

CÉTONES γ - PHOSPHONATÉES : SYNTHÈSE ET ÉTUDE SPECTROSCOPIQUE DE RMN DU ^1H , DU ^{31}P ET DU ^{13}C

S. TOUIL*, E. KREMP**, B. BACCAR*, H. ZANTOUR*(a)

* *Laboratoire de synthèse organique, Département de Chimie,
Faculté des sciences de Tunis, Campus universitaire, 1060 Tunis, Tunisie.*

** *Université Louis Pasteur de Strasbourg, URA 1386 du CNRS,
Faculté de pharmacie, 74, route du Rhin, F 6740 Illkirch Cedex, France.*

(Soumis en avril 1997, accepté en juillet 1997)

RESUME

Nous avons préparé une série de cétones γ -phosphonatéés du type **1a** et **1b**. Nous avons confirmé, en suivant l'évolution de la réaction par RMN du ^{31}P , que le mécanisme de formation des cétones **1b**, fait intervenir le passage par un intermédiaire oxaphosphorane. Une étude spectroscopique, par RMN bidimensionnelle, des γ -cétophosphonates de type **1a**, nous a permis de mettre en évidence un couplage $^5\text{J}_{\text{HH}}$. Une approche conformationnelle est proposée en se basant sur la valeur de la constante de couplage $^3\text{J}_{\text{CP}}$.

ABSTRACT

γ -ketophosphonates **1a** and **1b** have been prepared. We have confirmed that the mechanism of the reaction leading to ketones **1b** involves the formation of an oxaphosphorane intermediate. The application of two dimensional homonuclear ^1H NMR to compounds **1a** indicate a $^5\text{J}_{\text{HH}}$ coupling interaction, probably via a non-bond mechanism. A conformational approach for ketones **1a** and **1b** has been proposed on the basis of $^3\text{J}_{\text{CP}}$ coupling constants.

INTRODUCTION

Dans le cadre de nos recherches sur les propriétés des cétones phosphonatéés (1-2), nous nous sommes intéressés à la synthèse des 3-oxoalkylphosphonates. Parmi les méthodes d'accès à ces cétones, décrites dans la littérature (3-20), nous avons repris celle faisant intervenir l'action des phosphites sur les chlorhydrates des bases de Mannich (8-9); d'abord pour étendre son domaine d'application à diverses cyclanones et phosphites et ensuite pour discuter son mécanisme réactionnel.

(a) A qui la correspondance doit être adressée.

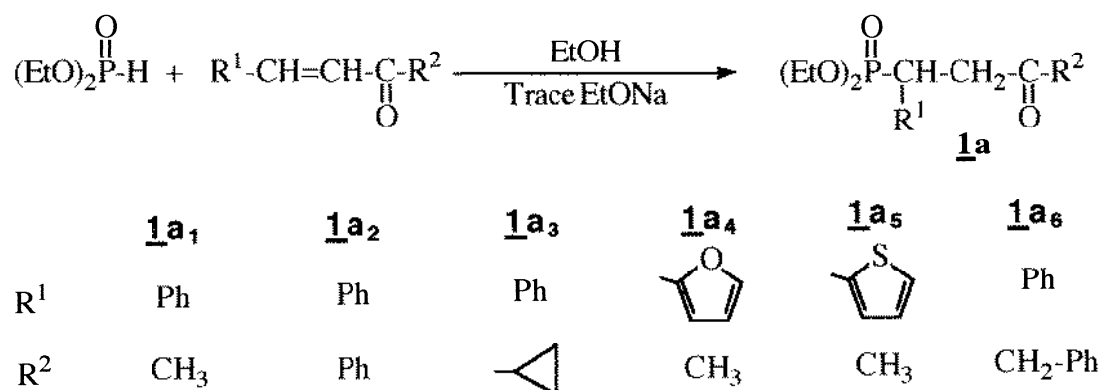
Une étude par RMN à une et à deux dimensions, des cétones γ -phosphonatéés synthétisées, nous a permis de proposer une approche conformationnelle et de mettre en évidence, dans certains cas, un couplage $^5J_{HH}$ probablement à travers l'espace.

A notre connaissance, celle-ci est la première étude détaillée en RMN, des cétones γ -phosphonatéés.

SYNTHESE DES CETONES γ -PHOSPHONATEES

Nous avons choisi, pour préparer les γ -cétophosphonates dont nous nous proposons d'étudier les propriétés spectroscopiques, les deux méthodes les plus adaptées en fonction des divers substituants.

La première méthode qui procède par addition baso-catalysée des phosphites de dialkyle sur les cétones α,β -insaturées (3-7) est utilisée pour l'accès aux γ -cétophosphonates de type **1a** (Schéma I).



SCHEMA I

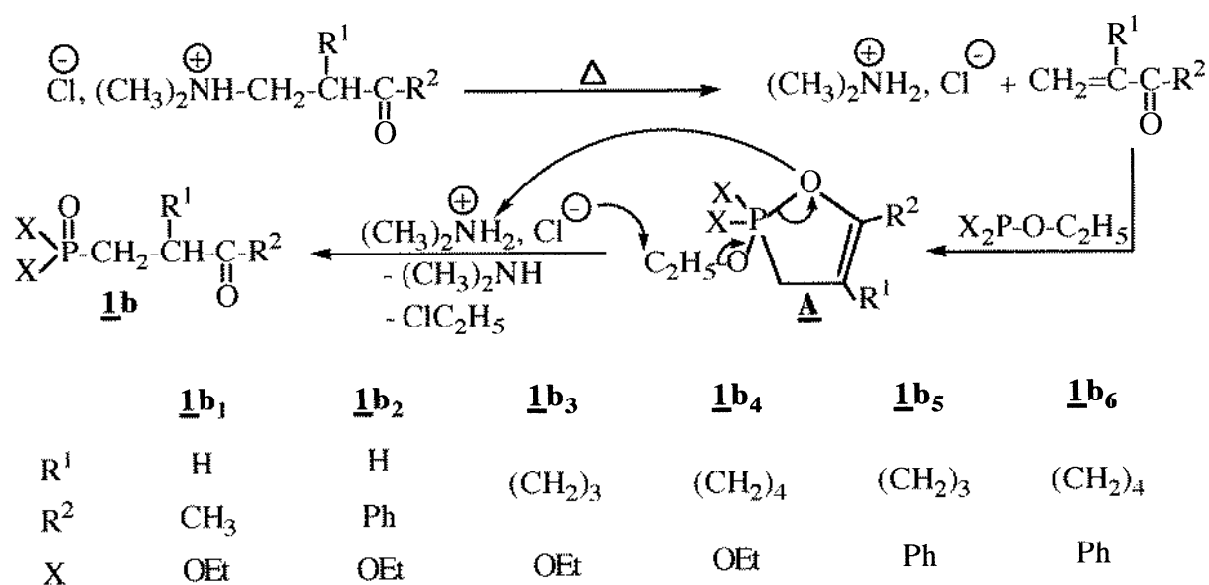
Cette voie de synthèse a l'avantage de donner de bons rendements tout en faisant appel à des produits courants. Néanmoins, elle ne peut être utilisée avec les vinylicétones qui polymérisent facilement en milieu basique.

Pour accéder aux 3-oxoalkylphosphonates de type **1b** (Schéma II), nous avons donc eu recours à une deuxième méthode qui utilise l'action des phosphites sur les chlorhydrates des bases de Mannich (8-9).

Nous avons confirmé, en suivant l'évolution de la réaction par RMN du ^{31}P , que cette transformation ne suit pas un processus classique d'Arbuzov, mais obéit à un mécanisme de type Conant (16) qui fait intervenir la formation d'un intermédiaire oxaphosphorane **A** (Schéma II). Nous décrivons, à titre d'exemple, ce

que l'on observe lors de la synthèse du composé **1b₁**.

Lorsque l'on chauffe un mélange de phosphite de triéthyle et de chlorhydrate de base de Mannich, on observe sur le spectre de RMN du ³¹P, effectué après une dizaine de minutes de reflux, un signal à -23,6 ppm caractéristique d'un oxaphosphorane pentacoordiné (21). Ce signal diminue d'intensité avec le temps au profit de celui du 3-oxoalkylphosphonate **1b₁** situé à 31,5 ppm, pour disparaître totalement au bout de 6 heures de reflux.



SCHEMA II

ETUDE SPECTROGRAPHIQUE

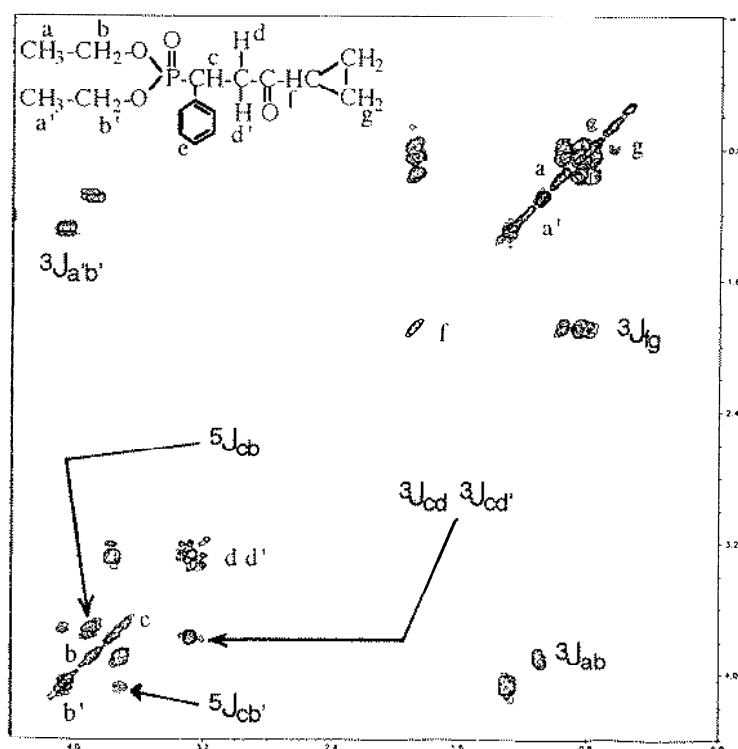
RMN du ¹H

Les données spectrales concernant la RMN du ¹H des γ-cétophosphonates **1a** et **1b** sont rassemblées dans les tableaux I et II.

L'analyse des spectres de RMN du ¹H des composés **1a**, montre que les hydrogènes a et a' d'une part, b et b' d'autre part sont magnétiquement non équivalents; ce phénomène peut être justifié par la position du phosphore en α d'un carbone asymétrique.

Les hydrogènes b, des γ-cétophosphonates de type **1b**, apparaissent sous la forme d'un quintuplet qui peut être attribué à un recouvrement de raies dû au fait que les constantes de couplage ³J_{HaHb} et ³J_{PHb} tombent égales accidentellement. En revanche, pour les 3-oxoalkylphosphonates **1a**, les hydrogènes b et b' donnent

chacun un quintuplet dédoublé. En nous appuyant sur les données de la RMN du ^1H à deux dimensions (Schéma III), nous avons pu montrer que ce dédoublement est dû au couplage avec le proton c, avec des constantes de couplage $^5J_{\text{HcHb}}$ de l'ordre de 10 Hz et $^5J_{\text{HcHb}'}$ de l'ordre de 2 Hz. Un couplage à travers 5 liaisons, sans systèmes π , est peu probable, nous optons alors pour un couplage à travers l'espace.



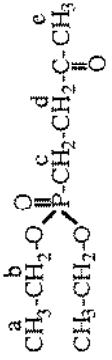
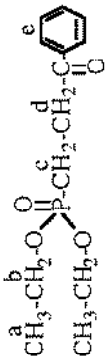
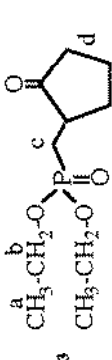
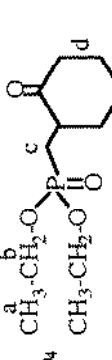

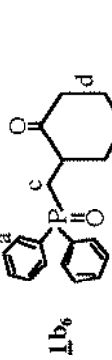
SCHEMA III: Spectre de RMN à deux dimensions (^1H - ^1H COSY) du composé **1a₃** (partie comprise entre 0 et 4,4 ppm)

Pour les composés **1a**, les deux protons d et d', couplés avec le proton c et le phosphore, apparaissent aux environs de 3 ppm sous la forme d'un spectre de type ABMX. une telle multiplicité provient de la non équivalence magnétique des deux protons d et d' à cause du voisinage du carbone asymétrique. La détermination des différentes constantes de couplage directement à partir du spectre ABMX, s'est avérée difficile vu la complexité du signal. C'est la raison pour laquelle nous avons procédé par irradiation du phosphore. Ainsi, l'analyse des spectres de RMN du ^1H découplé du ^{31}P montre que le signal ABMX se réduit à un spectre de type ABX plus facile à déchiffrer. Les différents paramètres de ce spectre ont été déterminés et sont consignés dans le tableau I. Les couplages entre le phosphore et chacun des protons c, d et d' n'ont pu être calculés étant donnée la complexité des signaux.

TABLEAU I: RMN du ¹H pour les cétones γ-phosphonées **1a**: δ en ppm et J en Hz

	a	a'	b	b'	d	d'	c	e	f	g
1a₁	3H (t) δ = 1,08 ³ J _{HH} = 7,0	3H (t) δ = 1,26 ³ J _{HH} = 7,0	2H (dqp) δ = 3,84 ³ J _{HH} = ³ J _{HF} = 7,0 ⁵ J _{HH} = 10,2	2H (dqp) δ = 4,00 ³ J _{HH} = ³ J _{HF} = 7,0 ⁵ J _{HH} = 1,5	3H (Système ABX) δδ = 2,93 δd' = 2,87 δc = 3,76 ² J _{d'} = 17,4 ³ J _{dc} = 9,4 ³ J _{dc} = 5,6	5H (m) δ = 7,02-7,68	3H (s) δ = 2,05	-	-	-
1a₂	3H (t) δ = 1,10 ³ J _{HH} = 7,0	3H (t) δ = 1,30 ³ J _{HH} = 7,0	2H (dqp) δ = 3,91 ³ J _{HH} = ³ J _{HF} = 7,0 ⁵ J _{HH} = 10,1	2H (dqp) δ = 4,09 ³ J _{HH} = ³ J _{HF} = 7,0 ⁵ J _{HH} = 1,1	3H (Système ABX) δδ = 3,77 δd' = 3,71 δc = 3,79 ² J _{d'} = 17,5 ³ J _{dc} = 7,9 ³ J _{dc} = 4,6	5H (m) δ = 7,20-7,97	5H (m) δ = 7,20-7,97	4H (m) δ = 0,76-1,01	-	-
1a₃	3H (t) δ = 1,09 ³ J _{HH} = 7,0	3H (t) δ = 1,29 ³ J _{HH} = 7,0	2H (dqp) δ = 3,88 ³ J _{HH} = ³ J _{HF} = 7,0 ⁵ J _{HH} = 10,1	2H (dqp) δ = 4,06 ³ J _{HH} = ³ J _{HF} = 7,0 ⁵ J _{HH} = 2,4	3H (Système ABX) δδ = 3,30 δd' = 3,26 δc = 3,75 ² J _{d'} = 17,3 ³ J _{dc} = 9,6 ³ J _{dc} = 5,3	5H (m) δ = 7,09-7,50	1H (m) δ = 1,88	-	-	-
1a₄	3H (t) δ = 1,20 ³ J _{HH} = 7,0	3H (t) δ = 1,27 ³ J _{HH} = 7,0	2H (dqp) δ = 3,95 ³ J _{HH} = ³ J _{HF} = 7,0 ⁵ J _{HH} = 10,3	2H (dqp) δ = 4,04 ³ J _{HH} = ³ J _{HF} = 7,0 ⁵ J _{HH} = 1,2	3H (Système ABX) δδ = 3,12 δd' = 3,04 δc = 3,38 ² J _{d'} = 17,5 ³ J _{dc} = 9,8 ³ J _{dc} = 5,2	3H (m) δ = 6,20-7,32	3H (s) δ = 2,13	-	-	-
1a₅	3H (t) δ = 1,18 ³ J _{HH} = 7,0	3H (t) δ = 1,29 ³ J _{HH} = 7,0	2H (dqp) δ = 3,92 ³ J _{HH} = ³ J _{HF} = 7,0 ⁵ J _{HH} = 10,2	2H (dqp) δ = 4,05 ³ J _{HH} = ³ J _{HF} = 7,0 ⁵ J _{HH} = 1,5	3H (Système ABX) δδ = 3,19 δd' = 3,07 δc = 3,40 ² J _{d'} = 17,5 ³ J _{dc} = 9,9 ³ J _{dc} = 5,3	3H (m) δ = 6,90-7,45	3H (s) δ = 2,10	-	-	-
1a₆	3H (t) δ = 1,08 ³ J _{HH} = 7,0	3H (t) δ = 1,27 ³ J _{HH} = 7,0	2H (dqp) δ = 3,87 ³ J _{HH} = ³ J _{HF} = 7,0 ⁵ J _{HH} = 10,1	2H (dqp) δ = 4,02 ³ J _{HH} = ³ J _{HF} = 7,0 ⁵ J _{HH} = 1,4	3H (Système ABX) δδ = 3,21 δd' = 3,15 δc = 3,70 ² J _{d'} = 17,2 ³ J _{dc} = 9,3 ³ J _{dc} = 5,7	5H (m) δ = 7,00-7,40	2H (s) δ = 3,61	5H (m) δ = 7,00-7,40	-	-

TABLEAU II: RMN du ^1H pour les cétones γ -phosphonées **1b**: δ en ppm et J en Hz

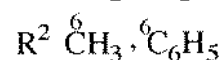
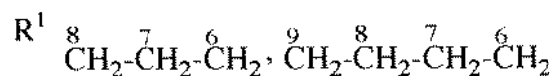
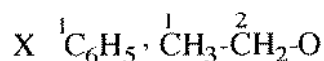
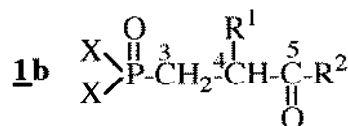
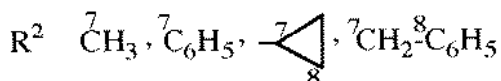
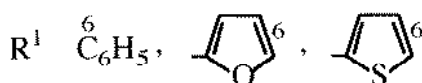
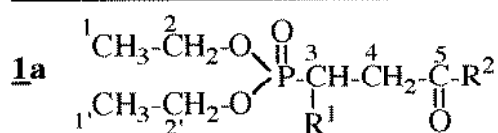
	a	b	c	d	e
1b₁ 	6H (t) $\delta = 1,36$ $^3J_{\text{HH}} = 7,0$	4H (qp) $\delta = 4,11$ $^3J_{\text{HH}} = ^3J_{\text{PH}} = 7,0$	2H (dt) $\delta = 1,95$ $^3J_{\text{HH}} = 8,0$ $^2J_{\text{PH}} = 17,9$	2H (dt) $\delta = 2,75$ $^3J_{\text{HH}} = 8,0$ $^3J_{\text{PH}} = 11,5$	3H (s) $\delta = 2,15$
1b₂ 	6H (t) $\delta = 1,34$ $^3J_{\text{HH}} = 7,1$	4H (qp) $\delta = 4,14$ $^3J_{\text{HH}} = ^3J_{\text{PH}} = 7,1$	2H (dt) $\delta = 2,21$ $^3J_{\text{HH}} = 8,0$ $^2J_{\text{PH}} = 17,5$	2H (dt) $\delta = 3,31$ $^3J_{\text{HH}} = 8,0$ $^3J_{\text{PH}} = 10,7$	5H (m) $\delta = 7,28-8,00$
1b₃ 	6H (t) $\delta = 1,39$ $^3J_{\text{HH}} = 7,0$	4H (qp) $\delta = 4,11$ $^3J_{\text{HH}} = ^3J_{\text{PH}} = 7,0$		9H (m) $\delta = 1,60-2,90$	-
1b₄ 	6H (t) $\delta = 1,35$ $^3J_{\text{HH}} = 7,0$	4H (qp) $\delta = 4,09$ $^3J_{\text{HH}} = ^3J_{\text{PH}} = 7,0$		11H (m) $\delta = 1,55-2,97$	-
1b₅ 	10H (m) $\delta = 7,21-7,59$	-		9H (m) $\delta = 1,35-2,87$	-
1b₆ 	10H (m) $\delta = 7,46-7,88$	-		11H (m) $\delta = 1,36-3,28$	-

RMN du ¹³C

Les données relatives à la RMN du ¹³C sont rassemblées dans le tableau III.

TABLEAU III

RMN du ¹³C: δ en ppm (J_{CP} en Hz) pour les γ-cétophosphonates **1a** et **1b**



	1a₁	1a₂	1a₃	1a₄	1a₅	1a₆
C ₁	15,9(5,8)	16,1(6,0)	16,1(5,8)	15,7(5,3)	15,8(5,3)	16,0(5,9)
C _{1'}	16,1(5,8)	16,3(5,9)	16,3(6,1)	15,8(5,4)	15,9(5,3)	16,2(6,0)
C ₂	61,8(7,0)	62,0(7,3)	61,9(7,3)	62,0(6,6)	62,1(6,5)	61,9(7,1)
C _{2'}	62,6(6,9)	62,8(7,0)	62,8(7,2)	62,3(6,7)	62,4(6,6)	62,7(7,0)
C ₃	38,7(140,1)	39,1(140,3)	38,9(139,9)	32,4(144,6)	35,2(143,5)	38,8(140,2)
C ₄	43,4(1,3)	42,6	43,4	41,0	41,8	43,1
C ₅	204,3(14,4)	196,2(14,5)	206,8(14,9)	203,9(14,6)	204,2(14,5)	202,8(14,4)
C ₆	127,0-135,7	127,2-136,7	127,1-135,9	107,3-141,4	124,1-142,5	126,9-135,8
C ₇	30,0	127,2-136,7	19,5	29,5	29,8	49,8
C ₈	-	-	11,3	-	-	126,9-135,8
	1b₁	1b₂	1b₃	1b₄	1b₅	1b₆
C ₁	16,0(6,5)	16,1(6,7)	15,8(6,3)	16,1(5,8)	128,0-132,6	127,3-133,7
C ₂	61,3(6,2)	61,5(6,3)	61,0(6,7)	61,2(7,1)	-	-
C ₃	19,2(144,5)	19,5(144,8)	24,7(144,7)	28,6(71,2)	29,5(129,6)	27,3(79,5)
C ₄	32,1(3,2)	31,5(2,8)	43,5(4,0)	45,0(3,3)	43,3(3,8)	43,9(2,3)
C ₅	203,9(14,5)	197,1(15,8)	217,7(16,7)	209,8(14,6)	218,5(14,1)	209,0(10,4)
C ₆	30,1	127,8-136,0	36,1	41,4	36,0	40,7
C ₇	-	-	19,8	24,8	20,0	30,1
C ₈	-	-	29,8	20,4	30,7	24,2
C ₉	-	-	-	22,4(5,4)	-	26,8(6,3)

L'analyse de ces données révèle que pour les cétones γ -phosphonatéés de type **1a**, les carbones C_1 et C_1' d'une part, C_2 et C_2' d'autre part sont magnétiquement non équivalents à cause du voisinage du carbone asymétrique.

Pour les γ -cétophosponates **1b₃₋₆**, les déplacements chimiques des carbones cycliques sont en parfait accord avec certaines données de la littérature (2).

Il a été établi (22) que la constante de couplage $^3J_{CP}$ est liée à l'angle dièdre P-C-C-C correspondant (ϕ), par la relation (R).

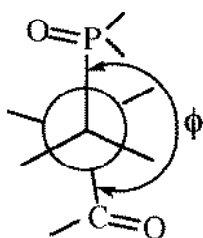
$$^3J_{CP} = 7,35 - 1,76 \cos \phi + 7,86 \cos 2 \phi \quad (R)$$

Cette relation a été souvent exploitée pour déterminer la stéréochimie de certains composés phosphorés (23). Pour les cétones γ -phosphonatéés **1a** et **1b**, les angles dièdres (ϕ) formés par les deux motifs P=O et C=O, calculés en utilisant la relation (R), varient entre $141,2^\circ$ et $172,7^\circ$ (Tableau IV).

TABLEAU IV: Angles dièdres (ϕ) des γ -cétophosponates **1a** et **1b**

Composé	1a₁	1a₂	1a₃	1a₄	1a₅	1a₆
ϕ (en degrés)	156,9	157,3	159,3	157,8	157,3	156,9
Composé	1b₁	1b₂	1b₃	1b₄	1b₅	1b₆
ϕ (en degrés)	157,3	164,6	172,7	157,8	155,5	141,2

Ces valeurs de l'angle ϕ montrent que les γ -cétophosponates **1a** et **1b** préfèrent la conformation dans laquelle C=O est en trans par rapport au P=O (Schéma IV).



SCHEMA IV

PARTIE EXPERIMENTALE

Les spectres de RMN du ^1H , ^{31}P et ^{13}C ont été enregistrés en solution dans CDCl_3 sur un spectrographe Bruker 300. Les déplacements chimiques, exprimés en ppm, sont comptés positivement à champ faible par rapport au TMS comme référence interne pour le ^1H et le ^{13}C et par rapport à H_3PO_4 à 85% comme référence externe pour le ^{31}P . Pour la RMN du ^1H , les multiplicités des signaux sont indiquées par les abréviations suivantes: s: singulet, d: doublet, t: triplet, q: quadruplet, qp: quintuplet, dt: doublet de triplets, dq: doublet de quintuplets, m: multiplet.

Les spectres IR ont été réalisés en solution dans le CHCl_3 sur un spectromètre Perkin Elmer Paragon 1000 PC dont la précision de mesure est de 4 cm^{-1} dans le domaine $4000 - 400\text{ cm}^{-1}$.

Synthèse des cétones γ -phosphonatéés 1a

A un mélange de 0,05 mole de cétone α,β -insaturée et 0,05 mole de phosphite de diéthyle dans 25 ml d'éthanol absolu, on ajoute goutte à goutte et sous agitation, une solution de 0,25 at.g de sodium dans 5 ml d'éthanol absolu. Une fois l'addition terminée, on porte sous reflux d'éthanol pendant 2 heures. Après évaporation de l'éthanol, on ajoute 50 ml de chloroforme. La phase organique est lavée à l'eau (2 x 25 ml), séchée sur MgSO_4 puis concentrée sous vide. Le résidu obtenu est distillé sous pression réduite. Les produits huileux indistillables sont chromatographiés sur colonne de gel de silice en utilisant l'éther comme éluant.

1a₁: $E_{b,0,7} = 130^\circ\text{C}$, Rdt = 61%, RMN ^{31}P : $\delta = 27,9\text{ ppm}$, IR: $\nu_{\text{C=O}} = 1715\text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{P=O}} = 1259\text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{P-O-C}} = 1073\text{ cm}^{-1}$.

1a₂: Huile, Rdt = 89%, RMN ^{31}P : $\delta = 28,6\text{ ppm}$, IR: $\nu_{\text{C=O}} = 1685\text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{P=O}} = 1260\text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{P-O-C}} = 1072\text{ cm}^{-1}$.

1a₃: Huile, Rdt = 72%, RMN ^{31}P : $\delta = 28,2\text{ ppm}$, IR: $\nu_{\text{C=O}} = 1699\text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{P=O}} = 1259\text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{P-O-C}} = 1073\text{ cm}^{-1}$.

1a₄: $E_{b,2,0} = 150^\circ\text{C}$, Rdt = 74%, RMN ^{31}P : $\delta = 25,7\text{ ppm}$, IR: $\nu_{\text{C=O}} = 1715\text{ cm}^{-1}$,

$\nu_{\text{P=O}} = 1260 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{P-O-C}} = 1070 \text{ cm}^{-1}$.

1a5: $E_{b_{2,0}} = 156^\circ\text{C}$, Rdt = 76%, RMN ^{31}P : $\delta = 25,9 \text{ ppm}$, IR: $\nu_{\text{C=O}} = 1715 \text{ cm}^{-1}$,
 $\nu_{\text{P=O}} = 1260 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{P-O-C}} = 1070 \text{ cm}^{-1}$.

1a6: Huile, Rdt = 65%, RMN ^{31}P : $\delta = 28,1 \text{ ppm}$, IR: $\nu_{\text{C=O}} = 1720 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{P=O}} = 1262 \text{ cm}^{-1}$,
 $\nu_{\text{P-O-C}} = 1075 \text{ cm}^{-1}$.

*Synthèse des cétones γ -phosphonatéés **1b***

On traite 0,05 mole de chlorhydrate de la base de Mannich (24) par 0,07 mole de phosphite de triéthyle (de diphénylphosphinite d'éthyle pour **1b5** et **1b6**). Le mélange est chauffé sous reflux pendant 6 heures. Après retour à la température ambiante, on ajoute 50 ml de chloroforme. La phase organique est lavée à l'eau (2 x 25 ml), séchée sur MgSO_4 puis concentrée sous vide. Le résidu obtenu est distillé sous pression réduite. Les produits huileux indistillables sont chromatographiés sur colonne de gel de silice en utilisant l'éther comme éluant.

1b1 (16): $E_{b_2} = 148^\circ\text{C}$, Rdt = 59%, RMN ^{31}P : $\delta = 31,5 \text{ ppm}$, IR: $\nu_{\text{C=O}} = 1719 \text{ cm}^{-1}$,
 $\nu_{\text{P=O}} = 1269 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{P-O-C}} = 1069 \text{ cm}^{-1}$.

1b2: $E_{b_{0,1}} = 185^\circ\text{C}$, Rdt = 68%, RMN ^{31}P : $\delta = 32,5 \text{ ppm}$, IR: $\nu_{\text{C=O}} = 1690 \text{ cm}^{-1}$,
 $\nu_{\text{P=O}} = 1268 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{P-O-C}} = 1070 \text{ cm}^{-1}$.

1b3: Huile, Rdt = 78%, RMN ^{31}P : $\delta = 30,2 \text{ ppm}$, IR: $\nu_{\text{C=O}} = 1745 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{P=O}} = 1220 \text{ cm}^{-1}$,
 $\nu_{\text{P-O-C}} = 1040 \text{ cm}^{-1}$.

1b4: Huile, Rdt = 85%, RMN ^{31}P : $\delta = 30,3 \text{ ppm}$, IR: $\nu_{\text{C=O}} = 1711 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{P=O}} = 1268 \text{ cm}^{-1}$,
 $\nu_{\text{P-O-C}} = 1069 \text{ cm}^{-1}$.

1b5: Huile, Rdt = 70%, RMN ^{31}P : $\delta = 30,8 \text{ ppm}$, IR: $\nu_{\text{C=O}} = 1737 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{P=O}} = 1263 \text{ cm}^{-1}$.

1b6: Huile, Rdt = 79%, RMN ^{31}P : $\delta = 30,4 \text{ ppm}$, IR: $\nu_{\text{C=O}} = 1710 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{P=O}} = 1262 \text{ cm}^{-1}$.

REFERENCES

- (1) A. Ben Akacha, S. Barkallah et B. Baccar, *Phosphorus, Sulfur and Silicon*, **69**, 163 (1992).
- (2) S. Barkallah, M. Boukraa, H. Zantour et B. Baccar, *Phosphorus, Sulfur and Silicon*, **108**, 51 (1996).
- (3) A. N. Pudovic, *Zh. Obsh. Khim.*, **22**, 462 (1952).
- (4) A. N. Pudovic et B. A. Arbuzov, *Doklady Akad. Nauk SSSR*, **73**, 327 (1950).
- (5) A. N. Pudovic et B. A. Arbuzov, *Zh. Obsh. Khim.*, **21**, 382 (1951).
- (6) R. C. Miller, J. S. Bradley et L. A. Hamilton, *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 5299 (1956).
- (7) A. N. Pudovic et I. V. Konovalova, *Synthesis*, **81** (1979).
- (8) T. C. Myers, R. G. Harvey et E. V. Jensen, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 3101 (1955).
- (9) B. E. Ivanov, V. F. Zheltuzkhin et T. G. Vavilov, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.*, **6**, 1285 (1967).
- (10) N. I. Rizpolozhenskii et F. S. Mukhametov, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.*, **9**, 2163 (1968).
- (11) N. I. Rizpolozhenskii et F. S. Mukhametov, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.*, **5**, 1087 (1970).
- (12) B. E. Ivanov et V. F. Zheltukhin, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.*, **8**, 1878 (1967).
- (13) G. Sturtz, *Bull. Soc. Chim. France*, **9**, 2333 (1964).
- (14) J. B. Conant, J. Braverman et R. Hussey, *J. Am. Chem. Soc.*, **45**, 168 (1921).
- (15) A. Bell, A. H. Davidson, C. Earnshaw, H. K. Norrish, R. S. Torr, D. B. Trowbridge et S. Warren, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I*, 2879 (1983).
- (16) M. Mikolajczyk et A. Zatorski, *J. Org. Chem.*, **56**, 1217 (1991).
- (17) K. C. Pande, *Chem. Ind.*, **31**, 1048 (1968).
- (18) C. K. McClure et K. Y. Jung, *J. Org. Chem.*, **56**, 867 (1991).
- (19) I. Petnehazy, Z. M. Jaszay et L. Toke, *Phosphorus and Sulfur*, **75**, 103 (1993).
- (20) K. Green, *Tetrahedron Lett.*, **30**, 4807 (1989).
- (21) D. Hellwinkel, in *Organic Phosphorus Compounds*; G. M. Kosolapoff, L. Maier, Eds.; Wiley-Interscience: New York, 1972; Vol. 3, p 281.
- (22) J. Thiem et B. Meyer, *Org. Mag. Reson.*, **11**, 50 (1978).
- (23) G. Singh, G. S. Reddy et J. C. Calabrese, *J. Org. Chem.*, **49**, 5132 (1984) et références citées.
- (24) C. E. Maxwell, *Org. Syntheses Collective, Ed.*, E. C. Horning, **3**, 305 (1955).