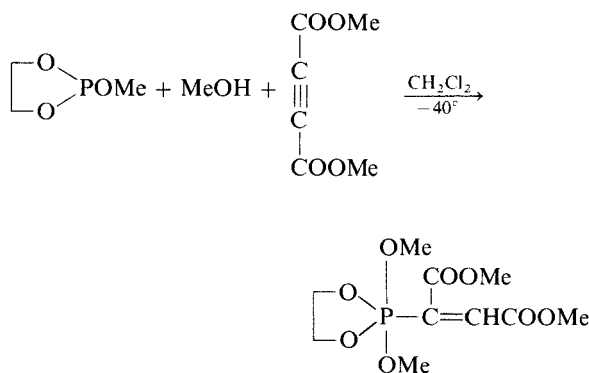


par contre la fonction XH peut être soit —NH soit OH et la compétition pour attaque l'atome de carbone de l'acétylénique va s'exercer dans le premier cas entre P et NH et dans le second entre P- et OH. Or, à température ordinaire et en l'absence de catalyseur, le méthanol ne s'additionne pas sur la triple liaison de l'acétylène dicarboxylate de méthyle tandis que la diméthylamine s'additionne rapidement.<sup>5</sup> Nous avons par ailleurs observé que dans la réaction d'une solution de  $(\text{RO})_3\text{P} + \text{Me}_2\text{NH}$  avec l'acétylène dicarboxylate l'amine réagissait avant le phosphite; le schéma 1 est en accord avec ces observations.

5) La forme tricoordinée des phosphoranes à liaison P—H comporte dans le même molécule une structure dioxaphospholane



et une fonction nucléophile protique, par exemple —CH<sub>2</sub>OH. En conséquence, le mélange d'un dioxaphospholane et d'un alcool, qui introduit à partir de deux molécules différentes les mêmes groupes fonctionnels, devrait également conduire à un vinylphosphorane. C'est effectivement ce qui a été observé.<sup>11</sup>



## CONCLUSION

Compte tenu des cinq arguments présentés ci-dessus, le mécanisme présenté dans le Schéma 1 nous paraît très vraisemblable.

La double liaison des vinyl phosphoranes est susceptible, à son tour, de subir des additions nucléophiles (travail en préparation) et, à ce titre, permet une fonctionnalisation plus complexe des phosphoranes.

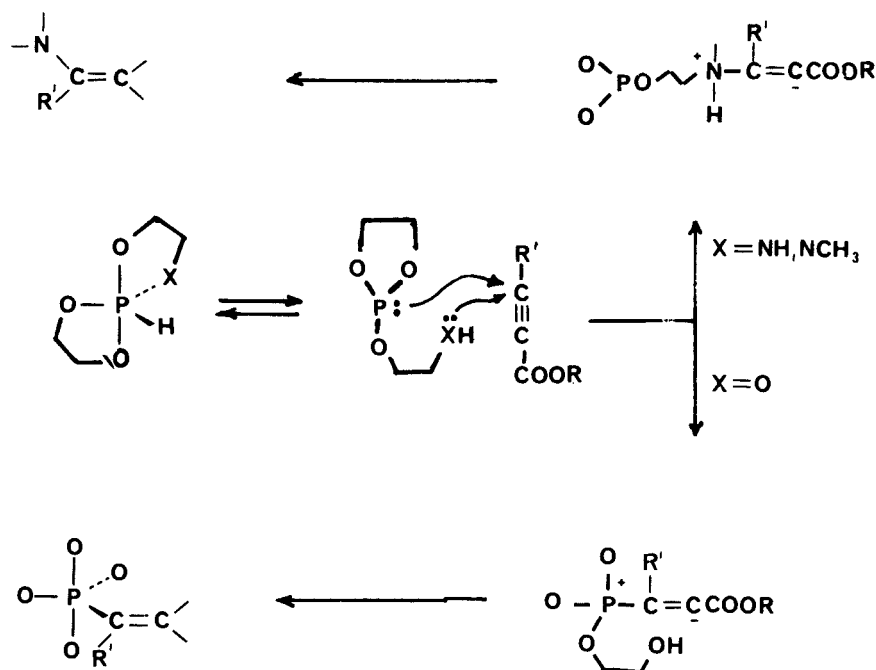
## PARTIE EXPERIMENTALE

### Vinylphosphorane 9

Dans un erlenmeyer de 200 ml surmonté d'un réfrigérant ascendant et d'une ampoule à brome on place 11,4 g d'acide acétylène dicarboxylique (1/10 de mole) et 100 ml d'ether anhydre, sous atmosphère d'azote sec, on ajoute sous agitation goutte à goutte une solution de 15,2 g de phosphorane **1** (1/10 de mole) et 60 ml d'ether.

Après un temps de latence de quelques minutes, la réaction est légèrement exothermique. En fin de la réaction, un précipité incolore apparaît; on sépare les cristaux et on lave à l'ether; on obtient 19,6 g de produit très hygroscopique.

Rendement = 74%.



SCHEMA 1

*Hydrolyse du vinylphosphorane 9*

Dans un erlenmeyer de 100 ml on place 8,5 g de spiroposphorane **9** et du D. M. F. comme solvant, en agitant on ajoute un excès d'eau (2,5 g). On laisse à température ordinaire en agitant pendant quelques jours, on sépare un précipité incolore, qui est soluble dans l'eau chaude, à froid le produit cristallise, 3 g.

Rendement = 57% F = 230–235°.

Analyses  $\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_6\text{P}$ :

calculée %;	C 21,17	H 4,11	P 18,23
trouvé;	C 21,98	H 4,68	P 18,65

*Vinylphosphorane 10*

Dans un erlenmeyer de 100 ml surmonté d'un réfrigérant ascendant et d'une ampoule à brome on place 9,2 g de spiroposphorane **1** et 75 ml d'éther anhydre. Sous atmosphère d'azote sec on ajoute lentement et goutte à goutte 9 g d'acétylène-dicarboxylate de méthyle (la réaction est exothermique), après l'addition on chauffe une demie heure à reflux, à la fin de la réaction on a une couche jaune qui décante, on chasse l'éther, le résidu est distillé sous vide:  $E_{10} - 2 = 164^\circ\text{C}$ .

On obtient 16 g de produit **10**.

Rendement = 88%

Le distillat est recristallisé dans un mélange éther-chloroforme: à partir de 4,3 g on a un premier jet de 1,6 g F = 90° C (isomère cis) (l'isomère trans est une huile soluble). Un bon solvant de recristallisation est  $\text{CCl}_4$ , on peut aussi extraire l'un des isomères à l'éther du mélange brut qui contient une proportion à peu près égale des deux isomères. Cette réaction peut-être réalisée avec un rendement identique en utilisant  $\text{CCl}_4$

comme solvant, dans ce cas le mélange est homogène jusqu'à la fin de la réaction.

*Vinylphosphorane 11*

Même méthode que pour **10**.  $E_{0,5} 165^\circ$ . Rdt. 71%.

Analyses  $\text{C}_{12}\text{H}_{19}\text{O}_8\text{P}$ :

calculé %;	C 44,72	H 5,9	P 9,62
trouvé %;	C 44,89	H 6	P 9,45

*Vinylphosphorane 12*

Dans un erlenmeyer de 100 ml surmonté d'un réfrigérant ascendant et d'une ampoule à brome, on place 9,8 g de phosphorane **1** (1/10 de mole), on chauffe jusqu'à 80°C, sous atmosphère d'azote sec et en agitant on ajoute goutte à goutte une solution de 15,2 g de propiolate de méthyle (1/10 de mole) et 50 ml de  $\text{CCl}_4$ , on chauffe à reflux pendant deux heures, on chasse le solvant, le résidu est distillé sous vide:  $E_{10}^{-2} = 120-130^\circ\text{C}$ , on obtient 17,7 g de produit **12**.

Rendement = 75%

*Vinylphosphorane 13*

Dans un erlenmeyer de 100 ml surmonté d'un réfrigérant ascendant et d'une ampoule à brome, on place 9,8 g de propiolated d'éthyle (1/10 de mole) sous courant d'azote sec et en agitant on ajoute goutte à goutte une solution de 15,2 g de spiroposphorane **1** (1/10 de mole) et 50 ml d'éther anhydre, on chauffe à reflux pendant deux heures, on chasse l'éther et on chauffe le résidu pendant 5–6 minutes à 60–70°C, on distille

le brut sous vide  $E_{0,5}$ :  $145^{\circ}\text{C}$ , on obtient 18,25 g de produit **13**. Rendement 73 %.

#### Vinylphosphorane **14**

Dans un erlenmeyer surmonté d'un réfrigérant et d'une ampoule à brome on place 1/10 de mole de phosphorane **4** et 30 ml de benzène comme solvant; sous atmosphère d'azote sec à reflux et en agitant on ajoute goutte à goutte 1/10 de mole d'acétylène dicarboxylate de méthyle on chauffe à reflux pendant une heure et demie on chasse le solvant, distille le résidu sous vide  $E_{10-2}$  =  $152-156^{\circ}$ , on obtient 22,2 g de produit. Rendement = 63 %

#### Vinylphosphonate **17**

Dans un erlenmeyer de 100 ml surmonté d'un réfrigérant ascendant on place 13,2 g de phosphorane **5** (1/20 mole), 75 ml de benzène anhydre, 7,5 g d'acétylène dicarboxylate de méthyle et 0,7 g d'azo-bis-isobutyronitrile.

Sous atmosphère d'azote sec et en agitant on chauffe à reflux pendant trois heures, on chasse le solvant, le rendement est quantitatif sur le produit brut. La recristallisation du produit brut dans l'éther permet de séparer l'isomère *cis* F.  $110^{\circ}\text{C}$ ; l'isomère *trans* est une huile.

#### Vinylphosphorane **16**

Comme pour le phosphorane **14** le rendement est quantitatif en produit brut non distillable les impuretés étant éliminées sous vide de  $10^{-3}$  à  $70^{\circ}$  pendant une heure.

#### Phosphite **17**

Dans un ballon de 150 ml muni d'un réfrigérant ascendant et d'une ampoule à brome on place 7,1 g d'acétylène dicarboxylate de méthyle (1/20 de mole) et 75 ml de benzène; sous atmosphère d'azote sec, en refroidissant dans un bain glacé (maintenu à  $6^{\circ}\text{C}$ ) avec une forte agitation, on ajoute goutte à goutte une solution de 8,2 g de phosphorane **3** (1/20 de mole) dans 25 ml de benzène.

En fin de réaction le solvant est chassé sous vide le résidu est une huile indistillable.

$\delta^{31}\text{P}$  = 132 ppm. IR:  $\nu\text{C}=\text{C}$   $1580\text{ cm}^{-1}$ ;  $\nu\text{C}=\text{O}$   $1745\text{ cm}^{-1}$  et  $1690\text{ cm}^{-1}$ .

s 4,74 ppm = 1 H (proton éthylénique)  
s 3,79 ppm = 3 H (COOMe)  
m centré à 3,72 ppm = 6 H ( $-\text{OCH}_2$ )  
R.M.N.  $^1\text{H}$  s 3,57 ppm = 3 H (COOMe)  
100 MHz t 3,03 ppm = 2 H ( $\text{CH}_2$ )  
dans  $\text{C}_6\text{D}_6$  s 2,52 ppm = 3 H ( $-\text{N}-\text{Me}$ )

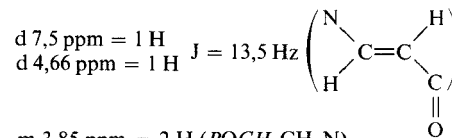
#### Phosphite **18**

Même méthode que pour le composé **17**, le composé de départ étant le phosphorane à liaison  $\text{P}-\text{H}$  **2**.

#### Phosphite **19**

Même méthode  $E_{10-2}$   $150-5^{\circ}$ .

R.M.N.  $\delta^{31}\text{P}$  = 133 ppm. IR:  $\nu\text{C}=\text{C}$   $1625\text{ cm}^{-1}$   $\nu\text{C}=\text{O}$   $1695\text{ cm}^{-1}$ .



m 3,85 ppm = 2 H ( $\text{POCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ )  
s 3,6 ppm = 3 H (COOMe)  
R.M.N.  $^1\text{H}$  t 2,85 ppm = 2 H ( $\text{POCH}_2-\text{CH}_2-\text{N}$ )  
100 Mz s 2,4 ppm = 3 H (N-Me)  
 $\text{C}_6\text{D}_6$  m 3,6 ppm = 4 H (cycle)

#### BIBLIOGRAPHIE

1. R. Burgada, *C.R. Acad. Sci., C*, **282**, 849 (1976).
2. R. Burgada, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 407 (1975).
3. a) C. Benzeira et G. Ourisson, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1825 (1966). b) G. L. Kenyon et F. H. Westheimer, *J. Amer. Chem. Soc.*, **88**, 3557 (1966). c) M. P. Williamson, E. Castellano et C. E. Griffin, *J. Chem. Phys.*, **72**, 175 (1968). d) D. A. Nicholson, *Phosphorus and Sulfur*, **2**, 143 (1972).
4. A. N. Pudovik, *Izvest. Akad. Nauk. SSSR., Otdel. Khim. Nauk*, 721 (1952).
5. R. Huisgen, K. Herbig, A. Siegel et H. Huber, *Chem. Ber.*, **99**, 2526 (1966).
6. J. B. Coover et H. W. Coover, U.S.P. 2, 5550 854 (1971).
7. H. W. Coover, J. R. Marvin, A. McCall et J. B. Dickey, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1963 (1957).
8. K. M. Kirillova et V. A. Kukhtin, *Zhur. Obsch. Khim.*, **35**, 1146 (1965).
9. L. A. Miller, U.S.P. 30936672, *Chem. Abstr.*, **59**, 13823 d (1963).
10. A. N. Pudovik et R. G. Kuzovleva, *Zhur. Obsch. Khim.*, **35**, 354 (1965).
11. R. Burgada, Y. Leroux et Y. O. El Khoshnieh, *Tetrahedron Lett.*, **21**, 925 (1980).
12. R. Burgada, *Ann. Chim.*, **8**, 374 (1963). R. Burgada, D. Houalla et R. Wolf, *C.R. Acad. Sci., C*, **264**, 356 (1967).
13. R. Burgada, H. Germa, M. Willson et F. Mathis, *Tetrahedron*, **27**, 5833 (1971).
14. R. Burgada et C. Laurencio, *J. Organometal. Chem.*, **66**, 255 (1974).
15. M. Sanchez, R. Wolf, R. Burgada et F. Mathis, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 773 (1968).
16. M. Sanchez, J. F. Brazier, D. Houalla et R. Wolf, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 3930 (1967).
17. A. Mohri, Thèse de 3<sup>e</sup> Cycle de l'Université P. et M. Curie, Paris 1978, M. Koenig, A. Munoz, B. Garrigues et R. Wolf, *Phosphorus and Sulfur*, **6**, 435 (1979).
18. C. E. Griffin et T. O. Mitchell, *J. Org. Chem.*, 2829 (1965).
19. *Topics in Phosphorus Chemistry*, vol. 7, p. 1, J. Wiley (1972).
20. C. Laurencio et R. Burgada, *Tetrahedron*, vol. 32, 2253 (1976).