

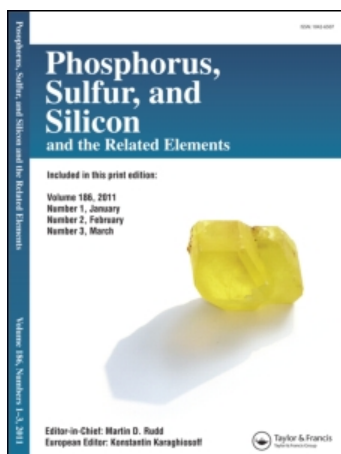
This article was downloaded by:

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>

Nouvelle Synthèse Des 2-Thioxyethylphosphonates, 2-mercaptopvinylphosphonates, 2-Phosphoryl-3-thioxopropanoates, 2-Thiométhylvinylphosphonates, 2-Thioéthoxycarbonylméthylvinylphosphonates

Tchicama Mella Mamane^a; Zied Hassen^a; Béchir Hajjem^a

^a Laboratoire de Chimie Organique, Institut National Agronomique de Tunisie Tunis-Mahrajène, Tunisie

To cite this Article Mamane, Tchicama Mella, Hassen, Zied and Hajjem, Béchir (2008) 'Nouvelle Synthèse Des 2-Thioxyethylphosphonates, 2-mercaptopvinylphosphonates, 2-Phosphoryl-3-thioxopropanoates, 2-Thiométhylvinylphosphonates, 2-Thioéthoxycarbonylméthylvinylphosphonates', *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 183: 11, 2854 – 2864

To link to this Article: DOI: 10.1080/10426500802017347

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/10426500802017347>

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.

Nouvelle Synthèse Des 2-Thioxoethylphosphonates, 2-mercaptovinylphosphonates, 2-Phosphoryl-3-thioxopropanoates, 2-Thiométhylvinylphosphonates, 2-Thioéthoxycarbonylméthylvinylphosphonates

Tchicama Mella Mamane, Zied Hassen, et Béchir Hajjem
Laboratoire de Chimie Organique, Institut National Agronomique de Tunisie
Tunis-Mahrajène, Tunisie

*The cyanomethylphosphonates **1** and the ethyl phosphoacetates **2** were reacted with some fluorophenylisothiocyanates to give the 2-thioxoethylphosphonates **3** in tautomeric equilibrium with the corresponding 2-mercaptovinylphosphonates **3'** and the 2-phosphoryl-3-thioxopropanoates **4**, respectively. Reaction of the cyanomethylphosphonates **1** with fluorophenylisothiocyanates in presence of methyl iodide furnished the 2-thiométhylvinylphosphonates **5**. The 2-mercaptovinylphosphonates **3'** reacted with ethyl chloroacetate in refluxing ethanol in the presence of triethylamine to give S-substituted derivatives **6**.*

Keywords 2-thioxoethylphosphonates; 2-mercaptovinylphosphonates; phosphoacrylonitrile; 2-phosphoryl-3-thioxopropanoates; 2-thioéthoxycarbonylméthylvinylphosphonates; cyanométhylphosphonate; ethylphosphoacetate; fluorophenylisothiocyanate

INTRODUCTION

La substitution d'un hydrogène porté par un carbone en α d'un groupement électroattracteur est la voie d'accès la plus directe à certains dérivés bifonctionnels. Les thioisocyanates sont des réactifs de choix pour greffer un groupe thioamido ($\text{RNH}-\text{C}=\text{S}$) en α d'une fonction nitrile et ester^{1–4}. Les 2-thioxoethylphosphonates **3**, 2-phosphoryl-3-thioxopropanoates **4**, 2-thiométhoxyvinylphosphonates **5** et les 2-thioéthoxycarbonylméthylvinylphosphonates **6**, présentent plusieurs sites nucléophiles ou électrophiles. Ils sont, de ce fait, potentiellement de bons substrats pour la synthèse d'hétérocycles. Des réactions des

Received 10 February 2008; accepted 26 February 2008.

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

condensations intermoléculaires^{16–17} ou intramoléculaires^{14,15,17} conduisant à des dérivés des pyrazoles et des thiophènes peuvent être envisagés. Cette voie de synthèse est connue dans la littérature pour fonctionnaliser des cyanométhylphosphonates⁹ et des phosphonates d'alkyles.¹⁰

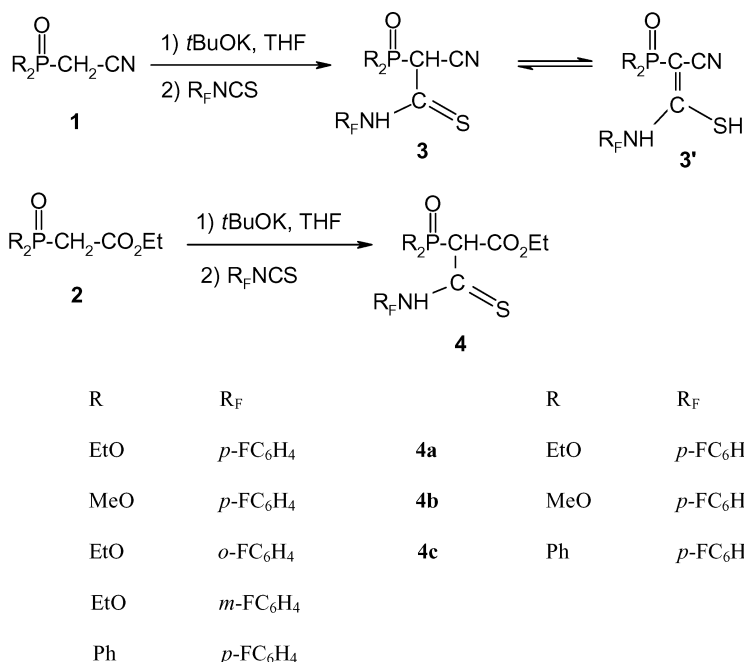
Dans ce travail, nous décrivons une nouvelle voie d'accès aux 2-thioxoethylphosphonates **3**, 2-mercaptovinylphosphonates **3'** et 2-phosphoryl-3-thioxopropanoates **4** par action des fluorophénylthioisocyanates sur les cyanométhylphosphonates et les phosphoacétates d'éthyle en présence de tertiobutylate de potassium. La *S*-méthylation du 2-mercaptovinylphosphonates **3'** est réalisée en faisant réagir les cyanométhylphosphonates avec les fluorophénylthioisocyanates en présence de l'iodure de méthyle. Quant à la *S*-substitution de chloroacétate d'éthyle sur le **3'** se fait en présence du triéthylamine dans l'éthanol. L'étude spectroscopique par IR, RMN du ¹H, ¹³C, ¹⁹F, et du ³¹P des composés synthétisés, a permis de déterminer sans ambiguïté leurs structures.

RESULTATS ET DISCUSSION

Parmi les différentes voies d'accès aux cyanométhylphosphonates **1** et aux phosphoacétates d'éthyle **2** décrites dans la littérature^{11,12} nous avons choisi la méthode d'Arbuzov.¹³ Elle a l'avantage de faire appel à des produits courants et de donner de bons rendements.

Les phosphonates **1** et **2** s'additionnent sur les fluorophénylthioisocyanates dans le tétrahydrofurane anhydre et en présence de tertiobutylate de potassium, pour conduire respectivement aux 2-thioxoethylphosphonates **3**, en équilibre tautomère avec les 2-mercaptovinylphosphonates **3'** et aux 2-phosphoryl-3-thioxopropanoates **4** avec des rendements variant de 50 à 92% (Schéma 1).

Les spectres de RMN multinoyaux montrent que les 2-thioxoethylphosphonates **3** et les 2-phosphoryl-3-thioxopropanoates **4** existent pour certains composés sous la forme d'un mélange des deux tautomères thioamide **3** (52% **3a**, 49% **3b**, 62% **3c**, 70% **3d**) et amino-énethiol **3'** (48% **3'a**, 51% **3'b**, 38% **3'c**, 30% **3'd**). L'analyse des spectres IR et de RMN multinoyaux révèle que suivant la nature du substituant R du phosphore, on obtient l'une ou l'autre de ces deux structures. Ainsi, pour R = EtO ou MeO, on isole les deux formes tautomères thioamide-énethiol pour le composé **3** et la forme unique thioamide pour le composé **4**. Tandis que pour R = phényle, on isole la forme thioamide pour le composé **3**. L'attribution des signaux de ces

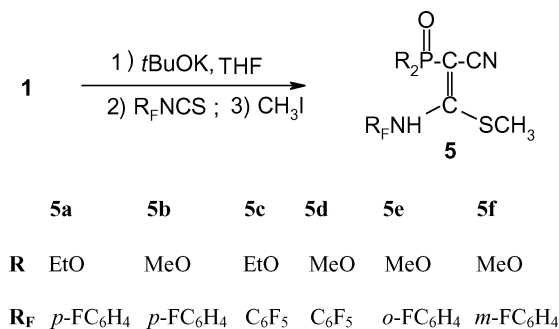


SCHEMA 1

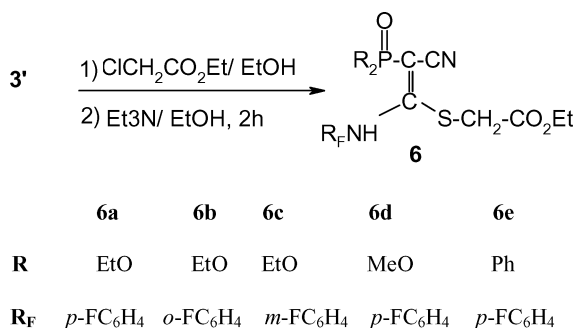
derniers a été faite après alkylation du groupement SH qui entraîne l'élimination de la forme thioamide **3** et la disparition de toutes les caractéristiques spectrales relatives à ce tautomère **3** sur tous les spectres de la résonance magnétique nucléaire. En outre, il apparaît un singulet entre 2.1 et 2.5 ppm.

La forme énthiol étant plus réactive vis à vis des agents électrophiles que la forme thioamide, nous avons transformé les 2-mercaptopvinylphosphonates **3'** en 2- thiomethoxyvinylphosphonates **5**. La *S*-méthylation a été réalisée aisément par l'addition des phosphonates **1** sur les fluorophénylisothiocyanates en présence de *t*BuOK suivi par l'ajout au mélange réactionnel de l'iodure de méthyle (Schéma 2). Les rendements de la réaction varient entre 50 et 75%. Nous avons ainsi isolé des composés, présentant deux sites électrophiles en position 1,3, qui sont d'excellents substrats en synthèse hétérocyclique.¹

La fonctionnalisation du composé **3'** qui donne les 2-thioethoxycarbonylméthylvinylphosphonates **6** se fait par action du chloroacétate d'éthyle en présence de triéthylamine par chauffage à reflux d'éthanol du mélange réactionnel pendant 2 heures (Schéma 3). Les rendements de la réaction varient entre 55 et 90%.

**SCHEMA 2**

La disparition sur les spectres IR des composés **6** des bandes d'absorption dans la région de 2570 cm⁻¹ du vibreur S—H présentent dans les composés **3'** de départ et l'apparition d'une bande fine et intense vers 1750 cm⁻¹ relative au vibreur C=O d'un ester non conjugué nous a permis de confirmer la formation de ces composés **6**. Les spectres de la RMN du ¹H montrent l'apparition d'un singulet vers 3.9 ppm relatif au groupement S—CH₂, d'un triplet vers 1.3 ppm et d'un quadruplet vers 3.2 ppm relatifs au groupement éthoxy de l'ester. Les déplacements chimiques de RMN du ¹H sont en accord avec les données de la littérature.¹⁵⁻¹⁷

**SCHEMA 3**

Les données spectrales de l'infrarouge et de la RMN du ¹H, ¹³C, ³¹P, et ¹⁹F sont consignées dans la partie expérimentale.

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 $4000\text{--}4400\text{ cm}^{-1}$. Les spectres de RMN ont été enregistrés dans le chloroforme deutérié avec un spectromètre Bruker AC à 300 MHz pour le ^1H , à 75.45 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 référence externe. 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 2-Thioxoethylphosphonates 3 et des 2-Phosphoryl-3-thioxopropanoates 4

Dans un tricol muni d'un réfrigérant ascendant et d'une ampoule à coulée, on introduit une suspension de 0.013 mole de tertibuthylate de potassium dans 25 mL de tétrahydrofurane anhydre que l'on maintient sous agitation et sous atmosphère d'azote. On ajoute goutte à goutte à cette suspension, à la température ambiante, 0.01 mole de cyanométhylphosphonate 1 ou de phosphoacétate d'éthyle 2 dans 5 mL de THF. L'addition terminée, on laisse le mélange réactionnel sous agitation pendant une heure puis on ajoute 0.01 mole de fluorophenylisothiocyanate. Après trois heures, on hydrolyse avec 100 mL d'acide chlorhydrique 2%. On extrait deux fois avec 30 mL de chloroforme. On sèche sur MgSO_4 et on chasse le solvant. Le résidu pâteux obtenu est solidifié avec 5 mL d'éther de pétrole puis recristallisé dans l'hexane.

3a: $F = 120^\circ\text{C}$; Rdt = 68%; RMN ^{31}P (CDCl_3): $\delta = 17$ (**3'a**) et 10.4 (**3a**); RMN ^1H (CDCl_3): $\delta = 1.4$ (m, 6H, $\text{P-O-CH}_2\text{-CH}_3$), 4.7 (d, $^2J_{\text{PH}} = 25\text{ Hz}$, 1H, P-CH), 4.3 (m, 4H, P-O-CH_2), 7.2–7.7 (m, 4H, arom-H), 10.3 (s, 1H, NH); 10.8 (s, 1H, NH); RMN ^{19}F (CDCl_3): $\delta = 49.82$ (tt, $^3J_{\text{FH}} = 5.0\text{ Hz}$, 1F, **3'a**); 48.9 (tt, $^3J_{\text{FH}} = 4.7\text{ Hz}$, 1F, **3a**); IR: $\nu\text{C}=\text{C}$ 1608 cm^{-1} ; νCN 2186 cm^{-1} et 2230 cm^{-1} ; νNH 3222 cm^{-1} ; $\nu\text{P}=\text{O}$ 1240 cm^{-1} ; $\nu\text{P-O-C}$ 1028 cm^{-1} ; νSH 2570 cm^{-1} .

3b: $F = 115^\circ\text{C}$; Rdt = 50%; RMN ^{31}P (CDCl_3): $\delta = 20$ (**3'b**) et 12 (**3b**); RMN ^1H (CDCl_3): $\delta = 3.7\text{--}4.0$ (m, 6H, P-O-CH_3), 4.96 (d, $^2J_{\text{PH}} = 26\text{ Hz}$, 1H, P-CH), 4.3 (m, 4H, P-OCH_2), 7.7–7.78 (m, 4H, arom-H), 10.7 (s, 1H, NH); 10.8 (s, 1H, NH); RMN ^{19}F (CDCl_3): $\delta = 48.7$ (tt, $^3J_{\text{FH}} = 4.7\text{ Hz}$, 1F, **3b**); 50.1 (tt, $^3J_{\text{FH}} = 5.1\text{ Hz}$, 1F, **3'b**); IR: $\nu\text{C}=\text{C}$ 1604 cm^{-1} ; νCN 2187 cm^{-1} et 2235 cm^{-1} ; $\nu\text{N-H}$ 3222 cm^{-1} ; $\nu\text{P}=\text{O}$ 1235 cm^{-1} ; $\nu\text{P-O-C}$ 1047 cm^{-1} ; νSH 2574 cm^{-1} .

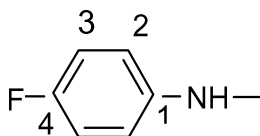
3c: $F = 129^\circ\text{C}$; Rdt = 92%; RMN ^{31}P (CDCl_3): $\delta = 10.5$ (**3c**) et 13.8 (**3'c**); RMN ^1H (CDCl_3): $\delta = 1.4$ (m, 6H, $\text{P-O-CH}_2\text{-CH}_3$), 4.7 (d, $^2J_{\text{PH}} = 25\text{ Hz}$,

1H, P-CH), 4.17-4.38 (m, 4H, P-OCH₂), 7.12-7.35 (m, 4H, arom-H), 10.4 (s, 1H, NH); 10.6 (s, 1H, NH); RMN ¹⁹F (CDCl₃): δ = 41.25 (tt, ³J_{FH} = 5.1 Hz, 1F, **3'c**), 39.40 (tt, ³J_{FH} = 5.1 Hz, 1F, **3c**); IR: νC=C 1608 cm⁻¹; νCN 2186 cm⁻¹ et 2230 cm⁻¹; νN-H 3222 cm⁻¹; νP=O 1240 cm⁻¹; νP-O-C 1028 cm⁻¹; νSH 2570 cm⁻¹.

3d: F = 132°C; Rdt = 85%; RMN ³¹P (CDCl₃): δ = 9.5 (**3d**) et 16.9 (**3'd**); RMN ¹H (CDCl₃): δ = 1.4 (m, 6H, P-O-CH₂-CH₃), 4.9 (d, ²J_{PH} = 25 Hz, 1H, P-CH), 4.34-4.43 (m, 4H, P-OCH₂); 6.85-7.7 (m, 4H, arom-H), 10.9 (s, 1H, NH); RMN ¹⁹F (CDCl₃): δ = 51.22 (tt, ³J_{FH} = 5.1 Hz, 1F, **3d**), 51.86 (tt, ³J_{FH} = 5.1 Hz, 1F, **3'd**); IR: νC=C 1608 cm⁻¹; νCN 2187 cm⁻¹ et 2254 cm⁻¹; νN-H 3220 cm⁻¹; νP=O 1240 cm⁻¹; νP-O-C 1028 cm⁻¹; νSH 2570 cm⁻¹.

3e: F = 190°C; Rdt = 84%; RMN ³¹P (CDCl₃): δ = 31.6; RMN ¹H (CDCl₃): δ = 4.92 (m, 1H, P-CH). 7.2-7.9 (m, 14H, arom-H), 11.6 (s, 1H, NH); RMN ¹⁹F (CDCl₃): δ = 52.4 (tt, ³J_{FH} = 5.1 Hz, 1F); IR: νC=C 1600 cm⁻¹; νCN 2234 cm⁻¹; νN-H 3225 cm⁻¹; νP=O 1180 cm⁻¹; νP-O-C 1028 cm⁻¹; νSH 2568 cm⁻¹.

4a: F = 78°C; Rdt = 52%; RMN ³¹P (CDCl₃): δ = 13.6; RMN ¹H (CDCl₃): δ = 1.4 (t, ³J_{HH} = 7 Hz, 6H, P-O-CH₂-CH₃), 1.3 (t, ³J_{HH} = 7 Hz, 3H, C-O-CH₂-CH₃), 4.3 (m, 6H, P-O-CH₂ et C-O-CH₂-CH₃), 4.9 (d, 1H, ²J_{PH} = 22.7 Hz, P-CH), 7.0-7.9 (m, 4H, arom-H), 10.6 (s, 1H, NH); RMN ¹³C (CDCl₃): δ = 14.0 (C-OCH₂-CH₃), 16.3 (P-OCH₂-CH₃), 63.0 (OCH₂-CH₃), 64.8 (d, ²J_{PC} = 6.9 Hz, CH₂-O-P), 165.7 (S=C-N), 186.5 (O=C-O), 63.5 (d, ¹J_{PC} = 116.3 Hz, O=C-HC-P), 162.5 (d, ¹J_{CF} = 247.5 Hz, C-4), 115.8 (d, ²J_{CF} = 22.9 Hz, C-3), 125.3 (d, ³J_{CF} = 8.3 Hz, C-2), 134.7 (d, ⁴J_{CF} = 2.9 Hz, C-1); RMN ¹⁹F (CDCl₃): δ = 48.2 (tt, ³J_{FH} = 4.7 Hz, 1F); IR: νC=O 1727 cm⁻¹; νNH 3309 cm⁻¹; νP=O 1245 cm⁻¹; νP-O-C 1027 cm⁻¹.



4b: F = 75°C; Rdt = 57%; RMN ³¹P (CDCl₃): δ = 16.1; RMN ¹H (CDCl₃): δ = 3.85 (d, ³J_{PH} = 10.0 Hz, 6H, P-O-CH₃), 1.3 (t, ³J_{HH} = 7 Hz, 3H, C-O-CH₂-CH₃), 4.3 (q, ³J_{HH} = 7 Hz, 2H, C-O-CH₂-CH₃), 4.9 (d, ²J_{PH} = 25.0 Hz, 1H, P-CH), 7.1-7.8 (m, 4H, arom-H), 10.6 (s, 1H, NH); RMN ¹³C (CDCl₃): δ = 13.9 (C-OCH₂-CH₃), 55.0 (²J_{PC} = 6.9 Hz, P-O-CH₃), 61.9 (OCH₂-CH₃), 165.6 (S=C-N), 186.7 (O=C-O), 62.9 (d, ¹J_{PC} = 116.7 Hz, O=C-HC-P), 162.5 (d, ¹J_{CF} = 247.5 Hz, C-4), 115.8 (d, ²J_{CF} = 22.9 Hz, C-3), 125.3 (d, ³J_{CF} = 8.3 Hz, C-2), 134.7 (d, ⁴J_{CF} = 2.9

Hz, C-1); RMN ^{19}F (CDCl_3): $\delta = 48.3$ (tt, $^3J_{\text{FH}} = 4.7$ Hz, 1F); IR: $\nu\text{C}=\text{O}$ 1724 cm^{-1} ; νNH 3306 cm^{-1} ; $\nu\text{P}=\text{O}$ 1232 cm^{-1} ; $\nu\text{P}-\text{O}-\text{C}$ 1045 cm^{-1} .

4c: F = 135°C ; Rdt = 80%; RMN ^{31}P (CDCl_3): $\delta = 29.6$; RMN ^1H (CDCl_3): $\delta = 1.3$ (t, $^3J_{\text{HH}} = 7$ Hz, 3H, C-O-CH₂-CH₃), 3.97 (q, $^3J_{\text{HH}} = 7$ Hz, 2H, C-O-CH₂-CH₃), 4.9 (d, 1H, $^2J_{\text{PH}} = 25.0$ Hz, P-CH-), 7.02–7.95 (m, 14H, arom-H), 11.04 (s, 1H, NH); RMN ^{19}F (CDCl_3): $\delta = 48.1$ (tt, $^3J_{\text{HF}} = 4.6$ Hz, 1F); IR: $\nu\text{C}=\text{C}$ 1601 cm^{-1} ; $\nu\text{N}-\text{H}$ 3305 cm^{-1} ; $\nu\text{P}=\text{O}$ 1170 cm^{-1} ; $\nu\text{P}-\text{O}-\text{C}$ 1010 cm^{-1} ; $\nu\text{C}=\text{O}$ 1728 cm^{-1} .

Synthèse des 2-Thiomethylvinylphosphonates 5

Les 2-thiomethylvinylphosphonates **5** ont été synthétisés par addition goutte à gouttes et sous azote 0.01 mole de cyanométhylphosphonate 1 dans 5 mL de THF à une suspension de 0.013 mole (1.46 g) de *t*-BuOK dans 25 mL de THF anhydre. Après une heure d'agitation, on ajoute goutte à gouttes au mélange 0.01 mole de fluorophénylisothio-cyanate dans 5 mL de THF. On laisse sous agitation pendant quatre heures, puis on introduit 0.01 mole de l'iodure de méthyle dans 5 mL de THF. On abandonne la réaction à la température ambiante durant six heures. On hydrolyse avec une solution d'HCl à 2%. On extrait deux fois avec 30 mL de chloroforme et on sèche sous MgSO_4 . Après évaporation du solvant, on isole un produit pâteux qu'on traite avec 5 mL d'éther de pétrole pour précipiter le 2-thiomethylvinylphosphonates **5** qu'on recristallise dans l'hexane.

5a: F = 70°C ; Rdt = 65%; RMN ^{31}P (CDCl_3): $\delta = 16.5$; RMN ^1H (CDCl_3): $\delta = 1.4$ (t, $^3J_{\text{HH}} = 7$ Hz, 6H, P-O-CH₂-CH₃), 4.2 (q, $^3J_{\text{PH}} = 7.0$ Hz, 4H, P-O-CH₂), 2.15 (s, 3H, S-CH₃), 7.04–7.28 (m, 4H, arom-H), 10.5 (s, 1H, NH); RMN ^{13}C (CDCl_3): $\delta = 16.2$ (CH₂ - CH₃), 17.2 (S-CH₃), 63.4 (d, $^2J_{\text{PC}} = 5.9$ Hz, P-O-CH₂), 68.4 (d, $^1J_{\text{PC}} = 193.4$ Hz, C=C-P), 117.7 (d, $^2J_{\text{PC}} = 8.9$ Hz, P-C-CN), 172.0 (d, $^2J_{\text{PC}} = 10.2$ Hz, C=C-P), 162.6 (d, $^1J_{\text{CF}} = 247.5$ Hz, C-4), 116.2 (d, $^2J_{\text{CF}} = 22.9$ Hz, C-3), 126.5 (d, $^3J_{\text{CF}} = 8.5$ Hz, C₂F), 134.4 (d, $^4J_{\text{CF}} = 3.0$ Hz, C-1); RMN ^{19}F (CDCl_3): $\delta = 47.35$ (tt, $^3J_{\text{FH}} = 4.9$ Hz); IR: $\nu\text{C}=\text{C}$ 1608 cm^{-1} ; νCN 2190 cm^{-1} ; $\nu\text{N}-\text{H}$ 3193 cm^{-1} ; $\nu\text{P}=\text{O}$ 1243 cm^{-1} ; $\nu\text{P}-\text{O}-\text{C}$ 1028 cm^{-1} .

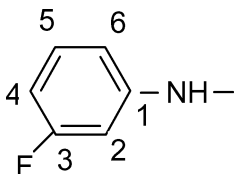
5b: F = 88°C ; Rdt = 60%; RMN ^{31}P (CDCl_3): $\delta = 19.6$; RMN ^1H (CDCl_3): $\delta = 3.85$ (d, $^3J_{\text{PH}} = 10.0$ Hz, 6H, P-O-CH₃), 2.15 (s, 3H, S-CH₃), 7.04–7.26 (m, 4H, arom-H), 10.5 (s, 1H, NH); RMN ^{13}C (CDCl_3): $\delta = 53.7$ (d, $^2J_{\text{PC}} = 6.0$ Hz, P-O-CH₃), 17.2 (S-CH₃), 67.8 (d, $^1J_{\text{PC}} = 195.4$ Hz, C=C-P), 117.6 (d, $^2J_{\text{PC}} = 8.7$ Hz, P-C-CN), 172.1 (d, $^2J_{\text{PC}} = 10.2$ Hz, C=C-P), 160.9 (d, $^1J_{\text{CF}} = 247.6$ Hz, C-4.), 116.2 (d, $^2J_{\text{CF}} = 23.0$ Hz, C-3), 126.5 (d, $^3J_{\text{CF}} = 8.5$ Hz, C-2), 134.3 (d, $^4J_{\text{CF}} = 3.1$ Hz, C-1); RMN ^{19}F

(CDCl₃): δ = 47.65 (tt, $^3J_{\text{FH}}$ = 4.9 Hz, 1F); IR: $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ 1614 cm⁻¹; ν_{CN} 2192 cm⁻¹; $\nu_{\text{N-H}}$ 3195 cm⁻¹; $\nu_{\text{P}=\text{O}}$ 1241 cm⁻¹; $\nu_{\text{P-O-C}}$ 1043 cm⁻¹.

5c: F = 92°C; Rdt = 53%; RMN ³¹P (CDCl₃): δ = 15.1; RMN ¹H (CDCl₃): δ = 1.4 (t, $^3J_{\text{HH}}$ = 7 Hz, 6H, P-O-CH₂-CH₃), 4.2 (q, $^3J_{\text{PH}}$ = 7.0 Hz, 4H, P-O-CH₂), 2.45 (s, 3H, S-CH₃), 10.2 (s, 1H, NH); RMN ¹³C (CDCl₃): δ = 16.2 (CH₂-CH₃), 18.0 (S-CH₃), 63.9 (d, $^2J_{\text{PC}}$ = 6.5 Hz, P-O-CH₂), 74.2 (d, $^1J_{\text{PC}}$ = 188.8 Hz, C=C-P), 116.6 (d, $^2J_{\text{PC}}$ = 7.8 Hz, P-C-CN), 174.1 (d, $^2J_{\text{PC}}$ = 9.0 Hz, C=C-P), 114.3-145.8 (C_{arom}); RMN ¹⁹F (CDCl₃): δ = 16.4 (m, 2F, *o*-F), 7.97 (m, 2F, *m*-F), 0.6 (tt, $^3J_{\text{FF}}$ = 20.6 Hz, $^4J_{\text{FF}}$ = 4.4 Hz, 1F, *p*-F); IR: $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ 1608 cm⁻¹; ν_{CN} 2199 cm⁻¹; $\nu_{\text{N-H}}$ 3158 cm⁻¹; $\nu_{\text{P}=\text{O}}$ 1287 cm⁻¹; $\nu_{\text{P-O-C}}$ 1026 cm⁻¹.

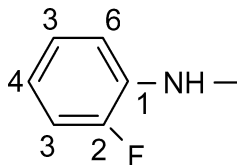
5d: F = 98°C; Rdt = 58%; RMN ³¹P (CDCl₃): δ = 18.3; RMN ¹H (CDCl₃): δ = 3.85 (d, $^3J_{\text{PH}}$ = 10.0 Hz, 6H, P-O-CH₃), 2.45 (s, 3H, S-CH₃), 10.1 (s, 1H, NH); RMN ¹³C (CDCl₃): δ = 53.9 (d, $^2J_{\text{PC}}$ = 5.7 Hz, P-O-CH₃), 18.0 (S-CH₃), 72.3 (d, $^1J_{\text{PC}}$ = 191.3 Hz, C=C-P), 116.3 (d, $^2J_{\text{PC}}$ = 7.8 Hz, P-C-CN), 175.0 (d, $^2J_{\text{PC}}$ = 9.1 Hz, C=C-P), 114.4-145.8 (C_{arom}); RMN ¹⁹F (CDCl₃): δ = 16.52 (m, 2F, *o*-F), 8.31 (m, 2F, *m*-F), 0.75 (tt, $^3J_{\text{FF}}$ = 20.6 Hz, $^4J_{\text{FF}}$ = 4.4 Hz, 1F, *p*-F); IR: $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ 1608 cm⁻¹; ν_{CN} 2200 cm⁻¹; ν_{NH} 3159 cm⁻¹; $\nu_{\text{P}=\text{O}}$ 1290 cm⁻¹; $\nu_{\text{P-O-C}}$ 1042 cm⁻¹.

5e: F = 80°C; Rdt = 73%; RMN ³¹P (CDCl₃): δ = 19.4; RMN ¹H (CDCl₃): δ = 3.8 (d, $^3J_{\text{PH}}$ = 10.0 Hz, 6H, P-O-CH₃), 2.2 (s, 3H, S-CH₃), 7.1-7.4 (m, 4H, arom-H), 10.3 (s, 1H, NH); RMN ¹³C (CDCl₃): δ = 53.6 (d, $^2J_{\text{PC}}$ = 5.7 Hz, P-O-CH₃), 17.3 (S-CH₃), 67.7 (d, $^1J_{\text{PC}}$ = 194.5 Hz, C=C-P), 117.4 (d, $^2J_{\text{PC}}$ = 8.6 Hz, P-C-CN), 173.9 (d, $^2J_{\text{PC}}$ = 10.1 Hz, C=C-P), 158.3 (d, $^1J_{\text{PC}}$ = 249.5 Hz, C-2), 116.2 (d, $^2J_{\text{FC}}$ = 19.7 Hz, C-3), 126.3 (d, $^2J_{\text{FC}}$ = 11.9 Hz, C-5), 128.5 (d, $^3J_{\text{FC}}$ = 7.6 Hz, C-4), 124.5 (d, $^3J_{\text{FC}}$ = 4.2 Hz, C-6), 127.1 (C-1); RMN ¹⁹F (CDCl₃): δ = 39.85 (tt, $^3J_{\text{FH}}$ = 4.6 Hz, 1F); IR: $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ 1608 cm⁻¹; ν_{CN} 2192 cm⁻¹; $\nu_{\text{N-H}}$ 3178 cm⁻¹; $\nu_{\text{P}=\text{O}}$ 1240 cm⁻¹; $\nu_{\text{P-O-C}}$ 1044 cm⁻¹.



5f: F = 84°C; Rdt = 63%; RMN ³¹P (CDCl₃): δ = 18.9; RMN ¹H (CDCl₃): δ = 3.8 (d, $^3J_{\text{PH}}$ = 10.0 Hz, 6H, P-O-CH₃), 2.2 (s, 3H, S-CH₃), 7.0-7.5 (m, 4H, arom-H), 10.5 (s, 1H, NH); RMN ¹³C (CDCl₃): δ = 53.7 (d, $^2J_{\text{PC}}$ = 5.9 Hz, P-O-CH₃), 17.1 (S-CH₃), 69.6 (d, $^1J_{\text{PC}}$ = 194.9 Hz, C=C-P), 117.3 (d, $^2J_{\text{PC}}$ = 8.6 Hz, P-C-CN), 172.2 (d, $^2J_{\text{PC}}$ = 10.1 Hz, C=C-P), 164.6 (d, $^1J_{\text{CF}}$ = 248.0 Hz, C-3), 139.9 (d, $^2J_{\text{CF}}$ = 9.8 Hz, C-2),

130.7 (d, $^3J_{CF} = 9.2$ Hz, C-1), 119.6 (d, $^3J_{CF} = 3.1$ Hz, C-5), 113.4 (C-6), 111.4 (d, $^2J_{CF} = 24.2$ Hz, C-4); RMN ^{19}F (CDCl₃): $\delta = 51.34$ (tt, $^3J_{FH} = 5.6$ Hz); IR: $\nu_{C=C}$ 1608 cm⁻¹; ν_{CN} 2194 cm⁻¹; ν_{NH} 3184 cm⁻¹; $\nu_{P=O}$ 1240 cm⁻¹; ν_{P-O-C} 1038 cm⁻¹.



Synthèse des 2-Thioethoxycarbonylmethyl Vinylphosphonates 6

On chauffe à reflux d'éthanol pendant 2 heures un mélange de 0.01 mole du composé **3'**, de 0.01 mole de triéthylamine et de 0.01 mole de chloroacétate d'éthyle. Après évaporation du solvant, on obtient le composés **6** qu'on le récrystalise dans un mélange d'hexane et d'éthanol (4/1).

6a: F = 124°C; Rdt = 86%; RMN ^{31}P (CDCl₃): $\delta = 12.8$; RMN 1H : (CDCl₃) $\delta = 1.3$ – 1.4 (m, 9H, P-O-CH₂CH₃ et C-OCH₂CH₃), 3.1 (q, $^3J_{HH} = 7.3$ Hz, 2H, C-OCH₂CH₃), 4.15 (m, 4H, P-OCH₂CH₃), 11.52 (s, 1H, NH), 3.98 (s, 2H, S-CH₂), 7.2 (m, 4H, arom-H); RMN ^{13}C (CDCl₃): $\delta = 14.0$ (C-OCH₂CH₃), 16.1 (P-OCH₂CH₃), 63.6 (d, $^2J_{PC} = 5.8$ Hz, P-OCH₂CH₃), 72.2 (d, $^1J_{PC} = 204.2$ Hz, C = C-P), 117.1 (d, $^2J_{PC} = 8.6$ Hz, P-C-CN), 45.8 (O-CH₂CH₃), 31.8 (SCH₂), 172 (C=O), 168.3 (d, $^2J_{PC} = 19$ Hz, C = C-P), 164 (d, $^1J_{CF} = 252.1$ Hz, C-4), 131.2 (d, $^2J_{CF} = 9.2$ Hz, C-3), 112.2 (d, $^3J_{CF} = 4.9$ Hz, C-2), 130.1 (d, $^4J_{CF} = 3.3$ Hz, C-1); RMN ^{19}F (CDCl₃): $\delta = 53.92$ (tt, $^3J_{FH} = 5.2$ Hz); IR: $\nu_{C=C}$ 1602 cm⁻¹; ν_{CN} 2201 cm⁻¹; ν_{N-H} 3402 cm⁻¹; $\nu_{P=O}$ 1242 cm⁻¹; ν_{P-O-C} 1038 cm⁻¹.

6b: F = 127°C; Rdt = 85%; RMN ^{31}P (CDCl₃): $\delta = 12.6$; RMN 1H (CDCl₃): $\delta = 1.30$ – 1.42 (m, 9H, P-OCH₂CH₃ et C-OCH₂CH₃), 3.1 (q, $^3J_{HH} = 7.3$ Hz, 2H, C-OCH₂CH₃), 4.2 (m, 4H, P-OCH₂CH₃), 11.8 (s, 1H, NH), 3.97 (s, 2H, SCH₂), 7.25–7.6 (m, 4H, arom-H); RMN ^{13}C (CDCl₃): $\delta = 16.0$ (C-OCH₂CH₃), 16.1 (P-OCH₂CH₃), 63.7 (d, $^2J_{PC} = 5.9$ Hz, P-OCH₂CH₃), 72.0 (d, $^1J_{PC} = 207.7$ Hz, C = C-P), 117.1 (d, $^2J_{PC} = 8.6$ Hz, P-C-CN), 45.8 (C-OCH₂CH₃), 31.8 (SCH₂), 171.4 (C=O), 168.5 (d, $^2J_{PC} = 18.9$ Hz, C = C-P), 158.9 (d, $^1J_{CF} = 252.6$ Hz, C-2), 121.8 (d, $^2J_{FC} = 13.5$ Hz, C-1), 126.2 (d, $^3J_{FC} = 4.0$ Hz, C-4), 133.3 (d, $^3J_{FC} = 3.8$ Hz, C-6), 130.9 (C-5), 112.4 (d, $^2J_{FC} = 4.0$ Hz, C-3); RMN ^{19}F (CDCl₃): $\delta = 40.8$ (tt, $^3J_{FH} = 6.9$ Hz); IR: $\nu_{C=C}$ 1601 cm⁻¹; ν_{CN} 2202 cm⁻¹; ν_{N-H} 3437 cm⁻¹; $\nu_{P=O}$ 1250 cm⁻¹; ν_{P-O-C} 979–1038 cm⁻¹.

6c: F = 130°C; Rdt = 90%; RMN ^{31}P (CDCl_3): δ = 12.6; RMN ^1H (CDCl_3): δ = 1.30–1.38 (m, 9H, P-OCH₂CH₃ et C-OCH₂CH₃), 3.15 (q, $^3J_{\text{HH}}$ = 7.3 Hz, 2H, C-OCH₂CH₃), 4.15 (m, 4H, P-OCH₂CH₃), 10.8 (s, 1H, NH), 3.93 (s, 2H, SCH₂), 7.0–7.56 (m, 4H, arom-H); RMN ^{13}C (CDCl_3): δ = 16.1 (C-OCH₂CH₃), 16.2 (P-OCH₂CH₃), 63.7 (d, $^2J_{\text{PC}}$ = 5.9 Hz, P-OCH₂CH₃), 72.7 (d, $^1J_{\text{PC}}$ = 203.9 Hz, C=C-P), 117.1 (d, $^2J_{\text{PC}}$ = 8.6 Hz, P-C-CN), 45.6 (C-OCH₂-CH₃), 32.0 (SCH₂), 171.7 (C=O), 168.6 (d, $^2J_{\text{PC}}$ = 18.8 Hz, C=C-P), 163.0 (d, $^1J_{\text{CF}}$ = 250.6 Hz, C-3), 121.7 (d, $^2J_{\text{CF}}$ = 13.5 Hz, C-4), 133.4 (d, $^2J_{\text{CF}}$ = 6.6 Hz, C-6), 131.2 (d, $^3J_{\text{CF}}$ = 5.8 Hz, C-1), 125.3 (d, $^4J_{\text{CF}}$ = 4.0 Hz, C-6), 112.4 (d, $^3J_{\text{CF}}$ = 5.0 Hz, C-5); RMN ^{19}F (CDCl_3): δ = 52.7 (tt, $^3J_{\text{FH}}$ = 6.9 Hz); IR: $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ 1601 cm⁻¹; ν_{CN} 2202 cm⁻¹; $\nu_{\text{N-H}}$ 3437 cm⁻¹; $\nu_{\text{P}=\text{O}}$ 1250 cm⁻¹; $\nu_{\text{P-O-C}}$ 979–1038 cm⁻¹.

6d: F = 150°C; Rdt = 55%; RMN ^{31}P (CDCl_3): δ = 15.8; RMN ^1H (CDCl_3): δ = 1.35 (t, $^3J_{\text{HH}}$ = 7 Hz, 3H, C-OCH₂CH₃), 3.20 (q, $^3J_{\text{HH}}$ = 7 Hz, 2H, C-OCH₂-CH₃), 3.82 (d, $^3J_{\text{PH}}$ = 11.4 Hz, P-OCH₃), 11.90 (s, 1H, NH), 3.95 (s, 2H, SCH₂), 7.24–7.27 (m, 4H, arom-H); RMN ^{13}C (CDCl_3): δ = 8.7 (C-OCH₂CH₃), 63.7 (d, $^2J_{\text{PC}}$ = 5.9 Hz, P-OCH₃), 70.9 (d, $^1J_{\text{PC}}$ = 206.3 Hz, C=C-P), 117.5 (d, $^2J_{\text{PC}}$ = 8.2 Hz, P-C-CN), 45.7 (C-OCH₂CH₃), 31.9 (SCH₂), 171.8 (C=O), 169.8 (d, $^2J_{\text{PC}}$ = 19.1 Hz, C=C-P), 164.1 (d, $^1J_{\text{CF}}$ = 252.6 Hz, C-4), 131.1 (d, $^2J_{\text{CF}}$ = 17.7 Hz, C-3), 128.9 (d, $^4J_{\text{CF}}$ = 3.2 Hz, C-1), 112.4 (d, $^3J_{\text{CF}}$ = 4.2 Hz, C-2); RMN ^{19}F (CDCl_3): δ = 53.8 (tt, $^3J_{\text{FH}}$ = 6.9 Hz); IR: $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ 1603 cm⁻¹; ν_{CN} 2197 cm⁻¹; $\nu_{\text{N-H}}$ 3410 cm⁻¹; $\nu_{\text{P}=\text{O}}$ 1248 cm⁻¹; $\nu_{\text{P-O-C}}$ 1050 cm⁻¹.

6e: F = 185°C; Rdt = 75%; RMN ^{31}P (CDCl_3): δ = 29.3; RMN ^1H (CDCl_3): δ = 1.40 (t, $^3J_{\text{HH}}$ = 7 Hz, 3H, C-OCH₂-CH₃), 3.13 (q, $^3J_{\text{HH}}$ = 7 Hz, 2H, OCH₂CH₃), 11.90 (s, 1H, NH), 3.93 (s, 2H, SCH₂), 7.19–7.74 (m, 4H, arom-H); RMN ^{13}C (CDCl_3): δ = 8.7 (C-OCH₂CH₃), 70.9 (d, $^1J_{\text{PC}}$ = 206.3 Hz, C=C-P), 117.2 (d, $^2J_{\text{PC}}$ = 8.2 Hz, P-C-CN), 45.7 (C-OCH₂CH₃), 31.9 (SCH₂), 171.6 (C=O), 169.7 (d, $^2J_{\text{PC}}$ = 19 Hz, C=C-P), 163.2 (d, $^1J_{\text{CF}}$ = 251.5 Hz, C-4), 112–132.2 (C_{arom}); RMN ^{19}F (CDCl_3): δ = 53.54 (tt, $^3J_{\text{FH}}$ = 6.9 Hz); IR: $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ 1601 cm⁻¹; ν_{CN} 2174 cm⁻¹; $\nu_{\text{N-H}}$ 3415 cm⁻¹; $\nu_{\text{P}=\text{O}}$ 1180 cm⁻¹; $\nu_{\text{P-O-C}}$ 1027 cm⁻¹; $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ 1725 cm⁻¹.

REFERENCES

- [1] W. D. Rudorf, *Tetrahedron*, **34**, 725 (1978).
- [2] M. Zuzuki, T. Moriga, K. Matsamota, and M. Miyoski, *Synthesis*, 874 (1982).
- [3] F. M. Assad and J. Becher, *Synthesis*, 1025 (1983).
- [4] F. Khalifa, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, **56**, 81 (1991).
- [5] W. D. Rudorf, A. Schurhorn, and M. Augustin, *J. Prakt. Chem.*, **321**, 1021 (1979).
- [6] W. D. Rudorf, *Z. Chem.*, **19**, 100 (1979).
- [7] M. Kammoun, B. Hajjem, T. Jouini, and B. Baccar, *Acta Cryst.* **C52**, 1006 (1996).
- [8] M. Kammoun, B. Hajjem, H. Zantour, and B. Baccar, *J. Soc. Chim. Tunisie*, **3**, 781 (1996). G. Barnikov and G. Sacling, *J. Prakt. Chem.*, **321**, 316 (1974).

- [9] E. Schaumann and S. Fittkau, *Tetrahedron Lett.*, **22**, 2325 (1984).
- [10] J. Blanchard and N. Collignon, *Tetrahedron*, **32**, 455 (1976).
- [11] D. L. Comins, A. F. Jacobine, J. Marshall, and M. M. Turnbull, *Synthesis*, 309 (1978).
- [12] B. A. Arbusov and V. S. Vinogradova, *Izvest. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Khim.*, **54** (1957); *Izvest. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Khim.*, **41** (1959); *Chem. Abstr.* **53**, 15035 (1959).
- [13] W. D. Rudolf, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, **34**, 723 (1978).
- [14] A. E. Abdel-Rahman, E. A. Bakhite, M. I. Abdel-Moneam, and T. A. Mohamed, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, **73**, 219 (1992).
- [15] O. Guenther and K. Hartke, *Arch. Pharm. Weinheim Ger.*, **308**, 693 (1975).
- [16] F. A. Attaby, L. I. Ibrahim, S. M. Eldin, and A. K. K. El-Louh, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, **73**, 127 (1992).