

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>

### NOUVELLES VOIES D'ACCES AUX 2-ETHOXYCARBONYLALLYLPHOSPHONATES

Hédi Mrabet<sup>a</sup>; Hédi Zantour<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Laboratoire de Synthèse Organique, Tunis, Tunisie

Online publication date: 11 August 2010

**To cite this Article** Mrabet, Hédi and Zantour, Hédi(2004) 'NOUVELLES VOIES D'ACCES AUX 2-ETHOXYCARBONYLALLYLPHOSPHONATES', *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 179: 1, 25 — 33

**To link to this Article:** DOI: 10.1080/10426500490257005

**URL:** <http://dx.doi.org/10.1080/10426500490257005>

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.

## NOUVELLES VOIES D'ACCES AUX 2-ETHOXYCARBONYLALLYLPHOSPHONATES

Hédi Mrabet et Hédi Zantour

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

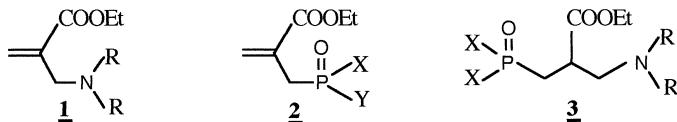
(Received May 15, 2003; accepted June 18, 2003)

*The Michaelis-Arbusov reaction (method A) and the nucleophilic addition of dialkylphosphites followed by Hoffman olefination (method B) represent two synthetic methods giving a variety of 2-ethoxycarbonylallyl-phosphonates **2**, in good yields, from readily accessible ethyl 2-(N,N-dialkylaminométhyl) acrylates **1**.*

**Keywords:** 2-Ethoxycarbonylallylphosphonate; ethyl 2-phosphonomethylacrylate

Dans un article récent,<sup>1</sup> nous avons décrit la synthèse d'une série de 2-(N,N-dialkylaminométhyl)acrylates d'éthyle **1** dont l'étape clé est une condensation de type Mannich<sup>2,3</sup> entre le monoester d'éthyle de l'acide malonique et le paraformaldéhyde en présence d'amines secondaires.

Dans le cadre de l'étude de la réactivité de cette famille de composés,<sup>4</sup> nous décrivons dans le présent travail la synthèse, selon deux méthodes différentes, d'une série de 2-éthoxycarbonylallylphosphonates **2**. La première méthode repose sur la réaction de Michaelis-Arbusov effectuée sur le sel d'ammonium de l'acrylate **1**. La deuxième fait intervenir une réaction d'élimination d'Hoffman sur le 2-(N,N-dialkylaminométhyl)-3-phosphonopropionate d'éthyle **3** obtenu par addition nucléophile d'un dialkylphosphite sur les acrylates **1**.



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

Les allylphosphonates du type  $R^1R^2C=C(CO_2Et)-CH_2-PO(OEt)_2$  où  $R^1$  et  $R^2$  sont différents de H ont été décrits dans la littérature.<sup>5-7</sup> A notre connaissance, seul le 2-éthoxycarbonylallylphosphonate **2b** ( $R^1 = R^2 = H$ ) a été décrit auparavant.<sup>8,9</sup> Les auteurs proposent la synthèse de ce produit en plusieurs étapes. Le rendement global de la réaction est de l'ordre de 55%.

## RESULTAT ET DISCUSSION

Pour accéder aux 2-éthoxycarbonylallylphosphonates **2**, nous avons utilisé les deux stratégies de synthèse mentionnées dans l'introduction. La première (méthode A, Schéma 1) fait intervenir l'action des alcoxyphosphines sur le sel d'ammonium issu de l'acrylate **1**. La deuxième (méthode B, Schéma 2 et 3) utilise l'addition basocatalysée des dialkylphosphites sur les substrats **1**. Le produit ainsi obtenu engendre l'allylphosphonate **2** après une élimination de type Hoffman.

### Méthode A

Rappelons que la réaction de Mikaelis-Arbuzov des phosphites sur les bases de Mannich dont le groupement partant est soit un chlorure de dialkylammonium soit un iodure de dialkylméthylammonium permet d'accéder aisément à des composés phosphonylés.<sup>10-14</sup>

Nous avons utilisé cette méthode pour accéder aux allylphosphonates **2**. Ainsi l'addition d'un excès d'iodure de méthyle sur le 2-(morpholin-4-ylméthyl)acrylate d'éthyle donne le sel d'ammonium correspondant, lequel, opposé à un alcoxyphosphite conduit au 2-éthoxycarbonylallylphosphonate **2** (Schéma-1).

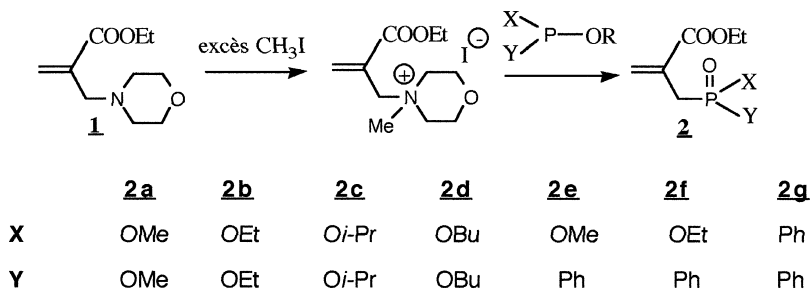


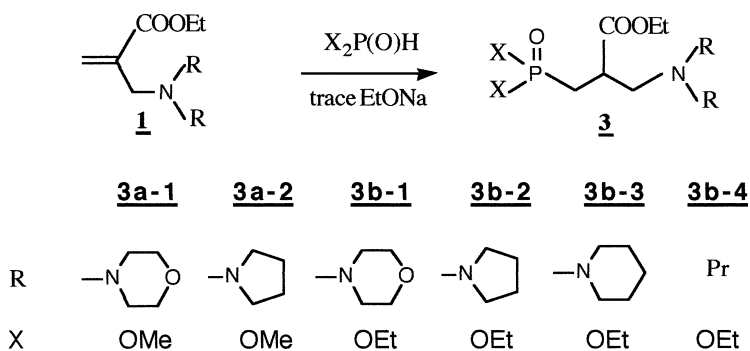
SCHÉMA 1

Etant donné la structure particulière du synthon **1**, le mécanisme de la réaction pourrait tout aussi bien être du type SN2 ou SN2'. En effet, les deux processus conduisent, après réarrangement, au même produit.

## Méthode B

Plusieurs méthodes décrivant l'addition d'un dialkylphosphite sur un accepteur de Michael sont décrites dans la littérature.<sup>14,15</sup> Nous avons emprunté celle utilisée par Touil et coll.<sup>1,4</sup> La réaction effectuée sans solvant en présence d'une quantité catalytique d'éthylate de sodium et d'un excès de dialkylphosphite, conduit facilement au produit d'addition. Expérimentalement, le meilleur rendement a été obtenu en traitant l'acrylate **1** avec 2 équivalents de dialkylphosphite pendant 40 heures à température ambiante.

En faisant varier l'acrylate de départ et le dialkylphosphite, nous avons synthétisé une série de 2-phosphonométhyl-3-(N,N-dialkylamino)propionates d'éthyle **3** (Schéma 2)



**SCHEMA 2**

Les produits **3** peuvent être convertis en allylphosphonates lorsqu'ils sont opposés à un léger excès d'iodure de méthyle. L'hydrogène en  $\alpha$  de la fonction ester étant très mobile, le sel d'ammonium subit in situ, par simple chauffage, une élimination pour conduire aux allylphosphonates **2** (Schéma-3).

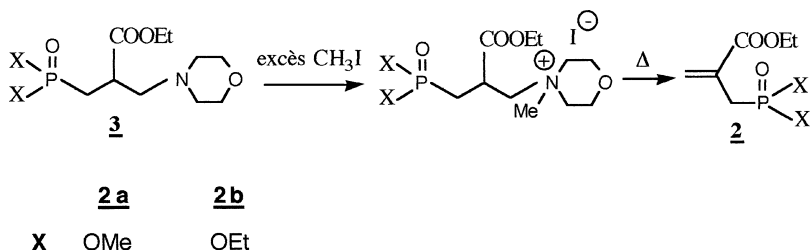


SCHÉMA 3

Les allylphosphonates synthétisés par les deux méthodes sont regroupés dans le Tableau I

## ETUDE SPECTROSCOPIQUE

### Allylphosphonates **2**

L'étude des spectres de RMN  $^1\text{H}$  des composés **2** nous a permis de relever, en particulier, le dédoublement des signaux relatifs aux protons des motifs  $\text{CH}_2\text{-P(O)}$  et  $\text{CH}_2 = \text{C}<$  traduisant ainsi leur couplage avec l'atome de phosphore avec des constantes de couplage  $^2J_{\text{PH}}$  de l'ordre de 22 Hz et  $^4J_{\text{PH}}$  allant de 4,4 à 5,5 Hz.

Les données de la RMN  $^{13}\text{C}$  (Tableau II) sont en accord avec la structure des 2-éthoxycarbonylallylphosphonates obtenus. Le signal du carbone directement lié à l'atome de phosphore (C6), par exemple, apparaît vers 27–32 ppm sous forme d'un doublet provenant du

TABLEAU I Préparation des 2-Éthoxycarbonylallylphosphonates **2**

Produit	X	Y	Méthode	Rdt <sup>a</sup> (%)
<b>2a</b>	OMe	OMe	A	82
			B	73
<b>2b</b>	OEt	OEt	A	86
			B	76
<b>2c</b>	<i>Oi-Pr</i>	<i>Oi-Pr</i>	A	79
<b>2d</b>	OBu	OBu	A	65
<b>2e</b>	OMe	Ph	A	71
<b>2f</b>	OEt	Ph	A	74
<b>2g</b>	Ph	Ph	A	69

<sup>a</sup>Rendement calculé par rapport au composé **1**.

**TABLEAU II** RMN  $^{13}\text{C}$  des Composés **2**:  $\delta$  en ppm ( $J_{\text{PC}}$  en Hz)

<div style="display: flex; align-items: center; justify-content: space-around;"> <div style="text-align: center;"> </div> <div style="text-align: center;"> <math>X, Y = -\text{OCH}_3; \text{OCH}_2-\text{CH}_3 : -\text{OCH}(\text{CH}_3)_2</math>  <math>-\text{OCH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3 : -\text{C}_6\text{H}_5</math> </div> </div>							
	<b>2a</b>	<b>2b</b>	<b>2c</b>	<b>2d</b>	<b>2e</b>	<b>2f</b>	<b>2g</b>
C1	165,8 (5,1)	165,8 (5,2)	165,8 (5,8)	165,8 (5,3)	165,6 (4,0)	165,8 (4,1)	165,5 (4,1)
C2	131,3 (10,4)	131,5 (10,2)	131,5 (10,0)	131,5 (10,1)	131,1 (8,5)	129,4 (8,3)	131,5 (8,7)
C3	128,5 (9,9)	128,3 (9,8)	127,6 (9,6)	128,0 (9,8)	128,7 (9,2)	128,8 (8,9)	129,1 (7,9)
C4	61,1	60,6	60,7	60,8	60,3	60,7	60,6
C5	14,0	14,1	13,8	14,0	14,0	14,1	13,8
C6	27,5 (140,0)	28,1 (139,9)	29,2 (141,6)	27,6 (141,1)	32,2 (96,7)	32,7 (96,8)	31,7 (67,6)
C7	52,6 (6,5)	62,0 (6,4)	70,2 (6,1)	65,2 (7,9)	51,1 (6,5)	60,9 (6,4)	—
C8	—	16,5 (5,7)	23,5 (4,9)	32,1 (6,1)	—	16,4 (6,1)	—
C9	—	—	—	18,4	—	—	—
C10	—	—	—	13,3	—	—	—
C <sub>arom</sub>	—	—	—	—	132,5-128,1	132,5-128,3	132,7-128

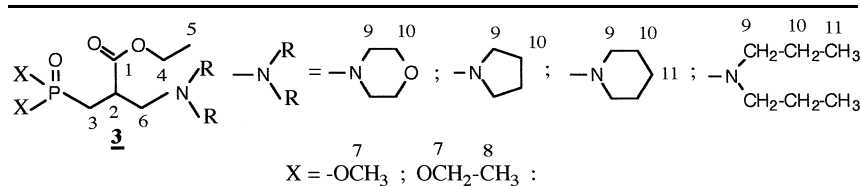
couplage avec le phosphore, la constante de couplage  $^1J_{\text{PC}}$  variant de 141 à 67 Hz.

## 2-Aminométhyl-3-phosphonopropionates d'Éthyle **3**

En spectroscopie infrarouge, l'addition du groupement phosphonyle sur la double liaison se traduit par la disparition de la bande de vibration de valence  $\text{C}=\text{C}$  vers  $1633\text{ cm}^{-1}$  de l'accepteur de Mickael avec augmentation de la fréquence du vibrateur  $\text{C}=\text{O}$  de l'ordre de  $90\text{ cm}^{-1}$  par rapport au substrat de départ. Cette augmentation provient du fait que le groupement  $\text{CO}_2\text{Et}$  n'est plus conjugué.

Les déplacements chimiques des différents atomes de carbones et les constantes de couplage  $J_{\text{PC}}$  sont rassemblés dans le Tableau III.

L'analyse de ces données permet de relever la disparition des signaux relatifs aux deux carbones éthyléniques  $\text{C}=\text{C}$  du composé de départ. On note également la présence de nouveaux signaux correspondant d'une part aux carbones introduits par le groupement phosphonyle et d'autre part aux carbones  $\text{sp}^3$  nouvellement formés.

**TABLEAU III** RMN  $^{13}\text{C}$  des Composés **3**:  $\delta$  en ppm ( $J_{\text{PC}}$  en Hz)

	<b>3a-1</b>	<b>3a-2</b>	<b>3b-1</b>	<b>3b-2</b>	<b>3b-3</b>	<b>3b-4</b>
C1	173,2 (5,3)	173,9 (5,2)	173,7 (5,6)	173,9 (5,5)	174,1 (5,2)	174,2 (4,9)
C2	37,6 (3,4)	40,0 (3,6)	38,1 (3,7)	40,1 (3,7)	38,5 (3,8)	39,7 (3,9)
C3	24,1 (143,2)	25,1 (139,2)	25,5 (143,4)	25,5 (143,1)	25,5 (143,1)	25,7 (143,1)
C4	60,3	61,8	61,7	61,6	61,8	60,5
C5	13,9	14,1	14,2	14,1	14,2	14,2
C6	52,0 (13,7)	58,5 (14,2)	61,1 (15,4)	58,9 (15,4)	60,6 (14,0)	58,1 (15,3)
C7	60,7 (7,3)	60,8 (6,9)	61,6 (6,4)	61,8 (6,3)	61,7 (6,4)	61,7 (6,2)
C8	—	—	16,4 (6,0)	16,4 (6,0)	16,4 (6,1)	16,4 (5,9)
C9	53,1	52,2	53,5	54,1	54,4	56,2
C10	66,5	24,1	66,9	23,7	26,0	20,3
C11	—	—	—	—	23,5	11,8

## CONCLUSION

Les 2-éthoxycarbonylallylphosphonates, ayant fait l'objet de ce travail, ont été obtenus à partir d'un substrat facilement accessible. Nous avons mis au point deux nouvelles méthodes de synthèse de ce type de composé. L'étude par RMN  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  et  $^{31}\text{P}$  a permis de déterminer sans ambiguïté la structure des composés synthétisés.

## PARTIE EXPERIMENTALE

### Appareillage

Les spectres infrarouge ont été enregistrés en solution dans le chloroforme à l'aide d'un spectrographe Perkin-Elmer Paragon 1000 PC dont la précision de mesure est de  $4\text{ cm}^{-1}$ . Les spectres de RMN  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  et  $^{31}\text{P}$  ont été effectués en solution dans  $\text{CDCl}_3$  sur un spectromètre Bruker AC 300. Le TMS est utilisé comme référence interne pour les spectres  $^1\text{H}$

et  $^{13}\text{C}$  alors que l'acide phosphorique à 80% est utilisé comme référence externe pour les spectres de RMN  $^{31}\text{P}$ . Les déplacements chimiques sont exprimés en ppm et les constantes de couplage en Hz. Les abréviations suivantes sont utilisées: s (singulet), d (doublet), t (triplet), q (quadruplet) et m (multiplet).

Les chromatographies sur colonne ont été faites sur gel de silice 60 (70-230 mesh).

## Méthode A

### Préparation du sel d'Ammonium

A une solution de 2-(morpholin-4-ylméthyl)acrylate d'éthyle (3 g, 15 mmol) dans 20 mL de méthanol, sont ajoutés 2,84 g (20 mmol) d'iodure de méthyle. Le mélange réactionnel est maintenu pendant 4 heures sous agitation à 40°C. Après refroidissement, le solvant est évaporé sous vide. Le sel d'ammonium quaternaire obtenu est utilisé à l'état brut.

### Synthèse des Allylphosphonates 2

A l'ammonium quaternaire obtenu précédemment sont ajoutées 20 mmol d'alcoxyphosphite et 20 mL de benzène anhydre. Le mélange est chauffé à reflux pendant deux heures. Après refroidissement, le sel d'ammonium résiduel est filtré, le benzène est évaporé et le produit obtenu distillé sous pression réduite ou purifié par chromatographie sur colonne en utilisant l'acétate d'éthyle comme éluant.

**2a:**  $E_{b0,1} = 89^\circ\text{C}$ . Rdt = 82%. IR:  $\nu_{\text{P=O}} = 1263\text{ cm}^{-1}$ ;  $\nu_{\text{C=C}} = 1631\text{ cm}^{-1}$ ;  $\nu_{\text{C=O}} = 1716\text{ cm}^{-1}$ . RMN  $^{31}\text{P}$ :  $\delta = 27,8$ . RMN  $^1\text{H}$ :  $\delta = 1,22$  (t,  $^3J_{\text{HH}} = 6,9\text{ Hz}$ , 3H), 2,87 (d,  $^2J_{\text{PH}} = 22\text{ Hz}$ , 2H), 3,67 (m, 6H), 4,14 (q,  $^3J_{\text{HH}} = 6,9\text{ Hz}$ , 2H), 5,78 (d,  $^4J_{\text{PH}} = 5,1\text{ Hz}$ , 1H), 6,26 (d,  $^4J_{\text{PH}} = 5,5\text{ Hz}$ , 1H).

**2b:**  $E_{b0,4} = 106^\circ\text{C}$ . Rdt = 86%. IR:  $\nu_{\text{P=O}} = 1260\text{ cm}^{-1}$ ;  $\nu_{\text{C=C}} = 1630\text{ cm}^{-1}$ ;  $\nu_{\text{C=O}} = 1711\text{ cm}^{-1}$ . RMN  $^{31}\text{P}$ :  $\delta = 25,2$ . RMN  $^1\text{H}$ :  $\delta = 1,28$ –1,34 (m, 9H), 2,94 (d,  $^2J_{\text{PH}} = 22\text{ Hz}$ , 2H), 4,05–4,15 (m, 4H), 4,23 (q,  $^3J_{\text{HH}} = 6,9\text{ Hz}$ , 2H), 5,86 (d,  $^4J_{\text{PH}} = 5,1\text{ Hz}$ , 1H), 6,34 (d,  $^4J_{\text{PH}} = 5,4\text{ Hz}$ , 1H).

**2c:**  $E_{b0,7} = 132^\circ\text{C}$ , Rdt = 79%, IR:  $\nu_{\text{P=O}} = 1257\text{ cm}^{-1}$ ;  $\nu_{\text{C=C}} = 1630\text{ cm}^{-1}$ ;  $\nu_{\text{C=O}} = 1711\text{ cm}^{-1}$ . RMN  $^{31}\text{P}$ :  $\delta = 23,3$ . RMN  $^1\text{H}$ :  $\delta = 1,20$ –1,25 (m, 15H), 2,82 (d,  $^2J_{\text{PH}} = 22\text{ Hz}$ , 2H), 4,14 (q,  $^3J_{\text{HH}} = 6,9\text{ Hz}$ , 2H), 4,60 (m, 2H), 5,77 (d,  $^4J_{\text{PH}} = 5,1\text{ Hz}$ , 1H), 6,25 (d,  $^4J_{\text{PH}} = 5,5\text{ Hz}$ , 1H).

**2d:**  $E_{b0,5} = 128^\circ\text{C}$ , Rdt = 65%, IR:  $\nu_{\text{P=O}} = 1259\text{ cm}^{-1}$ ;  $\nu_{\text{C=C}} = 1630\text{ cm}^{-1}$ ;  $\nu_{\text{C=O}} = 1713\text{ cm}^{-1}$ . RMN  $^{31}\text{P}$ :  $\delta = 25,1$ . RMN  $^1\text{H}$ :  $\delta = 0,82$ –0,88 (m, 6H); 1,18–1,137 (m, 7H); 1,50–1,61 (m, 4H), 2,87 (d,  $^2J_{\text{PH}} =$

22 Hz, 2H), 3,81–3,98 (m, 4H), 4,14 (q,  $^3J_{\text{HH}} = 6,9$  Hz, 2H), 5,77 (d,  $^4J_{\text{PH}} = 5,5$  Hz, 1H), 6,26 (d,  $^4J_{\text{PH}} = 5,4$  Hz, 1H).

**2e:** Huile. Rdt = 71%. IR:  $\nu_{\text{P=O}} = 1263 \text{ cm}^{-1}$ ;  $\nu_{\text{C=C arom}} = 1600 \text{ cm}^{-1}$ ;  $\nu_{\text{C=C}} = 1631 \text{ cm}^{-1}$ ;  $\nu_{\text{C=O}} = 1716 \text{ cm}^{-1}$ . RMN  $^{31}\text{P}$ :  $\delta = 40,2$ . RMN  $^1\text{H}$ :  $\delta = 1,16$  (t,  $^3J_{\text{HH}} = 7$  Hz, 3H), 3,13 (d,  $^2J_{\text{PH}} = 18$  Hz, 2H), 3,64 (d,  $^3J_{\text{PH}} = 8$  Hz, 3H), 4,04 (q,  $^3J_{\text{HH}} = 7$  Hz, 2H), 5,74 (d,  $^4J_{\text{PH}} = 5,1$  Hz, 1H), 6,29 (d,  $^4J_{\text{PH}} = 5,4$  Hz, 1H), 7,48–7,79 (m, 5H).

**2f:** Huile. Rdt = 74%, IR:  $\nu_{\text{P=O}} = 1260 \text{ cm}^{-1}$ ;  $\nu_{\text{C=C arom}} = 1600 \text{ cm}^{-1}$ ;  $\nu_{\text{C=C}} = 1630 \text{ cm}^{-1}$ ;  $\nu_{\text{C=O}} = 1711 \text{ cm}^{-1}$ . RMN  $^{31}\text{P}$ :  $\delta = 38,7$ . RMN  $^1\text{H}$ :  $\delta = 1,15$ – $1,31$  (m, 6H), 3,12 (d,  $^2J_{\text{PH}} = 18,7$  Hz, 2H), 4,07 (m, 2H), 3,93 (q,  $^3J_{\text{HH}} = 6,9$  Hz, 2H), 5,73 (d,  $^4J_{\text{PH}} = 4,7$  Hz, 1H), 6,29 (d,  $^4J_{\text{PH}} = 5,5$  Hz, 1H), 7,45–7,81 (m, 5H).

**2g:** Huile. Rdt = 69%. IR:  $\nu_{\text{P=O}} = 1249 \text{ cm}^{-1}$ ;  $\nu_{\text{C=C arom}} = 1600 \text{ cm}^{-1}$ ;  $\nu_{\text{C=C}} = 1627 \text{ cm}^{-1}$ ;  $\nu_{\text{C=O}} = 1711 \text{ cm}^{-1}$ , RMN  $^{31}\text{P}$ :  $\delta = 28,0$ . RMN  $^1\text{H}$ :  $\delta = 1,09$  (t,  $^3J_{\text{HH}} = 6,9$  Hz, 3H), 3,51 (d,  $^2J_{\text{PH}} = 13,9$  Hz, 2H), 3,97 (q,  $^3J_{\text{HH}} = 6,9$  Hz, 2H), 5,92 (d,  $^4J_{\text{PH}} = 4,4$  Hz, 1H), 6,32 (d,  $^4J_{\text{PH}} = 4,7$  Hz, 1H): 7,40–7,83 (m, 10H).

## Méthode B

### Synthèse des 2-Aminométhyl-3-phosphonopropionate d'Éthyle 3

Dans un erlenmeyer muni d'un réfrigérant et d'un barreau aimanté, on introduit 15 mmoles d'acrylate **1**, 30 mmol de dialkylphosphite et, goutte à goutte, 3 mL d'une solution saturée d'éthylate de sodum dans l'éthanol absolu. Le mélange résultant est agité 40 heures à température ambiante. Ce mélange est repris par 80 mL de chloroforme, lavé à l'eau ( $2 \times 20$  mL) et séché sur du sulfate de magnésium. Le solvant est évaporé sous vide et le produit obtenu est purifié par chromatographie sur colonne en utilisant l'éther comme éluant

**3a-1:** Huile. Rdt = 81%. IR:  $\nu_{\text{P=O}} = 1247 \text{ cm}^{-1}$ ;  $\nu_{\text{C=O}} = 1731 \text{ cm}^{-1}$ . RMN  $^{31}\text{P}$ :  $\delta = 31,4$ . RMN  $^1\text{H}$ :  $\delta = 1,27$  (t,  $^3J_{\text{HH}} = 6,9$ , 3H), 2,12–2,2 (m, 2H), 2,51–2,71 (m, 6H), 2,91 (m, 1H), 3,41 (m, 4H), 3,71 (d,  $^3J_{\text{PH}} = 8,5$ , 6H), 4,16 (q,  $^3J_{\text{HH}} = 6,9$ , 2H).

**3a-2:** Huile. Rdt = 79%. IR:  $\nu_{\text{P=O}} = 1249 \text{ cm}^{-1}$ ;  $\nu_{\text{C=O}} = 1733 \text{ cm}^{-1}$ . RMN  $^{31}\text{P}$ :  $\delta = 31,8$ . RMN  $^1\text{H}$ :  $\delta = 1,27$  (t,  $^3J_{\text{HH}} = 6,9$ , 3H), 1,73 (m, 4H), 2,12–2,2 (m, 2H), 2,51–2,71 (m, 6H), 2,91 (m, 1H), 3,71 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 8,5$ , 6H), 4,16 (q,  $^3J_{\text{HH}} = 6,9$ , 2H).

**3b-1:** Huile. Rdt = 85%. IR:  $\nu_{\text{P=O}} = 1253 \text{ cm}^{-1}$ ;  $\nu_{\text{C=O}} = 1729 \text{ cm}^{-1}$ . RMN  $^{31}\text{P}$ :  $\delta = 28,9$ . RMN  $^1\text{H}$ :  $\delta = 1,26$ – $1,33$  (m, 9H), 2,03–2,16 (m, 2H), 2,43–2,62 (m, 6H), 2,94 (m, 1H), 3,64 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 4,7$  Hz, 4H), 4,02–4,19 (m, 6H).

**3b-2:** Huile, Rdt = 82%. IR:  $\nu_{\text{P=O}} = 1244 \text{ cm}^{-1}$ ;  $\nu_{\text{C=O}} = 1715 \text{ cm}^{-1}$ . RMN  $^{31}\text{P}$ :  $\delta = 29,3$ . RMN  $^1\text{H}$ :  $\delta = 1,24\text{--}1,35$  (m, 9H), 1,73 (m, 4H), 2,09–2,17 (m, 2H), 2,49–2,72 (m, 6H), 2,79–2,94 (m, 1H), 4,05–4,21 (m, 6H).

**3b-3:** Huile. Rdt = 78%. IR:  $\nu_{\text{P=O}} = 1244 \text{ cm}^{-1}$ ;  $\nu_{\text{C=O}} = 1715 \text{ cm}^{-1}$ . RMN  $^{31}\text{P}$ :  $\delta = 29,3$ . RMN  $^1\text{H}$ :  $\delta = 1,24\text{--}1,39$  (m, 11H), 1,53 (m, 4H), 2,06–2,17 (m, 2H), 2,33–2,69 (m, 6H), 2,95 (m, 1H), 4,02–4,22 (m, 6H).

**3b-4:** Huile. Rdt = 76%. IR:  $\nu_{\text{P=O}} = 1262 \text{ cm}^{-1}$ ;  $\nu_{\text{C=O}} = 1726 \text{ cm}^{-1}$ . RMN  $^{31}\text{P}$ :  $\delta = 29,4$ . RMN  $^1\text{H}$ :  $\delta = 0,85$  (t,  $^3J_{\text{HH}} = 7,3 \text{ Hz}$ , 6H), 0,92–1,33 (m, 9H), 1,37–1,47 (m, 4H), 2,04–2,13 (m, 2H), 2,32–2,68 (m, 6H), 2,82–2,91 (m, 1H), 4,02–4,18 (m, 6H).

## Synthèse des Allylphosphonates 2

Dans un bicol muni d'un barreau aimanté, d'un réfrigérant et d'un thermomètre, on mélange 10 mmol de 2-(N,N-dialkylaminométhyl)-3-phosphonopropionate d'éthyle **3** et 1,25 g (12 mmol) d'iodure de méthyle dans 20 mL de méthanol. Le mélange est agité pendant 4 heures à température ambiante puis porté à reflux durant 1 heure. Après refroidissement, filtration et évaporation, le résidu obtenu est distillé sous pression réduite.

## REFERENCES

- [1] H. Mrabet et H. Zantour, *J. Soc. Alger. Chim.* (soumis pour publication).
- [2] a) H. Krawczyk, *Synth. Comm.*, **24**, 2263, (1994); b) H. Krawczyk, *Synth. Comm.*, **25**, 641, (1995); c) H. Krawczyk, *Synth. Comm.*, **25**, 3357, (1995).
- [3] F. Yaccoubi, M. L. El Efrat, et H. Zantour, *J. Soc. Chim. Tunisie*, **4**, 631 (2000).
- [4] a) F. Yaccoubi, M. L. El Efrat, et H. Zantour, *J. Soc. Chim. Tunisie*, **4**, 1577 (2002); b) F. Yaccoubi, M. L. El Efrat, et H. Zantour, *Phosphorus, Sulfur and Silicon*, **177**, 2321, (2002).
- [5] H. G. McFadden, R. L. N. Harris, et C. L. D. Jenkins, *Aust. J. Chem.*, **42**, 301 (1989).
- [6] a) T. Janecki et R. Bodalski, *Synthesis*, **506** (1989); b) T. Janecki, R. Bodalski, *Synthesis*, **799** (1990).
- [7] D. Basavaiah et S. Pandiaraju, *Tetrahedron*, **52**, 2261, (1996).
- [8] R. M. Davidson et G. L. Kenyon, *J. Org. Chem.*, **42**, 1030, (1977).
- [9] R. L. Bentley et J. G. Dingwall, *Synthesis*, 552 (1985).
- [10] T. C. Myers, R. G. Harvey et E. V. Jensen, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 3101, (1955).
- [11] B. E. Ivanov, V. F. Zheitzukhin, et T. G. Vavilov, *zv. Akad. Nauk. SSSR. Ber. Khim.*, **6**, 1285, (1967).
- [12] S. Touil, E. Kermp, B. Baccar, et H. Zantour, *J. Soc. Chim. Tunisie*, **4**, 85, (1997).
- [13] J. Peernak, R. Kmiecik et J. Weglewski, *Synth. Comm.*, **30**, 1535, (2000).
- [14] S. Touil et H. Zantour, *Phosphorus, Sulfur and Silicon*, **177**, 1245, (2002).
- [15] A. N. Pudovik et I. V. Kononova, *Synthesis*, 81, (1979).