This article was downloaded by: [Istanbul Universitesi Kutuphane ve Dok] On: 23 December 2014, At: 16:16 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.tandfonline.com/loi/gpss20

Action de l'Acide lodique sur les 2-Pentafluorophenylhydrazonoalkylp et Oxydes de Phosphine: Synthèse d'Azoalcènes Phosphorylès

Zied Hassen^a, Abdelkerim Chihi^a & Béchir Hajjem^a a Laboratoire de Chimie Organique, Institut National Agronomique de Tunisie, Cité-Mahrajène, Tunisie Published online: 09 May 2008.

To cite this article: Zied Hassen , Abdelkerim Chihi & Béchir Hajjem (2008) Action de l'Acide Iodique sur les 2-Pentafluorophenylhydrazonoalkylphosphonates et Oxydes de Phosphine: Synthèse d'Azoalcènes Phosphorylès, Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 183:5, 1152-1160, DOI: <u>10.1080/10426500701589040</u>

To link to this article: http://dx.doi.org/10.1080/10426500701589040

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Taylor & Francis makes every effort to ensure the accuracy of all the information (the "Content") contained in the publications on our platform. However, Taylor & Francis, our agents, and our licensors make no representations or warranties whatsoever as to the accuracy, completeness, or suitability for any purpose of the Content. Any opinions and views expressed in this publication are the opinions and views of the authors, and are not the views of or endorsed by Taylor & Francis. The accuracy of the Content should not be relied upon and should be independently verified with

primary sources of information. Taylor and Francis shall not be liable for any losses, actions, claims, proceedings, demands, costs, expenses, damages, and other liabilities whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with, in relation to or arising out of the use of the Content.

This article may be used for research, teaching, and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, redistribution, reselling, loan, sub-licensing, systematic supply, or distribution in any form to anyone is expressly forbidden. Terms & Conditions of access and use can be found at <u>http://www.tandfonline.com/page/terms-and-conditions</u>



Action de l'Acide lodique sur les 2-Pentafluorophenylhydrazonoalkylphosphonates et Oxydes de Phosphine: Synthèse d'Azoalcènes Phosphorylès

Zied Hassen, Abdelkerim Chihi, and Béchir Hajjem Laboratoire de Chimie Organique, Institut National Agronomique de Tunisie, Cité-Mahrajène, Tunisie

2-Pentafluorophenyl hydrazono alkylphosphonates and phosphine oxides **1** are converted to the corresponding phosphorylated azoalkenes **2** in excellent yields (86–94%) upon treatment with a suspension of iodic acid in dichloromethane at room temperature.

Keywords 2-Arylhydrazonoalkylphosphonates; iodic acid; phosphorylated azoalkenes

INTRODUCTION

Compte tenu des résultats de la littérature, concernant la réactivité des oximes vis-à-vis de l'acide iodique HIO₃ qui transforme la fonction oxime >C=N-OH en une fonction carbonyle $>C=O,^1$ il nous a paru plausible d'obtenir des résultats similaires lorsqu'on oppose les hydrazones *N*-fluoroalkylées β -phosphonatées² **1** à l'acide iodique HIO₃. Mais l'analyse des données spectroscopiques IR et RMN multinoyaux ne confirme pas la conversion de ces hydrazones en cétones β -phosphonatées attendues, et prouve par contre la formation des azoalcènes phosphorylés.

Les azoalcènes conjugués sont des intermédiaires très intéressants dans la synthèse hétérocyclique et leur emploi n'a cessé de se développer ces dernières années. Ils interviennent comme substrats de base pour l'accès à plusieurs composés organiques, dont notamment les pyrazoles,^{3,4} les pyrroles,⁵⁻⁷ et les diazaphospholes.⁸ Il est à signaler que la majorité des méthodes de synthèse des azoalcènes décrites dans

Received 15 June 2007; accepted 19 July 2007.

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

la littérature utilisent essentiellement les hydrazones comme substrats de base. $^{9-16}$

Ayant mis au point une méthode de synthèse des hydrazones N-(pentafluorophényl)- β -phosphonatées,² nous décrivons dans ce travail leur réactivité vis-à-vis de l'acide iodique HIO₃.

RESULTATS ET DISCUSSIONS

Synthèse des Azoalcènes Phosphorylés 2

L'action de l'acide iodique HIO_3 sur les 2-pentafluorophénylhydrazonoalkylphosphonates et oxydes de phosphine 1 dans le dichlorométhane CH_2Cl_2 engendre, après agitation du mélange réactionnel pendant 24 heures à température ambiante, la formation des azoalcènes phosphorylés 2 avec de bons rendements qui varient entre 86 et 94% (Schéma 1). Les produits obtenus sont des solides de coloration orangée.

$$\begin{array}{c} O \\ H \\ R_2 P - C H_2 - C (R') = N - N H C_6 F_5 \end{array} \xrightarrow{H I O_3} C H_2 C I_2 \\ 1 \end{array} \xrightarrow{O \\ C H_2 C I_2} R_2 P - C H = C (R') - N = N - C_6 F_5 \\ \end{array}$$

	R	R'
2a	Ph	Me
2b	Ph	<i>i</i> Pr
2c	Ph	Ph
2d	-OCH ₂ C(Me) ₂ CH ₂ O-	Me
2e	-OCH ₂ C(Me) ₂ CH ₂ O-	<i>i</i> Pr
2f	-OCH ₂ C(Me)(Pr)CH ₂ O-	Me

SCHEMA 1

La structure des composés **2** obtenus est vérifiée par les résultats spectroscopiques IR, RMN du ¹H, ¹³C, ¹⁹F et ³¹P.

Structure des Azoalcènes Phosphorylés 2

Les azoalcènes phosphorylés **2** peuvent présenter une isomérie configurationnelle due aux doubles liaisons C=C et N=N. Par conséquent, on peut envisager théoriquement pour ces composés **2** huit structures (A-H): quatre de type *s*-trans (A-D) et quatre de type *s*-cis (E-H) (Schéma 2).



SCHEMA 2

Toutefois, si on tient compte des effets stériques on peut admettre, comme dans le cas des azines $(>C=N-N=C<)^{17}$ où les isomères *s*-cis sont trop encombrés, que seules les configurations de type *s*-trans (**A**-**D**) sont probables.

On peut admettre aussi pour des raisons stériques, que seules les configurations mettant les doublets libres de deux atomes d'azote en *trans*, par rapport à la double liaison N=N, existent. Ce qui ramène le nombre de stéréoisomères à deux: A et C.

Les données de la spectroscopie de RMN multinoyaux permettent de mettre en évidence la présence de deux formes isomères, par l'apparition sur les spectres d'un dédoublement de certains signaux.

Parmi ces deux formes théoriques possibles, c'est la structure \mathbf{A} de configuration EE où le phénomène d'encombrement stérique est le moins important qui pourrait être considérée comme la structure la plus stable et prépondérante (Schéma 3). Ainsi, on attribue à cette configuration le signal le plus intense en RMN multinoyaux.



SCHEMA 3

Sur les spectres IR, on remarque la disparition de la bande large dans la région de 3163–3364 cm⁻¹ caractéristique du vibrateur N–H du type hydrazone >C=N–N–H. Par ailleurs on n'observe pas de bandes caractéristiques du groupement azoïque car en spectroscopie IR, la bande d'absorption relative au vibrateur –N=N- est très faible.¹⁸

La position de la bande d'absorption du vibrateur P=O demeure pratiquement inchangée par comparaison aux hydrazones de départ.² On note également les bandes caractéristiques du groupement éthylénique (-CH=C<) dans la région comprise entre 1628 et 1648 cm⁻¹.

Sur les spectres de RMN du ³¹P, on observe deux signaux distincts qui confirment l'existence de deux formes isomères. Pour le composé **2f**, on observe quatre signaux distincts dus à la présence d'une isomérie *cis/trans* au niveau du cycle 1,3,2-dioxaphosphorinyle (Tableau I). On constate que le signal du ³¹P subit un déplacement notable vers les champs forts d'environ 10 ppm, lorsqu'on passe des composés possédant $R=C_6H_5$ (composés **2a-c**) à ceux avec $R=-OCH_2C(Me)_2CH_2O$ - ou - $OCH_2C(Me)(Pr)CH_2O$ - (composés **2d-f**).

Nous avons attribué le déplacement chimique du ³¹P le plus élevé et le plus intense à l'isomère *EE* que l'on a considéré comme l'isomère le plus stable et le plus abondant. Par contre pour le composé **2e**, l'isomère *ZE* est l'isomère prépondérant car on voit que son signal est le plus intense. Ceci est probablement dû à l'encombrement stérique entre le cycle 1,3,2-dioxaphosphorinyle et le groupement isopropyle qui déstabilise l'isomère *EE*.

Les spectres de RMN du ¹⁹F des composés **2** font apparaître trois signaux attribuables aux atomes du fluor du cycle aromatique fluoré C_6F_5 . Ainsi, les deux atomes de fluor en position *ortho* apparaissent sous forme d'un multiplet vers 12-14,7 ppm, l'atome du fluor en position *para* résonne sous forme d'un triplet de triplets vers 11,2–12,1 ppm à cause du couplage avec les deux atomes de fluor en position *ortho* et les deux autres en position *méta*, avec des constantes de couplage ³J(F,F)et ⁴J(F,F) de l'ordre respectivement 21 et 3 Hz. Pour les deux atomes de

TABLEAU I δ^{31} P en ppm et % des Isomères *EE* et *ZE* des Azoalcènes 2

	2a	2b	2c	2d	2e	2f	
						cis	trans
$\delta^{31} P(EE)$	20,3	21,6	20,6	9,5	11,2	9,6	10,2
$\delta^{31} \mathbf{P} \left(ZE \right)$	19,7	21,0	18,4	8,1	10,0	8,2	8,8
% (EE)	93	78	95	84	13	50	42
% (ZE)	7	22	5	16	87	4	4

fluor en position *méta*, ils apparaissent sous forme d'un multiplet entre -0.8 et 0.3 ppm.

Il est à signaler que l'ordre des déplacements chimiques du ¹⁹F des azoalcènes **2** est changé par rapport aux hydrazones **1** de départ. Ainsi, on observe les signaux des atomes du fluor des composés **2** dans l'ordre décroissant de blindage suivant : *méta*, *para*, *ortho*, alors pour les hydrazones **1** c'est l'ordre suivant : *para*, *méta*, *ortho*.

Les données spectroscopiques de RMN du ¹H des composés **2** synthétisés, nous permettent de constater la présence des divers groupements constituant la molécule et l'absence du proton mobile du motif N-H présent dans les hydrazones **1** de départ. De ce fait, l'absence de tout signal large pouvant être attribué à un proton lié à l'atome d'azote N—H est en faveur de la formation d'une double liaison de type azoïque -N=N-.

Le passage des hydrazones 1 aux azoalcènes 2, se traduit en RMN du ¹H par la disparition des signaux correspondants aux protons du groupement méthylène directement lié au phosphore (>P(O)-C \underline{H}_2 -).

En RMN du ¹H, le signal qui permet d'identifier le mieux la structure des azoalcènes² est celui qui caractérise le proton éthylénique (-CH=C<). En effet, on observe sur les spectres de RMN du ¹H un doublet entre 6 et 7 ppm dû à un couplage hétéronucléaire entre le proton éthylénique et l'atome du phosphore (>P(O)-C<u>H</u>=C-) avec une constante de couplage ²J(H,P) de l'ordre de 14,5 Hz.

Signalons qu'on a fait correspondre les signaux les plus intenses à l'isomère EE (l'isomère ZE pour le composé 2e) qui a montré le signal le plus intense en RMN du ³¹P.

D'autres preuves de structure des azoalcènes phosphorylés **2** sont fournies par la spectroscopie de RMN du ¹³C. Nous relevons en effet, les signaux de différents types de carbones et en particulier ceux correspondant au carbone en β du phosphore (>P(O)-CH=<u>C</u>), qui apparaissent dans la région de 166,0–176,1 ppm. L'absence du signal caractéristique du carbone du groupement méthylène (>P(O)-<u>CH</u>₂) vers 26,1–35,9 ppm dans les hydrazones **1** de départ et l'apparition en revanche d'un doublet vers 101,3–133,0 ppm attribuable à un carbone éthylénique (>P(O)-<u>CH</u>=C) couplé avec le phosphore, constitue un argument en faveur de la structure proposée.

Les carbones du noyau aromatique fluoré C_6F_5 apparaissent sous forme de multiplets complexes et inexploitables entre 136 et 143 ppm.

CONCLUSION

L'action de l'acide iodique sur les 2-pentafluorophénylhydrazonoalkylphosphonates et oxydes de phosphine, réalisée dans le dichlorométhane à température ambiante, nous a permis d'accéder aux azoalcènes correspondant avec de bons rendements. L'étude spectroscopique de ces azoalcènes, nous a montré qu'ils existent sous la forme d'un mélange de deux stéréoisomères EE et ZE.

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. 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 ¹³C, à 121,49 MHz pour le ³¹P et à 282,39 MHz pour le ¹⁹F. Les déplacements chimiques sont donnés en ppm et sont comptés positivement vers les champs faibles par rapport au TMS comme référence interne (¹H, ¹³C) et aux C₆F₆ (¹⁹F), H₃PO₄ à 85% (³¹P) comme références externes. L'attribution des signaux en RMN du ¹³C 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. Les microanalyses ont été effectuées par le service de microanalyse de l'université de PARIS VI. La lettre a ou e signifie que la position est axiale ou équatoriale. Le symbole Rdt (%) signifie le rendement en pourcentage. Les multiplicités des signaux sont indiquées par les abréviations suivantes: s: singulet, d: doublet, t: triplet, tt: triplet de triplets, m: multiplet.

Synthèse des Azoalcènes Phosphorylés 2

On ajoute 2.10^{-3} mole d'acide iodique HIO₃ à une solution de 10^{-3} mole de 2-pentafluorophénylhydrazonoalkylphosphonates et oxydes de phosphine1 dans 15 mL de dichlorométhane CH₂Cl₂. Le mélange est laissé sous agitation pendant 24 heures à température ambiante. A la fin de la réaction, le mélange est dilué par 15 mL de dichlorométhane, puis lavé 3 fois avec 10 mL d'eau distillée. La phase organique séparée, est séchée sur Na₂SO₄ puis filtrée. Après évaporation du solvant, le produit obtenu est purifié par chromatographie sur colonne de gel de silice en utilisant l'éther comme éluant. On obtient un solide orangé.

2а.

 $F=94^{\circ}C.$ Rdt = 93%. RMN du ^{31}P (CDCl₃): δ = 20,3 (93%, EE) et 19,7 ppm (7%, ZE). RMN du ^{1}H (CDCl₃): δ = 7,30 ppm (d, $^{2}J_{\rm PH}=14,7$ Hz, 1H); 2,36 (s, 3H); 7,40–7,86 (m, 10H). RMN ^{13}C (CDCl₃): δ = 166,9 (=C–N); 143–136 (m, C_6F_5); 133 (d, $^{1}J_{\rm PC}=107,9$ Hz, P–CH=); 134,1

(d, ${}^{1}J_{PC} = 99,4$ Hz, C_{arm}); 131,1 (d, ${}^{2}J_{PC} = 10,1$ Hz, C_{arm}); 128,9 (d, ${}^{3}J_{PC} = 12,4$ Hz, C_{arm}); 132,2 (d, ${}^{4}J_{PC} = 2,8$ Hz, C_{arm}); 12,3 (CH₃). RMN du 19 F (CDCl₃): $\delta = 13,0$ ppm (m, 2F); 11,2 (tt, ${}^{3}J_{FF} = 21$ et ${}^{4}J_{FF} = 3$ Hz, 1F); 0,2 (m, 2F). IR (CHCl₃): ν C=C 1625 cm⁻¹, ν P=O 1217 cm⁻¹.

2b.

$$\begin{split} \mathbf{F} &= 84^{\circ}\text{C}. \ \text{Rdt} = 91 \ \%. \ \text{RMN} \ \text{du}^{\ 31}\text{P} \ (\text{CDCl}_3): \ \delta = 21,6 \ (7 \ \%, \textit{EE}) \ \text{et} \\ 21,0 \ \text{ppm} \ (2 \ \%, \textit{ZE}). \ \text{RMN} \ \text{du}^{\ 1}\text{H} \ (\text{CDCl}_3): \ \delta = 6,75 \ \text{ppm} \ (\text{d}, \ ^2J_{\text{PH}} = 14,5 \\ \text{Hz}, \ 1\text{H}, \textit{EE}) \ \text{et} \ 6,07 \ (\text{d}, \ ^2J_{\text{PH}} = 14,5 \ \text{Hz}, \ 1\text{H}, \textit{ZE}); \ 3,17 \ (\text{m}, \ 1\text{H}); \ 1,20 \ (\text{d}, \ ^3J_{\text{HH}} = 7 \ \text{Hz}, \ 6\text{H}); \ 7,35-7,85 \ (\text{m}, \ 10\text{H}). \ \text{RMN} \ \text{du}^{\ 13}\text{C} \ (\text{CDCl}_3): \ \delta = 171,6 \\ (=\text{C-N}, \textit{EE}); \ 169,7 \ (=\text{C-N}, \textit{ZE}); \ 143-136 \ (\text{m}, \ \text{C}_6\text{F}_5); \ 135,5 \ (\text{d}, \ ^1J_{\text{PC}} = 96,0 \\ \text{Hz}, \ \text{Carm}); \ 131,0 \ (\text{d}, \ ^2J_{\text{PC}} = 10,0 \ \text{Hz}, \ \text{Carm}); \ 128,8 \ (\text{d}, \ ^3J_{\text{PC}} = 12,3 \ \text{Hz}, \\ \text{Carm}); \ 132,0 \ (\text{d}, \ ^4J_{\text{PC}} = 2,7 \ \text{Hz}, \ \text{Carm}); \ 125,9 \ (\text{d}, \ ^1J_{\text{PC}} = 96,7 \ \text{Hz}, \ \text{P-CH} =, \\ \textit{EE}); \ 109 \ (\text{d}, \ ^1J_{\text{PC}} = 102,1 \ \text{Hz}, \ \text{P-CH} =, \textit{ZE}); \ 30,6 \ (\underline{\text{CH}(\text{CH}_3)_2, \textit{ZE}); \ 27,9} \\ (\underline{\text{CH}(\text{CH}_3)_2, \textit{EE}); \ 21.0 \ (\text{CH}(\underline{\text{CH}_3)_2, \textit{EE}); \ 20.0 \ (\text{CH}(\underline{\text{CH}_3)_2, \textit{ZE}); \ 27,9} \\ (\underline{\text{CH}(\text{CH}_3)_2, \textit{ZE}); \ 21.0 \ (\text{CH}(\text{CH}_3)_2, \textit{ZE}); \ 21.0 \ \text{cm} \ 13,4 \ \text{ppm} \ (\text{m}, \ 2F); \ 11,3 \ (\text{tt}, \ \ ^3J_{\text{FF}} = 21,2 \ \text{et} \ ^4J_{\text{FF}} = 3 \ \text{Hz}, \\ 1^5); \ -0,1 \ (\text{m}, \ 2F). \ \text{IR} \ (\text{CHCl}_3): \ \nu\text{C} = \text{C} \ 1628 \ \text{cm}^{-1}, \ \nu\text{P=O} \ 1218 \ \text{cm}^{-1}. \end{split}$$

2с.

F = 152°C. Rdt = 86%. RMN du ³¹P (CDCl₃): δ = 20,6 (95%, *EE*) et 18,4 ppm (5%, *ZE*). RMN du ¹H (CDCl₃): δ = 6,57 ppm (d, ²J_{PH} = 14,7 Hz, 1H); 7,38–7,81 (m, 15H). RMN du ¹³C (CDCl₃): δ = 166.0 (=C–N); 143-136 (m, C₆F₅); 134,1 (d, ¹J_{PC} = 108,5 Hz, C_{arm}); 131,1 (d, ²J_{PC} = 10,1 Hz, C_{arm}); 128,4 (d, ³J_{PC} = 12,4 Hz, C_{arm}); 131,5 (d, ⁴J_{PC} = 2,8 Hz, C_{arm}); 133,6 (d, ³J_{PC} = 11,3 Hz, C_{arm}); 127,7 (C_{arm}); 130,3 (C_{arm}); 128,7 (C_{arm}); 117,5 (d, ¹J_{PC} = 97,2 Hz, P-CH=). RMN du ¹⁹F (CDCl₃): δ = 14,7 ppm (m, 2F); 12,1 (tt, ³J_{FF} = 21 et ⁴J_{FF} = 3,8 Hz, 1F); -0,2 (m, 2F). IR (CHCl₃): ν C=C 1642 cm⁻¹, ν P=O 1178 cm⁻¹.

2d.

F = 116°C. Rdt = 94%. Analyse calculée pour C₁₄H₁₄N₂PO₃F₅: C: 43,76; H: 3,67; N: 7,29%. Trouvée: C: 43,27; H: 3,73; N: 7,22%. RMN du ³¹P (CDCl₃): δ = 9,5 (84 %, *EE*) et 8,1 ppm (16 %, *ZE*). RMN du ¹H (CDCl₃): δ = 6,86 ppm (d, ²J_{PH} = 15,8 Hz, 1H, *EE*) et 6,60 (d, ²J_{PH} = 15,4 Hz, 1H, *ZE*); 2,32 (s, 3H, *EE*); 2,15 (s, 3H, *ZE*); 4,19 (m, 2Ha); 4,01 (m, 2He); 1,22 (s, CH₃a); 1,06 (s, CH₃e). RMN du ¹³C (CDCl₃): δ = 167,2 (=C-N); 143-136 (m, C₆F₅); 126,2 (d, ¹J_{PC} = 185,3 Hz, P-CH=); 76,3 (d, ²J_{PC} = 6,2 Hz, O-CH₂-); 32,6 (d, ³J_{PC} = 6,2 Hz, (CH₃)₂C<); 21,6 (CH₃a); 21,2 (CH₃e); 12,6 (CH₃). RMN du ¹⁹F (CDCl₃): δ = 13,2 ppm (m, 2F); 11,6 (tt, ³J_{FF} = 21,1 et ⁴J_{FF} = 3 Hz, 1F); 0,3 (m, 2F). IR (CHCl₃): νC=C 1628 cm⁻¹, νP=O 1274 cm⁻¹. 2е.

F = 128°C. Rdt = 88%. RMN du ³¹P (CDCl₃): δ = 11,2 (13%, *EE*) et 10,0 ppm (87%, *ZE*). RMN du ¹H (CDCl₃): δ = 6,28 ppm (d, ²*J*_{PH} = 14,3 Hz, 1H, *ZE*); 5,54 (d, ²*J*_{PH} = 14,7 Hz, 1H, *EE*); 3,18 (m, 1H); 1,29 (d, ³*J*_{HH} = 7,0 Hz, 6H, *EE*); 1,19 (d, ³*J*_{HH} = 7,0 Hz, 6H, *ZE*); 4,11 (m, 2Ha); 3,90 (m, 2He); 1,17 (s, CH₃a); 1,01 (s, CH₃e). RMN du ¹³C (CDCl₃): δ = 175 (=C–N, *ZE*); 143–136 (m, C₆F₅); 118,8 (d, ¹*J*_{PC} = 180,8 Hz, P-CH=, *ZE*); 101,3 (d, ¹*J*_{PC} = 188,7 Hz, P-CH=, *EE*); 75,9 (d, ²*J*_{PC} = 6,2 Hz, O-CH₂-, *EE*); 75,7 (d, ²*J*_{PC} = 6,2 Hz, O-CH₂-, *ZE*); 32,5 (d, ³*J*_{PC} = 6,2 Hz, (CH₃)₂<u>C</u><, *ZE*); 21,6 (CH₃a, *ZE*); 21,5 (CH₃a, *EE*); 21,1 (CH₃e, *ZE*); 20,1 (CH₃e, *EE*); 27,4 (<u>C</u>H(CH₃)₂, *ZE*); 20,9 (CH(<u>C</u>H₃)₂, *ZE*). RMN du ¹⁹F (CDCl₃): δ = 13,7 ppm (m, 2F); 11,6 (tt, ³*J*_{FF} = 21,2 et ⁴*J*_{FF} = 3,3 Hz, 1F); 0,2 (m, 2F). IR (CHCl₃): ν C=C 1643 cm⁻¹, ν P=O 1276 cm⁻¹.

2f.

F = 67°C. Rdt = 87%. RMN du ³¹P (CDCl₃): δ = 10,2 (42%, trans-EE); 9,6 (50%, cis-EE) ; 8,8 (4%, trans-ZE) ; 8,2 (4%, cis-ZE). RMN du ¹H (CDCl₃): δ = 6,88 ppm (d, ²J_{PH} = 14,5 Hz, 1H,trans-EE); 6,83 (d, ²J_{PH} = 14,5 Hz, 1H, cis-EE); 2,32 (s, 3H, trans-EE); 2,14 (s, 3H, cis-EE); 4,15 (m, 2Ha); 4,05 (m, 2He); 1,16 (s, CH₃a); 0,97 (s, CH₃e); 0,90–1,55 (m, 7H, -CH₂CH₂CH₃, cis et trans). RMN du ¹³C (CDCl₃): δ = 176,1 (=C–N, trans-EE); 167,2 (=C-N, cis-EE); 143-136 (m, C₆F₅); 126,4 (d, ¹J_{PC} = 184,2 Hz, P-CH=, trans-EE); 126,3 (d, ¹J_{PC} = 185,3 Hz, P-CH=, cis-EE); 75,2 (d, ²J_{PC} = 6,2 Hz, O-CH₂-, trans-EE); 75,1 (d, ²J_{PC} = 6,2 Hz, O-CH₂-, cis-EE); 35,2 (d, ³J_{PC} = 6,2 Hz, >C<); 36,7 (<u>C</u>H₃C<,trans-EE); 36,2 (<u>C</u>H₃C<,cis-EE); 18,7–14,6 (CH₃CH₂CH₂-); 12,6 (CH₃). RMN du ¹⁹F (CDCl₃): δ = 12,0 ppm (m, 2F); 7,0 (m, 2F); -0,8 (m, 2F). IR (CHCl₃): νC=C 1631 cm⁻¹, νP=O 1267 cm⁻¹.

REFERENCES

- [1] S. Chandrasekhar and K. Gopalaiah, Tetrahedron Lett., 43, 4023 (2002).
- [2] Z. Hassen, A. Ben Akacha, and B. Hajjem, J. Fluorine Chem., 121, 177 (2003).
- [3] O. A. Attanasi, L. De Crescentini, P. Filippone, E. Foresti, R. Galezzi, I. Ghiviriga, and A. R. Katritzky, *Tetrahedron*, 53, 5617 (1997).
- [4] O. A. Attanasi, P. Filippone, F. R. Perrulli, and S. Santeusanio, *Tetrahedron*, 57, 1387 (2001).
- [5] T. L. Gilchrist, B. Parton, and J. A. Stevens, Tetrahedron Lett., 22, 1059 (1981).
- [6] A. Arcadi, O. A. Attanasi, L. De Crescentini, E. Rossi, and F. S. Zanetti, *Tetrahedron*, 52, 3997 (1996).
- [7] F. Palacios, D. Aparicio, J. M. de los Santos, and J. Vicario, *Tetrahedron*, 57, 1961 (2001).
- [8] G. Baccolini, G. Orsolan, and E. Mezzina, Tetrahedron Lett., 36, 447 (1995).

- [9] W. Barbieri, L. Bernardi, P. Masi, L. Caglioti, and G. Rosini, *Tetrahedron Lett.*, 11, 1347 (1970).
- [10] W. Barbieri, L. Bernardi, P. Masi, A. Vigevani, L. Caglioti, and G. Rosini, *Tetrahe-dron*, 27, 5505 (1971).
- [11] G. Rosini and R. Ranza, J. Org. Chem., 36, 1915 (1971).
- [12] L. Caglioti, F. Gasparrini, G. Paolucci, G. Rosini, and P. Masi, J. Org. Chem., 38, 920 (1973).
- [13] G. Rosini and G. Baccolini, J. Org. Chem., 39, 826 (1974).
- [14] S. Sommer, Tetrahedron Lett., 18, 117 (1977).
- [15] S. Sommer, Angew. Chem., 91, 756 (1979); Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 18, 695 (1979).
- [16] T. L. Gilchrist and P. Richards, Synthesis, 1, 153 (1983).
- [17] J. Elguero, R. Jacquier, and C. Marzin, Bull. Soc. Chim. Fr., 2, 713 (1968).
- [18] M. Hesse, H. Meier, and B. Zeeh, *Méthodes Spectroscopiques Pour la Chimie Organique* (Masson, Paris, 1997), p. 65.