

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 DESIMINES SUR LES MONOCHLOROPHOSPHINES: NOUVELLE VOIE D'ACCES A DES CETONES β -PHOSPHORYLEES

Soufiane Touil^a; Hedi Zantour^a

^a Laboratoire de Synthèse Organique, Département de Chimie, Faculté des Sciences de Tunis, Tunis, Tunisie

To cite this Article Touil, Soufiane and Zantour, Hedi(2001) 'ACTION DESIMINES SUR LES MONOCHLOROPHOSPHINES: NOUVELLE VOIE D'ACCES A DES CETONES β -PHOSPHORYLEES', *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 175: 1, 183 — 192

To link to this Article: DOI: 10.1080/10426500108040266

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/10426500108040266>

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 IMINES SUR LES MONOCHLOROPHOSPHINES: NOUVELLE VOIE D'ACCES A DES CETONES β -PHOSPHORYLEES

SOUFIANE TOUIL et HEDI ZANTOUR*

*Laboratoire de Synthèse Organique, Département de Chimie, Faculté des Sciences
de Tunis, 1060 – Tunis (Tunisie)*

(soumis le 9 Janvier 2001 ; accepté le 22 Février 2001)

The reaction of imines **I** with monochlorophosphines leads to β -phosphorylketones obtained in the ketonic **2** or enolic forms **2'**. The structure of all obtained products is confirmed by NMR and IR spectroscopy.

Keywords: β -Phosphorylketones; imine; ^{31}P NMR; ^{13}C NMR; ^1H NMR; IR

1- INTRODUCTION

La synthèse des cétones β -phosphorylées connaît un grand essor depuis quelques années^[1-10]. L'intérêt des chimistes pour ces composés s'explique notamment à travers leurs applications comme intermédiaires de synthèse de divers produits naturels^[11-13] et comme agents complexes permettant l'extraction de cations métalliques tel que l'uranium(VI)^[14].

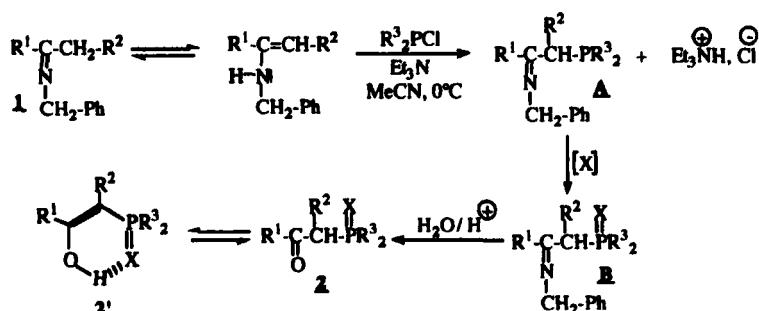
Dans le cadre de nos recherches sur la synthèse et la réactivité des cétones phosphorylées^[15-17], nous avons proposé une synthèse de cétones β -phosphonatées cycliques dont l'étape clé est une phosphorylation des cyclanones via leurs énamines^[9].

Le présent travail vise à compléter et à développer ces recherches. Nous montrons en effet que l'action des imines sur les monochlorophosphines, suivie d'oxydation, de sulfuration ou de sélénation puis d'hydrolyse acide, constitue une voie plus simple et plus générale permettant l'accès à des cétones β -phosphorylées aliphatiques et cycliques.

* Correspondant.

2- RESULTATS ET DISCUSSION

L'action des imines sur les monochlorophosphines, réalisée dans l'acetonitrile en présence d'une quantité équimoléculaire de triéthylamine, permet d'accéder, dans une première étape, à un intermédiaire à phosphore tricoordonné **A**. Une oxydation, sulfuration ou sélénation subséquente conduit à un deuxième intermédiaire à phosphore tétracoordiné **B** lequel, par hydrolyse acide, engendre la cétone β -phosphorylée sous sa forme cétonique **2** ou énolique **2'** (Schéma 1). En effet, nous avons constaté que les cétones β -phosphorylées aliphatiques sont obtenues exclusivement sous la forme tautomère énolique **2'** favorisée grâce au milieu acide (lors de l'hydrolyse acide) et stabilisée par une liaison hydrogène intramoléculaire. Ainsi, nous observons sur les spectres infrarouge des composés **2'** une bande large centrée vers 3365 cm^{-1} c'est à dire dans la région caractéristique des vibrateurs O-H associés. Cette bande ne disparaît pas à forte dilution ce qui confirme l'existence d'une liaison hydrogène intramoléculaire.



	2a	2b	2c	2d	2e		
R¹	(CH ₂) ₄	(CH ₂) ₃	(CH ₂) ₄	CH ₃ -CH-(CH ₂) ₃	CH ₃ -CH-(CH ₂) ₃		
R²	OEt	OEt	Ph	Ph	Ph		
R³	O	O	Se	S	O		
X	S	S	S	O	O		
2f	2'g	2'h	2'i	2'j	2'k	2'l	2'm
R¹	Ph	Me	Et	Me	Et	Ph	Et
R²	H	H	H	H	H	H	H
R³	Ph	Ph	Ph	Ph	Ph	OEt	Ph
X	S	S	S	O	O	O	Se

SCHÉMA 1

Pour les cétones β -phosphorylées cycliques, en revanche, on n'observe que la forme cétonique **2** probablement à cause d'une géométrie défavorable à la chélation^[19].

Sur le plan mécanistique, la formation de la liaison carbone-phosphore dans l'intermédiaire **A** est facilement rationalisée en tenant compte du fait que l'imine **I** est en équilibre tautomère avec la forme énamine qui réagit avec la monochlorophosphine. On notera ici que le processus est complètement régiosélectif; en effet dans le cas des imines disymétriques, la réaction se fait uniquement du côté du carbone en α de l'insaturation C=N le moins substitué, qui correspond à la forme énamine la plus réactive.

Nous avons suivi les différentes étapes de la réaction par RMN du ^{31}P . Nous décrivons, à titre d'exemple, ce que l'on observe lors de la synthèse du composé **2'f** ($\text{R}^1 = \text{Ph}$, $\text{R}^2 = \text{H}$, $\text{R}^3 = \text{Ph}$, $\text{x} = \text{S}$): Lorsque l'on ajoute la P-chlorodiphénylphosphine ($\text{R}^3 = \text{Ph}$) au mélange contenant l'imine **I** ($\text{R}^1 = \text{Ph}$, $\text{R}^2 = \text{H}$) et la triéthylamine dans l'acétonitrile, on observe sur le spectre de RMN du ^{31}P réalisé à la fin de l'addition, deux signaux, l'un à 82,9 ppm relatif à Ph_2PCl et l'autre à -23,9 ppm attribuable à l'intermédiaire à phosphore tricoordiné **A** (Schéma 1). Le signal à 82,9 ppm diminue d'intensité avec le temps au profit de celui à -23,9 ppm pour disparaître complètement au bout d'une heure d'agitation à 0°C. Lorsqu'on ajoute ensuite une quantité équimolaire de soufre, on voit apparaître à côté du signal à -23,9 ppm un nouveau signal vers 61,8 ppm indiquant le passage d'un P^{III} (intermédiaire **A**) à un P^{IV} (intermédiaire **B**). Le signal à -23,9 ppm disparaît au bout de 30 minutes de chauffage à 40°C. L'hydrolyse acide fait disparaître le signal à 61,8 ppm et fait apparaître un autre à 62,2 ppm correspondant au composé **2' f**.

3- ETUDE SPECTROGRAPHIQUE

Les données de la spectroscopie IR et de RMN du ^1H , du ^{31}P et du ^{13}C confirment la structure des composés **2** et **2'** obtenus.

3-1 Cas des composés **2**

Les spectres IR des composés **2** présentent les caractéristiques des principaux groupements fonctionnels: $\nu_{\text{C=O}}$ vers 1710–1735 cm^{-1} , $\nu_{\text{P=O}}$ vers 1260 cm^{-1} , $\nu_{\text{P=S}}$ et $\nu_{\text{P=Se}}$ vers 1100 cm^{-1} .

L'analyse des données de la RMN du ^1H et du ^{13}C montre que les deux groupements éthoxyle ainsi que les deux groupements phényle directement liés au phosphore sont magnétiquement non équivalents. Ceci peut être dû au fait que le phosphore est en α d'un carbone asymétrique^[17].

Pour les composés présentant deux carbones asymétriques(cétones **2d** et **2e**), nous observons sur les spectres de RMN du ^1H , du ^{31}P et du ^{13}C , un dédoublement de certains signaux. Un tel dédoublement peut être attribué à la coexistence de deux diastéréoisomères. Nous désignerons par l'indice 1 le majoritaire et par l'indice 2 le minoritaire.

3-2 Cas des composés 2'

L'analyse des spectres IR et de RMN des composés 2' montre que ces derniers sont obtenus exclusivement sous la forme énolique. En effet, nous observons sur les spectres IR des composés 2' une bande large centrée vers 3365 cm^{-1} correspondant au vibrateur O-H qui apparaît comme associé. Nous retrouvons d'autre part la bande d'absorption relative au vibrateur C=C de la fonction énol qui apparaît vers 1667 cm^{-1} . Les bandes relatives aux vibrateurs P=O, P=S et P=Se apparaissent vers 1265, 1095 et 1100 cm^{-1} respectivelement.

En RMN du ^1H , on note en particulier, la présence d'un singulet large vers 9,7 ppm correspondant au proton du motif OH.

D'autres preuves de structure des énols 2' sont fournies par la RMN du ^{13}C . Nous relevons en effet les signaux des divers types de carbones et en particulier ceux correspondant aux carbones C₁ et C₂ qui apparaissent respectivement vers 170 et 127 ppm (Tableau II).

4. PARTIE EXPLRIMENTALE

Les spectres de RMN du ^1H , ^{31}P et ^{13}C ont été enregistrés en solution dans CDCl₃sur un spectromètre Bruker 300. Les déplacements chimiques, exprimés en ppm, sont comptés positivement à champ faible par rapport au TMS comme référence interne pour le ^1H et le ^{13}C et par rapport à H₃PO₄ à 85% comme référence externe pour le ^{31}P . Les constantes de couplage sont exprimées en Hz. Pour la RMN du ^1H , les multiplicités des signaux sont indiquées par les abréviations suivantes: s: singulet, d: doublet, t: triplet, q: quadruplet, qp: quintuplet, m: multiplet.

TABLEAU IRMN du ^{13}C pour les composés 2; δ en ppm (J_{CP} en Hz)

	R^1	R^2	R^3			
	$\text{CH}_2-\overset{\overset{\text{R}^2}{\text{X}}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2)$	$\text{CH}_2-\overset{\overset{\text{R}^2}{\text{X}}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2)$	$\text{CH}_3-\overset{\overset{\text{R}^3}{\text{O}}}{\underset{\text{g}}{\text{C}}}(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})-\text{P}=\text{X}$			
2	$\text{R}^1-\overset{\overset{\text{R}^2}{\text{X}}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}(\text{CH}_2-\text{PR}^3_2)$	$\text{CH}_3-\overset{\overset{\text{R}^2}{\text{X}}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2)$	$\text{CH}_3-\overset{\overset{\text{R}^3}{\text{O}}}{\underset{\text{g}}{\text{C}}}(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})-\text{P}=\text{X}$			
	<i>2a</i>	<i>2b</i>	<i>2c</i>			
			$2d_I$			
			$2d_2$			
			$2e_I$			
			$2e_2$			
C_1	206,1(3,9)	213,7(6,0)	207,0(5,8)	208,7	207,3(3,7)	207,9
C_2	50,4(132,7)	46,5(136,5)	52,2(42,6)	53,8(58,1)	51,4(40,7)	53,5(60,8)
C_3	28,1(4,9)	25,0	26,3(3,9)	28,8	28,0(2,9)	29,5
C_4	22,8(5,8)	21,8(7,0)	23,3(8,5)	25,4(13,1)	21,4(4,4)	25,2(14,0)
C_5	26,8	39,7	28,3	36,2	34,4	36,3
C_6	41,8(2,1)	—	42,5	46,7(2,9)	45,5	46,1(7,5)
C_7	—	—	—	14,4	14,6	14,2
C_8	16,2(6,9)	16,1(5,8)	128,0-132,8	128,0-133,5	128,0-133,5	127,8-133,0
C_8'	16,4(6,9)	16,3(5,8)	128,0-132,8	128,0-133,5	128,0-133,5	127,8-133,0
C_9	62,0(7,0)	62,1(6,3)	—	—	—	—
$\text{C}_{9'}$	62,4(7,0)	62,5(6,3)	—	—	—	—

TABLEAU II RMN du ^{13}C pour les composés 2 : δ en ppm (J_{CP} en Hz)

	2^f	2^g	2^h	2^i	2^j	2^k	2^l	2^m
	R^1	R^2	R^3	C_6^3H_5	H	X	C_6^5H_5	X
2'	R^1	R^2	PR^3_2	CH_3	CH_3	CH_3	CH_3OCH_2	CH_2O
				CH_2	CH_3	CH_3		
C₁	170,1	171,3	170,3	170,0	170,0	169,8	169,8	169,7
C₂	127,3(79,9)	127,6(87,9)	127,2(77,7)	127,3(68,3)	127,5(66,8)	125,4(158,5)	127,4(45,0)	127,2(45,0)
C₃	126,4-143,7	30,3	45,2	31,8	45,0	126,0-137,9	125,9-138,8	45,2
C₄	-	-	7,9	-	7,9	-	-	8,0
C₅	126,4-143,7	126,0-143,8	126,1-143,9	125,8-139,3	126,2-139,4	16,4(6,9)	125,9-138,8	126,7-138,6
C₆	-	-	-	-	-	62,(N,5,8)	-	-

Les spectres IR ont été réalisés en solution dans le CHCl₃ sur un spectromètre Perkin Elmer Paragon 1000 PC dont la précision de mesure est de 4 cm⁻¹ dans le domaine 4000 – 400 cm⁻¹.

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

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

4–1 Synthèse des imines 1

Les imines **I** ont été synthétisées par des méthodes empruntées à la littérature^[18,19].

4–2 Synthèse des composés 2 et 2'

A un mélange de 0,01 mole d'imine, 0,012 mole de triéthylamine et 50 mL de MeCN anhydre, refroidi dans un bain de glace-sel et maintenu sous atmosphère d'azote, on ajoute goutte à goutte et sous agitation une solution de 0,01 mole de monochlorophosphine dans 30 mL de MeCN. On maintient l'agitation pendant une heure puis on traite par le DMSO, le soufre ou le sélénum comme indiqué ci-dessous.

a) *Oxydation*

L'oxydation du phosphore est réalisée en ajoutant au mélange réactionnel précédent 0,01 mole de DMSO. Après 2 heures de reflux, on ajoute 30 mL d'une solution aqueuse à 30% d'AcOH et laisse agiter à 40°C pendant une heure. Après retour à la température ambiante, on extrait avec 100 mL de CHCl₃. La phase organique obtenue est lavée avec 100 mL d'une solution aqueuse saturée de NaHCO₃, séchée sur MgSO₄ puis concentrée sous vide. Le résidu obtenu est chromatographié sur colonne de gel de silice en utilisant un mélange AcOEt / hexane: 8 / 1, comme éluant.

b) *Sulfuration*

On ajoute au mélange réactionnel 0,01 mole de fleur de soufre et laisse agiter à 40°C pendant 30 minutes. On additionne alors 30 mL d'une solution aqueuse à 30% d'AcOH et maintient l'agitation à 40°C pendant une heure. Après retour à la température ambiante, on extrait avec 100 mL de

CHCl_3 . La phase organique obtenue est lavée avec 100 mL d'une solution aqueuse saturée de NaHCO_3 , séchée sur MgSO_4 puis concentrée sous vide. Le résidu obtenu est chromatographié sur colonne de gel de silice en utilisant un mélange $\text{AcOEt} / \text{hexane}$: 8 / 1, comme éluant.

c) Sélénation

On ajoute au mélange réactionnel 0,01 mole de sélénium. Après 12 heures de reflux, on ajoute 30 mL d'une solution aqueuse à 30% d' AcOH et laisse agiter à 40°C pendant une heure. Après retour à la température ambiante, on extrait avec 100 mL de CHCl_3 . La phase organique obtenue est lavée avec 100 mL d'une solution aqueuse saturée de NaHCO_3 , séchée sur MgSO_4 puis concentrée sous vide. Le résidu obtenu est chromatographié sur colonne de gel de silice en utilisant un mélange $\text{AcOEt} / \text{hexane}$: 8 / 1, comme éluant.

2a^[20-22]: Huile; Rdt = 76%; RMN ^{31}P : δ = 23,7; RMN ^1H : δ = 1,18(t; 3H; $^3J_{\text{HH}} = 7,0$; $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-O}$); 1,26(t; 3H; $^3J_{\text{HH}} = 7,0$; $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-O}$); 1,64–2,70(m; 8H; $(\text{CH}_2)_4$); 2,90–3,06(m; 1H; CH-P=O); 4,00(qp; 2H; $^3J_{\text{HH}} = ^3J_{\text{PH}} = 7,0$; $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-O}$); 4,14(qp; 2H; $^3J_{\text{HH}} = ^3J_{\text{PH}} = 7,0$; $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-O}$); IR: $\nu_{\text{C=O}} = 1713 \text{ cm}^{-1}$; $\nu_{\text{P=O}} = 1260 \text{ cm}^{-1}$.

2b^[20,21]: Huile; Rdt = 72%; RMN ^{31}P : δ = 22,7; RMN ^1H : δ = 1,20(t; 3H; $^3J_{\text{HH}} = 7,0$; $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-O}$); 1,25(t; 3H; $^3J_{\text{HH}} = 7,0$; $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-O}$); 1,76–2,78(m; 6H; $(\text{CH}_2)_3$); 2,93–3,09(m; 1H; CH-P=O); 3,99(qp; 2H; $^3J_{\text{HH}} = ^3J_{\text{PH}} = 7,0$; $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-O}$); 4,12(qp; 2H; $^3J_{\text{HH}} = ^3J_{\text{PH}} = 7,0$; $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-O}$); IR: $\nu_{\text{C=O}} = 1735 \text{ cm}^{-1}$; $\nu_{\text{P=O}} = 1260 \text{ cm}^{-1}$.

2c^[9]: Fusion: 101°C; Rdt = 85%; RMN ^{31}P : δ = 36,8($J_{\text{P-Se}} = 746,4$); RMN ^1H : δ = 1,70–2,63(m; 8H; $(\text{CH}_2)_4$); 3,82–3,96(m; 1H; CH-P=Se); 7,16–8,19(m; 10H; H arom.); IR: $\nu_{\text{C=O}} = 1712 \text{ cm}^{-1}$; $\nu_{\text{P=Se}} = 1100 \text{ cm}^{-1}$.

2d: Fusion: 146°C; Rdt = 96%; RMN ^{31}P : δ = 44,5(2d_1 ; 77%); 45,5(2d_2 ; 23%); RMN ^1H : δ = 0,96(d; 3H; $^3J_{\text{HH}} = 6,2$; CH_3); 1,33–2,54(m; 6H; $(\text{CH}_2)_3$); 3,08–3,99(m; 1H; CH-P=S); 7,27–8,07(m; 10H; H arom.); IR: $\nu_{\text{C=O}} = 1713 \text{ cm}^{-1}$; $\nu_{\text{P=S}} = 1099 \text{ cm}^{-1}$.

2e: Fusion: 120°C; Rdt = 92%; RMN ^{31}P : δ = 30,5(2e_1 ; 72%); 31,3(2e_2 ; 28%); RMN ^1H : δ = 1,00(d; 3H; $^3J_{\text{HH}} = 5,8$; CH_3); 1,36–2,80(m; 6H; $(\text{CH}_2)_3$); 2,98–3,78(m; 1H; CH-P=O); 7,30–8,12(m; 10H; H arom.); IR: $\nu_{\text{C=O}} = 1712 \text{ cm}^{-1}$; $\nu_{\text{P=O}} = 1262 \text{ cm}^{-1}$.

2f: Huile; Rdt = 92%; RMN ^{31}P : δ = 62,2; RMN ^1H : δ = 4,28(d; 1H; $^2J_{\text{PH}} = 6,1$; CH-P=S); 7,20–8,19(m; 15H; H arom.); 9,67(s large; 1H; O-H); IR: $\nu_{\text{O-H}} = 3365 \text{ cm}^{-1}$; $\nu_{\text{C=C}} = 1667 \text{ cm}^{-1}$; $\nu_{\text{P=S}} = 1095 \text{ cm}^{-1}$.

2'g: Huile; Rdt = 90%; RMN ^{31}P : δ = 62,2; RMN ^1H : δ = 2,15(s; 3H; CH₃-C=C); 4,35(d; 1H; $^2\text{J}_{\text{PH}}$ = 5,6; CH-P=S); 7,12-8,14(m; 10H; H arom.); 9,91(s large; 1H; O-H); IR: $\nu_{\text{O}-\text{H}}$ = 3358 cm $^{-1}$; $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ = 1666 cm $^{-1}$; $\nu_{\text{P}=\text{S}}$ = 1095 cm $^{-1}$.

2'h: Huile; Rdt = 87%; RMN ^{31}P : δ = 62,4; RMN ^1H : δ = 1,01 (t; 3H; $^3\text{J}_{\text{HH}}$ = 7,2; CH₃-CH₂); 2,91 (q; 2H; $^3\text{J}_{\text{HH}}$ = 7,2; CH₃-CH₂); 4,22(d; 1H; $^2\text{J}_{\text{PH}}$ = 6,0; CH-P=S); 7,08-8,13(m; 10H; H arom.); 9,59(s large; 1H; O-H); IR: $\nu_{\text{O}-\text{H}}$ = 3367 cm $^{-1}$; $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ = 1667 cm $^{-1}$; $\nu_{\text{P}=\text{S}}$ = 1095 cm $^{-1}$.

2'i: Huile; Rdt = 85%; RMN ^{31}P : δ = 31,1; RMN ^1H : δ = 2,13(s; 3H; CH₃-C=C); 4,50(d; 1H; $^2\text{J}_{\text{PH}}$ = 7,1; CH-P=O); 7,01-7,90(m; 10H; H arom.); 9,10(s large; 1H; O-H); IR: $\nu_{\text{O}-\text{H}}$ = 3369 cm $^{-1}$; $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ = 1667 cm $^{-1}$; $\nu_{\text{P}=\text{O}}$ = 1269 cm $^{-1}$.

2'j: Huile; Rdt = 82%; RMN ^{31}P : δ = 31,0; RMN ^1H : δ = 1,12(t; 3H; $^3\text{J}_{\text{HH}}$ = 6,8; CH₃-CH₂); 2,83(q; 2H; $^3\text{J}_{\text{HH}}$ = 6,8; CH₃-CH₂); 4,54(d; 1H; $^2\text{J}_{\text{PH}}$ = 9,0; CH-P=O); 7,01-7,86(m; 10H; H arom.); 9,83(s large; 1H; O-H); IR: $\nu_{\text{O}-\text{H}}$ = 3369 cm $^{-1}$; $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ = 1667 cm $^{-1}$; $\nu_{\text{P}=\text{O}}$ = 1270 cm $^{-1}$.

2'k: Huile; Rdt = 70%; RMN ^{31}P : δ = 26,0; RMN ^1H : δ = 1,14(t; 6H; $^3\text{J}_{\text{HH}}$ = 7,0; CH₃-CH₂-O); 4,03(qp; 4H; $^3\text{J}_{\text{HH}}=^3\text{J}_{\text{PH}}$ = 7,0; CH₃-CH₂-O); 4,52(d; 1H; $^2\text{J}_{\text{PH}}$ = 6,5; CH-P=O); 7,24-7,83(m; 5H; H arom.); 9,97(s large; 1H; O-H); IR: $\nu_{\text{O}-\text{H}}$ = 3367 cm $^{-1}$; $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ = 1666 cm $^{-1}$; $\nu_{\text{P}=\text{O}}$ = 1261 cm $^{-1}$.

2'l: Huile; Rdt = 81%; RMN ^{31}P : δ = 58,6($\text{J}_{\text{P}-\text{Se}}$ = 755,0); RMN ^1H : δ = 4,31(d; 1H; $^2\text{J}_{\text{PH}}$ = 5,6; CH-P=Se); 7,07-8,25(m; 15H; H arom.); 9,91(s large; 1H; O-H); IR: $\nu_{\text{O}-\text{H}}$ = 3365 cm $^{-1}$; $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ = 1668 cm $^{-1}$; $\nu_{\text{P}=\text{Se}}$ = 1100 cm $^{-1}$.

2'm: Huile; Rdt = 78%; RMN ^{31}P : δ = 58,9($\text{J}_{\text{P}-\text{Se}}$ = 754,4); RMN ^1H : δ = 1,18(t; 3H; $^3\text{J}_{\text{HH}}$ = 7,5; CH₃-CH₂); 3,04(q; 2H; $^3\text{J}_{\text{HH}}$ = 7,5; CH₃-CH₂); 4,30(d; 1H; $^2\text{J}_{\text{PH}}$ = 6,0; CH-P=Se); 7,18-8,22(m; 10H; H arom.); 9,90(s large; 1H; O-H); IR: $\nu_{\text{O}-\text{H}}$ = 3365 cm $^{-1}$; $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ = 1668 cm $^{-1}$; $\nu_{\text{P}=\text{Se}}$ = 1102 cm $^{-1}$.

Références

- [1] A.K. Bhattacharya et G. Thyagarajan, *Chem. rev.*, **81**, 415 (1981).
- [2] G. Sturtz, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 2333 (1964).
- [3] B. Corbel, L. Medinger, J.P. Haelters et G. Sturtz, *Synthesis*, 1048 (1985).
- [4] H.J. Altenbach et R. Korff, *Tetrahedron Lett.*, **22**, 5175 (1981).
- [5] R.K. Boeckman, M.A. Walters et H. Koyano, *Tetrahedron Lett.*, **30**, 4787 (1989).
- [6] E.J. Corey et G.T. Kwiatkowski, *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 5653 (1966).
- [7] F. Mathey et P. Savignac, *Tetrahedron*, **34**, 649 (1978).
- [8] P. Coutrot, C. Grison, M. Lachgar et A. Ghribi, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **132**, 925 (1995).
- [9] S. Barkallah, M. Boukraa, H. Zantour et B. Baccar, *Phosphorus, Sulfur and Silicon*, **108**, 51 (1996).

- [10] B. Corbel, I. L'Hostis-Kervella et J.P. Haelter, *Synth. Commun.*, **30**, 609 (2000) et références citées.
- [11] E.J. Corey et S.J. Gorzynski, *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 1038 (1979).
- [12] K. Konno, K. Hashimoto, Y. Ohfune, H. Shirahama et T. Matsumoto, *Tetrahedron Lett.*, **27**, 607 (1986).
- [13] J. Bonjoch, N. Casamitjana, J. Quirante, C. Garrigu et J. Bosch, *Tetrahedron*, **48**, 3131 (1992).
- [14] J.L. Martin et M. Leroy, *J. Chem. Res. (S)*, 88 (1978).
- [15] S. Touil et H. Zantour, *Phosphorus, Sulfur and Silicon*, **131**, 183 (1997).
- [16] S. Touil et H. Zantour, *Phosphorus, Sulfur and Silicon*, **134**, 493 (1998).
- [17] S. Touil, E. Kremp, B. Baccar et H. Zantour, *J. Soc. Chim. Tunisie*, **4**, 85 (1997).
- [18] D.G. Norton, V.E. Haury, F.C. Davis, L.J. Mitchell et S.A. Ballard, *J. Org. Chem.*, **19**, 1054 (1954).
- [19] R.B. Moffett, *Org. Synth. Coll.*, **4**, 605 (1963).
- [20] D.Y. Kim et M.S. Kong, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1*, 3359 (1994).
- [21] T. Calogeropoulou, G.B. Hammond et D.F. Wiemer, *J. Org. Chem.*, **52**, 4185 (1987).
- [22] C. Herzig et J. Gasteiger, *Chem. Ber.*, **115**, 601 (1982).