

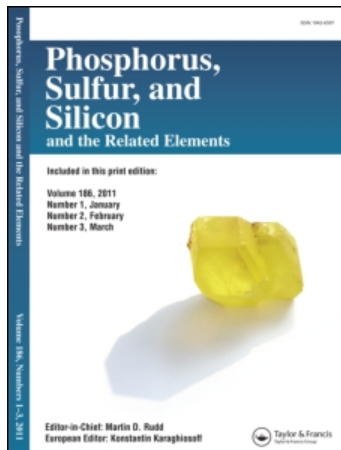
This article was downloaded by:

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>

ACTION DES HYDRAZINES ET DE L'HYDROXYLAMINE SUR QUELQUES PHOSPHONATES β , β -BIFONCTIONNALISES: SYNTHÈSE DE PHOSPHONOAMINOPYRAZOLES ET ISOXAZOLES

Lilia Ben Gaied^a; Hedi Zantour^a

^a Laboratoire de Synthèse Organique, Faculté des Sciences de Tunis, Campus Universitaire, Tunis, Tunisie

To cite this Article Gaied, Lilia Ben and Zantour, Hedi(2000) 'ACTION DES HYDRAZINES ET DE L'HYDROXYLAMINE SUR QUELQUES PHOSPHONATES β , β -BIFONCTIONNALISES: SYNTHÈSE DE PHOSPHONOAMINOPYRAZOLES ET ISOXAZOLES', Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 157: 1, 153 — 164

To link to this Article: DOI: 10.1080/10426500008040520

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/10426500008040520>

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 DES HYDRAZINES ET DE L'HYDROXYLAMINE SUR QUELQUES PHOSPHONATES β , β -BIFONCTIONNALISES: SYNTHESE DE PHOSPHONOAMINOPYRAZOLES ET ISOXAZOLES

LILIA BEN GAIED et HEDI ZANTOUR*

*Laboratoire de Synthèse Organique, Faculté des Sciences de Tunis,
Campus Universitaire, le belvédère 1060 Tunis-Tunisie*

(soumis le 26 février 1999 ; accepté le 8 mars 1999)

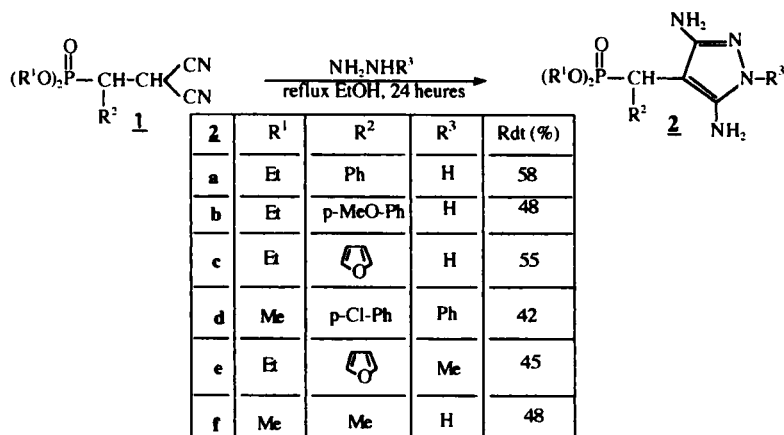
Reaction of hydrazines and hydroxylamine with β , β -bifunctionalized phosphonates **1** and **1'** leads to phosphoaminopyrazoles and isoxazoles **2**, **3**, **4** and **5**. The structure of all obtained products was confirmed by NMR and IR spectroscopy.

Mots-clés: phosphonoaminopyrazoles; phosphonoaminopyrazolones; phosphonoaminoisoxazoles; phosphonoaminoisoxazolones

1. INTRODUCTION

Parmi les motivations des chercheurs en chimie organique du phosphore, la synthèse d'hétérocycles porteurs d'un groupe phosphoryle constitue l'un des objectifs prioritaires^[1-3]. Nous avons récemment proposé dans ce domaine une synthèse de 4-phosphopyridazines et pyridazin-3-ones dont l'étape clé est une condensation entre un γ , β' -dicarbonylphosphonate et une hydrazine^[4]. Poursuivant cette étude, nous montrons dans ce travail que l'action des dérivés de l'hydrazine et de l'hydroxylamine sur les β , β -dicyano et cyanoesterphosphonates, constitue une voie performante et générale d'accès à des aminopyrazoles, pyrazolones, isoxazoles et isoxa-

* Correspondant.



SCHEMA 1

zolones substitués en position 4 par un groupement méthyldialkylphosphonate. L'examen des données de la littérature montre que ce type de composés trouvent leurs applications dans les domaines pharmacologiques^[5] et agrochimiques^[6-10].

2. RESULTATS ET DISCUSSION

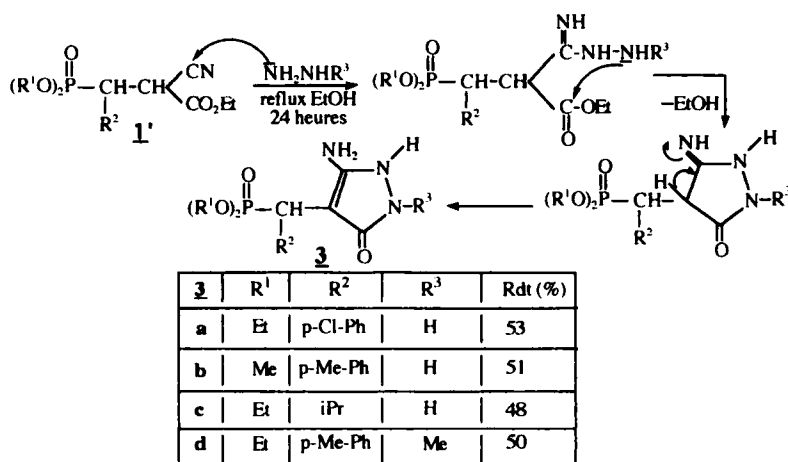
Présentant deux sites électrophiles en position 1,3 les phosphonates β, β-bifonctionnalisés **1** et **1'** sont susceptibles de réagir avec les réactifs binucléophiles pour conduire à divers composés hétérocycliques phosphorés. Nous avons jugé intéressant, d'étudier leur réactivité vis-à-vis des hydrazines et de l'hydroxylamine en vue d'accéder à des phosphonoaminopyrazoles et isoxazoles non décrits dans la littérature.

2.1 Action des hydrazines sur les phosphonates β, β-bifonctionnalisés **1** et **1'**: Synthèse de phosphonoaminopyrazoles **2** et de phosphonoaminopyrazolones **3**

La condensation mole à mole de l'hydrazine et de ses dérivés monosubstitués sur les β, β-dicyanophosphonates **1**, réalisée à reflux d'éthanol et

pendant 24 heures, nous a permis d'accéder aux phosphonoaminopyrazoles **2** avec des rendements de l'ordre de 50% (Schéma 1). L'avancement de la réaction est suivi par chromatographie sur couche mince et la purification des produits est réalisée par chromatographie sur colonne de gel de silice en utilisant le méthanol comme éluant.

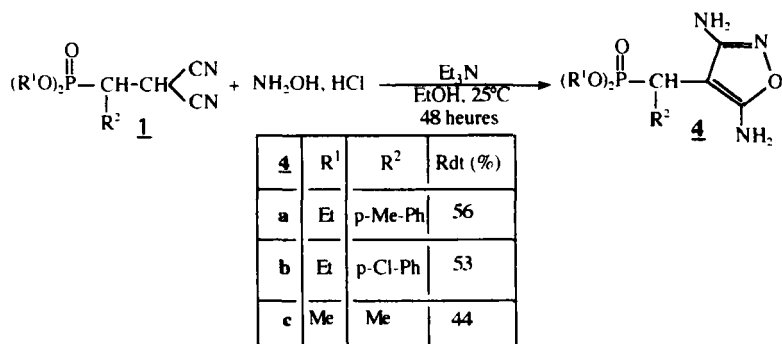
En opposant les β , β -cyanoesterphosphonates **1'**, aux hydrazines, dans les mêmes conditions que précédemment, nous avons pu isoler les phosphonoaminopyrazolones **3** issues d'une première attaque de l'hydrazine sur la fonction nitrile suivie d'une seconde sur la fonction ester (Schéma 2). Une telle orientation de la réaction peut être attribuée au fait que la fonction nitrile est plus réactive que la fonction ester.



SCHEMA 2

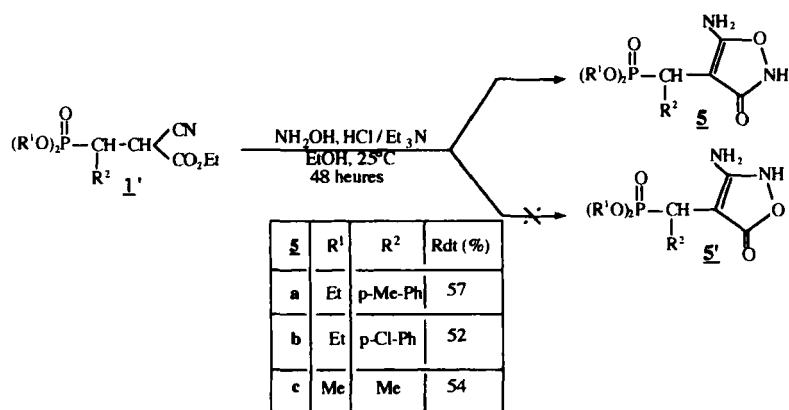
2.2 Action de l'hydroxylamine sur les phosphonates β , β -bifonctionnalisés **1** et **1'**: Synthèse des phosphonoaminoisoxazoles **4** et des phosphonoaminoisoxazolones **5**

La condensation mole à mole d'un β , β -dicyanophosphonate **1** et de l'hydroxylamine dans l'éthanol et en présence de triéthylamine nous a permis d'accéder aux phosphonoaminoisoxazoles **4**. Le rendement de la réaction varie de 53 à 58% (Schéma 3).



SCHEMA 3

La même réaction réalisée avec les β , β -cyanoesterphosphonates **1'**, peut théoriquement conduire à l'une des deux phosphonoaminoisoxazolones **5** et **5'** ou à un mélange de ces deux composés (Schéma 4). L'analyse des spectres IR et de RMN des composés obtenus, montre qu'ils ont la structure **5**.



SCHEMA 4

3. ETUDE SPECTROGRAPHIQUE

Les résultats de la spectroscopie IR et de RMN du ^1H , du ^{31}P et du ^{13}C confirment la structure des composés obtenus et sont conformes aux données de la littérature^[2, 10, 11].

La formation des composés **2**, **3**, **4** et **5** est facilement détectable en RMN du ^1H . On note, en effet, l'apparition de nouveaux signaux dans la région du déplacement chimique comprise entre 4 et 6,2 ppm correspondants aux protons des motifs NH et NH_2 .

En RMN du ^{13}C (Tableau I), la disparition des signaux relatifs aux groupements CN et CO_2Et et l'apparition de nouveaux signaux correspondants aux carbones hétérocycliques sont autant de données confirmant la formation des composés **2**, **3**, **4** et **5**.

L'analyse des données de la RMN du ^1H et du ^{13}C montre d'autre part, que les deux groupements alkoxyliques directement liés au phosphore sont magnétiquement non équivalents. Ceci peut être attribué au voisinage du carbone asymétrique^[12].

4. PARTIE EXPERIMENTALE

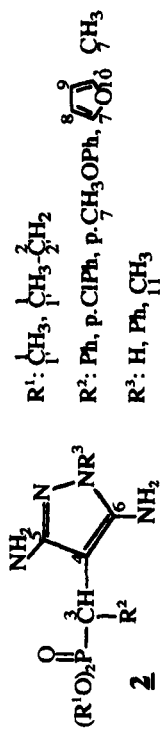
Les spectres de RMN du ^1H , ^{31}P , ^{13}C , ont été enregistrés en solution dans divers solvants (CDCl_3 , DMSO, DMF, CH_3OD) sur un spectrographe Brüker 300. Les déplacements chimiques, exprimés en ppm, sont comptés positivement vers les champs faibles par rapport au TMS comme référence interne pour le ^1H et le ^{13}C et par rapport à H_3PO_4 à 85 % comme référence externe pour le ^{31}P . Pour la RMN ^1H , les multiplicités des signaux sont indiquées par les abréviations suivantes: s: singulet; d: doublet; qd: quadruplet dédoublé; t: triplet; td: triplet dédoublé; m: multiplet.

Les spectres IR ont été réalisés en solution dans le CHCl_3 sur un spectromètre Perkin Elmer Paragon 1000 PC dont la précision de mesure est de 4 cm^{-1} dans le domaine $4000 - 600\text{ cm}^{-1}$.

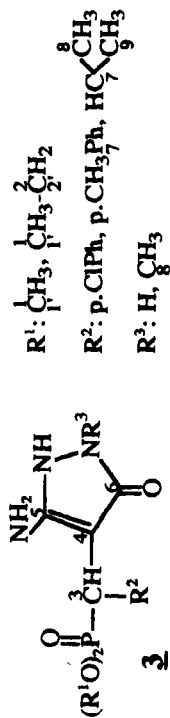
Les points de fusion ont été déterminés par la méthode des capillaires avec un appareil Büchi.

La purification des produits a été faite par chromatographie sur colonne de gel de silice 60 (Fluka).

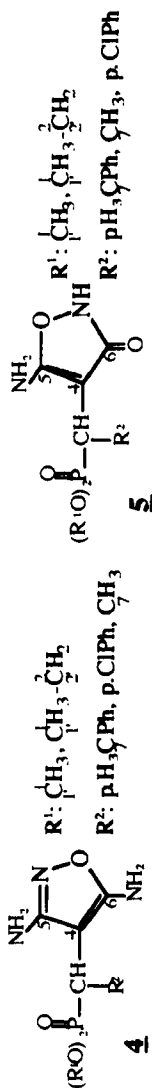
¹³C pour les composés **2**, **3**, **4** et **5** δ en ppm (J_{CP} en Hz)



	$\bar{z}a$	$\bar{z}b$	$\bar{z}c$	$\bar{z}d$	$\bar{z}e$	$\bar{z}f$
C_1	14,0(d;5,7)	14,5(d;5,7)	14,1(d;5,1)	53,1(d;6,6)	15,8(d;5,3)	52,3(6,5)
C_1'	14,2(d;5,6)	16,7(d;5,9)	14,2(d;4,6)	54,5(d;7,5)	15,9(d;5,1)	53,1(7,3)
C_2	60,4(d;6,9)	61,0(d;6,8)	60,3(d;7,4)	—	63,2(d;6,9)	—
C_2'	60,9(d;7,5)	61,3(d;7,1)	61,1(d;6,8)	—	63,6(d;7,1)	—
C_3	36,6(d;137,6)	35,8(d;138,1)	30,9(d;143,0)	41,0(d;144,5)	38,9(d;147,3)	39,8(d;143,1)
C_4	80,9(d;4,1)	81,4(d;4,2)	78,4(d;5,3)	82,3(d;4,1)	81,5(d;4,3)	83,0(d;5,1)
C_5	149,0(d;7,7)	157,0(d;3,5)	139,6(d;2,4)	151,0(s)	139,4(d;2,7)	143,3(d;4,6)
C_6	149,0(d;7,7)	157,0(d;3,5)	139,6(d;2,4)	151,0(s)	139,4(d;2,7)	143,3(d;4,6)
C_7	—	53,5(s)	148,7(d;5,5)	—	48,7(d;5,5)	15,6(d;6,1)
C_8	—	—	106,2(d;6,5)	—	106,0(d;6,7)	—
C_9	—	—	108,6(d;2,1)	—	108,4(d;2,2)	—
C_{10}	—	—	148,6(s)	—	148,6(s)	—
C_{11}	—	—	—	—	47,5(s)	—
C_{arom}	124,0–136,2	128,1–150,3	—	124,5–144,2	—	—



	δ_a	δ_b	δ_c	δ_d
C ₁	16.5(d:5.7)	53.3(d:6.6)	16.6(d:4.9)	16.3(d:5.1)
C _{1'}	16.6(d:5.8)	54.5(d:7.2)	16.6(d:4.9)	16.4(d:5.1)
C ₂	64.0(d:6.9)	—	62.9(d:5.7)	62.6(d:6.5)
C _{2'}	64.2(d:6.9)	—	64.0(d:5.7)	62.9(d:6.5)
C ₃	37.9(d:141.5)	37.2(d:136.9)	38.2(d:138.8)	37.8(d:140.9)
C ₄	82.0(d:4.0)	82.6(d:4.1)	81.5(d:4.3)	80.8(d:4.1)
C ₅	157.4(d:3.5)	155.6(d:3.2)	158.7(d:2.8)	156.2(d:2.9)
C ₆	171.0(d:11.7)	168.6(d:9.8)	172.2(d:9.3)	172.4(d:10.3)
C ₇	—	20.9(s)	29.6(s)	20.9(s)
C ₈	—	—	21.6(d:10.4)	48.7(s)
C ₉	—	—	22.6(d:8.0)	—
C _{arom}	128.0–136.4	128.9–136.3	—	128.6–137.2



	$\underline{4a}$	$\underline{4b}$	$\underline{4c}$	$\underline{5a}$	$\underline{5b}$	$\underline{5c}$
C ₁	16,3(d;6,0)	14,5(d;6,1)	52,3(d;6,3)	14,2(d;5,8)	14,8(d;6,0)	51,4(6,4)
C _{1'}	16,5(d;5,6)	14,7(d;6,1)	53,7(d;7,2)	14,5(d;5,8)	15,2(d;6,4)	52,8(7,1)
C ₂	62,9(d;7,6)	61,2(d;6,6)	–	60,5(d;7,2)	61,7(d;7,1)	–
C _{2'}	63,0(d;7,6)	61,5(d;6,7)	–	61,0(d;7,2)	62,5(d;7,3)	–
C ₃	36,4(d;139,0)	41,2(d;140,7)	40,5(d;143,2)	40,5(150,0)	40,8(d;142,0)	39,2(d;141,0)
C ₄	77,7(d;3,7)	75,5(d;3,1)	75,8(d;4,3)	72,8(d;2,9)	74,5(d;3,8)	76,4(d;3,5)
C ₅	164,0(d;7,6)	163,2(d;6,3)	164,5(d;7,7)	164,0(d;4,3)	162,8(d;5,9)	163,0(d;6,3)
C ₆	166(d;8,0)	165,4(d;7,2)	166,3(d;7,5)	170,7(d;7,1)	169,9(d;7,4)	169,2(d;7,0)
C ₇	20,9(s)	–	15,8(s)	18,9(s)	–	15,4(s)
C _{arom}	129,0–136,0	126,7–135,5	–	128,2 – 135,0	127,0 – 134,9	–

Les phosphonates β , β -bifonctionnalisés **1** et **1'** ont été préparés selon des méthodes décrites dans la littérature^[13–15].

4.1 Synthèse des phosphonates β , β -bifonctionnalisés **1** et **1'**

Méthode générale: A un mélange de nitrile ou d'ester α -cyanoacrylique (0,05 mole)^[16–19] et de diéthylphosphite (6,9 g, 0,05 mole) (ou de diméthylphosphite) dans l'éthanol (25 mL) (ou le méthanol), on ajoute goutte à goutte et sous agitation, une solution de sodium (0,25g) dans l'éthanol (5 mL) (ou le méthanol). Une fois l'addition terminée, on chauffe sous reflux d'éthanol (ou de méthanol) pendant 2 heures puis on refroidit et on évapore le solvant. Au résidu obtenu, on ajoute du CHCl_3 (50 mL). La phase organique est lavée avec l'eau (50 mL) puis séchée sur MgSO_4 . Le chloroforme est ensuite évaporé. Les produits solides obtenus sont lavés avec de l'hexane ou avec de l'éther de pétrole puis filtrés. Les produits visqueux indistillables sont purifiés par Chromatographie sur colonne de gel de silice en utilisant l'éther comme éluant.

4.2 Synthèse des phosphonoaminopyrazoles **2** et des phosphonoaminopyrazolones **3**

Au β , β -dicyanophosphonate **1** (0,01 mole) (ou de β , β -cyanoesterphosphonate **1'**) dans l'éthanol (20 mL), on ajoute à température ambiante un dérivé d'hydrazine (0,015 mole) (hydrazine hydrate, méthylhydrazine et phénylhydrazine). Le mélange est porté à reflux d'éthanol pendant 24 heures. La solution obtenue est évaporée sous vide et le résidu est chromatographié sur colonne de gel de silice en utilisant le méthanol comme éluant.

2a: Fusion: 180°C; Rdt = 58%; RMN^{31}P : δ = 31,4; RMN^1H (DMF): 1,1 (td, 6H, $^3J_{\text{HH}}$ = 7 Hz, $2\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-O}$), 4,0 (qd, 4H, $^3J_{\text{HH}}$ = 7 Hz, $2\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-O}$), 4,5 (d, 1H, $^2J_{\text{PH}}$ = 30 Hz, PCH), 5,1 (massif, 5H, 2NH_2 , N-NH), 7,3 (m, 5H, H arom); IR (cm^{-1}): ν_{NH} = 3205–3312, $\nu_{\text{C=N}}$ = 1623.

2b: Fusion: 118°C; Rdt = 48%; RMN^{31}P : δ = 31,5; RMN^1H ($\text{DMF}+\text{CDCl}_3$): 1,1 (td, 6H, $^3J_{\text{HH}}$ = 7 Hz, $2\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-O}$) 3,9 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{O-C}_6\text{H}_4$), 4,1 (m, 9H, $2\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-O}$, 2NH_2 , N-NH), 4,4 (d, 1H, $^2J_{\text{PH}}$ = 31,5 Hz, P-CH), 7,2 (m, 4H, H arom); IR (cm^{-1}): ν_{NH} = 3218–3316, $\nu_{\text{C=N}}$ = 1610.

2c: Fusion: 174°C; Rdt = 55%; RMN^{31}P : δ = 28,3; RMN^1H (DMF): 1,3 (td, 6H, $^3J_{\text{HH}}$ = 7 Hz, $2\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-O}$), 4,0 (qd, 4H, $^3J_{\text{HH}}$ = 6,9 Hz,

2CH₃-CH₂-O), 4,6 (d, 1H, ²J_{PH} = 27,5 Hz, PCH, 4,9 (massif, 5H, 2NH₂, N-H), 6,3–7,4 (m 3H, H arom); IR (cm⁻¹): ν_{NH} = 3224–3320, ν_{C=N} = 1621.

2d: Fusion: 180°C; Rdt = 42%; RMN³¹P: δ = 30,6; RMN¹H (DMF): 3,8 (d, 3H, ³J_{PH} = 11 Hz, CH₃-O-P), 3,9 (d, 3H, ³J_{PH} = 11 Hz, CH₃-O-P), 4,4 (d, 1H, ³J_{PH} = 28,7 Hz, P-CH), 4,7 (massif, 5H, NH, 2NH₂), 7,2–8 (m, 9H, H arom); IR (cm⁻¹): ν_{NH} = 3225–33321, ν_{C=N} = 1636.

2e: Fusion: 142°C; Rdt = 45%; RMN³¹P: δ = 28,0; RMN¹H (DMF): 1,1 (td, 6H, ³J_{HH} = 6,9 Hz, 2CH₃-CH₂-O), 4,0 (m, 12H, N-CH₃, 2CH₃-CH₂-O, 2NH₂, P-CH), 6,3–7,5 (m, 3H, H arom); IR (cm⁻¹): ν_{NH} = 3223–3329, ν_{C=N} = 1625.

2f: Huile; Rdt = 48%; RMN³¹P: δ = 29,5; RMN¹H (DMF): 1,4 (m, 3H, CH₃-CH-P), 3,8 (d, 3H, ³J_{PH} = 10,9 Hz, CH₃-O-P), 3,9 (d, 3H, ³J_{PH} = 11 Hz, CH₃-O-P), 4,1 (m, 1H, CH-P), 4,3 (massif, 5H, NH, 2NH₂), IR (cm⁻¹): ν_{NH} = 3237–3321, ν_{C=N} = 1647.

3a: Fusion: 120°C; Rdt = 53%; RMN³¹P: δ = 30,8; RMN¹H(CH₃OD): 1,6 (td, 6H, ³J_{HH} = 7 Hz, 2CH₃-CH₂-O), 4,4 (qd, 4H, ³J_{HH} = 6,9 Hz, 2CH₃-CH₂-O), 4,9 (d, 1H, ²J_{PH} = 30 Hz, PCH, 5,4 (massif, 4H, NH₂, HN-NH), 7,8 (m, 4H, H arom); IR (cm⁻¹): ν_{NH} = 3205–3306, ν_{C=O} = 1674.

3b: Fusion: 116°C; Rdt = 51%; RMN³¹P: δ = 30,1; RMN¹H (CH₃OD): 1,1 (td, 6H, ³J_{HH} = 7 Hz, 2CH₃-CH₂-O), 2,0 (s, 3H, CH₃-C₆H₄), 4,2 (m, 5H, 2CH₃-CH₂-O, P-CH), 5,1 (massif, 4H, NH₂, HN-NH), 7,3 (m, 4H, H arom); IR (cm⁻¹): ν_{NH} = 3208–3310, ν_{C=O} = 1680.

3c: Fusion: 87°C; Rdt = 48%; RMN³¹P: δ = 33,1; RMN¹H (CDCl₃): 1,2 (m, 12H, 2CH₃-CH₂-O, CH(CH₃)₂), 2,5 (m, 1H, CH(CH₃)₂), 4,0 (m, 5H, 2CH₃-CH₂-O, P-CH), 6,2 (massif, 4H, NH₂, HN-NH); IR (cm⁻¹): ν_{NH} = 3202–3323, ν_{C=O} = 1678.

3d: Huile; Rdt = 50%; RMN³¹P: δ = 30,5; RMN¹H (CDCl₃): 2,1 (s, 3H, CH₃-C₆H₄), 3,6 (s, 3H, N-CH₃), 3,8 (d, 3H, ³J_{PH} = 11 Hz, CH₃-O-P), 3,9 (d, 3H, ³J_{PH} = 11 Hz, CH₃-O-P), 4,4 (d, 1H, ²J_{PH} = 30,2 Hz, CH-P), 5,6 (massif, 3H, NH, NH₂), 7,4 (m, 4H, H arom), IR (cm⁻¹): ν_{NH} = 3228–3342, ν_{C=O} = 1678.

4.3 Synthèse des phosphonoaminoisoxazoles **4** et des phosphonoaminoisoxazolones **5**

A une solution de l'hydroxylamine (0,01 mole) et de β, β-dicyanophosphonate **1** (0,01 mole) (ou β, β-cyanoesterphosphonate **1'**) dans l'éthanol

(50 mL), on ajoute goutte à goutte et sous agitation une solution de triéthylamine (0,02 mole) dans l'éthanol (20 mL). Le mélange est agité pendant 48 heures à température ambiante. La solution est évaporée sous vide puis extraite avec le chloroforme (3 × 50 mL). La phase organique est lavée avec l'eau puis séchée sur MgSO_4 . Le chloroforme est ensuite évaporé. Le résidu est chromatographié sur colonne de gel de silice en utilisant le méthanol comme éluant.

4a: Fusion: 102°C; Rdt = 56%; RMN^{31}P : $\delta = 31,4$; RMN^1H (CDCl_3): 1,2 (td, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 7$ Hz, $2\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-O}$), 2,3 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4$), 4,0 (m, 7H, $2\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-O}$, P-CH, NH_2), 5,5 (s large, 2H, NH_2), 7,4 (m, 4H, H arom); IR (cm^{-1}): $\nu_{\text{NH}} = 3308\text{--}3386$, $\nu_{\text{C=N}} = 1614$.

4b: Fusion: 86°C; Rdt = 53%; RMN^{31}P : $\delta = 30,3$; RMN^1H (CDCl_3): 1,2 (td, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 7$ Hz, $2\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-O}$), 4,1 (m, 7H, $2\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-O}$, P-CH, NH_2), 5,3 (s large, 2H, NH_2), 7,4 (m, 4H, H arom); IR (cm^{-1}): $\nu_{\text{NH}} = 3302\text{--}3392$, $\nu_{\text{C=N}} = 1621$.

4c: Huile; Rdt = 44%; RMN^{31}P : $\delta = 30,6$; RMN^1H (DMF): 1,4 (m, 3H, $\text{CH}_3\text{-CH-P}$), 3,8 (d, 3H, $^3J_{\text{PH}} = 10,7$ Hz, $\text{CH}_3\text{-O-P}$), 3,9 (d, 3H, $^3J_{\text{PH}} = 10,9$ Hz, $\text{CH}_3\text{-O-P}$), 3,7 (d, 1H, $^2J_{\text{PH}} = 30,8$ Hz, P-CH), 4,3 (s large, 2H, NH_2), 5,1 (s large, 2H, NH_2); IR (cm^{-1}): $\nu_{\text{NH}} = 3237\text{--}3321$, $\nu_{\text{C=N}} = 1647$.

5a: Huile; Rdt = 57%; RMN^{31}P : $\delta = 26,8$; RMN^1H (CDCl_3): 1,3 (td, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 7$ Hz, $2\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-O}$), 2,3 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4$), 4,2 (m, 8H, $2\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-O}$, P-CH, NH_2 , NH), 7,3 (m, 4H, H arom); IR (cm^{-1}): $\nu_{\text{NH}} = 3307\text{--}3394$, $\nu_{\text{C=O}} = 1682$.

5b: Huile; Rdt = 52%; RMN^{31}P : $\delta = 28,7$; RMN^1H (DMF): 1,2 (m, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 7$ Hz, $2\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-O}$), 4,1 (m, 8H, $2\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-O}$, P-CH, NH_2 , NH), 7,5 (m, 4H, H arom); IR (cm^{-1}): $\nu_{\text{NH}} = 3302\text{--}3398$, $\nu_{\text{C=O}} = 1676$.

5c: Huile; Rdt = 54%; RMN^{31}P : $\delta = 28,9$; RMN^1H (DMF): 1,5 (m, 3H, $\text{CH}_3\text{-CH-P}$), 3,8 (d, 3H, $^3J_{\text{PH}} = 10,8$ Hz, $\text{CH}_3\text{-O-P}$), 3,9 (d, 3H, $^3J_{\text{PH}} = 11$ Hz, $\text{CH}_3\text{-O-P}$), 3,7 (d, 1H, $^2J_{\text{PH}} = 30,2$ Hz, P-CH), 4,4 (massif, 3H, NH_2 , NH); IR (cm^{-1}): $\nu_{\text{NH}} = 3283\text{--}3367$, $\nu_{\text{C=O}} = 1681$.

Références

- [1] E. E. Aboujaoude, N. Collignon et P. Savignac, *Phosphorus and Sulfur*, **31**, 231 (1987) et références citées.
- [2] A. Ben Akacha, N. Ayed, B. Baccar et C. Charrier; *Phosphorus, Sulfur and Silicon* **40**, 63 (1988).
- [3] S. Touil, M. T. Ben Dhia, H. Zantour et B. Baccar; *Phosphorus, Sulfur and Silicon* **119**, 295 (1996).

- [4] S. Touil et H. Zantour; *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.*, accepté le 06/05/1998 (sous presse).
- [5] O. Guenther, K. Hartker; *Arch. Pharm.*, 308(9), 693 (1975); *Chem. Abstr.*, **84**, 31185c (1976).
- [6] B. Boehner, R. G. Hall; *Ger. Offen.* DE 4, 139, 849 (1992); *Chem. Abstr.*, **117**, 131386n (1992).
- [7] O. Sherer, H. Mildenberger; *Neth. Patent* 6. 602. 131 (1966); *Chem. Abstr.*, **66**, 37946b (1967).
- [8] Ch. Fest, H. J. Riebel, H. J. Sautel, K. Luerssen, R. R. Smith, Ch. Erdelen, J. Hartwing, A. Turberg; *Ger. Offen.* DE 4, 315, 384 (1994); *Chem. Abstr.* **121**, 9701d (1994).
- [9] Ch. Fest, I. Hammann, W. Behrenz; *Ger. Offen.* DE 1, 912, 972 (1970); *Chem. Abstr.* **73**, 120751z (1970).
- [10] A. G. Farbwerke Hoechst; *Neth. Appel.* 6, 602, 131 (*Cl. C 07f*) (1965); *Chem. Abstr.* **66**, 37946b (1967). [5] B. Wrachmeyer; *Spect. Chim. Acta.* **40A**, 963 (1984).
- [11] F. Palacios, D. Aparicio, J. M. de Los Santos; *Tetrahedron*, **52** (11) 4123 (1996).
- [12] S. Touil, E. Kremp, B. Baccar et H. Zantour; *J. Soc. Chim. Tunisie*; **4**, 85 (1997).
- [13] A. N. Pudovik; *Zh. Obshch Khim*; **22**, 2047 (1952).
- [14] A. N. Pudovik; *Chem. Abstr.*, **52**, 3712 f (1958).
- [15] G. Morel; R. Seux et A. Foucaud; *Bull. Soc. Chim. France*; 177 (1976).
- [16] P. D. Gardner et R. L. Brandon; *J. Org. Chem*; **22**, 1704 (1957).
- [17] F. D. Popp; *J. Org. Chem*; **25**, 646 (1960).
- [18] P. Shanthan Rao et R. V. Venkataratnan; *Tetrahedron Lett*, **41**, 5821 (1991).
- [19] F. S. Prout, R. J. Hartnan, E. P. Y. Huang, C. J. Korpics et G. R. Tichelaar; *Org. Synthesis Collective*; Ed. N. Rabjohn, 1963; Vol. IV, p. 93.