

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>

Synthese de Quelques α -Cetophosphonates Comportant des Hydrogènes Mobiles en Position α : Caractéristiques Spectroscopiques IR, RMN 1 H, 13 C, 31 P et Reactivités vis-a-vis des Amines et des Dérivées de L'hydrazine

Zied Hassen; Azaiez Ben Akacha; Hedi Zantour

Online publication date: 27 October 2010

To cite this Article Hassen, Zied , Akacha, Azaiez Ben and Zantour, Hedi(2003) 'Synthese de Quelques α -Cetophosphonates Comportant des Hydrogènes Mobiles en Position α : Caractéristiques Spectroscopiques IR, RMN 1 H, 13 C, 31 P et Reactivités vis-a-vis des Amines et des Dérivées de L'hydrazine', Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 178: 10, 2241 – 2253

To link to this Article: DOI: 10.1080/713744566

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/713744566>

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.



SYNTHESE DE QUELQUES α -CETOPHOSPHONATES COMPORTANT DES HYDROGENES MOBILES EN POSITION α : CARACTERISTIQUES SPECTROSCOPIQUES IR, RMN ^1H , ^{13}C , ^{31}P ET REACTIVITES VIS-A-VIS DES AMINES ET DES DERIVEES DE L'HYDRAZINE

Zied Hassen, Azaiez Ben Akacha, et Hedi Zantour

(Received February 27, 2003; accepted April 29, 2003)

*In the present work we describe the keto-enol equilibrium of some acylphosphonates **1** by means of ^1H , ^{13}C , ^{31}P NMR, and IR data which show that the enol form has E configuration. The keto/enol ratio is determined on the basis of ^{31}P NMR data. The reactivity of **1** with hydrazines derivatives and primary amines are reported. The structure of all compounds is determined by ^1H , ^{13}C , ^{31}P NMR, and IR.*

Keywords: Amides; α -cétophosphonates; hydrazides; hydrazine; hydrazone; IR; phosphore; RMN ^{13}C ; RMN ^1H ; RMN ^{31}P

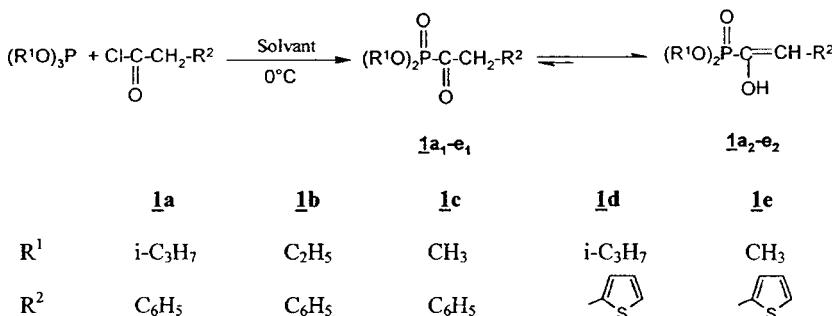
La synthèse des α -cétophosphonates a été réalisée à partir de substrats divers.^{1–12} Dans une récente publication¹³ nous avons montré que l'action des trialkylphosphites sur le chlorure de phénylacétyle réalisée à une température voisine de 0°C donne des rendements nettement supérieurs par rapport aux méthodes décrites dans la littérature. Pour suivant nos investigations dans cet axe de recherche, il nous a semblé intéressant de synthétiser quelques α -cétophosphonates **1** comportant des hydrogènes mobiles en position α activés par la présence d'un noyau aromatique et d'étudier la réactivité de ces composés, **1** vis-à-vis des dérivées de l'hydrazine et des amines primaires.^{14,15}

RESULTATS ET DISCUSSION

Synthèse des α -Cétophosphonates **1**

L'action des trialkylphosphites sur les chlorures d'arylacétyle conduit après une transposition de type Arbuzov aux α -cétophosphonates **1**. La

Address correspondence to Hedi Zantour, Laboratoire de Synthèse Organique, Département de Chimie, Faculté des Sciences de Tunis, Campus Universitaire 1060 Tunis, Tunisie.



réaction étant exothermique, nous avons opéré à une température voisine de 0°C dans l'éther, le tétrahydrofurane ou le benzène. L'analyse spectroscopique IR et RMN (¹H, ¹³C, ³¹P) de ces composés montre l'existence d'un mélange de deux tautomères cétonique et énolique (Schéma 1).

Nous observons sur les spectres IR des composés 1, une bande large centrée vers 3200 cm⁻¹ attribuable à un vibrateur O—H associé. Cette bande disparaît à forte dilution dans le chloroforme, ce qui confirme l'existence d'une liaison hydrogène intermoléculaire entre le motif O—H d'un énol et le motif P=O.

Les données de la RMN ³¹P confirment l'existence des deux formes tautomères, cétonique et énolique et permet d'en déterminer les proportions relatives. On remarque, l'apparition de deux signaux attribuables respectivement l'un à la forme cétonique de -0.6 à -4.6 ppm et l'autre à la forme énolique de 7.3 à 14.9 ppm (Tableau I). Ces résultats sont en accord avec les données de la littérature.¹⁶

L'encombrement stérique du motif phosphoré influe sur la proportion relative de la forme énolique. En effet, on observe une décroissance de cette proportion en allant du groupement méthyle (96%) à l'éthyle (88%) et à l'isopropyle (80%).

L'analyse des données de la RMN ¹H montre que les énols) **1a₂–e₂** ont exclusivement la configuration *E* (Schéma 2). On remarque que les valeurs des constantes de couplage ³J_{P—H} pour tous les composés 1

TABLEAU I δ ³¹P en ppm et % des Tautomères pour les Composés 1

| | 1a₁ | 1a₂ | 1b₁ | 1b₂ | 1c₁ | 1c₂ | 1d₁ | 1d₂ | 1e₁ | 1e₂ |
|-------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| δ ³¹ P | -0.8 | 10.4 | -0.6 | 7.3 | -1.1 | 15.4 | -4.6 | 9.9 | -1.2 | 14.9 |
| % | 20 | 80 | 15 | 85 | 5 | 95 | 12 | 88 | 4 | 96 |



SCHEMA 2

synthétisés, varient entre 10 et 12 Hz. Ces valeurs correspondent bien à un couplage P—H en *cis* résultant d'une configuration *E*.^{11,16,17}

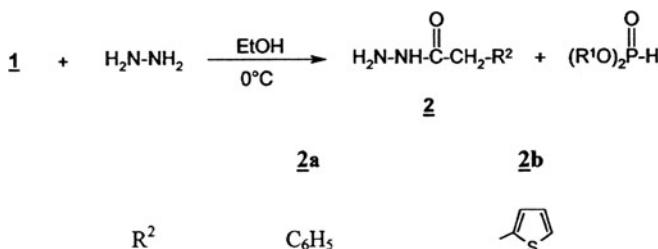
Les déplacements chimiques du ^{13}C des composés **1** (Tableau II) permettent de confirmer l'existence de la forme énolique. Les carbones C_{1'} et C_{2'} de cette dernière donnent respectivement des signaux entre 138 et 143 ppm et entre 110.7 et 117.4 ppm, valeurs attendues pour des carbones éthyléniques. Ces valeurs sont conformes aux données de la littérature.^{18,19}

On a constaté que pour les composés **1a** et **1d**, les deux groupements isopropyles ne sont pas magnétiquement équivalents. En effet, les signaux relatifs aux groupements méthyles P(O—CH(CH₃)₂)₂ apparaissent sous la forme de deux doublets sur les spectres de RMN ^1H et ^{13}C .

Action de l'Hydrazine sur les Composés **1**

La méthode la plus générale pour la préparation des hydrazides monoacylés est l'acylation de l'hydrazine par les chlorures d'acides,²⁰ les esters,²¹ et les anhydrides d'acides.²² Pour obtenir l'hydrazide monoacylé **2**, nous avons utilisé la méthode qui consiste à condenser l'hydrazine sur les α -cétophosphonates **1** dans l'éthanol à 0°C (Schéma 3). L'attaque de l'hydrazine sur le groupement C=O est suivie d'une rupture rapide de la liaison P—C et formation de l'hydrazide.^{14,15}

On observe pour ces deux hydrazides, dans la région de 3450–3300 cm⁻¹, une bande fine et une autre large attribuables respectivement



SCHEMA 3

TABLEAU II $\delta^{13}\text{C}$ des Composés 1

| | C_1 | $\text{C}_{1'}(^1\text{JCP})$ | $\text{C}_2(^2\text{JCP})$ | $\text{C}_2(^2\text{JCP})$ | $\text{C}_3(^3\text{JCP})$ | C_4 | C_5 | C_6 | $\text{C}_7(^2\text{JCP})$ | $\text{C}_8(^3\text{JCP})$ | $\text{C}_{8'}(^3\text{JCP})$ |
|-----------|------------------|-------------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|--------------|--------------|--------------|----------------------------|----------------------------|-------------------------------|
| 1a | 192.1 (203.7) | 143.1 (57.0) | 49.0 (26.5) | 115.6 (18.5) | 134.5 (18.5) | 129.1 | 128.0 | 127.0 | 71.8 (6.6) | 23.3 (5.3) | 23.7 (3.9) |
| 1b | 192.5 (205.2) | 141.6 (58.1) | 41.3 (28.7) | 117.4 (18.2) | 134.5 (18.2) | 129.7 | 128.5 | 127.6 | 62.2 (5.6) | 16.2 (2.5) | — |
| 1c | — | 140.2 (206.4) | 49.7 (57.0) | 116.8 (27.8) | 134.2 (18.6) | 129.5 | 128.2 | 127.4 | 53.3 (5.3) | — | — |
| 1d | 208.1 (209.6) | 140.8 (59.7) | 43.0 (29.2) | 110.7 (18.6) | 137.0 (18.6) | 127.6 | 126.7 | 126.3 | 72.1 (5.3) | 23.6 (3.9) | 23.9 (2.6) |
| 1e | — | 138.0 (209.4) | 43.7 (58.9) | 112.1 (30.4) | 136.6 (18.6) | 127.9 | 127.3 | 127.1 | 53.5 (5.6) | — | — |

à NH libre et à NH associé et vers 1670 cm^{-1} une bande d'absorption forte caractéristique d'un vibrateur C=O amidique. Les résultats de la RMN ^1H et ^{13}C sont conformes aux structures des hydrazides obtenus et les déplacements chimiques sont en parfait accord avec les données de la littérature.^{18,19}

Action des Amines Primaires sur les Composés 1

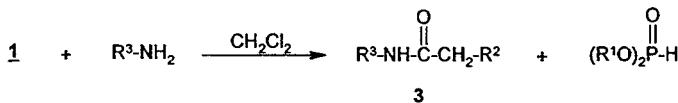
La préparation usuelle des amides consiste en l'addition des amines primaires sur les chlorures d'acides.²³ Comme précédemment observé^{14,15} l'action des amines primaires sur les α -cétophosphonates 1, dans le dichlorométhane à température ambiante, conduit à la formation des amides 3 après coupure de la liaison carbone-phosphore (Schéma 4). Signalons que cette réaction donne un meilleur rendement lorsque le groupement R¹ = i-C₃H₇.

La bande d'absorption qui apparaît sur les spectres IR des amides 3 dans la région de 3420 cm^{-1} est attribuable à un NH associé. Une bande qui apparaît vers 1660 cm^{-1} est caractéristique du vibrateur C=O amidique.

Les spectres de RMN ^1H et ^{13}C confirment la structure des amides obtenus. Les déplacements chimiques des différents protons et carbones sont conformes aux données de la littérature.^{18,19} Le signal du proton lié à l'azote apparaît sous forme d'un singulette large entre 5 et 7 ppm. Les déplacements chimiques du carbone du groupement carbonyle se situent vers 170 ppm, ce qui correspond bien à un C=O amidique.

Action de la Phénylhydrazine et des Hydrazides Monoacylés sur les Composés 1

Quelques hydrazone α -phosphonatées sont décrites dans la littérature. Leur synthèse utilise essentiellement les α -cétophosphonates comme



| | 3a | 3b | 3c | 3d | 3e | 3f |
|----------------|---------------------------------|---------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|--|--|
| R ² | C ₆ H ₅ | | C ₆ H ₅ | | C ₆ H ₅ | |
| R ³ | n-C ₄ H ₉ | n-C ₄ H ₉ | c-C ₆ H ₁₁ | c-C ₆ H ₁₁ | C ₆ H ₅ -CH ₂ | C ₆ H ₅ -CH ₂ |

SCHEMA 4

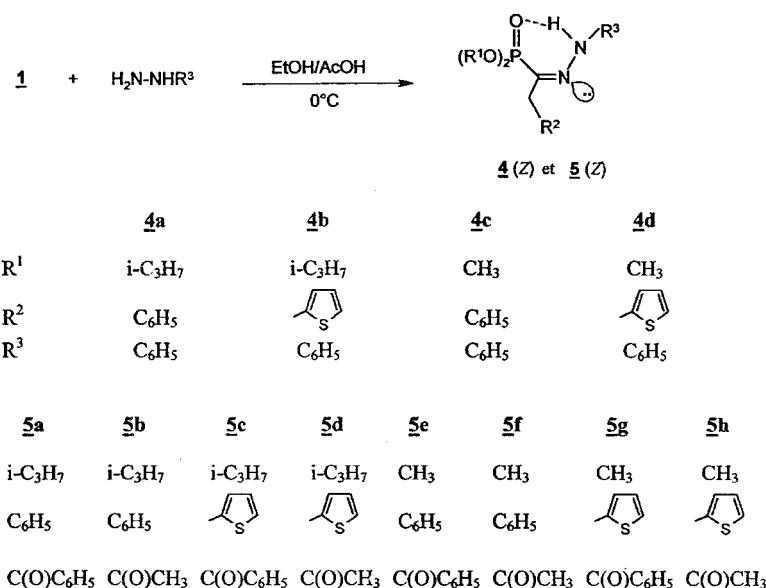
substrats de base.²⁴ Au cours de travaux précédents de notre group,²⁴ les conditions expérimentales adéquates qui conduisent sélectivement à l'hydrazone α -phosphonatée ont été déterminées, en étudiant l'action de l'hydrazine et de la méthylhydrazine sur les cétones α -phosphonatées en présence d'acide acétique utilisé en quantité stoechiométrique. Nous avons utilisé cette méthode pour préparer les hydrazones α -phosphonatées **4** et les hydrazides α -phosphonatés, **5** (Schéma 5).^{14,15}

En spectroscopie IR, au voisinage de 3340 cm^{-1} , on observe une seule bande large caractéristique d'un NH associé. La persistance de cette bande, en solution fortement diluée dans le chloroforme, montre bien qu'il s'agit d'une association N—H···O=P intramoléculaire de l'hydrazone **4** (*Z*) obtenue.

Sur les spectres IR des hydrazides **5** obtenus, on note en plus des bandes caractéristiques observées dans le cas des hydrazones α -phosphonatées **4**, l'apparition d'une bande intense vers 1690 cm^{-1} , attribuable au vibrateur C=O.

L'apparition d'un seul signal sur les spectres de RMN ^{31}P des composés **4** et **5**, montre bien qu'il s'agit d'un isomère unique (*Z*).

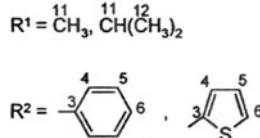
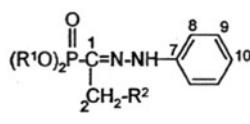
Les déplacements chimiques du ^{13}C (Tableau III) sont en accord avec la structure proposée pour les composés **4** synthétisés.²⁴ L'attribution des déplacements chimiques des différents carbones des



SCHEMA 5

TABLEAU III $\delta^{13}\text{C}$ des Hydrazones 4

| | 4a | 4b | 4c | 4d |
|---------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| C ₁ | 136.8 | 135.6 | 136.2 | 133.1 |
| (¹ JCP) | (230.5) | (240.1) | (238.8) | (238.0) |
| C ₂ | 33.3 | 27.6 | 32.8 | 27.4 |
| (² JCP) | (22.2) | (23.8) | (22.5) | (23.3) |
| C ₃ | 135.0 | 136.7 | 134.6 | 136.5 |
| (³ JCP) | (3.9) | (3.9) | (2.6) | (3.9) |
| C ₄ | 127.0 | 124.9 | 126.9 | 125.0 |
| C ₅ | 129.1 | 129.1 | 128.9 | 129.2 |
| C ₆ | 129.0 | 127.1 | 128.4 | 127.2 |
| C ₇ | 143.3 | 143.2 | 143.1 | 143.1 |
| C ₈ | 113.5 | 113.6 | 113.4 | 113.7 |
| C ₉ | 128.2 | 126.1 | 128.0 | 126.2 |
| C ₁₀ | 121.4 | 121.6 | 121.6 | 122.0 |
| C ₁₁ | 71.2 | 71.3 | 53.1 | 53.4 |
| (² JCP) | (5.3) | (6.3) | (5.3) | (6.2) |
| C ₁₂ | 23.8 | 23.8 | — | — |
| (³ JCP) | (5.3) | (5.3) | — | — |
| C _{12'} | 24.0 | 24.0 | — | — |
| (³ JCP) | (3.9) | (3.9) | — | — |



deux groupements aromatiques a été faite en se basant sur les données de la littérature relative à l'étude de la stéréochimie des hydrazones du type C=N—NHR par RMN ^{13}C .^{25,26}

De même les déplacements chimiques du ^{13}C (Tableau IV) des hydrazides **5** synthétisés sont en accord avec la structure proposée. Le carbone C₃ donnant un signal vers 144 ppm correspond bien à un carbone sp₂.^{18,19,25} On constate que le signal du carbone C₉ apparaît vers 169 ppm lorsque R³ = C₆H₅ et vers 174 ppm lorsque R³ = CH₃.

CONCLUSION

L'étude de la réactivité des α -cétophosphonates **1** vis-à-vis de l'hydrazine et des amines primaires nous a permis d'obtenir respectivement des hydrazides monoacyclés **2** et des amides secondaires **3**. L'action de la phénylhydrazine et des hydrazides monoacyclés sur les composés **1**

TABLEAU IV δ ^{13}C des Hydrazides **5**

| | 5a* | 5b | 5c* | 5d | 5e* | 5f | 5g* | 5h |
|------------------|------------------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| C ₁ | 145.2 (¹ JCP) | 145.9 (228.2) | 144.2 (146.3) | 144.7 (230.8) | 152.8 (136.6) | 144.7 (226.9) | 143.0 (147.2) | 143.0 (228.4) |
| C ₂ | 40.9 (² JCP) | 33.3 (19.2) | 35.1 (22.8) | 34.4 (23.8) | 41.1 (22.4) | 33.2 (21.2) | 35.2 (23.0) | 27.8 (21.7) |
| C ₃ | | 133.6 (2.6) | | 138.6 (2.6) | | 133.5 — | | 134.8 (2.8) |
| C ₄ | | 128.2 | | 126.4 | | 128.1 | | 126.6 |
| C ₅ | | 129.0 | | 126.9 | | 128.7 | | 127.2 |
| C ₆ | | 127.2 | | 124.6 | | 126.9 | | 125.3 |
| C ₇ | 163.2 | 173.6 | 163.2 | 173.8 | 163.8 | 173.9 | 163.5 | 174.1 |
| C ₈ | 126.6–136.2 | 20.3 | 124.6–138.5 | 20.3 | 126.3–135.8 | 20.1 | 124.5–138.1 | 20.4 |
| C ₉ | 72.7 (² JCP) | 71.9 (6.6) | 73.1 (6.3) | 72.0 (6.6) | 52.9 (5.2) | 53.2 (6.6) | 53.1 (5.4) | 53.6 (6.2) |
| C ₁₀ | 23.5 (³ JCP) | 23.7 (5.9) | 23.6 (5.5) | 23.6 (5.3) | — | — | — | — |
| C _{10'} | 23.9 (³ JCP) | 24.0 (3.9) | 23.9 (4.3) | 23.9 (3.9) | — | — | — | — |

5a*: δ (C₃, C₄, C₅, C₆) = 126.6–136.2 ppm; **5c***: δ (C₃, C₄, C₅, C₆) = 124.6–138.5 ppm;
5e*: δ (C₃, C₄, C₅, C₆) = 126.3–135.8 ppm; **5g***: δ (C₃, C₄, C₅, C₆) = 124.5–138.1 ppm.

conduit respectivement aux hydrazenes et aux hydrazides α -phosphonatés **4** et **5** de configuration *Z*.

PARTIE EXPERIMENTALE

Les spectres de RMN ^1H , ^{31}P , et ^{13}C ont été enregistrés en solution dans CDCl_3 sur un spectrographe Bruker AC 300. Les déplacements chimiques, exprimés en ppm, sont comptés positivement à champ faible par rapport au TMS pris comme référence interne pour la RMN ^1H et ^{13}C et par rapport à H_3PO_4 à 85% comme référence externe pour la RMN ^{31}P . Les spectres IR ont été réalisés en solution dans le CHCl_3 sur un spectromètre Perkin Elmer 1000 PC dont la précision de mesure est de 4 cm^{-1} dans le domaine 4000–400 cm^{-1} . Les points de fusion sont déterminés en capillaire avec un appareil Büchi.

Synthèse des α -Cétophosphonates 1

A 0.05 mmole de chlorure d'acide fraîchement distillé dans 20 ml d'éther anhydre (ou tétrahydrofurane ou benzéne) refroidie dans un bain de glace, on ajoute goutte à goutte sous agitation et sous atmosphère inerte 0.051 mmol du trialkylphosphite. L'addition terminée, on laisse le mélange sous agitation pendant 3 h à la température ambiante. Le solide obtenu est ensuite filtré puis recristallisé dans l'hexane.

1a F = 83°C; Rdt = 64%; RMN ^1H : δ = 0.74 ($^3\text{J}_{\text{HH}} = 6.1$ Hz, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$), 0.78 ($^3\text{J}_{\text{HH}} = 6.1$ Hz, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$), 3.51 (C(O)–CH₂), 4.15 ((CH₃)₂CH), 5.50 ($^3\text{J}_{\text{HP}} = 12.3$ Hz, P–C=CH), 6.59–7.19 (H arom.), 7.87 (O–H); IR: ν OH libre 3561 cm⁻¹, ν OH lié 3190 cm⁻¹, ν C–O 1694 cm⁻¹, ν P–O 1258 cm⁻¹, ν P–O–C 985 cm⁻¹.

1b F = 41°C; Rdt = 86%; RMN ^1H : δ = 1.30 (CH₃–CH₂), 3.60 (C(O)–CH₂), 4.15 (CH₃–CH₂), 6.17 ($^3\text{J}_{\text{HP}} = 12.2$ Hz, P–C=CH), 7.20–8.05 (H arom.), 10.14 (O–H); IR: ν OH libre 3559 cm⁻¹, ν OH lié 3169 cm⁻¹, ν C=O 1700 cm⁻¹, ν P=O 1259 cm⁻¹, ν P–O–C 1049 cm⁻¹.

1c F = 74°C; Rdt = 74%; RMN ^1H : δ = 3.83 ($^3\text{J}_{\text{HP}} = 11.2$ Hz, (CH₃O)₂P), 3.60 (C(O)–CH₂), 6.06 ($^3\text{J}_{\text{HP}} = 12.5$ Hz, P–C=CH), 7.20–7.78 (H arom.), 8.06 (O–H); IR: ν OH libre 3560 cm⁻¹, ν OH lié 3149 cm⁻¹, ν C=O 1684 cm⁻¹, ν P=O 1256 cm⁻¹, ν P–O–C 1042 cm⁻¹.

1d F = 145°C; Rdt = 80%; RMN ^1H : δ = 1.34 ($^3\text{J}_{\text{HH}} = 6.3$ Hz, (CH₃)₂CH), 1.39 ($^3\text{J}_{\text{HH}} = 6.2$ Hz, (CH₃)₂CH), 4.34 (C(O)–CH₂), 4.76 ((CH₃)₂CH), 6.43 ($^3\text{J}_{\text{HP}} = 10.5$ Hz, P–C=CH), 6.99–7.32 (H arom.), 8.17 (O–H); IR: ν OH libre 3561 cm⁻¹, ν OH lié 3200 cm, ν C=O 1687 cm⁻¹, ν P=O 1249 cm⁻¹, ν P–O–C 989 cm⁻¹.

1e F = 138°C; Rdt = 88%; RMN ^1H : δ = 3.87 ($^3\text{J}_{\text{HP}} = 11.6$ Hz, (CH₃O)₂P), 4.36 (C(O)–CH₂), 6.47 ($^3\text{J}_{\text{HP}} = 10.9$ Hz, P–C=CH), 6.98–7.39 (H arom.), 8.62 (O–H); IR: ν OH libre 3561 cm⁻¹, ν OH lié 3153 cm⁻¹, ν C=O 1693 cm⁻¹, ν P=O 1256 cm⁻¹, ν P–O–C 1043 cm⁻¹.

Synthèse des Hydrazides 2

A une solution de 0.005 Mol d'hydrazine dans 10 ml d'éthanol absolu refroidie dans un bain de glace-sel, on ajoute goutte à goutte sous agitation 0.005 mmol d' α -cétophosphonate **1** dans 5 ml d'éthanol. L'addition terminée, on laisse le mélange sous agitation pendant 12 h environ à la température ambiante. On évapore le solvant et le résidu obtenu est traité par l'éther de pétrole. Le solide formé est filtré sur verre fritté puis lavé avec l'hexane.

2a F = 114°C; Rdt = 93%; RMN ^1H : δ = 3.55 (C(O)–CH₂), 3.88 (H₂N–NH), 7.10–7.40 (H arom.); RMN ^{13}C : δ = 171.7 (C=O), 134.2–

127.4 (C arom.), 41.7 ($-\text{CH}_2$); IR: νNH libre 3438 cm^{-1} , νNH lié 3338 cm^{-1} , $\nu\text{C=O}$ 1672 cm^{-1} .

2b F = 84°C; Rdt = 73%; RMN ^1H : δ = 3.75 (C(O)– CH_2), 3.90 (H₂N–NH), 6.90–7.30 (H arom.); RMN ^{13}C : δ = 170.6 (C=O), 135.3–125.5 (C arom.), 35.6 ($-\text{CH}_2$); IR: νNH libre 3431 cm^{-1} , νNH lié 3337 cm^{-1} , $\nu\text{C=O}$ 1673 cm^{-1} .

Synthèse des Amides 3

A une solution de 0.02 mmol d'amine primaire (en excès) dans 5 ml de dichlorométhane, on ajoute goutte à goutte sous agitation et à la température ambiante 0.002 mmol d' α -cétophosphonate **1** dans 5 ml de dichlorométhane. L'addition terminée, on laisse le rélange sous agitation pendant 6 heures environ. On évapore le solvant et le résidu obtenu est traité par l'éther de pétrole. Le solide formé est filtré sur verre fritté puis lavé avec l'éther.

3a F = 49°C; Rdt = 67%; RMN ^1H : δ = 0.85–3.22 (n-C₄H₉), 3.52 (C(O)– CH_2), 5.70 (N–H), 7.19–7.40 (H arom.); RMN ^{13}C : δ = 171.4 (C=O), 135.5–127.0 (C arom.), 43.5 ($-\text{CH}_2$), 39.4–13.8 (n-C₄H₉); IR: νNH lié 3430 cm^{-1} , $\nu\text{C=O}$ 1657 cm^{-1} .

3b F = 48°C; Rdt = 60%; RMN ^1H : δ = 0.90–3.25 (n-C₄H₉), 3.75 (C(O)– CH_2), 5.85 (N–H), 6.91–7.35 (H arom.); RMN ^{13}C : δ = 169.8 (C=O), 136.4–125.1 (C arom.), 37.5 ($-\text{CH}_2$), 39.4–13.7 (n-C₄H₉); IR: νNH lié 3423 cm^{-1} , $\nu\text{C=O}$ 1661 cm^{-1} .

3c F = 73°C; Rdt = 65%; RMN ^1H : δ = 1.02–1.90 (c-C₆H₁₁), 3.47 (C(O)– CH_2), 5.12 (N–H), 7.12–7.32 (H arom.); RMN ^{13}C : δ = 171.3 (C=O), 135.3–127.3 (C arom.), 43.6 ($-\text{CH}_2$), 49.8–24.9 (c-C₆H₁₁); IR: νNH lié 3417 cm^{-1} , $\nu\text{C=O}$ 1655 cm^{-1} .

3d F = 67°C; Rdt = 67%; RMN ^1H : δ = 1.01–1.91 (c-C₆H₁₁), 3.74 (C(O)– CH_2), 5.78 (N–H), 7.00–7.25 (H arom.); RMN ^{13}C : δ = 168.9 (C=O), 136.6–125.4 (C arom.), 37.7 ($-\text{CH}_2$), 48.3–24.7 (c-C₆H₁₁); IR: νNH lié 3411 cm^{-1} , $\nu\text{C=O}$ 1661 cm^{-1} .

3e F = 105°C; Rdt = 85%; RMN ^1H : δ = 3.60 (C(O)– CH_2), 4.40 ($-\text{CH}_2\text{--N--C}$), 6.05 (N–H), 7.10–7.60 (H arom.); RMN ^{13}C : δ = 171.0 (C=O), 138.1–127.3 (C arom.), 43.5 (C(O)– CH_2), 43.6 ($-\text{CH}_2\text{--N--C}$); IR: νNH lié 3428 cm^{-1} , $\nu\text{C=O}$ 1662 cm^{-1} .

3f F = 87°C; Rdt = 65%; RMN ^1H : δ = 3.75 (C(O)– CH_2), 4.36 ($-\text{CH}_2\text{--N--C}$), 6.30 (N–H), 6.90–7.30 (H arom.); RMN ^{13}C : δ = 169.8 (C=O), 138.0–125.5 (C arom.), 37.4 (C(O)– CH_2), 43.5 ($-\text{CH}_2\text{--N--C}$); IR: νNH lié 3420 cm^{-1} , $\nu\text{C=O}$ 1666 cm^{-1} .

Synthèse des Hydrazones δ -Phosphonatées 4

A un mélange équimoléculaire de 0.003 mmol de phénylhydrazine et de 0.003 mmol d'acide acétique glacial dans 10 ml d'éthanol,

refroidi dans un bain de glace-sel, on ajoute goutt à goutte sous agitation 0.003 mmol d' α -cétophosphonate **1** dans 5 ml d'éthanol. L'addition terminée, on maintient l'agitation pendant 12 h environ à la température ambiante. On évapore le solvant et le résidu est repris par 20 ml de chloroforme, puis séché sur $MgSO_4$. On évapore de nouveau le solvant, le résidu obtenu est traité par un mélange éther-éther de pétrole. Le solide formé est recristallisé dans l'hexane.

4a F = 120°C; Rdt = 40%; RMN ^{31}P : δ = 10.4; RMN 1H : δ = 1.32 ($^3J_{HH}$ = 6.1 Hz, $(CH_3)_2CH$), 1.36 ($^3J_{HH}$ = 6.1 Hz, $(CH_3)_2CH$), 3.89 ($^3J_{HP}$ = 11.5 Hz, $-CH_2-$), 4.80 ($((CH_3)_2CH)$, 6.84–7.36 (H arom.), 8.10 (N–H); IR: ν NH lié 3345 cm^{-1} , ν C=N 1601 cm^{-1} , ν P=O 1262 cm^{-1} , ν P–O–C 995 cm^{-1} .

4b F = 96°C; Rdt = 47%; RMN ^{31}P : δ = 9.8; RMN 1H : δ = 1.34 ($^3J_{HH}$ = 6.1 Hz, $(CH_3)_2CH$), 1.37 ($^3J_{HH}$ = 6.1 Hz, $(CH_3)_2CH$), 4.05 ($^3J_{HP}$ = 11 Hz, $-CH_2-$), 4.79 ($((CH_3)_2CH)$, 6.84–7.36 (H arom.), 8.10 (N–H); IR: ν NH lié 3340 cm^{-1} , ν C=N 1602 cm^{-1} , ν P=O 1248 cm^{-1} , ν P–O–C 999 cm^{-1} .

4c F = 94°C; Rdt = 66%; RMN ^{31}P : δ = 14.9; RMN 1H : δ = 3.77 ($^3J_{HP}$ = 10.9 Hz, $(CH_3)_2P$), 3.88 ($^3J_{HP}$ = 12.5 Hz, $-CH_2-$), 6.89–7.30 (H arom.), 8.46 (N–H); IR: ν NH lié 3343 cm^{-1} , ν C=N 1603 cm^{-1} , ν P=O 1269 cm^{-1} , ν P–O–C 1041 cm^{-1} .

4d F = 97°C; Rdt = 60%; RMN ^{31}P : δ = 14.3; RMN 1H : δ = 3.83 ($^3J_{HP}$ = 10.9 Hz, $(CH_3)_2P$), 4.09 ($^3J_{HP}$ = 12.5 Hz, $-CH_2-$), 6.85–7.30 (H arom.), 8.60 (N–H); IR: ν NH lié 3338 cm^{-1} , ν C=N 1602 cm^{-1} , ν P=O 1253 cm^{-1} , ν P–O–C 1043 cm^{-1} .

Synthèse des Hydrazides α -Phosphonatés 5

A un mélange équimoléculaire de 0.003 mmole de benzhydrazide (ou d'acéthydrazide) et de 0.003 mmol d'acide acétique glacial dans 10 ml d'éthanol, refroidi dans un bain de glace-sel, on ajoute goutt à goutte sous agitation 0.003 mmol d' α -cétophosphonate **1** dans 5 ml d'éthanol. Lorsque l'addition est terminée, le mélange réactionnel est maintenu sous agitation pendant 12 h environ à la température ambiante. On évapore le solvant et le résidu est repris par 20 ml de chloroforme, puis séché sur $MgSO_4$. On évapore de nouveau le solvant et le résidu obtenu est traité par un mélange éther-éther de pétrole. Les hydrazides α -phosphonatés solides sont recristallisés dans l'hexane. Les composés visqueux sont chromatographiés sur colonne de gel de silice gel en utilisant l'éther comme éluant.

5a F = 49°C; Rdt = 61%; RMN 1H : δ = 1.07 ($^3J_{HH}$ = 6.1 Hz, $(CH_3)_2CH$), 1.27 ($^3J_{HH}$ = 6.4 Hz, $(CH_3)_2CH$), 3.87 ($^3J_{HP}$ = 11.5 Hz, $-CH_2-$), 4.60 ($((CH_3)_2CH)$, 7.18–7.99 (H arom.), 13.34 (N–H); IR: ν NH lié 3353

$\nu\text{C=O}$ 1686 cm⁻¹, $\nu\text{C=N}$ 1602 cm⁻¹, $\nu\text{P=O}$ 1279 cm⁻¹, $\nu\text{P-O-C}$ 997 cm⁻¹.

5b F = 74°C; Rdt = 50%; RMN ¹H: δ = 1.28 (³J_{HH} = 6.1 Hz, (CH₃)₂(CH), 1.35 (³J_{HH} = 6.1 Hz, (CH₃)₂CH), 2.27 (C(O)CH₃), 3.88 (³J_{HP} = 12.6 Hz, -CH₂-), 4.75 ((CH₃)₂CH), 7.23–7.30 (H arom.), 9.83 (N–H); IR: νNH lié 3325 cm⁻¹, $\nu\text{C=O}$ 1691 cm⁻¹, $\nu\text{C=N}$ 1601 cm⁻¹, $\nu\text{P=O}$ 1253 cm⁻¹, $\nu\text{P-O-C}$ 999 cm⁻¹.

5c F = visqueux; Rdt = 61%; RMN ¹H: δ = 1.08 (³J_{HH} = 5.9 Hz, (CH₃)₂CH), 1.23 (³J_{HH} = 6.2 Hz, (CH₃)₂CH), 3.95 (³J_{HP} = 10.2 Hz, -CH₂-), 4.56 ((CH₃)₂CH), 6.82–7.92 (H arom.), 13.20 (N–H); IR: νNH lié 3345 cm⁻¹, $\nu\text{C=O}$ 1689 cm⁻¹, $\nu\text{C=N}$ 1602 cm⁻¹, $\nu\text{P=O}$ 1278 cm⁻¹, $\nu\text{P-O-C}$ 995 cm⁻¹.

5d F = 57°C; Rdt = 60%; RMN ¹H: δ = 1.31 (³J_{HH} = 6.4 Hz, (CH₃)₂CH), 1.36 (³J_{HH} = 6.4 Hz, (CH₃)₂CH), 2.01 (C(O)CH₃), 4.06 (³J_{HP} = 11.9 Hz, -CH₂-), 4.70 ((CH₃)₂CH), 6.92–7.18 (H arom.), 9.51 (N–H); IR: νNH lié 3321 cm⁻¹, $\nu\text{C=O}$ 1693 cm⁻¹, $\nu\text{C=N}$ 1601 cm⁻¹, $\nu\text{P=O}$ 1259 cm⁻¹, $\nu\text{P-O-C}$ 994 cm⁻¹.

5e F = visqueux; Rdt = 90%; RMN ¹H: δ = 3.48 (³J_{HP} = 11.4 Hz, (CH₃)₂P), 4.03 (³J_{HP} = 11.7 Hz, -CH₂-), 7.15–7.97 (H arom.), 13.22 (N–H); IR: νNH lié 3353 cm⁻¹, $\nu\text{C=O}$ 1682 cm⁻¹, $\nu\text{C=N}$ 1602 cm⁻¹, $\nu\text{P=O}$ 1264 cm⁻¹, $\nu\text{P-O-C}$ 1050 cm⁻¹.

5f F = 103°C; Rdt = 50%; RMN ¹H: δ = 2.29 (C(O)CH₃), 3.74 (³J_{HP} = 10.9 Hz, (CH₃)₂P), 3.90 (³J_{HP} = 13.4 Hz, -CH₂-), 7.20–7.31 (H arom.), 9.51 (N–H); IR: νNH lié 3325 cm⁻¹, $\nu\text{C=O}$ 1692 cm⁻¹, $\nu\text{C=N}$ 1601 cm⁻¹, $\nu\text{P=O}$ 1261 cm⁻¹, $\nu\text{P-O-C}$ 1044 cm⁻¹.

5g F = visqueux; Rdt = 93%; RMN ¹H: δ = 3.63 (³J_{HP} = 11.6 Hz, (CH₃)₂P), 4.07 (³J_{HP} = 10.9 Hz, -CH₂-), 6.90–8.01 (H arom.), 13.15 (N–H); IR: νNH lié 3342 cm⁻¹, $\nu\text{C=O}$ 1682 cm⁻¹, $\nu\text{C=N}$ 1602 cm⁻¹, $\nu\text{P=O}$ 1283 cm⁻¹, $\nu\text{P-O-C}$ 1051 cm⁻¹.

5h F = 51°C; Rdt = 95%; RMN ¹H: δ = 2.31 (C(O)CH₃) 3.80 (³J_{HP} = 9.6 Hz, (CH₃)₂P), 4.10 (³J_{HP} = 13.6 Hz, -CH₂-), 6.92–7.29 (H arom.), 9.78 (N–H); IR: νNH lié 3320 cm⁻¹, $\nu\text{C=O}$ 1693 cm⁻¹, $\nu\text{C=N}$ 1601 cm⁻¹, $\nu\text{P=O}$ 1265 cm⁻¹, $\nu\text{P-O-C}$ 1051 cm⁻¹.

REFERENCES

- [1] M. I. Kabachnik et P. A. Rossiiskaya, *Bull. Acad. Sci. USSR, Classe Sci. Chim.*, 364 (1945); *C. A.*, **40**, 4688 (1946).
- [2] M. I. Kabachnik et P. A. Rossiiskaya, *Bull. Acad. Sci. USSR, Classe Sci. Chim.*, 597 (1945); *C. A.*, **41**, 88 (1947).
- [3] K. D. Berlin et H. A. Taylor, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 3862 (1964).
- [4] K. D. Berlin, D. M. Hellwege, et M. Nagabhushanam, *J. Org. Chem.*, **30**, 1265 (1965).
- [5] R. G. Kostyanovskii, V. V. Yakshin, et S. L. Zimont, *Tetrahedron*, **24**, 2995 (1967).

- [6] R. G. Kostyanovskii, V. V. Yakshin, et S. L. Zimont, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.*, (1967), 1389; *C. A.*, **68**, 38943b (1968).
- [7] R. G. Kostyanovskii, V. V. Yakshin, et I. I. Chervin, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, (1969), 366; *C. A.*, **72**, 11915q (1970).
- [8] E. Linder, H. D. Ebert, K. Geibel, et A. Haag, *Chem. Ber.*, **104**, 3121 (1971).
- [9] G. Helmuttfrey, thèse de Doctorat, Faculté de Chimie et de Pharmacie d'Eberhard Karls Université de Tübingen, Allemagne (1980).
- [10] A. K. Bhattacharaya et G. Thyagarajan, *Chem. Rev.*, **81**, 415 (1981).
- [11] B. Costisella, I. Keitel, et H. Gross, *Tetrahedron*, **37**, 1227 (1981).
- [12] L. Maier et P. J. Diel, *Phosphorus, Sulfur and Silicon*, **62**, 15 (1991).
- [13] A. Ben Akacha, S. Barkallah, M. Ben Slimane, et B. Baccar, *Phosphorus, Sulfur and Silicon*, **77**, 181 (1993).
- [14] Z. Hassen, A. Ben Akacha, et H. Zantour, 15th IUPAC Conference on Physical Organic Chemistry (ICPOC-15), Göteborg, Sweden (July 2000).
- [15] Z. Hassen, Dissertation de DEA, Faculté des Sciences de Tunis, Tunisie (2001).
- [16] K. Afarinkia, J. Echenique, et S. C. Nyburg, *Tetrahedron Lett.*, **38**, 1663 (1997).
- [17] C. Benezra et G. Ourisson, *Bull. Soc. Chim. France*, **5**, 1825 (1966).
- [18] E. Pretsch, T. Clerc, J. Seibl, et W. Simon, *Tables of Spectral Data for Structure Determination of Organic Compound. ^{13}C NMR, ^1H NMR, IR, MS UVNIS* (Springer-Verlag, Berlin, Allemagne, 1976).
- [19] H. O. Kalinowski, S. Berger, et S. Braun, *Carbon-13 NMR Spectroscopy* (John Wiley & Sons Ltd., UK, 1988).
- [20] C. Naegeli et G. Stefanovitsh, *Helv. Chim. Acta*, **11**, 636 (1928).
- [21] L. F. Fieser et M. Fieser, *Organic Chemistry* (D. C. Heath and Co., Boston, MA, 1956), 3rd ed., p. 176.
- [22] N. P. Buu-Hoi, N. D. Xuong, et E. Lescot, *Bull. Soc. Chim. France*, 441 (1957).
- [23] P. Amgat, P. Brun, P. Brulyants, et A. Morel, *Traité de Chimie Organique* (Paris, 1941), p. 327.
- [24] A. Ben Akacha, S. Barkallah, et B. Baccar, *Phosphorus, Sulfur and Silicon*, **69**, 136 (1992).
- [25] A. Ben Akacha, Doctorat de spécialité, Faculté des Sciences de Tunis, Tunisie (1987).
- [26] A. Ben Akacha, S. Barkallah, et H. Zantour, *Magn. Reson. Chem.*, **37**, 916 (1999).