

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>

Mécanismes de Formation d' α -Aminophosphonates

Adyl Oussaid^a; Fatima Benyaqad^b; Boualem Oussaid^b; Christian Pradel^a; Bernard Garrigues^a

^a Université Paul Sabatier, Toulouse Cedex, France ^b Université Mohamed, Oujda, Maroc

Online publication date: 27 October 2010

To cite this Article Oussaid, Adyl , Benyaqad, Fatima , Oussaid, Boualem , Pradel, Christian and Garrigues, Bernard(2003) 'Mécanismes de Formation d' α -Aminophosphonates', *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 178: 6, 1183 – 1197

To link to this Article: DOI: 10.1080/10426500307903

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/10426500307903>

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.

MÉCANISMES DE FORMATION D'α-AMINOPHOSPHONATES

Adyl Oussaid,^a Fatima Benyaqad,^b Boualem Oussaid,^b
Christian Pradel,^a et Bernard Garrigues^a
Université Paul Sabatier, Toulouse Cedex, France^a and
Université Mohamed, Oujda, Maroc^b

(Received September 12, 2002; accepted October 29, 2002)

*Lorsqu' on fait réagir le phosphite de di-n-décyle **1a** ou de dibenzyle **1b** avec une imine furanique **2a** ou thiophénique **2b** la réaction conduit à un α-aminophosphonate **3a**, **3b**, ou **3c** selon un mécanisme mixte: radicalaire et ionique en parallèle.*

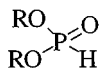
Motsclés: α-Aminophosphonate; mécanisme

*When di-n-decylphosphonate **1a** or di-benzylphosphite **1b** are reacted with furan imine **2a** or thiophenic imine **2b**, the reaction leads to an α-aminophosphonate: **3a**, **3b**, or **3c** following an ion- or radical-based reaction.*

Keywords: α-Aminophosphonate; mechanism

Les résultats déjà obtenus montrent que la réaction des phosphites sur les imines suit un processus ionique ou radicalaire.^{1,2}

Nous nous proposons dans ce travail, d'étudier le mécanisme du di n-décyle (**1a**) et dibutyle phosphites et de dibenzyle (**1b**).



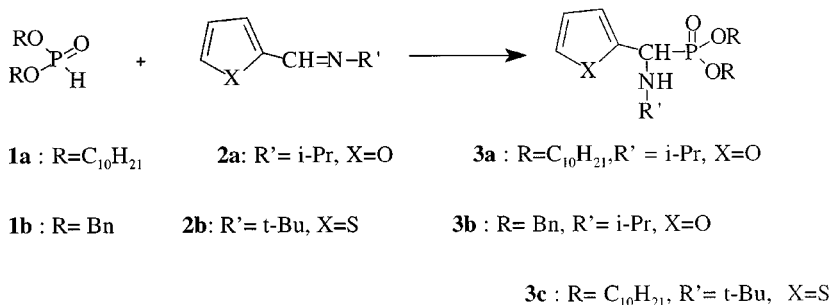
R= C₁₀H₂₁ : **1a**

R= Bn : **1b**

Nous avons étudié le mécanisme d'addition du phosphite (**1a**) sur l'imine furanique (**2a**) ainsi que du phosphite (**1b**) sur l'imine thiophénique (**2a**) et l'imine thiophénique (**2b**) (Schéma 1).

Nous remercions le comité franco-marocain pour son aide financière (AI218/SM/00).

Address correspondence to Bernard Garrigues, Université Paul Sabatier, Hétérochimie Fond et Appliquée, 118, route de Narbonne, Toulouse Cedex, F-31062, France.



SCHEMA 1

Nous avons tout d'abord utilisé dans chacun des trois cas une réaction témoin en opérant à 90°C, sous argon, dans 20 mL de toluène avec des concentrations de 10⁻³ M pour chacun des réactifs.

A la réaction témoin, nous avons dans certains cas rajouté soit 10% d'AIBN, soit 10% de NaN₃, soit 0,5% de Galvinoxyle, soit 1 équivalent de triéthylamine et comparé le pourcentage de formation de l'aminophosphonate. Enfin, dans un cas, nous avons comparé la réaction témoin effectuée sous argon avec la réaction en présence de l'oxygène de l'air.

EFFETS DES INITIATEURS

AIBN

Nous avons travaillé avec 10% d'AIBN et observé, dans les trois cas, une nette augmentation du pourcentage de formation des α-aminophosphonates (**3a**, **3b**, **3c**). Par exemple, pour (**3a**) le pourcentage d'aminophosphonate au bout d'une heure augmente de 6% à 40%, pour (**3b**) il augmente de 19% à 30% et pour (**3c**), au bout de 4 heures, il augmente de 9% à 23% (Tableau I).

EFFETS DES INHIBITEURS

Effet de l'Azoture de Sodium

Nous avons choisi l'azoture de sodium (NaN₃). Celui-ci est connu dans la littérature comme inhibiteur de radicaux. Nous citerons pour illustrer ces propriétés les travaux de Ricesz et coll.³ Dans le but de démontrer le mécanisme de sonolyse des constituants d'acides nucléiques, les auteurs ont étudié le rendement de radicaux thymines sous ultrasons. Ils ont clairement démontré que la présence de certaines espèces comme

TABLEAU I Influence de l'AIBN (10%) sur la Réaction Témoin pour les Phosphites (**3a**, **3b**, **3c**)

Durée	Témoin 3a (%)	3a + AIBN	Témoin 3b	3b + AIBN	Témoin 3c	3c + AIBN
15 min			4	17	2	6
1 h	6	40	19	30		
4 h					9	23
5 h	25	51				
7 h			72	86		
24 h	56	89			31	70

NaN_3 , inhibait la réaction. En fait, elles agissent en piégeant le radical hydroxyle formée sous ultrasons, nécessaire à l'initiation de la réaction.

Nous avons opéré en présence de 10% de NaN_3 car ce dérivé est peu soluble dans le toluène.

L'examen du Tableau II montre que, pour les trois réactions, la présence d'azoture diminue le pourcentage d' α -aminophosphonate. De plus, il est important de signaler que l'on détecte pour (**3a**) et (**3c**) un temps d'induction. Pour (**3a**), au bout d'une heure, la réaction n'a pas démarré, alors que pour (**3c**), au bout de 4 heures, on n'observe toujours pas de formation d' α -aminophosphonate (Tableau II).

Galvinoxyle

Ce radical, dont la stabilité est due à la délocalisation de l'électron célibataire, est un excellent piège à radicaux aussi bien alkyle qu'alkoxy, le couplage ayant lieu en général sur l'atome de carbone.^{4,5}

Dans le cas de (**3c**), nous avons pu observer un ralentissement de la réaction témoin lorsque 0,5% de galvinoxyle est rajouté. Par ailleurs, il est important de signaler la présence d'un temps d'induction supérieur à 4 heures (Tableau III).

TABLEAU II Influence de NaN_3 (10%) sur la Réaction Témoin pour les Phosphites (**3a**, **3b**, **3c**)

Durée	Témoin 3a (%)	3a + NaN_3	Témoin 3b	3b + NaN_3	Témoin 3c	3c + NaN_3
15 min			4	3	2	0
1 h	6	0	19	9		
4 h			52	15	9	0
5 h	25	5				
7 h			72	18		
24 h	56	12			31	7
120 h					67	8

TABLEAU III Influence du Galvinoxyle (0,5%) sur la Réaction Témoin

Durée	Témoin 3c	3c + galvinoxyle
15 min	2	0
4 h	9	0
24 h	31	11
120 h	67	33

Oxygène

La grande réactivité de O_2 avec les radicaux R^\cdot et celle, très faible, de ROO^\cdot explique le rôle inhibiteur de l'oxygène; par récurrence, le ralentissement d'une réaction par action de O_2 est une forte présomption de mécanisme radicalaire en chaîne.^{5,6}

Nous avons, dans le cas de (**3a**), effectué la réaction témoin à l'air. Comme on peut le voir dans le Tableau IV, on observe un ralentissement de la réaction.

Influence de la Triéthylamine

Il est généralement admis que la présence d'une base favorise la réaction d'addition du phosphite sur l'imine.⁷⁻⁹ Nous avons choisi comme base la triéthylamine, base moyenne ($pK_b = 11$). L'imine, en tant que base de Schiff ne peut arracher le proton lié au phosphore. Comme on peut le voir dans le Tableau V, en présence d'un équivalent de Et_3N , on observe une augmentation du pourcentage des α -aminophosphonates (**3a**, **3b**, **3c**).

MÉCANISME IONIQUE

Les chimistes se sont surtout intéressés à l'aspect synthétique des α -aminophosphonates. Peu de travaux ont décrit le mécanisme d'addition des phosphites sur des imines.

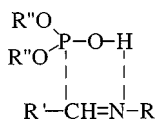
TABLEAU IV Influence de l'Air sur la Réaction Témoin pour le Phosphite (**3a**)

Durée	Témoin	Témoin à l'air
1 h	6	2
5 h	25	11
24 h	56	30

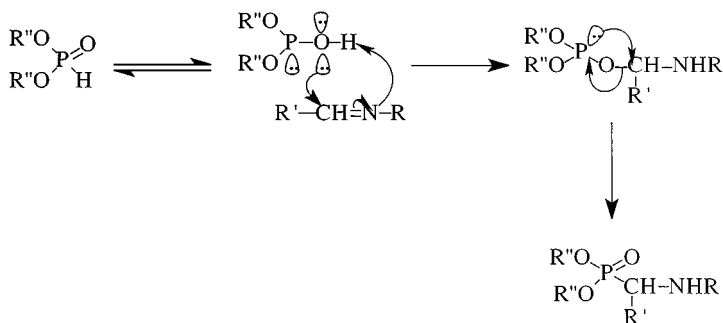
TABLEAU V Influence de Et_3N (leq) sur la Réaction Témoin pour les Phosphites (**3a**, **3b**, **3c**)

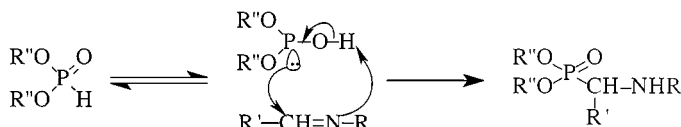
Durée	Témoin 3a	3a + Et_3N	Témoin 3b	3b + Et_3N	Témoin 3c	3c + Et_3N
15 min			4	25	2	4
1 h	6	10	19	34		
4 h			52	60	9	31
5 h	25	35				
7 h			72	92		
24 h	56	69			31	64
120 h					67	97

Peu de publications figurent sur ce sujet. Nous citerons celle de Shu-Sen et coll.¹⁰ Ces auteurs ont modélisé par calculs MNDO, l'approche du phosphite vers l'imine et l'état de transition qui en résulte. Appliqués à tous les états de transitions possibles, les calculs montrent que l'état le plus probable résulterait d'une attaque simultanée du groupement $\text{P}-\text{OH}$ sur la double liaison $\text{C}=\text{N}$ (Schéma 2).

**SCHÉMA 2**

Cependant, les auteurs n'ont pas étudié le mode de rupture de la liaison $\text{P}-\text{H}$ ou $\text{PO}-\text{H}$ qui peut être homolytique ou hétérolytique. En nous inspirant de ces résultats, nous pouvons proposer deux mécanismes ioniques, sans pouvoir affirmer avec certitude lequel des deux sites nucléophiles, l'atome d'oxygène (Schéma 3) ou l'atome de phosphore (Schéma 4), attaque l'atome de carbone Sp_2 de l'imine.

**SCHÉMA 3**



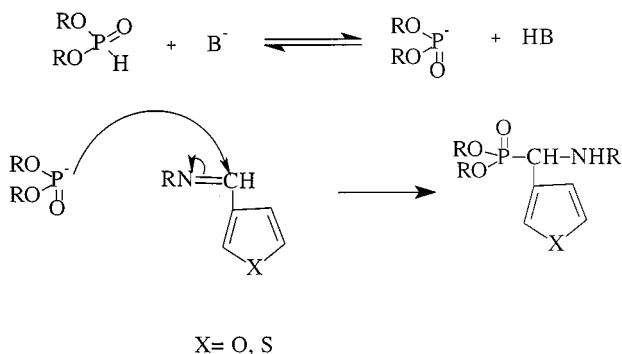
SCHEMA 4

Le premier schéma réactionnel consiste en l'attaque du doublet de l'oxygène sur le carbone sp^2 de l'imine, conduisant à la formation d'un composé phosphoré d'un hémiaminal. On peut supposer que cette entité, dont on ne connaît pas d'exemple, soit instable et se réarrange spontanément en α -aminophosphonate.

Le deuxième schéma réactionnel est l'attaque du doublet du phosphore sur le carbone sp^2 de la double liaison de l'imine (Schéma 4).

Par simplification, nous avons représenté un mécanisme concerté. En fait, ce type de processus doit être plus complexe et probablement avec plusieurs étapes.

On comprend qu'un tel mécanisme ionique soit favorisé par la présence d'une base dans le milieu comme cela a déjà été observé dans la littérature (Schéma 5).⁷⁻⁹



SCHEMA 5

Mécanisme Radicalaire

Un autre mécanisme de type radicalaire peut être envisagé. La coupure homolytique de la liaison P-H avec formation du radical $(RO)_2P(O)^\cdot$ est possible, comme c'est le cas pour les réactions de phosphites sur les alcènes (Schéma 6).

Un tel mécanisme radicalaire doit être accéléré en présence d'initiateur de radicaux (AIBN) et inhibé par NaN_3 , ou le galvinoxyle.

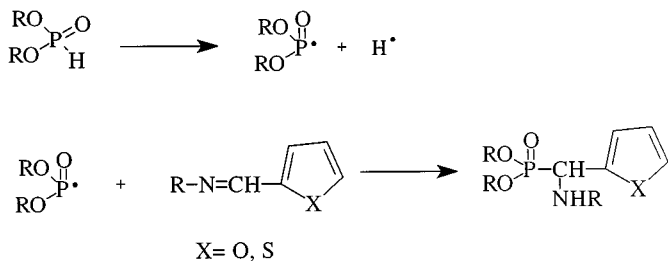


SCHÉMA 6

Il a été clairement établi notamment par RPE que sous irradiation ultrasonore le diéthyl phosphite réagit sur les imines selon un mécanisme purement radicalaire.¹

L'examen de nos résultats expérimentaux peut s'interpréter, si l'on considère que dans la formation des α -aminophosphonates (**3a**, **3b**, **3c**), il existe une composante ionique et une composante radicalaire.

En faveur de la composante ionique: on trouve l'augmentation du pourcentage de phosphonate lorsque la réaction est effectuée en présence de Et₃N.

En faveur d'une composante radicalaire: l'AIBN accélère la réaction, alors que des inhibiteurs comme NaN₃, le galvinoxyle ou l'oxygène ralentissent la vitesse de formation de l' α -aminophosphonate [**3a**, **3b**, **3c**]. D'autre part, dans certains cas, avec l'azoture de sodium, on observe un temps d'induction pouvant atteindre 4 heures. Enfin, il a été établi que dans le cas où seule était présente la composante radicalaire, l'azoture de sodium inhibait totalement la réaction.¹ Or, dans notre travail, nous n'avons observé qu'un ralentissement ce qui est en faveur de la présence d'une composante ionique.

Influence des sels de Bismuth

Nous avons étudié dans le Tableau VI l'influence de Bi(OTf)₃ (1%) et de BiCl₃ (10%) sur la réaction témoin pour les α -aminophosphonates (**3a**, **3b**, **3c**). Dans tous les cas, on observe une nette augmentation du pourcentage d' α -aminophosphonate lorsque la réaction témoin est effectuée soit en présence de 1% de Bi(OTf)₃, soit avec 10% de BiCl₃ (Tableau VI).

Nous avons enfin essayé de savoir si le sel de bismuth avait une influence sur la composante ionique ou sur la composante radicalaire de la réaction.

Nous avons établi que le phosphite (**1c**) (C₁₆H₃₃O)₂P(O)H réagit avec les imines selon un mécanisme uniquement ionique.¹ Afin de

TABLEAU VI Influence de Bi(OTf)₃ (1%) et BiCl₃ (10%) sur la Réaction Témoins pour les α -Aminophosphonates (**3a**, **3b**, **3c**)

Durée	Témoins 3a	3a + Bi(OTf) ₃	3a + BiCl ₃	Témoins 3b	3b + Bi(OTf) ₃	3b + BiCl ₃	Témoins 3c	3c + Bi(OTf) ₃	3c + BiCl ₃
15 min				4	50	26	2	41	34
1 h	6	28	23	19	62	37			
4 h							9	58	55
5 h	25	47	50	52	83	78			
7 h				72	90	88			
24 h	56	72	67						

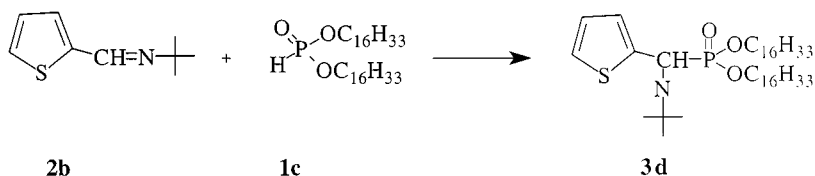


SCHÉMA 7

déterminer le rôle des sels de bismuth. Nous avons étudié la réaction suivante (Schéma 7)

Dans le cas du phosphite (**1c**), nous avons choisi pour la réaction témoin: 1 mL de toluène, température 90°C, concentration en imine (**2b**) et en phosphite (**1c**) (4.10^{-4} M), sous atmosphère d'argon. Le Tableau VII montre clairement que $\text{Bi}(\text{OTf})_3$ et BiCl_3 ne jouent aucun rôle.

Nous avons enfin, voulu tester le rôle des acides de Lewis dans une réaction dont le mécanisme est radicalaire. Nous avons repris l'exemple du diéthyl phosphite (**1d**) et de l'imine (3-(méthylimino-méthyl)thiophène) **2c** où, sous ultrasons, la réaction est radicalaire¹ (Schéma 8).

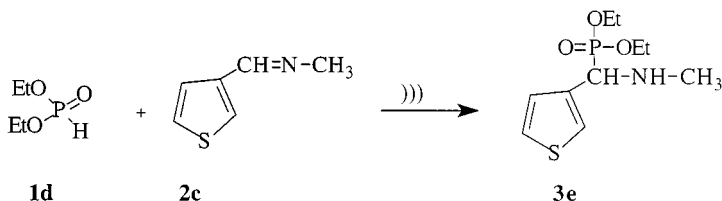
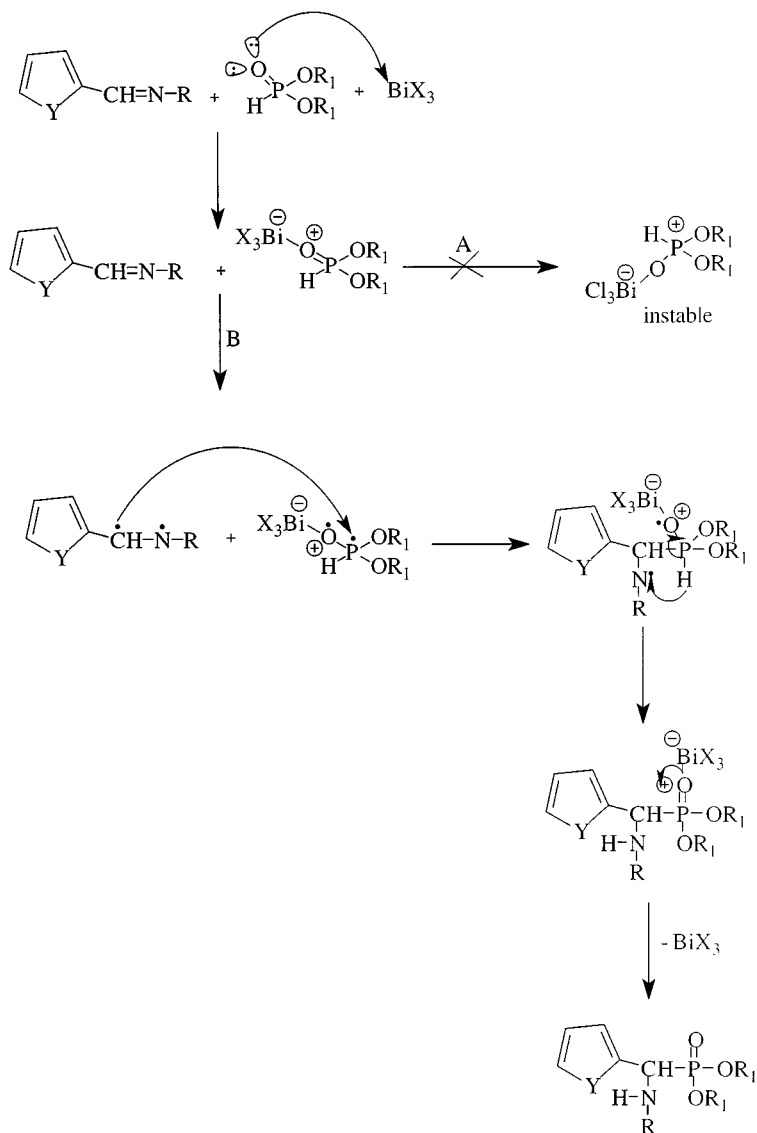


SCHÉMA 8

Les conditions de la réaction témoin sont les suivantes: on opère avec 0.8 mmol de phosphite (**1d**) et d'imine dans 4 mL de toluène dans un réacteur à 88°C sous irradiation ultrasonore.

TABLEAU VII Influence de $\text{Bi}(\text{OTf})_3$ (1%) et de BiCl_3 (10%) sur la Réaction Témoin de Formation de l' α -Aminophosphonate (**3d**)

Durée	Témoin 3d	3d + $\text{Bi}(\text{OTf})_3$	3d + BiCl_3
1 h	0	0	0
2 h	0	0	0
3 h	8	6	9
20 h	15	17	18
72 h	64	64	67



R= iPr, tBu

R1= Bn, C₁₀H₂₁

X= (OTf)₃, Cl

Y= O, S

SCHÉMA 9

TABLEAU VIII Influence de $\text{Bi}(\text{OTf})_3$ (1%) et de BiCl_3 (10%) sur la Réaction Témoin dans le cas de (**3e**)

Durée	Témoin 3e	3e + $\text{Bi}(\text{OTf})_3$	3e + BiCl_3
30 min	32	95	91
60 min	67	98	95

Dans le Tableau VIII, nous observons une augmentation d' α -aminophosphonate (**3e**) en présence de 1% de $\text{Bi}(\text{OTf})_3$, ou 10% de BiCl_3 par rapport à la réaction témoin. En effet, par exemple au bout de 30 min dans les mêmes conditions, nous avons observé dans le cas de la réaction témoin la formation de 32% de l'aminophosphonate (**3e**), alors qu'avec 1% de $\text{Bi}(\text{OTf})_3$ ou 10% de BiCl_3 la réaction conduit respectivement à 95 et 91% de ce dérivé. Ces résultats montrent que les sels de bismuth (III), le triflate et le chlorure de bismuth contribuent à la réaction des imines sur les phosphites selon un mécanisme purement radicalaire selon le Schéma 9.

Pour la réaction de Michael-Mukaiyama, Otera et coll. ont proposé pour la catalyse par SnCl_4 et l'activation par TiCl_4 un mécanisme faisant intervenir un transfert mono-électronique entre le dérivé carbonylé et l'acide de Lewis.¹¹

Par analogie avec le mécanisme envisagé par Otera, nous proposons celui du Schéma 9. On remarque dans un premier temps la complexation du sel de bismuth (III) sur l'oxygène hybridé sp^2 du phosphite; deux ruptures peuvent être envisagées:

coupure hétérolytique de la liaison π du groupement $\text{O}=\text{P}$ pour donner un ion phosphonium tétravalent instable (Schéma 9A).

coupure homolytique, de la liaison π du groupement $\text{O}=\text{P}$ favorable pour fournir un radical P^\cdot tétravalent, ensuite réarrangement intermoléculaire de l'imine sur le radical pour donner le phosphonate correspondant (Schéma 9B).

CONCLUSION

En conclusion, nous avons choisi d'étudier le mécanisme de synthèse de certains α -aminophosphonates par réaction d'une imine: furanique ou thiophénique sur un phosphite.

Nous avons montré que lorsque le di-*n*-décylphosphite, ou le dibenzylphosphite est utilisé, la réaction conduit à un α -aminophosphonate selon un mécanisme mixte: radicalaire et ionique en parallèle. Un tel mécanisme est peu fréquent en synthèse organique.

Ce mécanisme peut être démontré par de nombreuses réactions qui ont été effectuées en présence de:

AIBN, qui agit comme un initiateur de réactions radicalaires.

NaN_3 et le galvinoxyle qui jouent le rôle d'inhibiteurs des réactions radicalaires.

Et_3N qui intervient pour favoriser les réactions ioniques.

Enfin, les sels de bismuth (III) le triflate et le chlorure de bismuth) qui interviennent dans ce cas- là comme agents d'accélération de la composante radicalaire.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Généralités

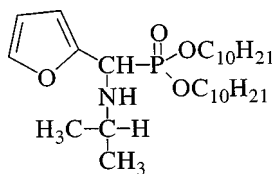
Spectres de RMN

Déplacements chimiques en ppm par rapport au TMS, constantes de couplage en Hz, appareil Bruker AC 250 ou AC 80. Les chromatographies sur colonne sont effectuées sur gel de silice par chromatographie flash. Les expériences sous ultrasons ont été effectuées sur un appareil Vibracel muni d'une sonde plongeante. Nous avons travaillé à 20 KHz.

Préparation des α -Aminophosphonates (3a, 3b, 3c). Nous avons choisi, pour isoler ces composés, la réaction témoin en présence de 10% de BiCl_3 .

Dans 20 mL de toluène anhydre, sous argon on introduit 10^{-3} M du phosphites (**1a**) ou (**1b**), 10^{-3} M de l'imine furanique (**2a**) ou l'imine thiophénique (**2b**) et 10^{-4} M de BiCl_3 . On laisse la réaction sous agitation 2 à 3 jours, puis on rajoute 20 mL de solution saturée de bicarbonate de sodium. La phase organique est évaporée à sec. L' α -aminophosphonate est isolé après séparation sur colonne de silice (éluant: acétate d'éthyle).

Caractérisation des produits:



COMPOSÉ 3A

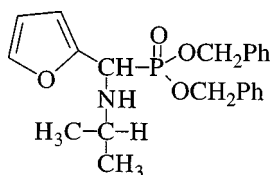
RMN ^1H : δ = 7,3 (m, 1H, HCO); 6,2 (m, 2H, HC=); 4,1 (d, 1H, J = 25,4, HCP); 4,0-3,7 (m, 4H, CH_2O); 2,6 (m, 1H, NCH); 1,9 (s, 1H, NH);

1,6-1,4 (m, 4H, $\underline{\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}}$); 1,2 (m, 28H, CH_2); 0,9 (m, 6H, $\underline{\text{CH}_3\text{CH}}$); 0,8 (t, $J = 7,0$, 6H, $\underline{\text{CH}_3\text{CH}_2}$).

RMN ^{13}C : $\delta = 150,7$ (d, $J = 1,5$, Cq); 142,1 (d, $J = 2,6$, $\text{CH}=\text{}$); 110,4 (d, $J = 1,8$, $\text{CH}=\text{}$); 108,5 (d, $J = 7,3$, $\text{CH}=\text{}$); 67,2 (d, $J = 6,9$, CH_2OP); 66,7 (d, $J = 7,0$, CH_2OP); 52,0 (d, $J = 15,2$, CHN); 46,3 (d, $J = 160,7$, CHP); 31,9 (CH_2); 30,5 (CH_2); 30,3-29,1 (12CH_2); 25,5 (CH_2); 23,6 ($\underline{\text{CH}_3\text{CH}}$); 22,7 (CH_2); 21,0 ($\underline{\text{CH}_3\text{CH}}$); 14,0 (CH_3).

RMN ^{31}P : $\delta = 21,5$.

Spectre de masse IE: $[\text{M}^+] = 499$



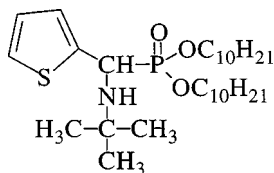
COMPOSÉ 3B

RMN ^1H : $\delta = 7,4$ (m, 1H, $\text{HC}=\text{}$); 7,3-7,2 (m, 10H, H_{arom}); 6,3-6,2 (m, 2H, $\text{HC}=\text{}$); 5,1-4,8 (m, 4H, CH_2O); 4,2 (d, $J = 24,0$, HCP); 2,7 (h, $J = 7,0$, 1H, $\underline{\text{CHCH}_3}$); 1,0 (d, $J = 7,0$, 3H, CH_3); 0,9 (d, $J = 7,0$, 3H, CH_3).

RMN ^{13}C : $\delta = 150,3$ (d, $J = 1,5$, C_{qfur}); 142,0 (d, $J = 3,0$, $\text{CH}=\text{}$); 136,6 (d, $J = 6,1$, C_{qphen}); 128,4-127,7 (m, $\text{HC}=\text{arom}$); 110,6 (d, $J = 2,0$, $\text{CH}=\text{}$); 108,9 (d, $J = 7,4$, $\text{CH}=\text{}$); 68,8 (d, $J = 7,0$, CH_2O); 68,0 (d, $J = 7,0$, CH_2O); 52,4 (d, $J = 161,4$, CHP); 46,5 (d, $J = 15,4$, CHN); 23,7 (CH_3); 21,5 (CH_3).

RMN ^{31}P : $\delta = 22,3$.

Spectre de masse IE: $[\text{M}^+] = 399$



COMPOSÉ 3C

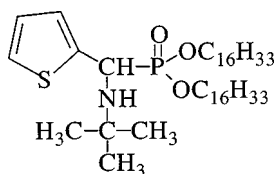
RMN ^1H : $\delta = 7,2$ (m, 1H, CHS); 7,0 (m, 1H, $\text{CH}=\text{}$); 6,7 (m, 1H, $\text{CH}=\text{}$); 4,2 (d, $J = 23,0$, HCP); 4,1-3,8 (m, 4H, CH_2O); 1,8 (m, 1H, NH); 1,4-1,2 (m, 4H, $\underline{\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}}$); 1,1 (m, 28H, CH_2); 1,0 (s, 9H, CH_3CN); 0,7 (d, $J = 7,0$, 6H, $\underline{\text{CH}_3\text{CH}_2}$).

RMN ^{13}C : $\delta = 142,6$ (C_{qthio}); 121,2 (d, $J = 2,9$, $\text{CH}=\text{}$); 118,0 (d, $J = 5,5$, $\text{CH}=\text{}$); 117,3 (d, $J = 3,8$, $\text{CH}=\text{}$); 61,6 (d, $J = 6,1$, CH_2O); 60,1 (d, $J =$

6,3, CH₂O); 50,9 (d, J = 9,8, CN); 48,3 (d, J = 161,0, CHP); 33,2 (CH₂); 31,9 (CH₂); 31,5-30,7 (12CH₂); 27,1 (CH₂); 25,8 (CH₃CN); 24,5 (CH₂); 17,3 (CH₃CH₂).

RMN ³¹P: δ = 22,3.

Spectre de masse IE: [M⁺] = 529



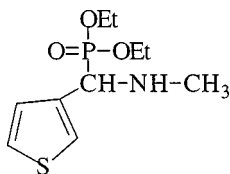
COMPOSÉ 3D

RMN ¹H: δ = 7,0 (m, 1H, CHS); 6,9 (m, 1H, CH=); 6,5 (m, 1H, CH=); 3,9 (d, J = 23, HCP); 3,8-3,5 (m, 4H, CH₂O); 1,7 (m, 1H, NH); 1,4-1,1 (m, 4H, CH₂CH₂O); 1,0 (m, 52H, CH₂); 0,8 (s, 9H, CH₃CN); 0,6 (t, J = 7,0, 6H, CH₃CH₂).

RMN ¹³C: δ = 140,2 (C_{qthio}); 119,0 (d, J = 2,3, CH=); 115,7 (d, J = 4,9, CH=); 111,2 (d, J = 3,1, CH=); 59,8 (d, J = 4,9, CH₂O); 58,6 (d, J = 4,7, CH₂O); 49,1 (d, J = 8,0, CN); 47,3 (d, J = 159,2, CHP); 30,9 (CH₂); 29,7 (CH₂); 28,5-26,9 (24CH₂); 25,1 (CH₂); 24,5 (CH₃CN); 22,8 (CH₂); 14,9 (CH₃CH₂).

RMN ³¹P: δ = 21,5.

Spectre de masse IE: [M⁺] = 697



COMPOSÉ 3E

Les réactions ont été réalisées avec un générateur Bioblok Scientific et une sonde de 13 mm de diamètre à une puissance indice 4.

Les conditions de la réaction sont les suivantes: on sonique 0,8 mmol de phosphonate (**1d**) et 0,8 mmol de l'imine (3-méthyliminométhylthiophène) dans 4 mL de toluène. Au bout de 2 minutes la température dans le réacteur non thermostaté se stabilise à 88°C pendant toute la durée de la sonication. Le pourcentage d'aminophosphonate (**3e**) est déterminé par RMN ³¹P. Les paramètres de ce composé ont déjà été décrits.¹²

BIBLIOGRAPHIE

- [1] C. Hubert, B. Garrigues, A. Munoz, and J. Luche, *J. Org. Chem.*, **60**, 1488 (1995).
- [2] C. Hubert, B. Garrigues, and A. Munoz, *Phosphorus Sulfur, and Silicon*, **152**, 229 (1999).
- [3] T. Kondo, C. Krishna, and P. Ricesz, *Int. J. Radiol. Biol.*, **53**, 891 (1988).
- [4] P. Bartlett and T. Funahashi, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 2596 (1962).
- [5] J. Fossey, J. Sorba, and D. Lefort, *Actualité Chimique*, 71 (1990).
- [6] B. Maillard, K. Ingold, and J. Scaiano, *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 5095 (1983).
- [7] B. C. Ranu, A. Hajra, and U. Jana, *Org. Lett.*, **1**, 1141 (1999).
- [8] B. Oussaid, O. Diallo, M. Soufiaoui, and B. Garrigues, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **132**, 461 (1995).
- [9] F. Texier-Boullet and A. Foucaud, *Synthesis*, 165 (1982).
- [10] L. Shu-Sen, W. Guo-Quan, and Y. Cheng-Ye, *Acta Chimica Sinica*, **51**, 713 (1993).
- [11] J. Otera, Y. Fujita, N. Sakuta, M. Fujita, and S. Fukuzumi, *J. Org. Chem.*, **61**, 2951 (1996).
- [12] C. Hubert, B. Oussaid, G. Etemad-Moghadam, M. Koenig, and B. Garrigues, *Synthesis*, 51 (1994).