

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 ORGANOZINCIQUES SUR LES CYANOALKYLPHOSPHONATES: METHODE GENERALE DE SYNTHESE DES $\beta$ , $\gamma$ ET $\delta$ -CETOPHOSPHONATES

Abdallah Harizi<sup>a</sup>; Béchir Hajjem<sup>b</sup>; Hédi Zantour<sup>b</sup>; Belgacem Baccar<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Département de chimie, Faculté des Sciences de Monastir, Monastir, TUNISIE <sup>b</sup> Département de chimie, Faculté des Sciences, Campus Universitaire, Tunis, TUNISIE

**To cite this Article** Harizi, Abdallah , Hajjem, Béchir , Zantour, Hédi and Baccar, Belgacem(2000) 'ACTION DES ORGANOZINCIQUES SUR LES CYANOALKYLPHOSPHONATES: METHODE GENERALE DE SYNTHESE DES  $\beta$ ,  $\gamma$  ET  $\delta$ -CETOPHOSPHONATES', Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 159: 1, 37 – 46

**To link to this Article:** DOI: 10.1080/10426500008043648

**URL:** <http://dx.doi.org/10.1080/10426500008043648>

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 ORGANOZINCIQUES SUR LES CYANOALKYLPHOS- PHONATES: METHODE GENERALE DE SYNTHESE DES $\beta$ , $\gamma$ ET $\delta$ -CETOPHOSPHONATES**

ABDALLAH HARIZI<sup>a\*</sup>, BÉCHIR HAJJEM<sup>b</sup>, HÉDI ZANTOUR<sup>b</sup> et  
BELGACEM BACCAR<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Département de chimie, Faculté des Sciences de Monastir, Monastir 5019. TUNISIE and <sup>b</sup>Département de chimie, Faculté des Sciences, Campus Universitaire, 1060 Tunis, TUNISIE

(soumis le 22 juin 1999 ; révisé le 23 juillet 1999)

In recent years phosphorylated ketones were considered as valuable intermediates in organic synthesis. In the present work we studied the reaction of cyanoalkylphosphonates **1** with organozinc compounds which led after hydrolysis to the corresponding phosphorylated ketones **2** and **3**. The structure of these products was confirmed by IR and NMR (<sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, <sup>31</sup>P) spectroscopy.

**Mots-clés:** organozinc compounds; cyanoalkylphosphonates;  $\beta$ ,  $\gamma$  et  $\delta$ -cétophosphonates; RMN <sup>31</sup>P; RMN <sup>13</sup>C; RMN <sup>1</sup>H; IR

## **INTRODUCTION**

Les  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ -cétophosphonates sont utilisées comme intermédiaires dans la synthèse de nombreux composés organiques<sup>1-6</sup> et particulièrement d'hétérocycles phosphoazotés<sup>7-9</sup> et de produits naturels. De ce fait plusieurs voies d'accès à ces réactifs sont décrites dans la littérature<sup>10-18</sup>. Mais dans leur très grande majorité les méthodes de synthèse connues ne s'appliquent qu'à un type donné de cétophosphonates:  $\beta$ ,  $\gamma$  ou  $\delta$ ,... L'action des phosphites sodés sur les haloéthers d'énols ou sur les halocétals<sup>19</sup> constitue l'une des rares méthodes qui permet d'accéder aux différents types de

\* Correspondant.

cétones  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$  ou  $\alpha$ ..phosphorylées; cette dernière approche a l'inconvénient de faire appel aux cétones halogénées difficilement accessibles.

Dans ce travail, nous décrivons une nouvelle méthode de synthèse des  $\beta$ ,  $\gamma$  et  $\delta$ -cétophosphonates **2** et **3** par action des zinciques du bromoallyl, des  $\alpha$ -bromoesters et du bromoacide butanoïque sur les phosphonates  $\beta$ ,  $\gamma$  et  $\delta$ -cyanés **1**; c'est une méthode générale dont les rendements sont comparables à ceux de la méthode de Sturtz<sup>19</sup> mais qui fait appel à des matières premières relativement facile d'accès. Les résultats de la résonance magnétique nucléaire des noyaux  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{31}\text{P}$  et la spectroscopie IR ont permis de déterminer sans ambiguïté la structure des composés **2** et **3**.

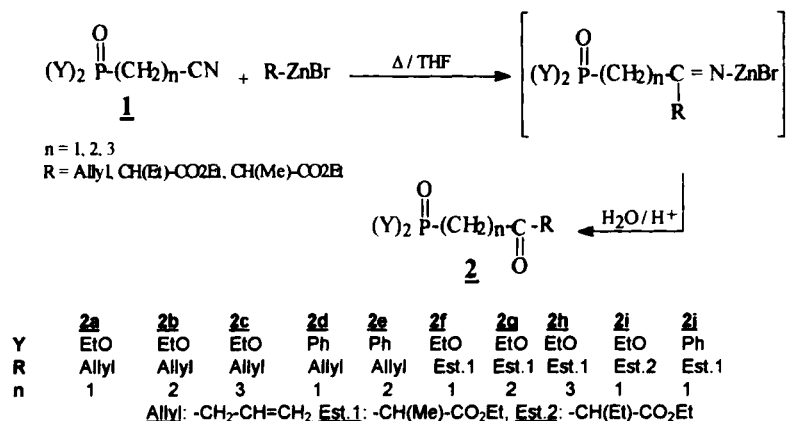
## RESULTATS ET DISCUSSION

Les organozinciques sont connus pour s'additionner sur le groupement nitrile et conduire à un sel de l'imine dont l'hydrolyse en milieu acide fournit la cétone correspondante<sup>22,23</sup>. Nous avons repris cette réaction d'abord pour étendre son domaine d'application à des phosphonates  $\beta$ ,  $\gamma$  et  $\delta$ -cyanés du type **1** et ensuite pour discuter des conditions opératoires de synthèse des  $\beta$ ,  $\gamma$  et  $\delta$ -cétophosphonates **2** et **3**.

### Action des zinciques du bromoallyl et des $\alpha$ -bromoesters sur les cyanoalkylphosphonates **1**

Les zinciques du bromoallyl et des  $\alpha$ -bromoesters réagissent de la même façon avec les phosphonates  $\beta$ ,  $\gamma$  et  $\delta$ -cyanés **1**; en effet L'addition de cyanoalkylphosphonates **1** à un équivalent molaire de l'un de ces organozinciques conduit sous reflux de THF pendant un temps de réaction (tr) (entre 10 et 13 heures) et après hydrolyse acide aux cétones phosphorylée allyliques ou fonctionnalisées correspondantes **2** avec des rendements variant de 50 à 75 %. (**Schéma-1**).

Les produits secondaires éliminés sont essentiellement les produits de base; en effet les organozinciques, faiblement basique, peuvent arracher un ou plusieurs protons des groupements  $\text{CH}_2$  pour donner des sels de carbanions; après hydrolyse acide, cette réaction parasite va redonner les cyanoalkylphosphonates **1** de départ et affaiblir par conséquent le rendement général de la réaction. Notons que le rendement en cétones **2** doit



SCHEMA 1

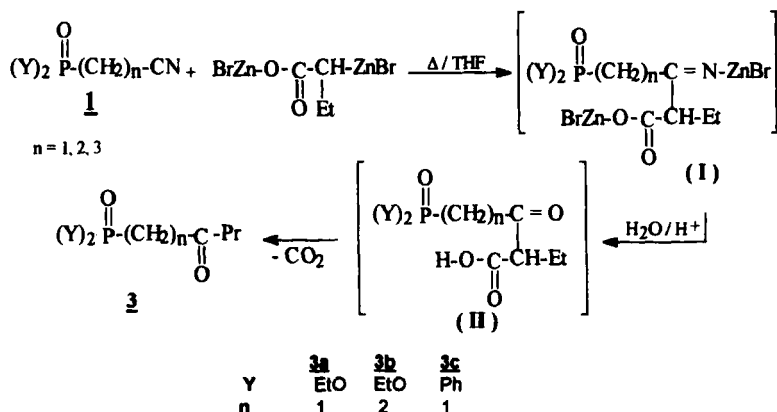
normalement diminuer quand n augmente; exemple: Rdt(**2a**) (n = 1) = 62 et Rdt(**2b**) (n = 2) = 58.

### Action du zincique du bromoacide butanoïque sur les cyanoalkylphosphonates 1

Le zincique du α-bromoacide butanoïque réagit avec les phosphonates β, γ et δ-cyanés **1** sous reflux de THF pour conduire à un complexe bromozincique intermédiaire (**I**) qui, sous l'action de l'eau, fournit un acide céto-phosphonaté (**II**) qui, instable se décarboxyle rapidement pour donner les propyl cétones β, γ, δ-phosphorylées **3** avec des rendements affaiblis par la réaction parasite citée et variant de 55 à 58% (**schéma-2**).

Au cours de la synthèse des cétones **2** et **3**, nous avons constaté que:

- Le solvant qui donne un meilleur rendement est le THF anhydre, ce rendement est faible (<10%) avec l'éther et presque nul quand on utilise d'autres solvants organiques (CHCl<sub>3</sub>, CCl<sub>4</sub>,...).
- Le temps de réaction (tr) n'est pas le même pour toutes les cétones synthétisées, il dépend essentiellement de la température et très peu de la position de la fonction nitrile par rapport au groupement phosphoré (valeur de n): en effet pour une même cétone **2a** par exemple le temps tr. est égal à 25 heures à la température ambiante et à 10 heures sous reflux de THF; par contre et dans les mêmes conditions opératoires, le



SCHEMA 2

temps tr. augmente uniquement d'environ une heure quand le nombre (n) de groupements CH<sub>2</sub> augmente.

- Quand on chasse le solvant du mélange réactionnel en vue d'isoler les intermédiaires, on obtient un produit gommeux qui ne donne la cétone attendue qu'après hydrolyse par une solution de chlorure d'ammonium; cet hydrolyse peut se faire même avec de l'eau neutre mais le rendement en cétones dans ce cas là est plus faible (3 à 8 %).

La réaction des schéma-1 et 2 est suivie en RMN du <sup>31</sup>P. Un prélèvement effectué une demi heure après addition de la solution de cyanoalkylphosphonate à l'organométallique montre deux signaux l'un intense attribuable au cyanoalkylphosphonate **1** δ<sup>31</sup>P((Eto)<sub>2</sub>P(O)-CH<sub>2</sub>-CN= 14,7 ppm) et l'autre plus déblindé et de faible intensité caractéristique de la cétone phosphorylée (δ<sup>31</sup>P(**2a**)= 23,5 ppm). Avec le temps l'intensité du signal le plus déblindé augmente et celle du signal le plus blindé diminue. On hydrolyse dès que disparaît le signal caractéristique du cyanoalkylphosphonate de départ (environ 12 heures après).

## ETUDE SPECTROSCOPIQUE

Les composés **2** et **3** ont été identifiés par spectroscopie IR et de RMN (<sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, <sup>31</sup>P).

- En IR les bandes de vibrations de valence  $\nu_{P=O}$  et  $\nu_{P-O-C}$  ont des fréquences qui ne s'écartent guère de celles observées dans les cyanoalkylphosphonates **1** de départ. L'absorption relative au vibreur  $C=O$  apparaît sous forme d'une large bande peu intense vers  $1700\text{ cm}^{-1}$ . Les fréquences les plus élevées sont notées pour  $R = R'-CH-CO_2Et$  à  $1725\text{ cm}^{-1}$ ).
- L'examen des données de RMN du  $^1H$  des composés **2** et **3** montre que le remplacement du groupe cyano par le groupe carbonyle affecte peu les déplacements chimiques des protons des substituants portés par le phosphore. Cependant, les signaux relatifs aux groupements méthylènes liés au phosphore quand  $n=1$  apparaissent toujours sous forme d'un doublet avec une constante de couplage  $^2JP-H$  de l'ordre de 20Hz. Quand  $n=2$  ( $\text{>P(O)-CH}_2\text{-CH}_2\text{-C(O)-}$ ) les protons des groupements méthylènes apparaissent sous forme d'un triplet pour le  $CH_2$  à proximité du groupement carbonyle ( $\delta_{CH_2}=2,4$ ), car ils sont couplés uniquement avec deux protons équivalents et d'un triplet dédoublé dû au couplage avec l'atome de phosphore ( $\delta_c=2,9$ ) pour l'autre groupement  $CH_2$ . Quand  $n=3$  ( $\text{>P(O)-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-C(O)-}$ ) les protons des trois groupements méthylènes sont couplés entre eux, celui qui est à proximité du phosphore ( $\delta_{Ha}=3,0\text{ ppm}$ ) apparaît sous forme d'un triplet dédoublé, celui du milieu ( $\delta_{Hb}=2\text{ ppm}$ ) sous forme d'un multiplet car il est couplé en même temps avec les quatre protons voisins (avec deux constantes de couplage  $^2JH-H$  différentes) et avec l'atome de phosphore ( $^3JP-H$  de l'ordre de 5 Hz), le dernier groupement  $CH_2$  ( $\delta_{Hc}=2,4\text{ ppm}$ ) apparaît sous forme d'un triplet. (ces valeurs de déplacement chimique sont données pour le composé **2c**).
- Pour un même environnement du phosphore, la variation du substituant R (allyl, ester ou propyl) est sans effet appréciable sur le déplacement chimique du  $^{31}P$  (entre 0 et 1 ppm) qui apparaît conformément aux données de la littérature<sup>(20)</sup> vers 25 ppm; ce déplacement apparaît par contre comme dépendre de l'environnement du phosphore, en effet, le passage des cétones dérivant de  $(Ph)_2P(O)-$  aux cétones dérivant de  $(EtO)_2P(O)-$  se traduit par un déblindage d'environ 4 ppm; ce phénomène peut être expliqué par l'augmentation du pouvoir électrodonneur quand on remplace le groupement phényle par le groupement alcoyle.
- Les déplacements chimiques du  $^{13}C$  des composés **2** et **3** sont consignés dans le tableau suivant. Ces données sont en accord avec la structure des

produits synthétisés. On note que les déplacements chimiques des carbones  $C_1$ ,  $C_2$  et  $C_3$  restent presque inchangés par rapport à leurs valeurs dans les cyanoalkylphosphonates **1**. Le signal du carbone du groupement  $C=O$  est présent vers 200 ppm. Les carbones  $C_5$ ,  $C_6$  et  $C_7$  des groupements introduits par l'organozincique résonnent sur les spectres conformément aux données de la littérature.

En conclusion, nous avons étudié l'action des zinciques du bromoallyl, des  $\alpha$ -bromoesters et du bromoacide butanoïque sur les phosphonates  $\beta$ ,  $\gamma$  et  $\delta$ -cyanés **1** en vue de synthétiser des  $\beta$ ,  $\gamma$  et  $\delta$ -cétophosphonates **2** et **3**. Cette réaction est d'une grande importance synthétique puisqu'elle permet d'introduire, en une seule opération, un ou deux groupements fonctionnels en  $\beta$ ,  $\gamma$  et  $\delta$  d'un groupement phosphoré. Des composés bi ou tri fonctionnels de ce type sont, à notre connaissance, rarement obtenus

## PARTIE EXPERIMENTALE

Les spectres de RMN du  $^1H$ ,  $^{13}C$  et  $^{31}P$  ont été enregistrés en solution dans  $CDCl_3$  sur un spectrographe Bruker 300. Les déplacements chimiques, exprimés en ppm, sont comptés positivement à champ faible par rapport au TMS comme référence interne pour  $^1H$  et  $^{13}C$  et par rapport à  $H_3PO_4$  à 85% comme référence externe pour le  $^{31}P$ . Pour la RMN du proton, les multiplicités des signaux sont indiqués par les abréviations suivantes: s: singulet, d: doublet, t: triplet, q: quadruplet, td: triplet dédoublé, m: multiplet.

Les spectres IR ont été réalisés en solution dans  $CHCl_3$  sur un spectromètre Perkin-Elmer modèle 681 dont la précision de mesure est de  $2\text{ cm}^{-1}$  dans le domaine de 400 à  $3500\text{ cm}^{-1}$ .

### Synthèse des cyanoalkylphosphonates **1**

Les cyanoalkylphosphonates **1** sont préparés en chauffant à reflux pendant quelques heures (environ 03 heures) un mélange équimoléculaire de trialkylphosphite ou de l'éthoxydiphénylphosphine et du chloroalkylnitrile. Ils sont obtenus après distillation (quand  $Y = EtO$ ), ou recristallisation dans le chloroforme (quand  $Y = Ph$ ), avec un rendement de 85% (réaction d'Arbusov)<sup>21</sup>.

|     |       | R   |       |                 |       | Y  |             |       |
|-----|-------|---|-------|-----------------|-------|--|-------------|-------|
|     |       | $\begin{array}{c} \text{O} \qquad \qquad \text{O} \\ \parallel \qquad \qquad \parallel \\ (\text{Y})_2 \text{P}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}-\text{R} \\ \quad \quad \quad 1 \quad \quad 2 \quad \quad 3 \quad \quad 4 \end{array}$ |       |                 |       | $\begin{array}{l} -\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2 \quad -\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \quad \text{C}_6\text{H}_5 \\ \quad \quad \quad 5 \quad 6 \quad 7 \quad \quad \quad 8 \quad 9 \quad \quad 8 \\ -\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \quad -\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \quad \text{C}_6\text{H}_5 \\ \quad \quad \quad 5 \quad 6 \quad 7 \quad \quad \quad 8 \quad 9 \quad \quad 8 \\ -\text{CH}(\text{R}')-\text{CO}_2\text{CH}_2-\text{CH}_3 \quad -\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \quad \text{C}_6\text{H}_5 \\ \quad \quad \quad 5 \quad \quad \quad 6 \quad 7 \quad 8 \quad \quad \quad 11 \quad 12 \quad \quad 11 \\ (\text{R}' = -\text{CH}_3, -\text{CH}_2-\text{CH}_3) \\ \quad \quad \quad 9 \quad \quad \quad 9 \quad 10 \end{array}$ |             |       |
|     | 2a    | 2b  | 2c    | 2d              | 2e    | 2f   | 2g          | 2h    |
| C1  | 40,2  | 20,5  | 38,4  | 41,0            | 20,8  | 40,6   | 40,8        | 40,6  |
| C2  | —     | 31,4  | 18,5  | —               | 32,1  | —  | 32,0        | 19,5  |
| C3  | —     | —   | 31,6  | —               | —     | —  | —           | 32,3  |
| C4  | 198,0 | 196,5   | 200,2 | 198,2           | 198,5 | 195,8  | 196,2       | 197,0 |
| C5  | 37,5  | 38,8  | 39,6  | 39,3            | 39,2  | 44,1   | 43,5        | 42,8  |
| C6  | 78,5  | 80,2  | 77,8  | 79,4            | 79,5  | 205,5  | 205,0       | 204,7 |
| C7  | 95,2  | 94,6  | 94,8  | 94,0            | 95,4  | 62,0   | 61,8        | 61,5  |
| C8  | 61,3  | 60,8  | 62,0  | (121,3 – 133,6) |       | 15,3   | 15,7        | 15,5  |
| C9  | 15,9  | 15,8  | 16,0  | —               | —     | 15,4   | 15,5        | 15,4  |
| C10 | —     | —   | —     | —               | —     | —  | —           | —     |
| C11 | —     | —   | —     | —               | —     | 60,5   | 61,0        | 60,8  |
| C12 | —     | —   | —     | —               | —     | 15,8   | 15,6        | 15,7  |
|     | 2i    | 2j  |       |                 | 3a    | 3b   | 3c          |       |
| C1  | 40,7  | 40,8  |       |                 | 40,1  | 41,2   | 41,3        |       |
| C2  | —     | —   |       |                 | —     | 31,7   | —           |       |
| C3  | —     | —   |       |                 | —     | —  | —           |       |
| C4  | 196,5 | 198,3   |       |                 | 198,1 | 200,5  | 196,8       |       |
| C5  | 43,0  | 42,4  |       |                 | 38,6  | 39,2   | 38,8        |       |
| C6  | 205,4 | 204,6   |       |                 | 26,8  | 27,0   | 26,5        |       |
| C7  | 61,4  | 61,6  |       |                 | 15,3  | 15,5   | 16,0        |       |
| C8  | 15,6  | 15,4  |       |                 | 61,8  | 62,1   | 120,4–135,2 |       |
| C9  | 20,5  | 15,2  |       |                 | 16,1  | 15,9   | —           |       |
| C10 | —     | —   |       |                 | —     | —  | —           |       |
| C11 | 61,5  | 118–132   |       |                 | —     | —  | —           |       |
| C12 | 15,6  | —   |       |                 | —     | —  | —           |       |



## Synthèse des organozinciques

La synthèse des organozinciques a été réalisée selon les références<sup>22, 23</sup> pour le bromure d'allylzinc et le zincique du bromacétate d'éthyle et suivant la référence<sup>(24)</sup> pour le zincique de l'acide  $\alpha$ -bromobutanoïque.

## Synthèse des cétones phosphonatées 2 et 3

A 0,1 mole d'organozincique en dispersion dans 20 ml de THF anhydre et maintenu sous agitation et sous azote, on ajoute goutte à goutte une solution de 0,1 mole de cyanoalkylphosphonate **1** dans 30 ml de THF anhydre. L'addition terminée, on laisse le mélange réactionnel sous agitation et sous reflux de THF pendant un temps de réaction (tr.), puis on l'hydrolyse par une solution aqueuse saturée de chlorure d'ammonium à 0°C. On extrait à l'éther, on sèche la phase organique sur  $\text{MgSO}_4$  et on élimine le solvant. Le résidu obtenu est purifié par chromatographie sur colonne de gel de silice en utilisant un mélange (70/30) d'acétate d'éthyle et de cyclohexane comme éluant, quand les produits sont des solides on les récupèrent et on les recristallisent dans le THF.

**2a** Huile, Rdt= 62 %, IR:  $\nu_{\text{C=O}}$  = 1700,  $\nu_{\text{P=O}}$  = 1240,  $\nu_{\text{P-O-C}}$  = 1035,  $^{31}\text{P}$ -RMN= 23,5,  $^1\text{H}$ -RMN: 1.3 (t, 6H), 2.3 (d, 2H), 3.0 (d,  $^2\text{JPH}$  = 22 Hz, 2H), 4.1 (q, 4H), 5.0 (m, 2H), 5.6 (m, 1H).

**2b** Huile, Rdt= 58 %, IR:  $\nu_{\text{C=O}}$  = 1700,  $\nu_{\text{P=O}}$  = 1240,  $\nu_{\text{P-O-C}}$  = 1040,  $^{31}\text{P}$ -RMN= 24,5,  $^1\text{H}$ -RMN: 1.3 (t, 6H), 2.2 (d, 2H), 2.4 (t, 2H), 2.9 (td, 2H), 4.1 (q, 4H), 5.0 (m, 2H), 5.7 (m, 1H).

**2c** Huile, Rdt= 62 %, IR:  $\nu_{\text{C=O}}$  = 1700,  $\nu_{\text{P=O}}$  = 1240,  $\nu_{\text{P-O-C}}$  = 1050,  $^{31}\text{P}$ -RMN= 23.5,  $^1\text{H}$ -RMN: 1.3 (t, 6H), 2.0 (m, 2H), 2.2 (d, 2H), 2.4 (t, 2H), 3.0 (td, 2H), 4.1 (q, 4H), 5.0 (m, 2H), 5.8 (m, 1H).

**2d** Rdt= 66 %, F= 107°C, IR:  $\nu_{\text{C=O}}$  = 1700,  $\nu_{\text{P=O}}$  = 1240,  $^{31}\text{P}$ -RMN= 27,0,  $^1\text{H}$ -RMN: 2.3 (d, 2H), 3.0 (d,  $^2\text{JPH}$  = 19 Hz, 2H), 5.1 (m, 2H), 5.7 (m, 1H), 7.5 (m, 10H).

**2e** Rdt= 63 %, F= 116°C, IR:  $\nu_{\text{C=O}}$  = 1690,  $\nu_{\text{P=O}}$  = 1240,  $^{31}\text{P}$ -RMN= 26.8,  $^1\text{H}$ -RMN: 2.2 (d, 2H), 2.4 (t, 2H), 3.0 (td, 2H), 5.0 (m, 2H), 5.8 (m, 1H), 7.5 (m, 10H).

**2f** Huile, Rdt= 75 %, IR:  $\nu_{\text{CO}_2\text{Et}}$  = 1725,  $\nu_{\text{C=O}}$  = 1700,  $\nu_{\text{P=O}}$  = 1250,  $\nu_{\text{P-O-C}}$  = 1040,  $^{31}\text{P}$ -RMN= 25,6,  $^1\text{H}$ -RMN : 1.0 (d, 3H), 1.4 (t, 9H), 3.1 (d,  $^2\text{JPH}$  = 21 Hz, 2H), 3.3 (q, 1H), 4.1 (q, 6H).

**2g** Huile, Rdt= 65 %, IR:  $\nu_{\text{CO}_2\text{Et}}$  = 1725,  $\nu_{\text{C=O}}$  = 1700,  $\nu_{\text{P=O}}$  = 1255,  $\nu_{\text{P-O-C}}$  = 1040,  $^{31}\text{P-RMN}$  = 24,5,  $^1\text{H-RMN}$ : 1.0 (d, 3H), 1.4 (t, 9H), 2.4 (t, 2H), 3.0 (td, 2H, 3.4 (q, 1H) 4.1 (q, 6H).

**2h** Huile, Rdt= 65 %, IR:  $\nu_{\text{CO}_2\text{Et}}$  = 1725,  $\nu_{\text{C=O}}$  = 1700,  $\nu_{\text{P=O}}$  = 1260,  $\nu_{\text{P-O-C}}$  = 1040,  $^{31}\text{P-RMN}$  = 24,5,  $^1\text{H-RMN}$ : 1.0 (d, 3H), 1.4 (t, 9H), 2.0 (m, 2H), 2.4 (t, 2H), 3.0 (td, 2H), 3.4 (q, 1H), 4.1 (q, 6H).

**2i** Huile, Rdt= 73 %, IR:  $\nu_{\text{CO}_2\text{Et}}$  = 1728,  $\nu_{\text{C=O}}$  = 1700,  $\nu_{\text{P=O}}$  = 1260,  $\nu_{\text{P-O-C}}$  = 1040,  $^{31}\text{P-RMN}$  = 24,8,  $^1\text{H-RMN}$ : 1.0 (t, 3H), 1.4 (t, 9H), 3.0 (d,  $^2\text{JPH}$  22 Hz, 2H), 3.5 (t, 1H), 2.4 (m, 2H), 4.1 (q, 6H).

**2j** Rdt= 57 %, F= 138°C, IR:  $\nu_{\text{CO}_2\text{Et}}$  = 1725,  $\nu_{\text{C=O}}$  = 1700,  $\nu_{\text{P=O}}$  = 1240,  $^{31}\text{P-RMN}$  = 26,6,  $^1\text{H-RMN}$ : 1.0 (d, 3H), 1.4 (t, 3H), 3.1 (d,  $^2\text{JPH}$  = 18.5 Hz, 2H), 3.3 (q, 1H), 4.1 (q, 2H), 7.5 (m, 10H).

**3a** Huile, Rdt= 55 %, IR:  $\nu_{\text{C=O}}$  = 1700,  $\nu_{\text{P=O}}$  = 1250,  $\nu_{\text{P-O-C}}$  = 1040,  $^{31}\text{P-RMN}$  = 24.5,  $^1\text{H-RMN}$ : 1.0 (t, 3H), 1.3 (t, 6H), 2.0 (m, 2H), 2.3 (d, 2H), 3.0 (d,  $^2\text{JPH}$  = 21 Hz, 2H), 4.1 (q, 4H).

**3b** Huile, Rdt= 58 %, IR:  $\nu_{\text{C=O}}$  = 1700,  $\nu_{\text{P=O}}$  = 1240,  $\nu_{\text{P-O-C}}$  = 1045,  $^{31}\text{P-RMN}$  = 25.5,  $^1\text{H-RMN}$ : 1.0 (t, 3H), 1.4 (t, 6H), 2.0 (m, 2H), 2.2 (d, 2H), 2.4 (t, 2H), 3.0 (td, 2H), 4.1 (q, 4H).

**3c** Rdt= 56 %, F= 124°C, IR:  $\nu_{\text{C=O}}$  = 1700,  $\nu_{\text{P=O}}$  = 1235,  $^{31}\text{P-RMN}$  = 26.5,  $^1\text{H-RMN}$ : 1.0 (t, 3H), 2.3 (m, 4H), 3.1 (d,  $^2\text{JPH}$  = 18 Hz, 2H), 7.5 (m, 10H).

## Références

- (1) J. M. Varlet, N. Collignon et P. Savignac, *Tetrahedron*, 37, (21) 3713 (1981).
- (2) E. E. Aboujaoude, N. Collignon et P. Savignac, *Phosphorus and Sulfur*, 31, 231 (1987).
- (3) B. E. Maryanoff et A. B. Reitz, *Chem. Rev.* 89, 863 (1989).
- (4) S. M. Ruder et V. R. Kulkarni, *Synthesis*, 945 (1993).
- (5) S. M. Ruder et V. R. Kulkarni, *J. Chem. Soc. Commun.* (18), 2119 (1994). *J. Org. Chem.*, 55, 1198 (1990).
- (7) N. Ayed, B. Baccar, F. Mathis et R. Mathis, *Phosphorus and Sulfur*, 10 387 (1981).
- (8) A. Ben Akacha, N. Ayed et B. Baccar, *Phosphorus and Sulfur*, 40, 63 (1988).
- (9) A. Ben Akacha, N. Ayed et B. Baccar, *Phosphorus and Sulfur*, 55, 205 (1991).
- (10) F. Mathey et P. Savignac, *Tetrahedron*, 34, 649 (1978).
- (11) C. Herzig et J. Gasteiger, *Chem. Ber.*, 115, 601 (1982).
- (12) P. Sampson, G. B. Hammond et D. F. Wiemer, *J. Org. Chem.* 52, 4342 (1986).
- (13) T. Calogeropoulou, G. B. Hammond et D. F. Wiemer, *J. Org. Chem.* 52, 4185 (1987).
- (14) B. Corbel, D. Hernot, J. P. Haelters et G. Sturtz, *Tetrahedron Letters*, 28, (52), 6605 (1987).
- (15) A. A. Tolmachev, L. N. Morozova, A. N. Kostyuk, R. D. Lampeka, E. S. Kozlov et A. M. Pinchuk, *ZH. Obshch. Khim.* 59, (10), 2388 (1989). *C. A.* 112, 139184 n (1990).
- (16) K. Lee et D. F. Wiemer, *J. Org. Chem.*, 56, 5556 (1991).
- (17) A. A. Tolmachev, A. V. Podgornyi, A. N. Kostyuk, I. F. Tsymbal, E. S. Kozlov et A. M. Pinchuk, *ZH. Obshch. Khim.* 62, (6), 1422 (1992).

- (18) K. Dea Young, K. Myeon Sik, J. Chem. Soc. Perkin Trans 1 (23) 3359 (1994). C. A. 118, 102079 e (1993).
- (19) G. Sturtz, Soc. Chim. Fr. 384, 2333; 385, 2340; 386, 2349 (1964).
- (20) Y. K. Rodi, L. Lopez, J. Bellan, J. Barrans et M. Essassi; Phosphorus, Sulfur and Silicon, 85, 225, (1993).
- (21) B. A. Arbusov et V. S. Vinogradova, Izvest. Akad. Nauk. SSSR. Otdel Khim. Nauk. 54 (1957) et 41 (1959). C. A. 53, 15035 (1959).
- (22) E. E. Blaise, C. R. Acad. Sci. 132, 38 (1901) et 133, 1217 (1901).
- (23) H. B. Kagan et Y. Heng Suen, Bull. Soc. Chim. 1619 (1966).
- (24) M. Bellasoued et M. Gaudemar, J. Organometallic Chem., 81, 139 (1974).