

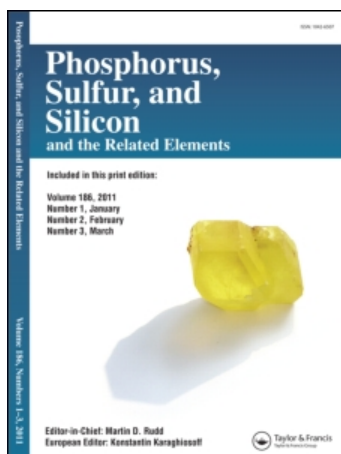
This article was downloaded by:

On: 27 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 Hydrazines Fluoroalkylées Sur Les α -Cetophosphonates: Synthèse des Hydrazones α -Phosphonylées N-Fluoroalkylées

Zied Hassen^a; Bechir Hajjem^a

^a Laboratoire de Chimie Organique, Institut National Agronomique de Tunisie, Tunisie

To cite this Article Hassen, Zied and Hajjem, Bechir(2006) 'Action des Hydrazines Fluoroalkylées Sur Les α -Cetophosphonates: Synthèse des Hydrazones α -Phosphonylées N-Fluoroalkylées', *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 181: 5, 987 — 993

To link to this Article: DOI: 10.1080/10426500500272277

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/10426500500272277>

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 Hydrazines Fluoroalkylées Sur Les α -Cetophosphonates: Synthèse des Hydrazones α -Phosphonylées *N*-Fluoroalkylées

Zied Hassen
Bechir Hajjem

Laboratoire de Chimie Organique, Institut National Agronomique de Tunisie, Tunisie

*In the present work, we study the reaction of fluorinated hydrazines H_2N-NHR_F with α -ketophosphonates **1**, which lead to *N*-fluoroalkylated α -phosphonylated hydrazones **2**. The stereochemistry of the hydrazones **2** was determined by multinuclear NMR experiments (1H , ^{13}C , ^{19}F , and ^{31}P) and IR spectroscopy.*

Keywords α -Cétophosphonates; fluoroalkylhydrazines; hydrazones α -phosphonylées; IR; *N*-fluoroalkylées; RMN 1H ; RMN ^{13}C ; RMN ^{19}F ; RMN ^{31}P

INTRODUCTION

Les hydrazones simples ou comportant en α , β et γ de l'insaturation $>C=N-$ un groupement fonctionnel ont été largement utilisées pour la synthèse d'hétérocycles azotés contenant le motif N-N: pyrazoles,¹ benzopyridazines,² phosphopyrazoles,³ diazaphospholes⁴ et diazaphospholines.⁵ Dans la littérature, la synthèse des hydrazones α -phosphonatées utilise essentiellement l'addition des dérivés de l'hydrazine sur les cétones α -phosphonatées.^{6–14} Précédemment, nous avons synthétisé des hydrazones *N*-fluoroalkylées β -phosphonatées par action des hydrazines fluoroalkylées sur les phosphoallènes.¹⁵ Dans le même esprit nous décrivons, dans ce travail, une nouvelle voie d'accès aux hydrazones α -phosphonylées *N*-fluoroalkylées, par action des hydrazines fluoroalkylées avec les α -cétophosphonates. Cet intérêt pour les hydrazones α -phosphonylées s'explique par l'intérêt que présentent ces composés dans la synthèse des phosphopyrazoles.^{10,16}

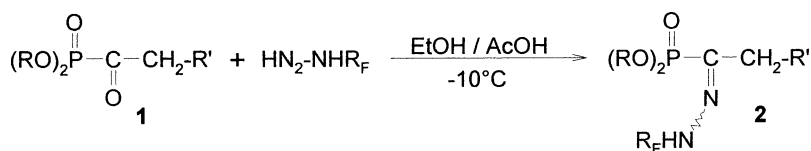
Received June 1, 2004; accepted April 19, 2005.

Address correspondence to Bechir Hajjem, Institut National Agronomique de Tunisie, Laboratoire de Chimie Organique, 43 Avenue Charles Nicolle, Tunis Mahrajène, 1082 Tunisie. E-mail: hajjem.bechir@inat.agrinet.tn

Les α -cétophosphonates sont obtenues par action des trialkylphosphites sur les chlorures d'acide dans l'éther à 0°C.¹⁷⁻¹⁹

RESULTATS ET DISCUSSION

L'action du pentafluorophénylhydrazine ou du 2,2,2-trifluoroéthylhydrazine sur les α -cétophosphonates **1**, réalisée dans l'éthanol à une température voisine de -10°C et en présence d'acide acétique utilisé en quantité stœchiométrique, conduit aux nouvelles hydrazones α -phosphonylées *N*-fluoroalkylées **2** avec des rendements qui varient de 56 à 69% (Scheme 1).

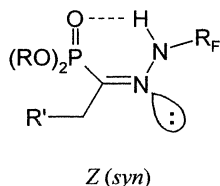


	R	R'	R _F
2a	CH ₃	C ₆ H ₅	CH ₂ CF ₃
2b	CH ₃		CH ₂ CF ₃
2c	i-C ₃ H ₇		CH ₂ CF ₃
2d	CH ₃	H	CH ₂ CF ₃
2e	C ₂ H ₅	H	CH ₂ CF ₃
2f	CH ₃	C ₆ H ₅	C ₆ F ₅
2g	CH ₃		C ₆ F ₅
2h	i-C ₃ H ₇		C ₆ F ₅
2i	CH ₃	H	C ₆ F ₅
2j	C ₂ H ₅	H	C ₆ F ₅

SCHEME 1

Les spectres de RMN multinoyaux montrent que les hydrazones **2** existent sous la forme d'un seul stéréoisomère, dont la configuration

va être déterminée à l'aide de la spectroscopie IR. Les spectres IR des hydrazones **2** montrent entre 3306 et 3364 cm^{-1} une bande large relative à un vibreur N-H associé. Cette bande persiste à forte dilution dans le chloroforme. On en conclut que l'association est de type intramoléculaire. Cette chélation, qui s'établit entre l'oxygène du groupement P=O et l'hydrogène du motif NHR_F , stabilise la structure **Z** qui est la seule configuration obtenue (Scheme 2).



SCHEME 2

On note la disparition des bandes d'absorption dues au vibreur C=O à 1700 cm^{-1} et l'apparition dans la région de 1601–1612 cm^{-1} de nouvelles bandes attribuables au vibreur C=N. Les vibreurs P=O absorbent dans leur domaine de fréquence habituel entre 1245 et 1265 cm^{-1} .

Les résultats de la RMN du ^{31}P confirment l'existence d'un seul isomère par l'apparition sur les spectres d'un seul signal dans la région de 7.5–14.5 ppm.

Les résultats spectroscopiques de RMN du ^1H confirment la structure des hydrazones **2** synthétisées. On remarque que le proton lié à l'azote ($-\text{NHR}_F$) résonne entre 6.32 et 6.96 ppm lorsque $\text{R}_F = \text{CH}_2\text{CF}_3$ et entre 7.70 et 8.31 ppm lorsque $\text{R}_F = \text{C}_6\text{F}_5$, cette différence de déplacement chimique d'environ 1.3 ppm est due à l'influence de l'électronégativité des atomes de fluor dans les groupements R_F qui est plus accentuée lorsque $\text{R}_F = \text{C}_6\text{F}_5$.

Pour les hydrazones **2c** et **2h**, les protons des groupements méthyle ($(\text{CH}_3)_2\text{CHO}$) $_2\text{P(O)}$ apparaissent sous la forme de deux doublets distincts avec une constante de couplage $^3J_{\text{HH}}$ de l'ordre de 6.2 Hz. Ceci montre bien que les deux groupements isopropyle sont magnétiquement non équivalents.

Les déplacements chimiques du ^{13}C des hydrazones **2** sont en accord avec les données de la littérature.^{13,14} En effet, les déplacements chimiques du carbone en α du phosphore se situent entre 134.1 et 144.6 ppm, ce qui correspond à une double liaison $>\text{C}=\text{N}-$ de type hydrazone. Ce type de carbone résonne sous la forme d'un doublet traduisant un couplage $^1J_{\text{CP}}$ allant de 230.4 à 237.9 Hz. D'autre part, les signaux relatifs au carbone en α de l'insaturation $>\text{C}=\text{N}-$ se présentent sous

la forme de doublets entre 12.0 et 33.9 ppm avec des constantes de couplage $^2J_{CP}$ comprises entre 20.5 et 23.1 Hz. Les spectres de RMN du ^{13}C révèlent pour les deux carbones du groupement CH_2CF_3 deux quadruplets respectivement vers 52 et 124 ppm, à cause du couplage hétéronucléaire carbone-fluor, avec des constantes de couplage $^2J_{CF}$ et $^1J_{CF}$ respectives de 32 et 280 Hz. Les carbones du noyau aromatique fluoré C_6F_5 résonnent sous la forme des multiplets complexes et inexploitable dans la région de 141.4–120.1 ppm. Les spectres de RMN du ^{19}F des hydrazones **2a–e** présentent un triplet centré vers 89.1 ppm, avec une constante de couplage $^3J_{FH}$ de l'ordre de 9 Hz, attribuable aux trois atomes du fluor du groupement CH_2CF_3 . Pour les hydrazones **2f–j**, les signaux des atomes du fluor du cycle aromatique fluoré C_6F_5 sont caractérisés par un multiplet entre 6.35 et 7.74 ppm correspondant aux deux atomes du fluor en position *ortho*, un multiplet entre –1.51 et –2.11 ppm correspondant aux deux atomes du fluor en position *mé*ta et un triplet détriplé entre –2.40 et –4.84 ppm correspondant à l'atome du fluor en position *para* avec des constantes de couplage $^3J_{FF}$ de l'ordre de 21.5 Hz et $^4J_{FF}$ de l'ordre de 4 Hz.

CONCLUSION

L'action des hydrazines fluoroalkylées sur les α -cétophosphonates **1**, réalisée dans l'éthanol à $-10^\circ C$ et en présence d'acide acétique, nous a permis d'accéder aux hydrazones α -phosphonylées *N*-fluoroalkylées **2**. L'étude spectroscopique de ces hydrazones nous a montré que la seule configuration obtenue est *Z*, à cause de l'établissement d'une liaison hydrogène intramoléculaire qui stabilise cette structure.

PARTIE EXPERIMENTALE

Les points de fusion sont déterminés en capillaire avec un appareil Büchi. Les spectres IR ont été enregistrés en solution dans le chloroforme, avec un appareil Perkin-Elmer Pargon 1000 PC dont la précision de mesure est de 4 cm^{-1} dans le domaine $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$. Les spectres de RMN ont été enregistrés dans le chloroforme deutérié avec un spectromètre Bruker AC à 300 MHz pour le 1H , à 75.47 MHz pour le ^{13}C , à 121.49 MHz pour le ^{31}P et à 282.39 MHz pour le ^{19}F . Les déplacements chimiques sont donnés en ppm et sont comptés positivement vers les champs faibles par rapport au TMS comme référence interne (1H , ^{13}C) et aux C_6F_6 (^{19}F), H_3PO_4 à 85% (^{31}P) comme références externes. L'attribution des signaux en RMN du ^{13}C a été faite par la technique de découplage large bande en se basant sur les déplacements chimiques. Les valeurs des constantes de couplage sont données en Hz.

Synthèse des Hydrazones α -Phosphonylées N-Fluoroalkylées 2

A un mélange de 0.002 mole d'hydrazine fluoroalkylée, 10 mL d'éthanol et 0.002 mole d'acide acétique, refroidi dans un bain de glace-sel, on ajoute goutte à goutte et sous agitation 0.002 mole d' α -cétophosphonate **1** dans 5 mL d'éthanol. On laisse le mélange sous agitation pendant 12 heures environ à la température ambiante. Après évaporation du solvant, le résidu est repris par 10 mL de chloroforme, puis séché sur Na_2SO_4 . On évapore le solvant, les hydrazones **2** solides sont recristallisées dans l'hexane et les hydrazones **2** huileux sont chromatographiés sur colonne de gel de silice en utilisant l'éther comme éluant.

2a: F = 67°C; Rdt = 60%; RMN ^{31}P : δ = 13.8; RMN ^1H : δ = 3.76 ($^3J_{\text{HP}}$ = 11.0 Hz, CH_3O), 3.80 ($^3J_{\text{HF}}$ = 9.1 Hz, CH_2CF_3), 3.83 ($^3J_{\text{HP}}$ = 11.2 Hz, $\text{CH}_2\text{-C=N}$), 6.32 (N-H), 7.24–7.34 (H arom.); RMN ^{13}C : δ = 137.3 ($^1J_{\text{CP}}$ = 234.5 Hz, C=N), 133.8–128.3 (C arom.), 124.0 ($^1J_{\text{CF}}$ = 279.7 Hz, CF_3), 53.2 ($^2J_{\text{CP}}$ = 6.2 Hz, CH_3O), 51.7 ($^2J_{\text{CF}}$ = 32.2 Hz, CH_2CF_3), 33.0 ($^2J_{\text{CP}}$ = 21.4 Hz, $\text{CH}_2\text{-C=N}$); RMN ^{19}F : δ = 89.2 ($^3J_{\text{FH}}$ = 9.1 Hz); IR: $\nu\text{N-H}$ 3322 cm^{-1} ; $\nu\text{C=N}$ 1604 cm^{-1} ; $\nu\text{P=O}$ 1260 cm^{-1} ; $\nu\text{P-O-C}$ 1041 cm^{-1} .

2b: F = 82°C; Rdt = 68%; RMN ^{31}P : δ = 13.3; RMN ^1H : δ = 3.77 ($^3J_{\text{HP}}$ = 11.0 Hz, CH_3O), 3.86 ($^3J_{\text{HF}}$ = 9.1 Hz, CH_2CF_3), 3.92 ($^3J_{\text{HP}}$ = 11.4 Hz, $\text{CH}_2\text{-C=N}$), 6.52 (N-H), 6.92–7.28 (H arom.); RMN ^{13}C : δ = 136.3 ($^1J_{\text{CP}}$ = 235.6 Hz, C=N), 135.7–126.1 (C arom.), 124.1 ($^1J_{\text{CF}}$ = 281.4 Hz, CF_3), 53.3 ($^2J_{\text{CP}}$ = 5.6 Hz, CH_3O), 51.9 ($^2J_{\text{CF}}$ = 32.2 Hz, CH_2CF_3), 27.5 ($^2J_{\text{CP}}$ = 23.1 Hz, $\text{CH}_2\text{-C=N}$); RMN ^{19}F : δ = 89.3 ($^3J_{\text{FH}}$ = 9.1 Hz); IR: $\nu\text{N-H}$ 3316 cm^{-1} ; $\nu\text{C=N}$ 1605 cm^{-1} ; $\nu\text{P=O}$ 1265 cm^{-1} ; $\nu\text{P-O-C}$ 1036 cm^{-1} .

2c: F = 63°C; Rdt = 58%; RMN ^{31}P : δ = 8.8; RMN ^1H : δ = 1.30 ($^3J_{\text{HH}}$ = 6.2 Hz, $(\text{CH}_3)_2\text{CHO}$), 1.35 ($^3J_{\text{HH}}$ = 6.2 Hz, $(\text{CH}_3)_2\text{CHO}$), 3.84 ($^3J_{\text{HF}}$ = 9 Hz, CH_2CF_3), 3.91 ($^3J_{\text{HP}}$ = 11 Hz, $\text{CH}_2\text{-C=N}$), 4.72 ($(\text{CH}_3)_2\text{CHO}$), 6.38 (N-H), 6.91–7.20 (H arom.); RMN ^{13}C : δ = 138.5 ($^1J_{\text{CP}}$ = 237.9 Hz, C=N), 136.0–126.2 (C arom.), 124.1 ($^1J_{\text{CF}}$ = 280.3 Hz, CF_3), 71.6 ($^2J_{\text{CP}}$ = 6.2 Hz, $(\text{CH}_3)_2\text{CHO}$), 52.0 ($^2J_{\text{CF}}$ = 32.4 Hz, CH_2CF_3), 27.7 ($^2J_{\text{CP}}$ = 22.6 Hz, $\text{CH}_2\text{-C=N}$), 24.0 ($^3J_{\text{CP}}$ = 3.4 Hz, $(\text{CH}_3)_2\text{CHO}$), 23.7 ($^3J_{\text{CP}}$ = 5.1 Hz, $(\text{CH}_3)_2\text{CHO}$); RMN ^{19}F : δ = 89.1 ($^3J_{\text{FH}}$ = 9 Hz); IR: $\nu\text{N-H}$ 3340 cm^{-1} ; $\nu\text{C=N}$ 1607 cm^{-1} ; $\nu\text{P=O}$ 1262 cm^{-1} ; $\nu\text{P-O-C}$ 998 cm^{-1} .

2d: Huile; Rdt = 60%; RMN ^{31}P : δ = 14.5; RMN ^1H : δ = 1.94 ($^3J_{\text{HP}}$ = 11 Hz, $\text{CH}_3\text{-C=N}$), 3.78 ($^3J_{\text{HP}}$ = 11.1 Hz, CH_3O), 3.95 ($^3J_{\text{HF}}$ = 9 Hz, CH_2CF_3), 6.96 (N-H); RMN ^{13}C : δ = 134.1 ($^1J_{\text{CP}}$ = 236.9 Hz, C=N), 124.4 ($^1J_{\text{CF}}$ = 280.4 Hz, CF_3), 53.1 ($^2J_{\text{CP}}$ = 6.2 Hz, CH_3O), 51.4 ($^2J_{\text{CF}}$ = 32.5 Hz, CH_2CF_3), 12.1 ($^2J_{\text{CP}}$ = 22 Hz, $\text{CH}_3\text{-C=N}$); RMN ^{19}F : δ = 89.1

($^3J_{\text{FH}} = 9 \text{ Hz}$); IR: $\nu\text{N-H}$ 3330 cm^{-1} ; $\nu\text{C=N}$ 1612 cm^{-1} ; $\nu\text{P=O}$ 1265 cm^{-1} ; $\nu\text{P-O-C}$ 1018 cm^{-1} .

2e: Huile; Rdt = 59%; RMN ^{31}P : $\delta = 11.6$; RMN ^1H : $\delta = 1.31$ ($^3J_{\text{HH}} = 7 \text{ Hz}$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$), 1.92 ($^3J_{\text{HP}} = 11 \text{ Hz}$, $\text{CH}_3\text{-C=N}$), 4.10 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$), 3.93 ($^3J_{\text{HF}} = 8.9 \text{ Hz}$, CH_2CF_3), 6.96 (N-H); RMN ^{13}C : $\delta = 135.0$ ($^1J_{\text{CP}} = 236.2 \text{ Hz}$, C=N), 124.3 ($^1J_{\text{CF}} = 280.3 \text{ Hz}$, CF_3), 62.4 ($^2J_{\text{CP}} = 6.2 \text{ Hz}$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$), 51.2 ($^2J_{\text{CF}} = 32.5 \text{ Hz}$, CH_2CF_3), 15.7 ($^3J_{\text{CP}} = 6.2 \text{ Hz}$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$), 12.0 ($^2J_{\text{CP}} = 22 \text{ Hz}$, $\text{CH}_3\text{-C=N}$); RMN ^{19}F : $\delta = 89.1$ ($^3J_{\text{FH}} = 8.9 \text{ Hz}$); IR: $\nu\text{N-H}$ 3357 cm^{-1} ; $\nu\text{C=N}$ 1606 cm^{-1} ; $\nu\text{P=O}$ 1264 cm^{-1} ; $\nu\text{P-O-C}$ 1031 cm^{-1} .

2f: F = 71°C; Rdt = 59%; RMN ^{31}P : $\delta = 12.4$; RMN ^1H : $\delta = 3.87$ ($^3J_{\text{HP}} = 11.2 \text{ Hz}$, CH_3O), 3.55 ($^3J_{\text{HP}} = 11.9 \text{ Hz}$, $\text{CH}_2\text{-C=N}$), 6.35 (N-H), 7.24–7.34 (H arom.); RMN ^{13}C : $\delta = 143.1$ ($^1J_{\text{CP}} = 230.4 \text{ Hz}$, C=N), 141.4–120.1 (C_6F_5), 133.5–128.5 (C arom.), 53.8 ($^2J_{\text{CP}} = 6.5 \text{ Hz}$, CH_3O), 33.9 ($^2J_{\text{CP}} = 20.5 \text{ Hz}$, $\text{CH}_2\text{-C=N}$); RMN ^{19}F : $\delta = -4.43$ (1F, $^3J_{\text{FF}} = 21.5$ et $^4J_{\text{FF}} = 4.3 \text{ Hz}$), -1.56 (2F), 6.35 (2F); IR: $\nu\text{N-H}$ 3324 cm^{-1} ; $\nu\text{C=N}$ 1606 cm^{-1} ; $\nu\text{P=O}$ 1246 cm^{-1} ; $\nu\text{P-O-C}$ 1038 cm^{-1} .

2g: F = 92°C; Rdt = 66%; RMN ^{31}P : $\delta = 11.8$; RMN ^1H : $\delta = 3.88$ ($^3J_{\text{HP}} = 11.5 \text{ Hz}$, CH_3O), 4.12 ($^3J_{\text{HP}} = 12.0 \text{ Hz}$, $\text{CH}_2\text{-C=N}$), 7.85 (N-H), 6.93–7.27 (H arom.); RMN ^{13}C : $\delta = 139.4$ ($^1J_{\text{CP}} = 237.6 \text{ Hz}$, C=N), 141.4–120.1 (C_6F_5), 136.9–126.7 (C arom.), 53.9 ($^2J_{\text{CP}} = 6.2 \text{ Hz}$, CH_3O), 28.2 ($^2J_{\text{CP}} = 22.8 \text{ Hz}$, $\text{CH}_2\text{-C=N}$); RMN ^{19}F : $\delta = -3.98$ (1F, $^3J_{\text{FF}} = 21.8$ et $^4J_{\text{FF}} = 4.5 \text{ Hz}$), -1.51 (2F), 6.57 (2F); IR: $\nu\text{N-H}$ 3315 cm^{-1} ; $\nu\text{C=N}$ 1603 cm^{-1} ; $\nu\text{P=O}$ 1248 cm^{-1} ; $\nu\text{P-O-C}$ 1044 cm^{-1} .

2h: F = 89°C; Rdt = 56%; RMN ^{31}P : $\delta = 7.5$; RMN ^1H : $\delta = 1.37$ ($^3J_{\text{HH}} = 6.2 \text{ Hz}$, $(\text{CH}_3)_2\text{CHO}$), 1.43 ($^3J_{\text{HH}} = 6.2 \text{ Hz}$, $(\text{CH}_3)_2\text{CHO}$), 4.10 ($^3J_{\text{HP}} = 12.2 \text{ Hz}$, $\text{CH}_2\text{-C=N}$), 4.82 ($(\text{CH}_3)_2\text{CHO}$), 6.93–7.30 (H arom.), 7.80 (N-H); RMN ^{13}C : $\delta = 144.6$ ($^1J_{\text{CP}} = 232.2 \text{ Hz}$, C=N), 141.4–120.1 (C_6F_5), 135.4–126.7 (C arom.), 72.2 ($^2J_{\text{CP}} = 6.4 \text{ Hz}$, $(\text{CH}_3)_2\text{CHO}$), 28.4 ($^2J_{\text{CP}} = 21.9 \text{ Hz}$, $\text{CH}_2\text{-C=N}$), 24.1 ($^3J_{\text{CP}} = 3.7 \text{ Hz}$, $(\text{CH}_3)_2\text{CHO}$), 23.7 ($^3J_{\text{CP}} = 5.5 \text{ Hz}$, $(\text{CH}_3)_2\text{CHO}$); RMN ^{19}F : $\delta = -4.84$ (1F, $^3J_{\text{FF}} = 21.6$ et $^4J_{\text{FF}} = 4.2 \text{ Hz}$), -1.52 (2F), 6.62 (2F); IR: $\nu\text{N-H}$ 3306 cm^{-1} ; $\nu\text{C=N}$ 1602 cm^{-1} ; $\nu\text{P=O}$ 1245 cm^{-1} ; $\nu\text{P-O-C}$ 1004 cm^{-1} .

2i: Huile; Rdt = 69%; RMN ^{31}P : $\delta = 12.9$; RMN ^1H : $\delta = 2.13$ ($^3J_{\text{HP}} = 11 \text{ Hz}$, $\text{CH}_3\text{-C=N}$), 3.85 ($^3J_{\text{HP}} = 11.2 \text{ Hz}$, CH_3O), 8.20 (N-H); RMN ^{13}C : $\delta = 140.2$ ($^1J_{\text{CP}} = 233.4 \text{ Hz}$, C=N), 141.4–120.1 (C_6F_5), 53.8 ($^2J_{\text{CP}} = 6.5 \text{ Hz}$, CH_3O), 12.6 ($^2J_{\text{CP}} = 21 \text{ Hz}$, $\text{CH}_3\text{-C=N}$); RMN ^{19}F : $\delta = -2.40$ (1F, $^3J_{\text{FF}} = 21.4$ et $^4J_{\text{FF}} = 3.9 \text{ Hz}$), -1.73 (2F), 7.50 (2F); IR: $\nu\text{N-H}$ 3352 cm^{-1} ; $\nu\text{C=N}$ 1603 cm^{-1} ; $\nu\text{P=O}$ 1247 cm^{-1} ; $\nu\text{P-O-C}$ 1020 cm^{-1} .

2j: Huile; Rdt = 65%; RMN ^{31}P : $\delta = 10.2$; RMN ^1H : $\delta = 1.34$ ($^3J_{\text{HH}} = 7 \text{ Hz}$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$), 2.13 ($^3J_{\text{HP}} = 11 \text{ Hz}$, $\text{CH}_3\text{-C=N}$), 4.17 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$), 8.31 (N-H); RMN ^{13}C : $\delta = 141.0$ ($^1J_{\text{CP}} = 231.1 \text{ Hz}$, C=N), 141.4–120.1 (C_6F_5), 62.9 ($^2J_{\text{CP}} = 6.2 \text{ Hz}$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$), 15.9 ($^3J_{\text{CP}} = 6.2 \text{ Hz}$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$), 12.5

($^2J_{CP} = 20.9$ Hz, $\underline{CH}_3-C=N$); RMN ^{19}F : $\delta = -2.85$ (1F, $^3J_{FF} = 21.5$ et $^4J_{FF} = 4$ Hz), -2.11 (2F), 7.74 (2F); IR: ν_{N-H} 3364 cm^{-1} ; $\nu_{C=N}$ 1601 cm^{-1} ; $\nu_{P=O}$ 1247 cm^{-1} ; ν_{P-O-C} 1032 cm^{-1} .

REFERENCES

- [1] J. C. Bondion et J. J. Legrand, Eur. Patent. 70,231; *Chem. Abstr.*, **99**, 38454 (1983).
- [2] K. Gewald, O. Calderon, H. Schaefer, et U. Hain, *Liebigs. Ann. Chem.*, **7**, 1390 (1984).
- [3] Z. Hassen, A. Ben Akacha, et B. Hajjem, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, **178**, 2349 (2003).
- [4] L. Luber et A. Schmidpeter, *Angew. Chem.*, **88**, 91 (1976).
- [5] G. Baccolini and P.E. Todesco, *Tetrahedron Lett.*, **26**, 2313 (1978).
- [6] M. Regitz, W. Anshütz, et A. Liedhegener, *Chem. Ber.*, **101**, 3734 (1968).
- [7] D. Seyferth, R. S. Marmor, et P. Hilbert, *J. Org. Chem.*, **36**, 1379 (1971).
- [8] W. Welter, A. Hartmann, et M. Regitz, *Chem. Ber.*, **111**, 3068 (1978).
- [9] Z. H. Kudzin et A. Kotynski, *Synthesis*, **12**, 1028 (1980).
- [10] E. Zbiral, E. Öhler, G. Penz, et M. El Badawi, *Phosphorus and Sulfur*, **18**, 357 (1983).
- [11] M. P. Kaushik, B. Lal, C. D. Raghuveeran, et R. Vaidyanathaswamy, *J. Org. Chem.*, **47**, 3503 (1982).
- [12] W. Theis et M. Regitz, *Tetrahedron*, **41**, 2625 (1985).
- [13] A. Ben Akacha, S. Barkallah, et B. Baccar, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, **69**, 163 (1992).
- [14] Z. Hassen, A. Ben Akacha, et H. Zantour, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, **178**, 2241 (2003).
- [15] Z. Hassen, A. Ben Akacha, et B. Hajjem, *J. Fluorine Chem.*, **121**, 177 (2003).
- [16] H. Chen, D. Q. Qian, G. X. Xu, Y. X. Liu, X. D. Chen, X. D. Shi, R. Z. Cao, et L. Z. Liu, *Synthetic Commun.*, **29**, 4025 (1999).
- [17] K. D. Berlin et H. A. Taylor, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 3862 (1964).
- [18] K. D. Berlin, D. M. Hellwege, et M. Nagabhushanam, *J. Org. Chem.*, **30**, 1265 (1965).
- [19] A. K. Bhattacharaya et G. Thyagarajan, *Chem. Rev.*, **81**, 415 (1981).