

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>

### Synthèse de 5-Aryl-3-[(1-dialcoxyphosphonyl)methyl]-1,2,4-triazoles a Partir d'Imidates N-Chloroacyles

Abdallah Harizi<sup>a</sup>, Noureddine Saïd<sup>a</sup>, Zine Mighri<sup>a</sup>, Hédi Zantour<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Département de Chimie, Faculté des Sciences de Monastir, Laboratoire de Chimie des Substances Naturelles et de Synthèse Organique, Tunisie <sup>b</sup> Département de Chimie, Faculté des Sciences de Tunis, Laboratoire de Synthèse Organique, Tunisie

Online publication date: 27 October 2010

**To cite this Article** Harizi, Abdallah , Saïd, Noureddine , Mighri, Zine and Zantour, Hédi(2002) 'Synthèse de 5-Aryl-3-[(1-dialcoxyphosphonyl)methyl]-1,2,4-triazoles a Partir d'Imidates N-Chloroacyles', Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 177: 11, 2623 — 2632

**To link to this Article: DOI:** 10.1080/10426500214557

**URL:** <http://dx.doi.org/10.1080/10426500214557>

## 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.



## SYNTHÈSE DE 5-ARYL-3-[ [(1-DIALCOXYPHOSPHONYL)METHYL]-1,2,4- TRIAZOLES A PARTIR D'IMIDATES N-CHLOROACYLES

*Abdallah Harizi,<sup>a</sup> Noureddine Saïd,<sup>a</sup> Zine Mighri,<sup>a</sup>  
et Hédi Zantour<sup>b</sup>*

*Laboratoire de Chimie des Substances Naturelles et de Synthèse  
Organique, Département de Chimie, Faculté des Sciences de  
Monastir, Tunisie<sup>a</sup> et Laboratoire de Synthèse Organique,  
Département de Chimie, Faculté des Sciences de Tunis, Tunisie<sup>b</sup>*

(Received January 3, 2002; accepted February 19, 2002)

*A variety of 5-aryl-3-[(1-dialcoxyphosphonyl)methyl]-1,2,4-triazoles **3** has been synthesized efficiently by treatment of trialkylphosphites with 5-aryl-3-chlorométhyl-1,2,4-triazoles **2**. Compound **2** has been prepared by action of N-chloroacylimidates **1** with hydrazines. The structure of triazoles **2** and **3** have been unequivocally confirmed by means of IR, <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, <sup>31</sup>P NMR spectroscopy and mass spectra.*

*Keywords:* 5-Aryl-3-chlorométhyl-1,2,4-triazoles; 5-aryl-3-[(1-dialcoxyphosphonyl)methyl]-1,2,4-triazoles; imidates N-chloroacyclés

## INTRODUCTION

De nombreux hétérocycles à cinq et six chaînons comportant des substituants organophosphorés ont été décrits dans la littérature.<sup>1–8</sup> Ces hétérocycles présentent généralement des activités biologiques et sont utilisés comme acaricides, herbicides et insecticides. Cette activité dépend à la fois de la nature de l'hétérocycle et du motif phosphoré.<sup>1–9</sup> Poursuivant notre programme d'études relatif à la synthèse d'hétérocycles azotés porteurs d'un groupement phosphonylé,<sup>10–15</sup> nous décrivons dans ce travail la synthèse de nouveaux 1,2,4-triazoles substitués en position 3 par un groupement phosphonate de diéthyle ou de diméthyle **3** à partir d'imidates N-chloroacyclés **1**.

A notre connaissance quelques triazoles substitués par un groupement phosphonate ( $-\text{CH}_2\text{P}(\text{O})-$ ) ont été obtenus par GAJDA et

Address correspondence to H. Zantour, Laboratoire de Synthèse Organique, Département de Chimie, Campus Universitaire, Tunis, 1060, Tunisie.

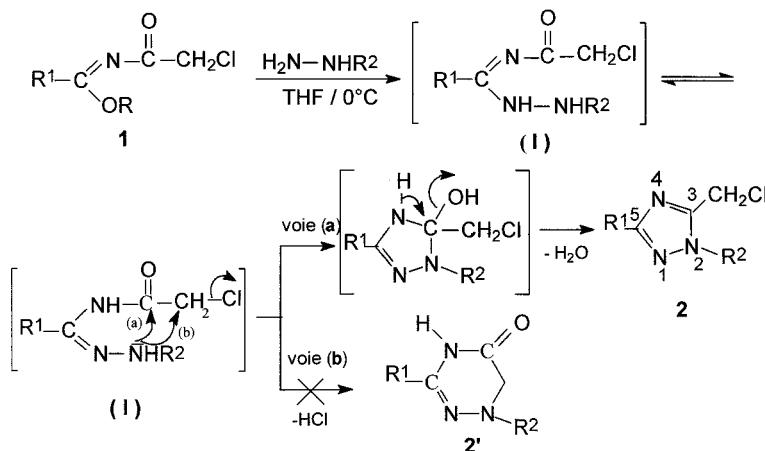
Coll. Selon une réaction de cycloaddition 1,3-dipolaire d'azidoalkyl-phosphonates sur les 2-oxoalkyliidènetriphénylphosphoranes<sup>16</sup> ou sur le carboxylate de diméthyleacéthylène.<sup>17</sup>

## RESULTATS ET DISCUSSION

### 1) Synthèse de 3-chlorométhyl-1,2,4-triazoles 2 par action d'hydrazines sur les imides N-chloroacylés 1

Les imides N-chloroacylés **1** peuvent être des substrats de base pour accéder aux 1,2,4-triazoles fonctionnalisées par réaction avec les binucléophiles de type NH<sub>2</sub>—NHR. Ces imides présentent trois sites électrophiles: le carbone imidique, le carbone du carbonyle et le carbone portant l'atome de chlore. Lorsqu'ils sont opposés à l'hydrazine et ses dérivés, ils peuvent conduire soit aux 1,2,4-triazoles **2**, soit aux triazinones **2'** ou à un mélange des deux.

Le traitement des imides N-chloroacylés de type **1** par l'hydrazine et ses dérivés conduit exclusivement aux 3-chlorométhyl-1,2,4-triazoles **2** avec de bons rendements (Tableau I) selon la voie (a) via les intermédiaires amidrazones (**I**) non isolables (Schéma 1).



**SCHEMA 1**

L'analyse des spectres de RMN des triazoles **2** montre qu'ils sont obtenus sous la forme d'un seul régioisomère où le radical R<sup>2</sup> est lié à l'azote 2. Ces résultats sont d'ailleurs confirmés par les données de la littérature<sup>18–19</sup> qui montrent que l'attaque des hydrazines sur

**TABLEAU I** Synthèse de 5-aryl-3-[(1-dialcoxychloro)méthyl]-1,2,4-triazoles **2**

	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	Produit	tr (h)	Rdt (%)	F (°C)
1	Ph	H	<b>2a</b>	2	76	144
2	Ph	Ph	<b>2b</b>	6	78	142
3	Ph	Me	<b>2c</b>	4	75	105
4	p-MePh	H	<b>2d</b>	2	89	128
5	p-MePh	Ph	<b>2e</b>	7	83	138
6	p-MePh	Me	<b>2f</b>	4	80	120

les imides N-acylés commence toujours sur le carbone imidique par l'azote ( $\text{NH}_2$ ) le moins encombré.

D'autres part le temps de réaction le plus court est de deux heures environ quand l'hydrazine n'est pas substituée.

Dans le cas de la phénylhydrazine la réaction nécessite un temps de réaction (tr) plus long, la cyclisation de l'amidrazone intermédiaire (**I**) par le groupement NHPH étant défavorisée par l'encombrement stérique et la conjugaison du doublet de l'azote avec le noyau aromatique.

## 2) Action des trialkylphosphites sur les triazoles 2: Synthèse de 5-Aryl-3-[(1-dialcoxyphosphoryl)méthyl]-1,2,4-triazoles 3

Le carbone du groupement méthylène qui porte l'atome de chlore est un centre électrophile et peut par conséquent donner lieu à une réaction de substitution nucléophile. En effet le chauffage à reflux du xylène, pendant quelques heures, d'un mélange de trialkylphosphite et de 1,2,4-triazole de type **2**, conduit au 5-aryl-3-phosphonométhyl-1,2,4-triazole **3** avec des rendements satisfaisants (Tableau II). Sur le plan mécanistique, la réaction de Michaelis-Arbusov se fait en deux étapes. Elle débute par la formation d'un sel de phosphonium **S** non isolable; celui-ci se transforme par chauffage en 1,2,4-triazole phosphonylé **3**, par élimination du chlorure d'alkyle (Schéma 2).

Au cours de nos essais, nous avons remarqué que la réaction du Schéma 2 ne se produit pas à la température ambiante après un temps de contact prolongé de plusieurs jours et même en changeant les conditions opératoires (température, solvant). La réaction est menée au reflux du xylène, ce qui permet d'obtenir le meilleur rendement. Avec des solvants tels que l'éther ou le chloroforme le rendement est faible (<10%). Cette difficulté d'obtention des triazoles phosphonylés peut

**TABLEAU II** Action de trialkylphosphites sur les triazoles **2**: synthèse de 5-aryl-3-[(1-dialcoxyphosphoryl)méthyl]-1,2,4-triazoles **3**

	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R	Produit	tr (h)	Rdt (%)
1	Ph	H	Et	<b>3a</b>	32	75
2	Ph	Ph	Et	<b>3b</b>	79	73
3	Ph	Me	Et	<b>3c</b>	56	69
4	p-MePh	H	Et	<b>3d</b>	30	66
5	p-MePh	Me	Et	<b>3e</b>	56	74
6	p-MePh	Ph	Et	<b>3f</b>	79	70
7	Ph	Me	Me	<b>3g</b>	40	68
8	Ph	Ph	Me	<b>3h</b>	86	70
9	p-MePh	Me	Me	<b>3i</b>	45	66
10	p-MePh	Ph	Me	<b>3j</b>	85	67

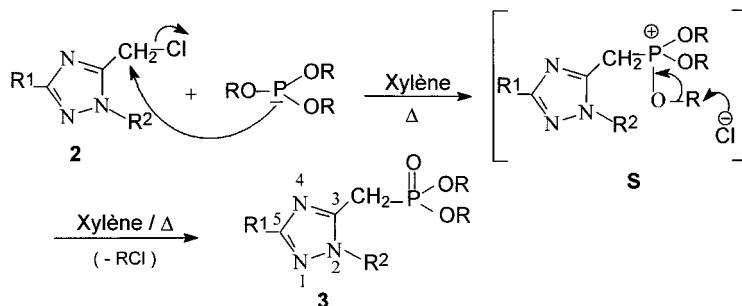
être expliquée par le fait que le carbone du groupement méthylène n'est pas suffisamment électrophile.

## IDENTIFICATION DES TRIAZOLES **2** ET **3**

Les triazoles **2** et triazoles phosphorylés **3** ont été identifiés à partir de leurs spectres IR, RMN du <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, <sup>31</sup>P et de masse.

### Spectroscopie IR

Les principales bandes caractéristiques des hétérocycles phosphorylés **3**, sont celles qui correspondent aux vibrateurs C=N triazoliques, P=O et P—O—C. Elles apparaissent respectivement vers 1650 cm<sup>-1</sup>, 1250 cm<sup>-1</sup> et 1040 cm<sup>-1</sup>. Quand R<sup>2</sup>=H (**3a**, **3d**), la bande fine relative au groupement NH apparaît vers 3380 cm<sup>-1</sup>.



SCHEMA 2

## Spectroscopie de RMN $^1\text{H}$

La structure des triazoles **2** et phosphonylés **3** est confirmée par RMN du proton. Sur les spectres des triazoles phosphonylés **3** on retrouve:

- Les signaux correspondant aux protons des différents substituants R<sup>1</sup> et R<sup>2</sup> du cycle triazolique dans leurs zones habituelles.
- Un signal dédoublé à 3,3 ppm attribuable aux deux protons méthyléniques du motif  $-\text{CH}_2-\text{P}(\text{O})-$ ; ce dédoublement est dû au couplage avec le phosphore ( $^2J_{\text{PH}} = 20$  Hz).
- Les protons des groupements R=O—CH<sub>2</sub>—CH<sub>3</sub>, apparaissent respectivement vers 4,1 sous forme d'un multiplet et vers 1,3 sous forme d'un triplet dédoublé ( $^3J_{\text{HH}} = 7,0$  Hz).
- Lorsque R=O—CH<sub>3</sub>, on observe un doublet vers 3,8 ppm avec une constante de couplage  $^3J_{\text{PH}}$  de 12 Hz.

## Spectroscopie de RMN $^{31}\text{P}$

En RMN  $^{31}\text{P}$  découpé du proton des triazoles phosphonylés **3**, le signal relatif à P=O apparaît sous la forme d'un singulette entre 20 et 23 ppm. Cette valeur, caractéristique des groupements phosphonylés, est en accord avec les données de la littérature.<sup>4,14</sup>

Le cycle triazolique semble ne pas avoir un effet important sur le déplacement chimique de l'atome de phosphore.

## Spectroscopie de RMN $^{13}\text{C}$

Les données relatives à la RMN du  $^{13}\text{C}$  qui sont rassemblés dans le Tableau-III confirment sans ambiguïté la structure des triazoles phosphonylés **3**.

Notons que les déplacements chimiques des carbones des composés **3** semblent être peu affectés par rapport à ceux des substrats de départ **2**.

Le carbone CH<sub>2</sub> en  $\alpha$  du groupement phosphonyle résonne vers 24 ppm; il lui correspond un doublet par suite du couplage avec le phosphore avec une constante de couplage  $^1J_{\text{CP}}$  de 143 Hz.

## Spectroscopie de Masse

Afin de confirmer la structure des triazoles **2** et **3**, on a eu recours à la spectrométrie de masse, ceci nous a permis de retenir essentiellement la formule brute (pic moléculaire) et le pic de base pour chaque composé (voir partie expérimentale).

TABLEAU III RMN du  $^{13}\text{C}$  des 1,2,4-triazoles phosphonylés **3**;  $\delta$  en ppm ( $J_{\text{CP}}$  en Hz)

	<b>3a</b>	<b>3b</b>	<b>3c</b>	<b>3d</b>	<b>3e</b>	<b>3f</b>	<b>3g</b>	<b>3h</b>	<b>3i</b>	<b>3j</b>
C3	159.2	160.6	158.5	159.0	158.3	161.8	161.0	160.5	158.2	160.0
C5	153.5	153.6	154.0	151.0	150.3	148.2	147.9	154.2	150.7	151.3
C6	23.8 (143.5)	23.2 (142.5)	24.0 (140.5)	24.3 (144.5)	23.7 (145.5)	25.0 (142.4)	24.6 (140.5)	23.3 (141.5)	24.2 (143.0)	23.7 (143.5)
C7	62.5 (6.3)	62.6 (6.0)	63.0 (5.9)	62.0 (6.1)	62.3 (6.2)	62.9 (6.2)	53.6 (6.0)	54.0 (5.9)	53.3 (6.1)	53.8 (5.8)
C8	15.8 (5.2)	15.6 (5.4)	16.3 (5.2)	16.0 (5.1)	16.2 (5.5)	16.2 (5.3)	—	—	—	—
C9	128-139	126-137	125-138	126-136	125-134	125-139	126-130	125-135	124-132	125-134
C10	—	—	—	20.8	21.5	21.0	—	—	19.6	19.8
C11	—	126-137	35.7	—	35.7	125-139	35.6	125-135	35.8	125-134

## CONCLUSION

Nous avons proposé dans ce travail une méthode de synthèse de 5-aryl-3-[(1-dialcoxyphosphonyl)methyl]-1,2,4-triazoles facile à mettre en œuvre à partir d'imidates N-chloroacylés avec des rendements satisfaisants.

Ces nouveaux hétérocycles, en plus de leur activité biologique éventuelle, sont des précurseurs potentiels d'alcényl-triazoles dans des réactions de Horner-Wadsworth-Emmons.

## PARTIE EXPERIMENTALE

Les spectres IR ont été enregistrés en solution dans  $\text{CHCl}_3$  sur un spectromètre Perkin Elmer modèle 681 dont la précision de mesure est de  $2 \text{ cm}^{-1}$  dans le domaine de 400 à  $3500 \text{ cm}^{-1}$ .

Les spectres de RMN de  $^1\text{H}$ ,  $^{31}\text{P}$ , et  $^{13}\text{C}$  ont été enregistrés en solution dans  $\text{CDCl}_3$ , sur un spectrographe Bruker 300. Les déplacements chimiques, exprimés en ppm, sont comptés positivement à champ faible par rapport au signal du TMS comme référence interne pour le  $^1\text{H}$ , et le  $^{13}\text{C}$  et par rapport à  $\text{H}_3\text{PO}_4$  à 85% comme référence externe pour le  $^{31}\text{P}$ . Pour la RMN du proton, les multiplicités des signaux sont indiquées par les abréviations suivantes: s: singulet, d: doublet, m: multiplet, t: triplet, q: quadruplet.

Les spectres de masse ont été effectués en impact électronique sur un appareil HP 5890 A couplé à un chromatographe en phase gazeuse.

Les points de fusion ont été déterminés au moyen de capillaires à l'aide d'un appareil Büchi 510 et sont donnés en degré Celsius.

Le contrôle des réactions a été réalisé par chromatographie sur couche mince et les triazoles phosphorylés **3** ont été purifiés par chromatographie sur colonne en utilisant comme éluant un mélange de  $\text{CHCl}_3/\text{AcOEt}$  (70/30).

### Synthèse des imidates N-chloroacylés **1**

Les imidates N-chloroacylés **1** sont préparés par action du chlorure de l'acide chloroacétique ( $\text{Cl}-\text{C}(\text{O})-\text{CH}_2\text{Cl}$ ) sur des imidates simples avec de bon rendement selon la méthode décrite dans la littérature.<sup>19,20</sup>

### Préparation des 1,2,4-triazoles **2**

Les 1,2,4-triazoles de type **2** sont obtenus par action de l'hydrazine et ses dérivés sur les imidates N-chloroacylés **1** selon le mode opératoire suivant.

A une solution de 0.01 mmol d'imide N-chloroacylé **1** [ $R_1-C(OR)=N-COCH_2Cl$ ] dans 80 ml de THF, on ajoute goutte à goutte à 0°C et sous agitation, 0.01 mmol d'hydrazine [ $R-NH-NH_2$ ] dans 20 ml de THF. Une fois l'addition terminée, on laisse le mélange réactionnel revenir à la température ambiante en maintenant l'agitation pendant un temps (tr). Après évaporation du solvant, on récupère un solide qu'on recristallise dans le THF.

**2a:** IR: 1650 (C=N), 1550 (C=C), 3150 (NH); RMN<sup>1</sup>H: 4.7 (s, 2H,  $CH_2Cl$ ), 3.8 (s, 1H, NH), 7.2–7.8 (m, 5H, H arom.); SM: m/z (%): 193 ( $M^+$ , 100), 158 (72), 104 (87), 77 (43), 118 (46).

**2b:** IR: 1645 (C=N), 1545 (C=C); RMN<sup>1</sup>H: 4.6 (s, 2H,  $CH_2Cl$ ), 7.3–8.1 (m, 10H, H arom.); RMN<sup>13</sup>C: 161.3 (C3), 151.6 (C5), 34.3 ( $CH_2Cl$ ), 124–130 (C. arom.); SM: m/z (%): 269 ( $M^+$ , 52), 91 (100), 194 (47), 103 (20).

**2c:** IR: 1650 (C=N), 1545 (C=C); RMN<sup>1</sup>H: 3.9 (s, 3H, N– $CH_3$ ), 4.7 (s, 2H,  $CH_2Cl$ ), 7.2–7.9 (m, 5H, H arom.); RMN<sup>13</sup>C: 161.0 (C3), 151.4 (C5), 34.0 ( $CH_2Cl$ ), 35.8 (N– $CH_3$ ), 126–130 (C. arom.); SM: m/z (%): 207 ( $M^+$ , 100), 172 (85), 131 (50), 104 (45), 77 (29).

**2d:** IR: 1650 (C=N), 1545 (C=C), 3200 (NH); RMN<sup>1</sup>H: 2.4 (s, 3H,  $CH_3-Ph$ ), 4.7 (s, 2H,  $CH_2Cl$ ), 4.0 (s, 1H, NH), 7.2–8.0 (m, 4H, H arom.); RMN<sup>13</sup>C: 161.5 (C3), 151.4 (C5), 34.6 ( $CH_2Cl$ ), 20.8 ( $CH_3-Ph$ ), 125–138 (C. arom.).

**2e:** IR: 1640 (C=N), 1545 (C=C); RMN<sup>1</sup>H: 2.3 (s, 3H,  $CH_3-Ph$ ), 4.7 (s, 2H,  $CH_2Cl$ ), 7.2–8.0 (m, 9H, H arom.); RMN<sup>13</sup>C: 162.2 (C3), 151.5 (C5), 34.4 ( $CH_2Cl$ ), 21.4 ( $CH_3-Ph$ ), 124–139 (C. arom.); SM: m/z (%): 283 ( $M^+$ , 56), 208 (38), 117 (14), 91 (100).

**2f:** IR: 1650 (C=N), 1545 (C=C); RMN<sup>1</sup>H: 2.4 (s, 3H,  $CH_3-Ph$ ), 3.8 (s, 3H, N– $CH_3$ ), 4.7 (s, 2H,  $CH_2Cl$ ), 7.2–7.9 (m, 4H, H arom.); RMN<sup>13</sup>C: 161.1 (C3), 151.3 (C5), 34.0 ( $CH_2Cl$ ), 126–139 (C. arom.), 21.3 ( $CH_3-Ph$ ), 36.0 (N– $CH_3$ ); SM: m/z (%): 221 ( $M^+$ , 100), 186 (57), 145 (42), 118 (34), 91 (18).

### Préparation de 5-aryl-3-phosphonométhyl-1,2,4-triazoles **3**

Les 5-aryl-3-[(1-dialcoxyphosphoryl)methyl]-1,2,4-triazoles **3** sont préparés par action des trialkylphosphites sur les triazoles chlorés **2**.

On donne à titre d'exemple le mode opératoire de préparation du composé **3c**: A 2 mmol de triazole chloré **2c** dans le xylène (70 ml) on ajoute un excès de triéthylphosphite [ $P(OEt)_3$ ] (2.5 mmoles). Le mélange est porté au reflux et sous agitation pendant 56 h. Après disparition du triazole **2**, vérifiée par chromatographie sur couche mince, on concentre la solution jusqu'à l'obtention d'un résidu visqueux qu'on purifie sur colonne de gel de silice en utilisant:un mélange  $CHCl_3/AcOEt$  (70/30).

**3a:** pâte; RMN<sup>31</sup>P:  $\delta = 22.5$ ; RMN<sup>1</sup>H: 3.3 (d, 2H,  ${}^2J_{P-CH_2} = 20$  Hz, CH<sub>2</sub>—P), 1.3 (td, 6H,  ${}^3J_{H-H} = 7$  Hz, 2CH<sub>3</sub>—CH<sub>2</sub>—O), 4.2 (m, 4H, 2CH<sub>3</sub>—CH<sub>2</sub>—O), 6.0 (s, 1H, NH), 7.2–7.9 (m, 5H, H arom.); SM: m/z (%): 296 (M<sup>+</sup>, 29), 159 (100), 104 (28), 187 (14).

**3b:** huile; RMN<sup>31</sup>P:  $\delta = 20.3$ ; RMN<sup>1</sup>H: 3.3 (d, 2H,  ${}^2J_{P-CH_2} = 21$  Hz, CH<sub>2</sub>—P), 1.2 (td, 6H,  ${}^3J_{H-H} = 7$  Hz, 2CH<sub>3</sub>—CH<sub>2</sub>—O), 4.1 (m, 4H, 2CH<sub>3</sub>—CH<sub>2</sub>—O), 7.3–8.0 (m, 10H, H arom.); SM: m/z (%): 371 (M<sup>+</sup>, 49), 235 (100), 194 (34), 91 (84).

**3c:** huile; RMN<sup>31</sup>P:  $\delta = 21.5$ ; RMN<sup>1</sup>H: 3.3 (d, 2H,  ${}^2J_{P-CH_2} = 21$  Hz, CH<sub>2</sub>—P), 1.3 (td, 6H,  ${}^3J_{H-H} = 7$  Hz, 2CH<sub>3</sub>—CH<sub>2</sub>—O), 4.2 (m, 4H, 2CH<sub>3</sub>—CH<sub>2</sub>—O), 3.8 (s, 3H, N—CH<sub>3</sub>), 7.2–8.0 (m, 5H, H arom.); SM: m/z (%): 309 (M<sup>+</sup>, 34), 173 (100), 104 (44), 122 (27).

**3d:** pâte; RMN<sup>31</sup>P:  $\delta = 20.8$ ; RMN<sup>1</sup>H: 2.3 (s, 3H, CH<sub>3</sub>—Ph), 3.3 (d, 2H,  ${}^2J_{P-CH_2} = 21$  Hz, CH<sub>2</sub>—P), 1.3 (td, 6H,  ${}^3J_{H-H} = 7$  Hz, 2CH<sub>3</sub>—CH<sub>2</sub>—O), 4.1 (m, 4H, 2CH<sub>3</sub>—CH<sub>2</sub>—O), 5.9 (s, 1H, NH), 7.2–8.1 (m, 4H, H arom.); SM: m/z (%): 309 (M<sup>+</sup>, 17), 173 (100), 186 (09), 118 (29).

**3e:** pâte; RMN<sup>31</sup>P:  $\delta = 21.3$ ; RMN<sup>1</sup>H: 2.4 (s, 3H, CH<sub>3</sub>—Ph), 3.3 (d, 2H,  ${}^2J_{P-CH_2} = 20$  Hz, CH<sub>2</sub>—P), 1.2 (td, 6H,  ${}^3J_{H-H} = 7$  Hz, 2CH<sub>3</sub>—CH<sub>2</sub>—O), 4.2 (m, 4H, 2CH<sub>3</sub>—CH<sub>2</sub>—O), 3.8 (s, 3H, N—CH<sub>3</sub>), 7.1–7.9 (m, 4H, H arom.); SM: m/z (%): 323 (M<sup>+</sup>, 13), 187 (100), 118 (44), 145 (18).

**3f:** pâte; RMN<sup>31</sup>P:  $\delta = 22.0$ ; RMN<sup>1</sup>H: 2.3 (s, 3H, CH<sub>3</sub>—Ph), 3.4 (d, 2H,  ${}^2J_{P-CH_2} = 21$  Hz, CH<sub>2</sub>—P), 1.3 (td, 6H,  ${}^3J_{H-H} = 7$  Hz, 2CH<sub>3</sub>—CH<sub>2</sub>—O), 4.2 (m, 4H, 2CH<sub>3</sub>—CH<sub>2</sub>—O), 7.2–8.0 (m, 9H, H arom.); SM: m/z (%): 385 (M<sup>+</sup>, 33), 249 (82), 208 (34), 91 (100).

**3g:** huile; RMN<sup>31</sup>P:  $\delta = 22.2$ ; RMN<sup>1</sup>H: 3.7 (s, 3H, N—CH<sub>3</sub>), 3.3 (d, 2H,  ${}^2J_{P-CH_2} = 22$  Hz, CH<sub>2</sub>—P), 3.8 (d, 6H,  ${}^3J_{PH} = 12$  Hz, 2CH<sub>3</sub>—O—P), 7.3–7.9 (m, 5H, H arom.).

**3h:** huile; RMN<sup>31</sup>P:  $\delta = 21.7$ ; RMN<sup>1</sup>H: 3.3 (d, 2H,  ${}^2J_{P-CH_2} = 21$  Hz, CH<sub>2</sub>—P), 3.8 (d, 6H,  ${}^3J_{PH} = 12$  Hz, 2CH<sub>3</sub>—O—P), 7.2–8.0 (m, 10H, H arom.); SM: m/z (%): 343 (M<sup>+</sup>, 49), 235 (100), 109 (34), 77 (12).

**3i:** pâte; RMN<sup>31</sup>P:  $\delta = 22.4$ ; RMN<sup>1</sup>H: 2.4 (s, 3H, CH<sub>3</sub>—Ph), 3.4 (d, 2H,  ${}^2J_{P-CH_2} = 20$  Hz, CH<sub>2</sub>—P), 3.8 (d, 6H,  ${}^3J_{PH} = 12$  Hz, 2CH<sub>3</sub>—O—P), 3.9 (s, 3H, N—CH<sub>3</sub>), 7.1–7.8 (m, 4H, H arom.); SM: m/z (%): 295 (M<sup>+</sup>, 100), 262 (13), 186 (11), 150 (75), 118 (73).

**3j:** pâte; RMN<sup>31</sup>P:  $\delta = 22.6$ ; RMN<sup>1</sup>H: 2.3 (s, 3H, CH<sub>3</sub>—Ph), 3.3 (d, 2H,  ${}^2J_{P-CH_2} = 21$  Hz, CH<sub>2</sub>—P), 3.8 (d, 6H,  ${}^3J_{PH} = 12$  Hz, 2CH<sub>3</sub>—O—P), 7.2–8.0 (m, 9H, H arom.).

## REFERENCES

- [1] L. V. Razvodovskaya, A. F. Graoov, et N. N. Melnikov, *Russ. Chem. Rev.*, **51**, 135 (1982).

- [2] E. E. Aboujaoude, N. Collignon, et P. Savignac, *Phosphorus and Sulfur*, **31**, 231–243 (1987).
- [3] A. Ben Akacha, N. Ayed, B. Baccar, et C. Charrier, *Phosphorus and Sulfur*, **40**, 63–68 (1988).
- [4] D. Fouqué, H. Al Badri, E. About-Jaoudet, et N. Collignon, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **131**, 992–1000 (1994).
- [5] F. Palacios, D. Aparicio, et J. M. de Los Santos, *Tetrahedron*, **52**, 4123–4132 (1996).
- [6] H. Weisheng et Y. Chengye, *Synthesis*, 511 (1996).
- [7] F. Palacios, J. Pagalday, V. Piquet, F. Dahan, A. Baceiredo, et G. Bertrand, *J. Org. Chem.*, **62**, 292–296 (1997).
- [8] H. Chen, D. Quan Qian, G. Xiang Xu, Yu-Xiu Liu, X. Dongchen, X. Dongshi, Ru-Zhen Cao, et Lun-Zu Liu, *Synth. Commun.*, **29**, 4025–4033 (1999).
- [9] R. Y. Chen et L. Z. Liu, *Chemistry of Organophosphorus Pesticides* (Shanghai, Scientific and Technical Press, 1995), pp. 69–91.
- [10] S. Touil et H. Zantour, *Phosphorus, Sulfur and Silicon*, **134**, 493–502 (1998).
- [11] S. Barkallah, M. Boukraa, H. Mrabet, et H. Zantour, *Synth. Commun.*, **29**(11), 1911–1920 (1999).
- [12] S. Touil et H. Zantour, *J. Soc. Chim. Tunisie*, **5**, 371–377 (1999).
- [13] L. Ben Gaied et H. Zantour, *Phosphorus, Sulfur and Silicon*, **157**, 153–163 (2000).
- [14] A. Harizi et H. Zantour, *Phosphorus, Sulfur and Silicon*, **162**, 219–229 (2000).
- [15] L. Ben Gaied et H. Zantour, *Phosphorus, Sulfur and Silicon*, Accepté le 23/5/2000.
- [16] D. Sikora et T. Gajda, *Synth. Commun.*, **28**(7), 1215–1222 (1998).
- [17] D. Sikora et T. Gajda, *Tetrahedron*, **54**, 2243–2250 (1998).
- [18] M. L. El Efrit, N. Besbes, et B. Baccar, *J. Soc. Alg. Chim.*, **7**(1), 55–59 (1997).
- [19] B. Baccar et F. Mathis, *C. R. Acad. Sci.*, **261**, 174–179 (1965).
- [20] M. I. Younes, S. A. Metwally, et A. Atta, *Synthesis*, 704 (1990).