

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 Enamines Sur Les Allenes Phosphores: Synthèse de 1-(N -morpholino ou N -pyrrolidino)-phosphométhylbicycloalcanes

Afifa Hafidh^a; et Belgacem Baccar^b

^a Institut Préparatoire aux Etudes d'Ingénieurs de Tunis, Tunis, Tunisie ^b Laboratoire de Synthèse Organique, Faculté des Sciences, Campus Universitaire, El Manar, Tunisie

Online publication date: 27 October 2010

To cite this Article Hafidh, Afifa and Baccar, et Belgacem(2002) 'Action des Enamines Sur Les Allenes Phosphores: Synthèse de 1-(N -morpholino ou N -pyrrolidino)-phosphométhylbicycloalcanes', *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 177: 4, 893 — 902

To link to this Article: DOI: 10.1080/10426500210669

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/10426500210669>

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 ENAMINES SUR LES ALLENES PHOSPHORES: SYNTHESE DE 1-(N-MORPHOLINO ou N-PYRROLIDINO)- PHOSPHOMETHYLENBICYCLOALCANES

Afifa Hafidh^{a,*} et Belgacem Baccar^b

*Institut Préparatoire aux Etudes d'Ingénieurs de Tunis,
2 rue Jawaher lel Nehrou, 1008 Montfleury, Tunis, Tunisie^a
and Laboratoire de Synthèse Organique, Faculté des Sciences,
Campus Universitaire 1060 Tunis, El Manar, Tunisie^b*

(Received August 2, 2001; accepted October 9, 2001)

*In this work we studied the reaction of enamines **1** with allenylphosphonates and -phosphine oxides **2** which lead to the 1-(N-morpholino or N-pyrrolidino)-phosphomethylen-bicyclocanes **3**. The structure of compounds **3** was confirmed by NMR-(¹H, ¹³C, and ³¹P) and IR spectroscopy.*

Keywords: Allenylphosphonates and -phosphine oxides; cycloaddition; enamines

RESUME

Les énamines cycliques **1** réagissent sur les allenylphosphonates et -phosphine oxides **2** selon un mécanisme de cycloaddition [2 + 2]. Le cycloadduit obtenu **3** est du type 1-(N-morpholino ou N-pyrrolidino)-phospho-méthylen-bicyclocane **3**. La structure de ces composés est confirmée par les données de spectroscopie IR, de RMN - (¹H, ¹³C, et ³¹P) et par la spectrométrie de masse.

I. INTRODUCTION

En tant qu'éthyléniques activés, les énamines participent à de nombreuses réactions de cycloaddition dont le bilan est la formation de

Address correspondence to Dr. A. Hafidh, Institut Préparatoire aux Etudes d'Ingénieurs de Tunis, 2 rue Jawaher lel Nehrou, 1008 Montfleury, Tunis, Tunisie.

cycles ou hétérocycles tri-, tetra-, penta - ou hexa - atomiques.¹⁻¹⁰ Quand l'énamine dérive d'une cyclanone, on obtient un composé bicyclique condensé. A notre connaissance l'action des énamines sur les allenylphosphonates n'a pas été étudiée. Nous montrons dans ce travail que la condensation des énamines avec les allenylphosphonates et phosphine oxides conduit à des composés bicycliques condensés dont l'étude spectroscopique (IR et RMN du ^1H , ^{13}C , ^{31}P) permet de leur attribuer la structure de 1-(*N*-morpholino ou *N*-pyrrolidino)-phosphométhylén-bicycloalcanes **3**.

II. RESULTATS ET DISCUSSION

L'analyse des données bibliographiques révèle que les réactifs nucléophiles (ROH , RSH , $>\text{NH}$, $>\text{N}-\text{NH}_2$, $\text{RMgX} \dots$) attaquent le système allénique sur le carbone médian.¹¹⁻¹⁶ Les produits d'addition formés subissent parfois un réarrangement mais restent ouverts.^{17,18}

Le seul cas de formation de composé cyclique est celui décrit par Rield et Coll.¹⁹ La condensation du cyanoallène avec l'énamine issue de la cyclohexanone et de la morpholine fournit un composé bicyclique condensé. Le cycle nouvellement créé adjacent au cyclohexane de l'énamine est pentaatomique. Le mécanisme réactionnel proposé par ces auteurs est représenté par le schéma réactionnel suivant (Schéma 1):

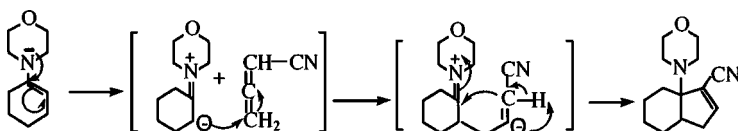


SCHÉMA 1

Mais cette interprétation a été contestée par Baldwin et Coll.²⁰ qui ont démontré quelques années plus tard, que le 1-(*N*-morpholino)-cyclohexène attaque bien le cyanoallène sur le carbone médian mais selon un mécanisme de cycloaddition du type $[2 + 2]$. Le cycloadduit obtenu est en fait le 1-(*N*-morpholino)-(E)-7-cyano-méthylène-bicyclo-(4,2,0)-octane. (Schéma 2).

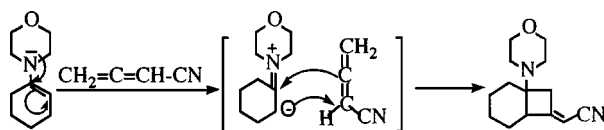


SCHÉMA 2

Partant de ces données, la condensation des énamines **1** de cycloanones avec les allenylphosphonates **2** devrait conduire aux produits de cycloaddition [2 + 2] **3** (Schéma 3). C'est ce que confirme l'analyse des données spectroscopiques IR, de RMN de ^{31}P , de ^1H et de ^{13}C . La réaction est générale. Divers allenylphosphonates et -phosphine oxides et énamines ont été utilisés.

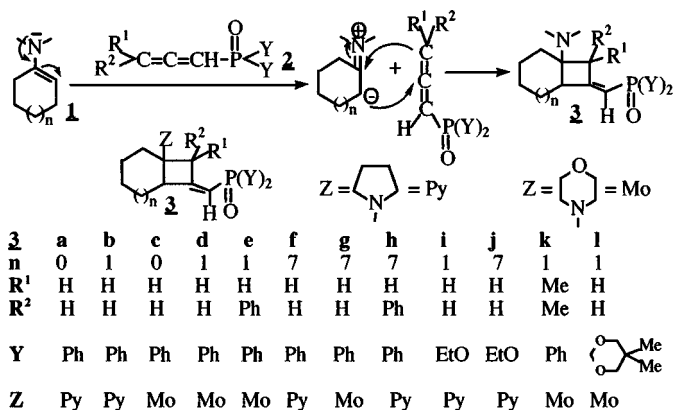


SCHÉMA 3

La vitesse et le rendement de la réaction en composés **3** dépendent du solvant, de la température, du temps de chauffage et très peu des substituants portés par les réactifs. Nous examinons dans ce qui suit la contribution des facteurs les plus importants.

a. Influence de la Température

Dans un premier temps, nous avons testé la réaction entre l'énamine et l'allenylphosphine oxide à température ambiante. Un mélange équimoléculaire d'allenylphosphine oxide **2a** et d'énamine **1a** dans le THF est suivie par chromatographie sur couche mince (CCM). Dans ces conditions la réaction est très lente. Nous observons après 24 h de mise en contact des réactifs, la persistance des tâches correspondantes à l'allène et l'énamine. Une troisième tâche est présente mais son intensité est faible. Une séparation chromatographique sur colonne et une étude en RMN- ^1H et IR du produit isolé ont permis de lui attribuer la structure **3a**. Le rendement dans ces conditions est de l'ordre de 15%.

Nous avons reproduit la même réaction dans le THF porté au reflux en chauffant à 60°C. En suivant le déroulement de la réaction par chromatographie sur couche mince (CCM), nous avons remarqué qu'elle est plus rapide que dans le premier essai, et que les taches attribuables

TABLEAU I Rendement en Composés **3** en Fonction du Temps de Chauffage (Solvant: Acétonitrile)

Temps de chauffage (heure)	4	8	12	16	24
Rendement %	15	30	60	40	10

aux réactifs de départ disparaissent presque totalement après 12 h de reflux. La chromatographie sur colonne du brut de réaction permet d'isoler le cycloadduit **3a** pur avec un rendement de 40%.

b. Influence du Solvant


Le solvant intervient en général par sa polarité et quand les opérations ont lieu à chaud, par son point d'ébullition. Nous avons effectué la réaction dans deux solvants ayant des points d'ébullition voisins, mais de polarités différentes: MeCN (Eb = 81, 0°C; $\mu = 3,5$ Debye) et C₆H₆ (Eb = 80,0°C; $\mu = 0,0$ Debye). Nous avons constaté que l'emploi de MeCN conduit au produit de cycloaddition attendu avec un rendement de 60% pour un temps de reflux de 12 h. L'usage du C₆H₆ fournit pour la même durée de contact entre les réactifs un mélange de divers produits avec un rendement très faible en **3a** de l'ordre de 15%.

c. Influence du Temps de Chauffage

Nous avons remarqué qu'avec les mêmes réactifs, dans les mêmes proportions et avec le même solvant, le rendement en produits bicycliques **3** passe par un optimum pour une durée de chauffage de l'ordre de 12 h. Un chauffage prolongé entraîne une polymérisation du produit phosphoré et par voie de conséquence une chute du rendement. A titre d'exemple, nous donnons dans le Tableau I les rendements en fonction du temps de chauffage pour la synthèse du composé **3b**.

III. ETUDE SPECTROSCOPIQUE

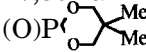
a. Spectroscopie IR

Sur les spectres IR des composés **3** effectués en solution dans le chloroforme, on décèle la bande de vibration $\nu_{C=C}$ vers 1600 cm⁻¹, et celle de la vibration $\nu_{P(O)}$ entre 1170 et 1190 cm⁻¹ pour le motif P(O)(Ph)₂, et entre 1230 et 1260 cm⁻¹ pour les motifs P(O)(OEt)₂ ou (O)P.  On note par ailleurs la disparition de l'absorption entre 1940 et 1990 cm⁻¹ caractéristique du système allénique (C=C=C).

L'absence de cette absorption est un bon indice de la fin de la cycloadition.

b. Spectroscopie de RMN du ^{31}P


En RMN du ^{31}P , on observe un multiplet du au couplage hétéronucléaire entre le phosphore et les hydrogènes portés par les carbones voisins. Par contre en RMN du ^{31}P découplé du proton, le signal apparaît sous forme d'un pic unique caractéristique de l'état de coordination de l'atome de phosphore et de son environnement. Les déplacements chimiques correspondants se situent dans les domaines:

- 17,30 à 18,50 ppm pour les composés comportants le motif 
- 21,01 à 21,90 ppm pour les composés ayant un groupement $(\text{EtO})_2\text{P}(\text{O})$
- 23,40 à 26,96 ppm pour les composés ayant le groupement $(\text{Ph})_2\text{P}(\text{O})$

c. Spectroscopie de RMN du ^1H

La RMN du proton apporte aussi des informations quant à la formation des bicycles phosphorés. Deux données importantes peuvent servir de référence:

- La disparition du proton éthylénique entre 4,3 et 5,4 ppm des énamines **1** et des protons alléniques entre 5 et 6 ppm des allènes phosphorés **2**.
- L'apparition de nouveaux signaux relatifs aux substituants R^1 et R^2 introduits par les allènes phosphorés **2**.

Les signaux relatifs aux protons des cycloalkanes et des groupements pyrrolidino- ou morpholino- et ceux des substituants Ph, EtO et  ont des déplacements chimiques très voisins de ceux de ces mêmes groupements dans les énamines **1** ou dans les allènes phosphorés **2**. Le déplacement chimique du proton éthylénique est décelable entre 7,0 et 7,2 ppm dans les composés contenant le motif $(\text{Ph})_2\text{P}(\text{O})$, et entre 5 et 5,6 ppm dans ceux contenant le groupement $(\text{EtO})_2\text{P}(\text{O})$ ou $(\text{O})\text{P}(=\text{O})(\text{Me})_2$. Dans le premier cas, le proton éthylénique apparaît avec les protons aromatiques. Son signal se présente sous la forme d'un multiplet dédoublé engendré par le couplage proton-phosphore avec une constante de couplage de l'ordre de 23 Hz. Les couplages $^2\text{J}_{\text{P-H}}$ qui oscillent entre 19 et 23 Hz sont en bon accord avec les données de la littérature.^{21,22}

d. Spectroscopie de RMN du ^{13}C


Déplacements Chimiques

Les spectres de RMN du ^{13}C sont en accord avec la structure des composés **3**. L'analyse des données spectroscopiques permet également d'apprécier et de discuter les effets engendrés par les divers substituants. Les résonances des atomes de carbone des composés **3**, qui sont hybridés sp^2 et sp^3 , se trouvent différenciées.

Le déplacement chimique δ du carbone C_1 se trouve à champs forts (76–83 ppm), celui du carbone C_2 se situe entre 132 et 137 ppm. Un groupement phényle, par exemple, lié au cyclobutane fait déplacer le signal de C_2 vers les champs faibles. Notons que les groupements amino (pyrrolidino- ou morpholino-) et les cycloalcanes influencent légèrement les déplacements chimiques des différents carbones. Les déplacements chimiques δ des carbones du cycle introduit par l'énamine sont très peu différents de leurs valeurs dans les énamines **1** de départ.

Couplage $^n\text{J}^{31}\text{P}-^{13}\text{C}$

La présence du substituant phosphoré sur le cycle formé entraîne un couplage de 4 atomes de carbone: C_1 , C_2 , C_3 et C_5 avec le phosphore. Les constantes de couplage $^1\text{J}_{\text{C-P}}$ sont assez importantes. Elles varient de 90 à 114 Hz quand le groupement phosphoré est $(\text{Ph})_2\text{P}(\text{O})$. $^1\text{J}_{\text{C-P}}$ est égale à 125 Hz quand ce groupement est un motif $(\text{EtO})_2\text{P}(\text{O})$.

Nous remarquons que les autres constantes de couplage $^2\text{J}^{31}\text{P}-^{13}\text{C}$ ont des valeurs plus faibles: $^2\text{J}^{31}\text{P}-^{13}\text{C} \approx 10$ à 18 Hz et $^3\text{J}^{31}\text{P}-^{13}\text{C} \approx 5$ à 10 Hz. Pour les carbones C_5 et C_4 on observe une valeur minimum de la constante de couplage. Nous avons constaté au cours de l'analyse des spectres de RMN de ^{13}C , que $^n\text{J}^{31}\text{P}-^{13}\text{C}$ décroît en passant du motif $(\text{EtO})_2\text{P}(\text{O})$ à $(\text{O})\text{P}$  puis à $(\text{Ph})_2\text{P}(\text{O})$. Ces résultats sont conformes aux données de la littérature²². Il a été démontré que plus la taille des substituants liés à l'atome de phosphore est grande plus il y a tendance à diminuer l'angle $\text{R-P-R}'$ et à abaisser la constante de couplage $^n\text{J}^{31}\text{P}-^{13}\text{C}$.

Dans le motif $(\text{EtO})_2\text{P}(\text{O})$, il y a répulsion électrostatique entre les deux atomes d'oxygène, ce qui confère à la liaison P-C une constante de couplage $^1\text{J}^{31}\text{P}-^{13}\text{C}$ importante.

d. Spectrométrie de Masse

En spectrométrie de masse, l'analyse des spectres **3b,c,i,l** nous a permis de déterminer les masses moléculaires à partir des pics parents et la présence des groupements phosphorés. Les pics sont donnés en

TABLEAU II Les Masses Moléculaires a Partir des Pics Parents

3b	m/Z	51	70	77	91	201	221	227	298	365	377	391
	AR%	22,2	26,1	55,5	20,0	100	37,7	28,8	60,0	66,6	42,2	33,3
3c	m/Z	51	70	77	78	190	201	215	227	298	350	393
	AR%	22,2	26,6	33,3	55,5	13,3	100	15,5	88,8	60,0	22,2	44,4
3i	m/Z	65	70	84	91	137	190	257	327			
	AR%	11,1	75,1	33,3	20,0	100	31,4	14,8	40,7			
3l	m/Z	51	65	70	91	149	183	257	339			
	AR%	13,8	16,6	100	36,1	69,4	11,1	22,2	25,0			

valeurs m/Z pour les pics les plus importants avec leurs abondances relatives (voir Tableau II).

IV. PARTIE EXPERIMENTALE

Les spectres IR ont été réalisé à l'aide d'un spectromètre PERKIN-ELMER FT PARAGON 1000 PC (précision de 4 cm^{-1}). Les spectres ont été enregistrés dans divers conditions: à l'état solide en dispersion dans un hydrocarbure perfluoré (HCPF) ou à l'état liquide en solution dans le chloroforme à des concentrations de 1/1000. Les nombres d'onde ν sont donnés en cm^{-1} .

Les spectres de RMN du proton ont été réalisé en solution dans des solvants deutériés (CDCl_3 ou $\text{DMSO } d_6$) sur un BRUCKER AC 300 MHz. Les déplacements chimiques δ sont donnés en ppm et comptés positivement vers les champs faibles par rapport au TMS pris comme référence interne. Les constantes de couplages $^nJ_{\text{H-H}}$, $^nJ_{\text{P-H}}$ et $^nJ_{\text{C-P}}$ sont données en Hertz. La multiplicité des signaux de résonance est indiquée par les abréviations suivantes: s: singulet; d: doublet; t: triplet; q: quadruplet; dd: doublet dédoublé; td: triplet dédoublé et m: multiplet. Les spectres de RMN de ^{13}C ont été enregistrés en solution dans CDCl_3 ou $\text{DMSO } D_6$ sur un BRUCKER 300 MHz. La zone des déplacements chimiques varie entre 0 et 220 ppm.

Les points de fusion ont été déterminés en capillaire soit avec un appareil BÜCHI, soit avec un appareil ELECTRO-THERMAL IA 9000 SERIES. Ils sont donnés en degrés Celcius.

Les spectres de masse des composés **3b,c,i,l** ont été enregistrés sur un appareil HEWLETT PACKARD 5989 à 70eV. Les pics sont donnés en valeurs m/Z pour les pics les plus importants avec leurs abondances relatives.

Synthèse des Composés Bicycliques 3

Dans un ballon tricol plongé dans un bain d'huile équipé d'un agitateur magnétique, et muni d'une ampoule à brome et d'un réfrigérant

à reflux protégé par un tube de garde à CaCl_2 , on introduit 0,01 mol d'allène phosphoré **2** dans 20 mL de MeCN anhydre. On ajoute goutte à goutte 0,01 mol d'énamine **1** sous agitation, à température ambiante. Il se produit un dégagement de chaleur, puis retour à température ambiante. On porte le mélange réactionnel au reflux du solvant et suit son évolution par chromatographie sur couche mince (CCM). On constate que les produits ont totalement réagi après 12 h de mise en contact des réactifs. On laisse alors revenir à température ambiante. Après évaporation du solvant sous pression réduite, le résidu obtenu est purifié par chromatographie sur colonne (en éluant à AcOEt). Les rendements en cycloadduits **3** sont de l'ordre de 60%.

3a F = 160°C. Rdt = 58%. IR: $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ = 1602; $\nu_{\text{P}=\text{O}}$ = 1190. RMN- ^1H : 1,5 à 2,1 (massif, 10H); 2,25 (dd, 2H, $^4\text{J}_{\text{P}-\text{H}}$ = 3, $^4\text{J}_{\text{H}-\text{H}}$ = 1); 2,7 (m, 4H, $\text{CH}_2-\text{N}-$); 2,8 (t, 1H, $^3\text{J}_{\text{H}-\text{H}}$ = 6); 7,1 (dd, CHP , $^2\text{J}_{\text{P}-\text{H}}$ = 23, $^4\text{J}_{\text{H}-\text{H}}$ = 1); 7,4 à 8,0 (m, 10H arom.). RMN- ^{31}P : 25,04. RMN- ^{13}C : C₁: 82 (110); C₂: 134 (20); C₃: 23,7; C₄: 51,6 (2); C₅: 46,1 (7,4); C₆: 30,3; C₇: 25,8; C₈: 24,9 (12); C₉: 47,91; C₁₀: 25,2; C arom.: C₁₁: 133,2 (108); C₁₂: 131,8 (9,5); C₁₃: 128,4 (13,5); C₁₄: 131,6.

3b F = 168°C. Rdt = 60%. IR: $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ = 1604; $\nu_{\text{P}=\text{O}}$ = 1190. RMN- ^1H : 1,4 à 1,9 (massif, 12H); 2,2 (dd, 2H, $^4\text{J}_{\text{P}-\text{H}}$ = 6,5, $^4\text{J}_{\text{H}-\text{H}}$ = 2); 2,7 (m, 4H, $\text{CH}_2-\text{N}-$); 2,9 (t, 1H, $^3\text{J}_{\text{H}-\text{H}}$ = 6,5); 7,1 (dd, 1H, $^2\text{J}_{\text{P}-\text{H}}$ = 23, $^4\text{J}_{\text{H}-\text{H}}$ = 1); 7,5 (m, 10H arom.). RMN- ^{31}P : 25,41. RMN- ^{13}C : C₁: 81 (98); C₂: 134,5 (23,2); C₃: 23,3 (2,6); C₄: 51,5; C₅: 46,3 (5,5); C₆: 28,88; C₇: 25,71; C₈: 26,14; C₉: 26,5; C₁₀: 47,8; C₁₁: 25,1; C₁₂: 132,92 (112,3 Hz); C₁₃: 131,12 (9,6); C₁₄: 128,0 (12,5); C₁₅: 132.

3c F = 175°C. Rdt = 55%. IR: $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ = 1600; $\nu_{\text{P}=\text{O}}$ = 1185. RMN- ^1H : 1,5 à 2,1 (massif, 6H); 2,25 (dd, 2H, $^4\text{J}_{\text{P}-\text{H}}$ = 6,8); 2,7 (m, 4H, $\text{CH}_2-\text{N}-$); 2,8 (t, 1H, $^3\text{J}_{\text{H}-\text{H}}$ = 5,5); 3,6 (m, 4H, $\text{CH}_2-\text{O}-$); 7,3 (dd, 1H, $^2\text{J}_{\text{P}-\text{H}}$ = 22,7); 7,6 (m, 10H arom.). RMN- ^{31}P : 23,74, RMN- ^{13}C : C₁: 81,3 (111); C₂: 135,1 (25,7); C₃: 23,42; C₄: 51,3; C₅: 46,1 (6,3); C₆: 29,7; C₇: 25,6; C₈: 25,01; C₉: 55,3; C₁₀: 65,6; C₁₁: 51,3; C arom.: 128,1–133.

3d F = 179°C. Rdt = 56%. IR: $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ = 1603; $\nu_{\text{P}=\text{O}}$ = 1183. RMN- ^1H : 1,5 à 2 ppm (massif, 8H); 2,25 (dd, 1H, $^4\text{J}_{\text{H}-\text{H}}$ = 1 Hz, $^4\text{J}_{\text{P}-\text{H}}$ = 4H); 2,7 (m, 4H, $\text{CH}_2-\text{N}-$); 2,8 (t, 1H, $^3\text{J}_{\text{H}-\text{H}}$ = 5,5); 3,7 (m, 4H, $\text{CH}_2-\text{O}-$); 7,2 (dd, 1H, $^2\text{J}_{\text{P}-\text{H}}$ = 24, $^4\text{J}_{\text{H}-\text{H}}$ = 1); 7,4 à 7,8 (m, 10H arom.). RMN- ^{31}P : 24,08. RMN- ^{13}C : C₁: 80,53(109); C₂: 134,54(26,1); C₃: 23,8(2); C₄: 51,73; C₅: 46,1 (6,3); C₆: 29,7; C₇: 25,6; C₈: 25,0; C₉: 26,02; C₁₀: 55,1; C₁₁: 65,5; C₁₂: 132,9; C₁₃: 130,5 (8,5); C₁₄: 127,8(12,2); C₁₅: 130,6.

3e F = 60°C. Rdt = 75%. IR: $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ = 1600; $\nu_{\text{P}=\text{O}}$ = 1170. RMN- ^1H : 1,8 à 2,0 (massif, 8H); 2,6 (m, 4H, $\text{CH}_2-\text{N}-$); 2,9 (t, 1H, $^3\text{J}_{\text{H}-\text{H}}$ = 6); 3,09 (dd, 1H, CHPh , $^4\text{J}_{\text{P}-\text{H}}$ = 4, $^4\text{J}_{\text{H}-\text{H}}$ = 1); 3,7 (m, 4H, $\text{CH}_2-\text{O}-$); 7,1

- (dd, 1H, $^2J_{P-H} = 23$ Hz, $^4J_{H-H} = 1$ Hz); 7,2 à 7,9 (m, 15H arom.). RMN- ^{31}P : 23,98. RMN- ^{13}C : C₁: 81,1 (107); C₂: 136,5 (27,7); C₃: 37,8 (5,5); C₄: 46,1 (7,49); C₅: 30,73; C₆: 25,21; C₇: 24,41; C₈: 25,6; C₉: 47,9; C₁₀: 25,1; C₁₁₋₁₄: 128–133.
- 3f** F = 196°C. Rdt = 54%. IR: $\nu_{C=C} = 1600$; $\nu_{P=O} = 1180$. RMN- 1H : 1,5 à 2 (massif, 24H); 2,25 (dd, 2H, $^4J_{P-H} = 6,3$, $^4J_{H-H} = 1$ Hz); 2,6 (m, 4H, $\underline{CH_2-N-}$); 2,9 (t, 1H, $^3J_{H-H} = 5,3$); 6,9 (dd, 1H, $^2J_{P-H} = 24,7$, $^4J_{H-H} = 1$ Hz); 7,0 à 7,5 (m, 10H arom.). RMN- ^{31}P : 26,83. RMN- ^{13}C : C₁: 80,33 (119); C₂: 135,8 (17); C₃: 23,5 (1); C₄: 51,3; C₅: 46,5 (7); C₆: 30,01; C₇: 24,9 (6); C₈: 25,29; C₉: 47,6; C₁₀: 47,6; C₁₁₋₁₄: 128,2–133,1.
- 3g** F = 198°C. Rdt = 58%. IR: $\nu_{C=C} = 1602$; $\nu_{P=O} = 1178$. RMN- 1H : 1,4 à 1,8 (massif, 20H); 2,2 (dd, 2H, $^4J_{P-H} = 6,2$, $^4J_{H-H} = 1$); 2,8 (m, 4H, $\underline{CH_2-N-}$); 2,9 (t, 1H, $^3J_{H-H} = 5,5$ Hz); 3,7 (m, 4H, $\underline{CH_2-O-}$); 7,09 (dd, 1H, $^2J_{P-H} = 23$ Hz, $^4J_{H-H} = 1$ Hz); 7,5 (m, 10H arom.). RMN- ^{31}P : 26,74. RMN- ^{13}C : C₁: 82,1 (109 Hz); C₂: 134,8 (17 Hz); C₃: 23,5 (1 Hz); C₄: 51,3; C₅: 46,5 (7 Hz); C₆: 30,01; C₇: 25,7 (6 Hz); C₈: 24,59; C₉: 27,6; C₁₀: 55,2; C₁₁: 65,5; C₉₋₁₂: 128,5–133,6.
- 3h** F = 180°C. Rdt = 52%. IR: $\nu_{C=C} = 1600$; $\nu_{P=O} = 1180$. RMN- 1H : 1,5 à 2,0 (massif, 24H); 2,6 (m, 4H, $\underline{CH_2-N-}$); 2,9 (t, 1H, $^3J_{H-H} = 6$ Hz); 3,06 (dd, 1H: CHPh, $^4J_{H-H} = 1$ Hz, $^4J_{P-H} = 5,6$ Hz); 7,1 (d, 1H, $^2J_{P-H} = 21$ Hz); 7,3 à 8,0 (m, 15H arom.). RMN- ^{31}P : 25,96. RMN- ^{13}C : C₁: 81,42 (108,9 Hz); C₂: 137 (24,3 Hz); C₃: 38,5 (6,26); C₄: 51,48; C₅: 45,06; C₆: 29,33; C₇: 25,9 (8 Hz); C₈: 24,4; C₉: 24,8; C₁₀: 47,88; C₉: 25,09; C₁₀₋₁₃: 128–133 (C arom.).
- 3i** Eb₂ = 128°C. Rdt = 48%. IR (CHCl₃): $\nu_{C=C} = 1608$; $\nu_{P=O} = 1240$; $\nu_{P-O-C} = 1030$. RMN- 1H : 1,1 (td, 6H, $^3J_{H-H} = 7$ Hz); 1,5 à 2,3 (massif, 14H); 2,6 (m, 4H, $\underline{CH_2-N-}$); 2,8 (m, 1H); 4,2 (m, 4H: $\underline{CH_3CH_2-O-}$); 5,2 (m, 1H, $^2J_{P-H} = 25$ Hz). RMN- ^{31}P : 21,09. RMN- ^{13}C : C₁: 76,28 (125 Hz); C₂: 125,2 (47,6 Hz); C₃: 24,01; 51,12; C₄: 45,11; C₅: 30,02; C₆: 25,72; C₇: 24,5; C₈: 24,4; C₉: 25,3; C₁₀: 47,9 (12 Hz); C₁₁: 25,1; C₁₂: 62 (6,5); C₁₃: 16,2 (5,8 Hz).
- 3j** Eb₂ = 144°C. Rdt = 45%, IR: $\nu_{C=C} = 1608$; $\nu_{P=O} = 1240$; $\nu_{P=O} = 1030$. RMN- 1H : 1,1 (td, 6H, $^3J_{H-H} = 7$ Hz); 1,5 à 2,0 (massif, 24H); 2,2 (dd, 2H, $^4J_{P-H} = 5$ Hz, $^4J_{H-H} = 1$ Hz); 2,8 (m, 4H, $\underline{CH_2-N-}$); 2,9 (t, 1H, $^3J_{H-H} = 5,5$ Hz); 4,1 (m, 4H, $\underline{CH_3CH_2-O-}$); 5,3 (m, 1H, $^2J_{P-H} = 25$ Hz). RMN- ^{31}P : 20,9. RMN- ^{13}C : C₁: 132 (125 Hz); C₂: 83 (10 Hz); C₃: 25,1; C₄: 41,2; C₅: 32,33; C₆: 25,6; C₇: 20,88; C_{7'}: 23,19; C₈: 53,02 (12 Hz); C₉: 51,2; C₁₀: 25,3; C₁₁: 16,1 (5); C₁₂: 62,8 (7 Hz).
- 3k** F = 100°C. Rdt = 50%. IR: $\nu_{C=C} = 1605$; $\nu_{P=O} = 1195$. RMN- 1H : RMN- ^{31}P : 23,77. RMN- 1H : 1,3 (s, 3H); 1,5 (s, 3H); 1,5 à 2,0 (massif, 8H); 2,6 (m, 4H, $\underline{CH_2-N-}$); 2,8 (t, 1H, $^3J_{H-H} = 5,9$ Hz); 3,6 (m, 4H, $\underline{CH_2-O-}$); 7,0 (d, 1H, $^2J_{P-H} = 19$ Hz); 7,4 (m, 10 H arom.). RMN- ^{13}C : C₁: 79 (89); C₂: 130 (23,5); C₃: 31,1; C₄: 17,2 et 16,8; C₅:

44,3; C₆: 51,9; C₇: 29,3; C₈: 25,4; C₉: 25,2; C₁₀: 29,2; C₁₁: 48,1; C₁₂: 65,3; C (arom): 127–130.

- 31** F = 190°C. Rdt = 52%. IR: $\nu_{C=C}$ = 1609; $\nu_{P=O}$ = 1240; ν_{P-O-C} = 1030 RMN-¹H: 1,1 (s, 3H); 1,3 (s, 3H); 1,5 à 2,0 (m, 12H); 2,2 (dd, 2H, ⁴J_{P-H} = 6 Hz, ⁴J_{H-H} = 1 Hz); 2,7 (m, 2H, CH₂-N-); 2,8 (t, 1H, ³J_{H-H} = 6 Hz); 5,2 (m, 1H, ²J_{P-H} = 24 Hz). RMN-³¹P: 18,07. RMN-¹³C: C₁: 80,65 (124 Hz); C₂: 132,53 (10 Hz); C₃: 23,42; C₄: 51,9; C₅: 46,12 (15,1); C₆: 30,55; C₇: 24,02; C₈: 24,48; C₉: 24,96; C₁₀: 48,01; C₁₁: 25,0; C₁₂ et C₁₃: 76,56 (6,2); C₁₄ et C₁₅: 21,0 et 21,7; C₁₆: 32,6 (13,8 Hz).

REFERENCES

- [1] K. Rehse, S. Behncke, U. Sieman et W. Kehr, *Arch. Pharm.*, **318**, 221 (1980).
- [2] A. G. C. Dekker, *Enamines: Synthesis, Structure and Reactions* (G. Cook, New York, 1969).
- [3] U. K. Pandit et S. A. G. de Graaf, *Chem. Commun.*, 659 (1992).
- [4] U. K. Pandit, S. A. G. de Graaf, C. T. Braams et J. S. T. Raaphorst, *Rec. Trav. Chim.*, **91** (1972).
- [5] R. H. Rynbrandt et F. E. Dutton, *J. Org. Chem.*, **40**, 2282 (1975).
- [6] S. Hunig et H. Loch, *Fortschr. Chem. Forsch.*, **14**, 234 (1970).
- [7] R. Risaliti, E. Valentin et M. Forchiassin, *Chem. Commun.*, 233 (1969).
- [8] S. Brukner, G. Pitacco et E. Valentin, *J. Chem. Soc. Perkin II*, 1804 (1975).
- [9] H. K. Anderson et S. O. Lawesson, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, **86**, 543 (1977).
- [10] A. Hafidh et B. Baccar, *J. Soc. Alg. Chimie* (2000) (accepté pour publication).
- [11] N. S. Zefirov, G. A. Sereda, S. S. Sosonuk, N. Y. Zyk et T. L. Likhomanova, *Synthesis*, 1359 (1995).
- [12] I. V. Alabugin, G. A. Sereda, E. V. Abramkin, V. K. Brel', N. V. Zyk et N. S. Zefirov, *Russian Journal of Organic Chemistry*, **32**, 1335 (1996).
- [13] N. G. Khusainova et A. N. Pudovik, *Usp. Khim.*, **56**, 975 (1987).
- [14] V. K. Brel', E. D. Chumin, A. D. Dogadina, N. K. Skvortsov, V. M. Ignatev et B. I. Ionin, *Zh. Obshch. Khim.*, **50**, 770 (1980).
- [15] N. S. Zefirov, A. S. Koz'min, T. Kasumov, K. A. Polekhin, V. D. Sorokin, V. K. Brel', E. V. Ahramkhin, Y. T. Struchkov, V. V. Zhdankin et P. J. Stang, *J. Org. Chem.*, **57**, 2433 (1992).
- [16] V. K. Brel' et E. V. Ahramkin, *Zh. Obshch. Khim.*, **61**, 770 (1991).
- [17] A. Ben Akacha, N. Ayed et B. Baccar, *Phosphorus, Sulfur and Silicon*, **55**, 205 (1991).
- [18] A. A. Petrov, B. I. Ionin et V. M. Ignatev, *Tetrahedron Lett.*, **1**, 15 (1968).
- [19] V. W. Riedel et W. Kappler, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, **58**, 687 (1965).
- [20] J. E. Baldwin, R. H. Fleming et D. M. Simmons, *J. Org. Chem.*, **37**, 3963 (1972).
- [21] A. G. Katsifis, S. C. Vonwiller et T. W. Hambley, *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 5411 (1988).
- [22] N. Ayed, B. Baccar, R. Mathis et F. Mathis, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, **21**, 335 (1986).