

# LES HYDRAZONES $\gamma$ -PHOSPHONATÉES : SYNTHÈSE ET ÉTUDE STÉRÉOCHIMIQUE PAR RMN DU $^1\text{H}$ , DU $^{31}\text{P}$ ET DU $^{13}\text{C}$

S. TOUIL, H. ZANTOUR

*Laboratoire de Synthèse Organique, Département de Chimie,  
Faculté des Sciences de Tunis, Campus universitaire, 1060 Tunis, Tunisie.*

(Soumis en novembre 1997, accepté en février 1998)

**RESUME:** Les hydrazones phosphorées constituent d'excellents substrats pour la synthèse d'hétérocycles phosphoazotés. Dans le présent travail, nous montrons que l'action des hydrazines sur les  $\gamma$ -cétophosponates **1** conduit, dans des conditions expérimentales bien déterminées, aux hydrazones  $\gamma$ -phosphonatéés **2**. Une étude spectroscopique par RMN du  $^1\text{H}$ , du  $^{31}\text{P}$  et du  $^{13}\text{C}$  est utilisée pour déterminer la stéréochimie des composés **2**.

**ABSTRACT:** Phosphonylhydrazones are considered as valuable intermediates in heterocyclic synthesis. In the present work, we study the reaction of hydrazines with  $\gamma$ -ketophosphonates **1**, which lead to  $\gamma$ -phosphonylhydrazones **2**. The stereochemistry of products **2** is determined by NMR spectroscopy.

Mots clés: hydrazones  $\gamma$ -phosphonatéés, cétones  $\gamma$ -phosphonatéés, RMN  $^1\text{H}$ , RMN  $^{31}\text{P}$ , RMN  $^{13}\text{C}$ .

## INTRODUCTION

Dans de précédentes publications, nous nous sommes intéressés à la synthèse d'hydrazones  $\alpha$  et  $\beta$ -phosphonatéés [1-3] en tant qu'agents de synthèse d'hétérocycles phosphoazotés.

Le présent travail vise à compléter et à développer ces recherches. Les objectifs que nous nous sommes assignés sont la synthèse d'hydrazones  $\gamma$ -phosphonatéés ainsi que l'étude de leur équilibre isomérique Z/E.

A notre connaissance, aucune étude systématique concernant la synthèse des  $\gamma$ -phosphonylhydrazones n'a été menée.

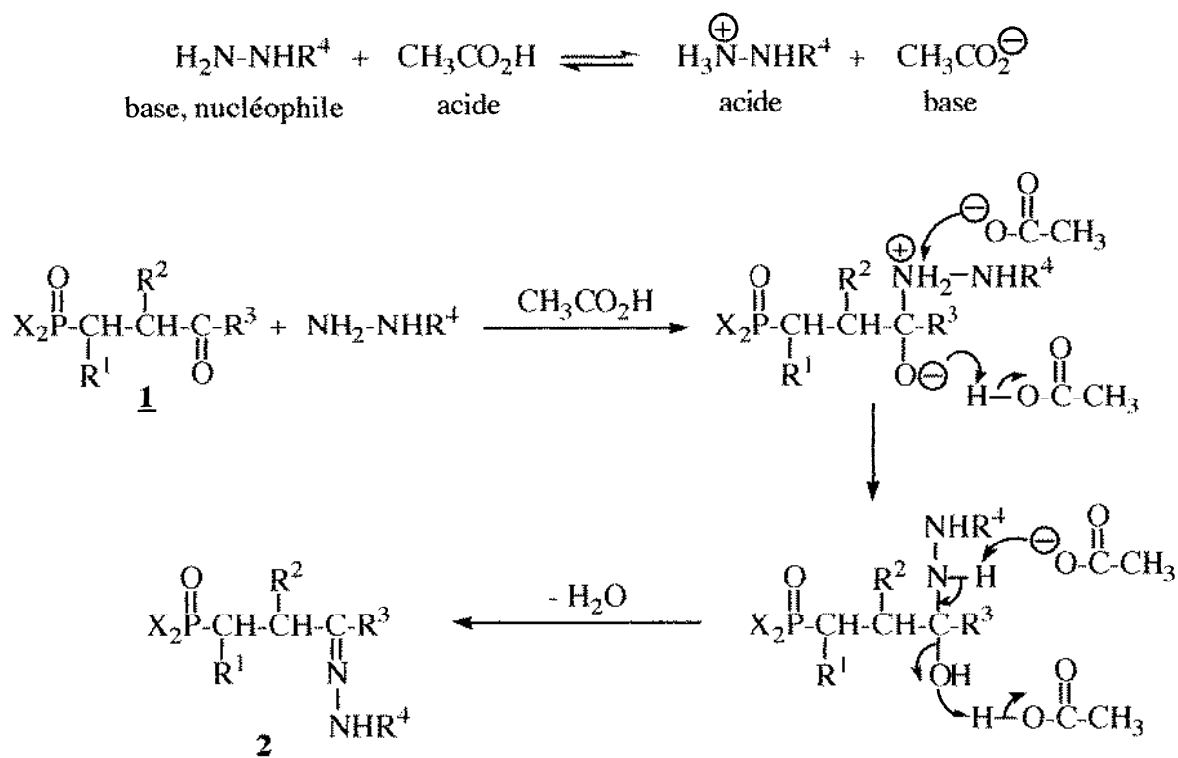
## RESULTATS ET DISCUSSION

Nous avons remarqué au cours de nos essais, qu'en opposant des  $\gamma$ -cétophosphonates[4] au monohydrate d'hydrazine, à la phénylhydrazine, à des hydrazides ou à des carbazates, dans l'éthanol et à 0°C, l'hydrazone  $\gamma$ -phosphonaté attendue est obtenue avec un faible rendement (de 20 à 30%). L'action de la méthylhydrazine, dans les mêmes conditions, ne conduit en aucun cas à l'hydrazone attendue même après un chauffage prolongé à reflux d'éthanol ou de toluène.

Nous avons remarqué, par ailleurs, que le rendement en hydrazone augmente notablement dès que l'on ajoute au mélange cétone  $\gamma$ -phosphonaté- hydrazine ou hydrazide ou carbazate, une quantité catalytique d'acide acétique. L'addition de ce catalyseur nous a permis aussi d'accéder, à partir de la méthylhydrazine, aux  $\gamma$ -phosphonylhydrazones correspondantes et ceci en opérant à reflux de toluène.

Ces résultats sont en accord avec les travaux antérieurs concernant la réactivité des amines et des hydrazines vis à vis des dérivés carbonylés. Ces travaux montrent en effet que la vitesse de la réaction est maximale à un pH moyennement acide, qui dépend de la nature des réactifs [5].

En tenant compte de ces résultats, nous pouvons proposer, pour la réaction des  $\gamma$ -cétophosphonates avec les dérivés de l'hydrazine en présence d'acide acétique, le mécanisme suivant (Schéma 1):





Ainsi, en RMN du  $^1\text{H}$ , du  $^{31}\text{P}$  et du  $^{13}\text{C}$ , les hydrazones  $\gamma$ -phosphonatéés **2** donnent souvent, à la température ambiante et à l'équilibre, deux séries de signaux dues à la coexistence des deux isomères Z et E. L'identification de ces deux configurations a été faite en s'appuyant sur les résultats de la RMN du  $^{13}\text{C}$ .

#### RMN du $^{13}\text{C}$

Les données relatives à la RMN du  $^{13}\text{C}$  sont consignées dans le tableau I. Elles montrent un dédoublement de certains signaux dû à la présence des deux isomères Z et E.

L'attribution de ces deux configurations a été faite en se basant sur la position des signaux correspondants au carbone  $\underline{\text{C}}-(\text{R}^3)\text{C}=\text{N}$ ; en effet, ce carbone résonne à un champ plus fort dans l'isomère Z que dans l'isomère E, conformément aux résultats de la littérature concernant l'étude de la stéréochimie des hydrazones de type  $>\text{C}=\text{N}-\text{NHR}$  par RMN du  $^{13}\text{C}$  [3, 8-10]. Ces résultats montrent, en effet, que le carbone en  $\alpha$  de l'insaturation  $\text{C}=\text{N}$  résonne à un champ plus fort quand il est en cis par rapport au groupement NHR que lorsqu'il est en trans par rapport à ce même motif. Selon KAZANOVA et Coll [9], cette différence de déplacement chimique est due à l'existence d'interaction d'ordre stérique entre les hydrogènes liés au carbone considéré et le groupement NHR.

#### RMN du $^1\text{H}$

Les paramètres spectroscopiques de RMN du  $^1\text{H}$ , des différentes hydrazones **2**, sont consignés dans le tableau II. Ces résultats confirment la structure des hydrazones synthétisées et permettent aussi de mettre en évidence l'existence des deux isomères Z et E.

Ainsi, pour les hydrazones présentant un carbone asymétrique en  $\alpha$  du  $\text{P}=\text{O}$ , les protons  $(\text{O})\text{P}(\text{O}-\text{CH}_2-\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$  donnent 4 triplets bien distincts dus, d'une part à la coexistence des deux isomères Z et E et d'autre part au voisinage du carbone chiral [4]. De la même manière, les protons  $(\text{O})\text{P}(\text{O}-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\text{CH}_3)_2$  apparaissent sous la forme de 4 quintuplets distincts.

Nous remarquons aussi, que dans certains cas, les protons NH donnent deux singulets larges attribuables l'un à l'isomère Z et l'autre à l'isomère E.

#### RMN du $^{31}\text{P}$

La RMN du  $^{31}\text{P}$  confirme l'existence des deux isomères Z et E et permet d'en déterminer les proportions avec une bonne précision. On remarque en effet, pour les hydrazones se présentant, à l'équilibre et à la température ambiante, sous la forme d'un mélange d'isomères Z et E, l'apparition sur les spectres de RMN du  $^{31}\text{P}$  de deux signaux entre 27 et 33 ppm, attribuables l'un à l'isomère Z et l'autre à l'isomère E.

Les déplacements chimiques des noyaux de phosphore ainsi que les proportions relatives des deux isomères Z et E sont rassemblés dans le tableau III.

TABLEAU I: RMN du <sup>13</sup>C pour les hydrazones γ-phosphonates **2**: δ en ppm (JCP en Hz)

	C <sub>1</sub>	C <sub>1'</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>2'</sub>	C <sub>3</sub>	C <sub>4</sub>	C <sub>5</sub>	C <sub>6</sub>	C <sub>7</sub>	C <sub>8</sub>	C <sub>9</sub>	C <sub>10</sub>	C <sub>11</sub>	
<b>2a</b> 	Z 16,1(5,8) E 16,2(5,9)	Z 16,3(5,9) E 16,4(6,1)	Z 62,9(7,0) E 61,9(7,1)	Z 63,4(7,1) E 62,7(7,1)	Z 41,0(138,7) E 41,5(137,3)	Z 31,9 E 38,5	142,4 (16,8)	23,6	112,9- 136,2	-	-	-	-	-
<b>2b</b> 	Z 16,0(5,9) E 16,1(5,8)	Z 16,2(5,8) E 16,4(5,9)	Z 63,6(7,3) E 62,2(7,3)	Z 64,5(6,0) E 63,2(6,8)	Z 41,7(137,6) E 39,0(140,4)	Z 28,4 E 32,5	141,6 (8,4)	113,3- 137,8	113,3- 137,8	-	-	-	-	-
<b>2c</b> 	Z 15,7(5,8) E 16,3(5,8)	Z 15,9(5,8) E 16,4(5,8)	Z 63,6(5,8) E 61,7(5,8)	-	Z 19,1(138,4) E 19,4(138,4)	Z 35,9 E 36,3	139,1 (16,5)	29,6	125,1- 128,5	-	-	-	-	-
<b>2d</b> 	Z 15,9(7,3) E 16,3(5,8)	-	Z 61,0(5,8) E 61,7(5,8)	-	Z 26,5(125,8) E 40,6(138,5)	Z 33,1 E 32,6	157,4 (6,2)	28,8	24,9	20,8	22,5 (5,2)	123,9- 128,9	-	-
<b>2e</b> 	Z 123,5- 134,3	-	-	-	Z 40,0(75,5) E 39,8(75,5)	Z 34,7 E 35,2	144,9	28,8	Z 25,1 E 25,4	24,2 (13,1)	Z 24,8 E 24,6	-	123,0- 136,5	123,5- 134,3
<b>2f</b> 	Z 16,0(6,6) E 16,1(6,5)	-	Z 62,7(6,2) E 61,6(6,2)	-	Z 21,2(141,5) E 19,8(143,5)	Z 32,4 E 36,9	154,2 (15,2)	127,5- 136,2	-	-	-	-	-	-

TABLEAU I (suite)

	C <sub>1</sub>	C <sub>1'</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>2'</sub>	C <sub>3</sub>	C <sub>4</sub>	C <sub>5</sub>	C <sub>6</sub>	C <sub>7</sub>	C <sub>8</sub>	C <sub>9</sub>	C <sub>10</sub>	
<b>2i</b> 	Z 15,9(6,0) E 16,1(6,0)	Z 16,1(6,0) E 16,3(6,0)	Z 61,9(7,3) E 61,6(7,3)	Z 62,5(7,3) E 62,3(7,3)	Z 41,5(139,6) E 40,9(139,6)	Z 37,5 E 37,7	156,9 (17,4)	23,5	127,0- 135,8	-	-	-	-
<b>2j</b> 	Z 16,0(5,9) E 16,1(5,9)	Z 16,1(5,9) E 16,3(6,0)	Z 62,1(7,1) E 61,9(7,4)	Z 63,6(7,1) E 62,6(7,1)	Z 40,9(139,3) E 41,6(138,5)	Z 32,3 E 38,7	150,3 (17,3)	23,3	127,1- 135,4	155,2	52,6	-	-
<b>2k</b> 	16,0(6,0)	16,1(6,0)	62,1(7,3)	63,8(7,0)	41,6(138,7)	29,5	150,5 (7,0)	126,6- 136,3	126,6- 136,3	155,2	52,8	-	-
<b>2l</b> 	Z 15,9(6,1) E 16,2(5,9)	Z 16,1(6,0) E 16,4(6,0)	Z 62,1(7,3) E 62,1(7,3)	Z 63,9(6,7) E 62,7(6,8)	Z 38,9(139,6) E 41,0(139,6)	Z 39,0 E 43,7	158,1 (11,0)	23,4	127,3- 135,6	164,6	127,3- 135,6	-	-
<b>2m</b> 	Z 15,9(5,9) E 16,2(6,0)	Z 16,2(6,0) E 16,3(6,1)	Z 62,2(7,3) E 61,8(7,1)	Z 62,7(7,1) E 63,7(7,1)	Z 41,4(139,6) E 41,4(139,6)	Z 29,8 E 37,7	136,2 (11,7)	126,6- 136,0	126,6- 136,0	153,9	Z 38,8 E 39,1	27,3	-
<b>2n</b> 	Z 15,9(5,9) E 16,2(6,0)	Z 16,1(6,0) E 16,3(6,1)	Z 62,1(7,1) E 62,7(7,2)	Z 63,9(7,0) E 63,5(7,1)	Z 41,7(140,1) E 41,4(140,1)	Z 29,7 E 39,1	147,2 (11,5)	125,6- 136,5	125,6- 136,5	174,4	34,4	19,5	-
<b>2o</b> 	Z 16,1(6,3) E 16,2(6,4)	-	Z 61,2(6,0) E 61,0(6,3)	-	Z 21,4(140,1) E 22,3(139,8)	Z 34,5 E 36,8	150,7 (15,1)	23,5	-	Z 37,9 E 37,5	-	-	-
<b>2p</b> 	Z 15,9(6,0) E 16,2(6,0)	Z 16,1(6,0) E 16,3(6,0)	Z 62,1(7,3) E 61,8(7,3)	Z 63,5(7,3) E 62,8(7,3)	Z 41,2(139,9) E 40,5(139,9)	Z 37,4 E 38,2	152,5 (15,4)	23,3	127,2- 135,5	Z 38,6 E 37,8	-	-	-

TABLEAU II: RMN du <sup>1</sup>H pour les hydrazones γ-phosphonates **2**: δ en ppm et J en Hz

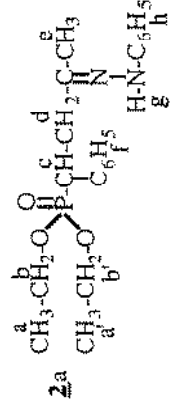
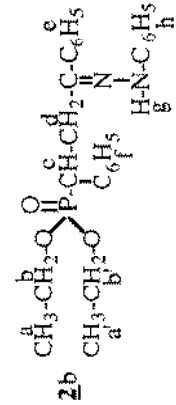
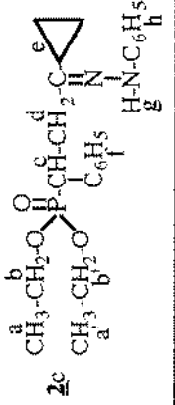
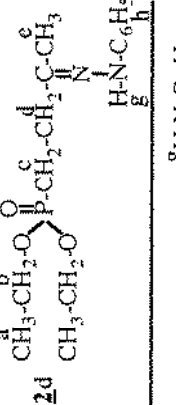
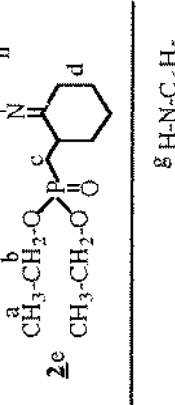
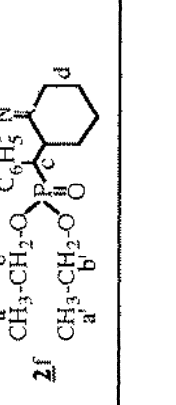
	<b>a</b>	<b>a'</b>	<b>b</b>	<b>b'</b>	<b>c</b>	<b>d</b>	<b>e</b>	<b>f</b>	<b>g</b>	<b>h</b>
 <p><b>2a</b></p>	Z 1,07(t, 3H, <sup>3</sup> J <sub>Hf</sub> 7,0) E 1,09(t, 3H, <sup>3</sup> J <sub>Hf</sub> 7,0) Z	Z 1,25(t, 3H, <sup>3</sup> J <sub>Hf</sub> 7,0) E 1,26(t, 3H, <sup>3</sup> J <sub>Hf</sub> 7,0) Z	Z 3,87(qp, 2H, <sup>3</sup> J <sub>Hf</sub> <sup>3</sup> J <sub>Pf</sub> 7,0) E 4,02(qp, 2H, <sup>3</sup> J <sub>Hf</sub> <sup>3</sup> J <sub>Pf</sub> 7,0) Z	Z 3,88(qp, 2H, <sup>3</sup> J <sub>Hf</sub> <sup>3</sup> J <sub>Pf</sub> 7,0) E 4,03(qp, 2H, <sup>3</sup> J <sub>Hf</sub> <sup>3</sup> J <sub>Pf</sub> 7,0) Z	3,73 (m, 1H) 3,70 (m, 1H) 3,79 (m, 1H) 2,03 (m, 2H) 1,53-3,32 (m, 2H) 3,67 (m, 1H)	3,04 (m, 2H) 3,20 (m, 2H) 3,33 (m, 2H) 2,72 (m, 2H) 1,53-3,32 (m, 9H) 1,50-3,25 (m, 9H)	1,86(s, 3H) E 1,68(s, 3H)	6,74-7,41 (m, 5H) 6,76-8,05 (m, 5H) 7,16-7,46 (m, 5H) - - 6,75-7,72 (m, 5H)	6,74-7,41 (s large, 1H) Z 6,76-8,05 (s large, 1H) E 8,52(s large, 1H) 6,32 (s large, 1H) 5,91 (s large, 1H) 5,22 (s large, 1H) 5,60 (s large, 1H)	6,74-7,41 (m, 5H) 6,76-8,05 (m, 5H) 7,16-7,46 (m, 5H) 7,05-7,50 (m, 5H) 6,70-7,58 (m, 5H) 6,75-7,72 (m, 5H)
 <p><b>2b</b></p>	Z 1,10(t, 3H, <sup>3</sup> J <sub>Hf</sub> 7,0) E 1,00(t, 3H, <sup>3</sup> J <sub>Hf</sub> 7,0) Z	Z 1,20(t, 3H, <sup>3</sup> J <sub>Hf</sub> 7,0) E 1,18(t, 3H, <sup>3</sup> J <sub>Hf</sub> 7,0) Z	Z 3,81(qp, 2H, <sup>3</sup> J <sub>Hf</sub> <sup>3</sup> J <sub>Pf</sub> 7,0) E 4,09(qp, 2H, <sup>3</sup> J <sub>Hf</sub> <sup>3</sup> J <sub>Pf</sub> 7,0) Z	Z 3,82(qp, 2H, <sup>3</sup> J <sub>Hf</sub> <sup>3</sup> J <sub>Pf</sub> 7,0) E 4,10(qp, 2H, <sup>3</sup> J <sub>Hf</sub> <sup>3</sup> J <sub>Pf</sub> 7,0) Z	3,70 (m, 1H) 3,79 (m, 1H) 2,03 (m, 2H) 1,53-3,32 (m, 2H) 3,67 (m, 1H)	3,20 (m, 2H) 3,33 (m, 2H) 2,72 (m, 2H) 1,53-3,32 (m, 9H) 1,50-3,25 (m, 9H)	6,76-8,05 (m, 5H)	6,76-8,05 (m, 5H)	6,76-8,05 (s large, 1H) E 8,52(s large, 1H) 6,32 (s large, 1H) 5,91 (s large, 1H) 5,22 (s large, 1H) 5,60 (s large, 1H)	6,76-8,05 (m, 5H) 6,76-8,05 (m, 5H) 7,16-7,46 (m, 5H) 7,05-7,50 (m, 5H) 6,70-7,58 (m, 5H) 6,75-7,72 (m, 5H)
 <p><b>2c</b></p>	Z 1,12(t, 3H, <sup>3</sup> J <sub>Hf</sub> 7,0) E 1,30(t, 6H, <sup>3</sup> J <sub>Hf</sub> 7,0) Z	Z 1,31(t, 3H, <sup>3</sup> J <sub>Hf</sub> 7,0) E 1,38(t, 3H, <sup>3</sup> J <sub>Hf</sub> 7,0) Z	Z 3,95(qp, 2H, <sup>3</sup> J <sub>Hf</sub> <sup>3</sup> J <sub>Pf</sub> 7,0) E 4,06(qp, 4H, <sup>3</sup> J <sub>Hf</sub> <sup>3</sup> J <sub>Pf</sub> 7,0) E 4,08(qp, 4H, <sup>3</sup> J <sub>Hf</sub> <sup>3</sup> J <sub>Pf</sub> 7,0) Z	Z 4,12(qp, 2H, <sup>3</sup> J <sub>Hf</sub> <sup>3</sup> J <sub>Pf</sub> 7,0) E 4,10(qp, 2H, <sup>3</sup> J <sub>Hf</sub> <sup>3</sup> J <sub>Pf</sub> 7,0) Z	3,79 (m, 1H) 2,03 (m, 2H) 1,53-3,32 (m, 2H) 3,67 (m, 1H)	3,33 (m, 2H) 2,72 (m, 2H) 1,53-3,32 (m, 9H) 1,50-3,25 (m, 9H)	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> 0,84(m, 4H) CH 1,92(m, 1H) Z 2,12(s, 3H) E 2,17(s, 3H)	7,16-7,46 (m, 5H)	6,32 (s large, 1H) 5,91 (s large, 1H) 5,22 (s large, 1H) 5,60 (s large, 1H)	7,16-7,46 (m, 5H) 7,05-7,50 (m, 5H) 6,70-7,58 (m, 5H) 6,75-7,72 (m, 5H)
 <p><b>2d</b></p>	Z 1,27(t, 6H, <sup>3</sup> J <sub>Hf</sub> 7,0) E 1,30(t, 6H, <sup>3</sup> J <sub>Hf</sub> 7,0) Z	Z 1,38(t, 3H, <sup>3</sup> J <sub>Hf</sub> 7,0) E 1,30(t, 6H, <sup>3</sup> J <sub>Hf</sub> 7,0) Z	Z 4,06(qp, 4H, <sup>3</sup> J <sub>Hf</sub> <sup>3</sup> J <sub>Pf</sub> 7,0) E 4,08(qp, 4H, <sup>3</sup> J <sub>Hf</sub> <sup>3</sup> J <sub>Pf</sub> 7,0) Z	Z 4,10(qp, 2H, <sup>3</sup> J <sub>Hf</sub> <sup>3</sup> J <sub>Pf</sub> 7,0) E 4,10(qp, 2H, <sup>3</sup> J <sub>Hf</sub> <sup>3</sup> J <sub>Pf</sub> 7,0) Z	1,53-3,32 (m, 2H) 3,67 (m, 1H)	2,72 (m, 2H) 1,53-3,32 (m, 9H) 1,50-3,25 (m, 9H)	2,12(s, 3H) E 2,17(s, 3H)	-	5,91 (s large, 1H) 5,22 (s large, 1H) 5,60 (s large, 1H)	7,05-7,50 (m, 5H) 6,70-7,58 (m, 5H) 6,75-7,72 (m, 5H)
 <p><b>2e</b></p>	Z 1,32(t, 6H, <sup>3</sup> J <sub>Hf</sub> 7,0) E 1,30(t, 6H, <sup>3</sup> J <sub>Hf</sub> 7,0) Z	Z 1,38(t, 3H, <sup>3</sup> J <sub>Hf</sub> 7,0) E 1,30(t, 6H, <sup>3</sup> J <sub>Hf</sub> 7,0) Z	Z 4,10(qp, 4H, <sup>3</sup> J <sub>Hf</sub> <sup>3</sup> J <sub>Pf</sub> 7,0) E 4,10(qp, 2H, <sup>3</sup> J <sub>Hf</sub> <sup>3</sup> J <sub>Pf</sub> 7,0) Z	Z 4,10(qp, 2H, <sup>3</sup> J <sub>Hf</sub> <sup>3</sup> J <sub>Pf</sub> 7,0) E 4,10(qp, 2H, <sup>3</sup> J <sub>Hf</sub> <sup>3</sup> J <sub>Pf</sub> 7,0) Z	1,53-3,32 (m, 2H) 3,67 (m, 1H)	2,72 (m, 2H) 1,53-3,32 (m, 9H) 1,50-3,25 (m, 9H)	-	-	5,22 (s large, 1H) 5,60 (s large, 1H)	6,70-7,58 (m, 5H) 6,75-7,72 (m, 5H)
 <p><b>2f</b></p>	Z 1,26(t, 3H, <sup>3</sup> J <sub>Hf</sub> 7,0) E 1,30(t, 6H, <sup>3</sup> J <sub>Hf</sub> 7,0) Z	Z 1,38(t, 3H, <sup>3</sup> J <sub>Hf</sub> 7,0) E 1,30(t, 6H, <sup>3</sup> J <sub>Hf</sub> 7,0) Z	Z 3,98(qp, 2H, <sup>3</sup> J <sub>Hf</sub> <sup>3</sup> J <sub>Pf</sub> 7,0) E 4,10(qp, 2H, <sup>3</sup> J <sub>Hf</sub> <sup>3</sup> J <sub>Pf</sub> 7,0) Z	Z 4,10(qp, 2H, <sup>3</sup> J <sub>Hf</sub> <sup>3</sup> J <sub>Pf</sub> 7,0) E 4,10(qp, 2H, <sup>3</sup> J <sub>Hf</sub> <sup>3</sup> J <sub>Pf</sub> 7,0) Z	3,67 (m, 1H)	1,50-3,25 (m, 9H)	-	-	5,60 (s large, 1H)	6,75-7,72 (m, 5H)

TABLEAU II (suite)

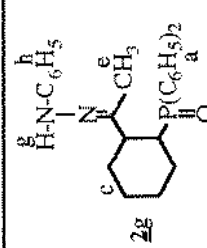
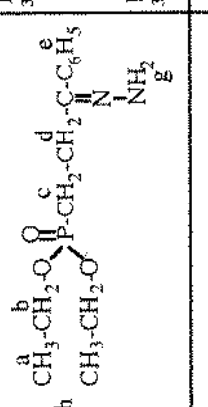
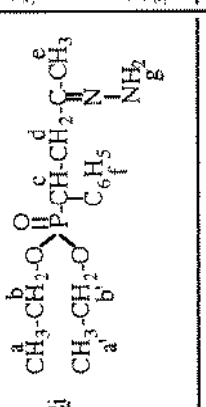
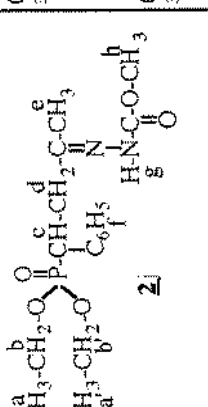
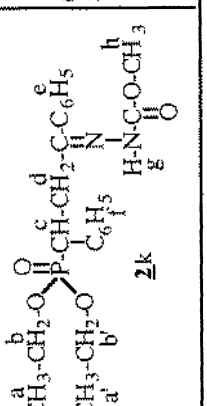
	a	a'	b	b'	c	d	e	f	g	h
	6,74-7,90 (m, 10H)	-	-	-	1,13-3,18 (m, 10H)	-	Z 2,05(s, 3H) ----- E 1,86(s, 3H)	-	6,74-7,90 (1H)	6,74-7,90 (m, 5H)
	Z 1,38(t, 3H, <sup>3</sup> J <sub>HfF</sub> =7,0) ----- E 1,26(t, 3H, <sup>3</sup> J <sub>HfF</sub> =7,0)	-	Z 4,12(qp, 2H, <sup>3</sup> J <sub>HfF</sub> <sup>3</sup> J <sub>PfF</sub> =7,0) ----- E 4,05(qp, 2H, <sup>3</sup> J <sub>HfF</sub> <sup>3</sup> J <sub>PfF</sub> =7,0)	-	2,23 (m, 2H)	3,04(m, 2H)	7,10-7,65 (m, 5H)	-	Z 5,82 (s large, 2H) ----- E 5,04 (s large, 2H)	-
	Z 1,32(t, 3H, <sup>3</sup> J <sub>HfF</sub> =7,0) ----- E 1,16(t, 3H, <sup>3</sup> J <sub>HfF</sub> =7,0)	Z 1,34(t, 3H, <sup>3</sup> J <sub>HfF</sub> =7,0) ----- E 1,19(t, 3H, <sup>3</sup> J <sub>HfF</sub> =7,0)	Z 3,97(qp, 2H, <sup>3</sup> J <sub>HfF</sub> <sup>3</sup> J <sub>PfF</sub> =7,0) ----- E 3,94(qp, 2H, <sup>3</sup> J <sub>HfF</sub> <sup>3</sup> J <sub>PfF</sub> =7,0)	Z 4,17(qp, 2H, <sup>3</sup> J <sub>HfF</sub> <sup>3</sup> J <sub>PfF</sub> =7,0) ----- E 4,12(qp, 2H, <sup>3</sup> J <sub>HfF</sub> <sup>3</sup> J <sub>PfF</sub> =7,0)	3,78 (m, 1H)	2,99(m, 2H)	Z 1,77(s, 3H) ----- E 1,64(s, 3H)	7,15-7,51 (m, 5H)	5,23 (s large, 2H)	-
	Z 0,89(t, 3H, <sup>3</sup> J <sub>HfF</sub> =7,0) ----- E 0,99(t, 3H, <sup>3</sup> J <sub>HfF</sub> =7,0)	Z 1,19(t, 3H, <sup>3</sup> J <sub>HfF</sub> =7,0) ----- E 1,15(t, 3H, <sup>3</sup> J <sub>HfF</sub> =7,0)	Z 3,78(qp, 2H, <sup>3</sup> J <sub>HfF</sub> <sup>3</sup> J <sub>PfF</sub> =7,0) ----- E 3,92(qp, 2H, <sup>3</sup> J <sub>HfF</sub> <sup>3</sup> J <sub>PfF</sub> =7,0)	Z 3,79(qp, 2H, <sup>3</sup> J <sub>HfF</sub> <sup>3</sup> J <sub>PfF</sub> =7,0) ----- E 3,93(qp, 2H, <sup>3</sup> J <sub>HfF</sub> <sup>3</sup> J <sub>PfF</sub> =7,0)	3,56 (m, 1H)	2,91(m, 2H)	Z 1,79(s, 3H) ----- E 1,54(s, 3H)	7,09-7,28 (m, 5H)	Z 8,95 (s large, 1H) ----- E 8,01 (s large, 1H)	Z 3,69(s, 3H) ----- E 3,64(s, 3H)
	<sup>3</sup> J <sub>HfF</sub> =7,0 0,93(t, 3H, <sup>3</sup> J <sub>HfF</sub> =7,0)	<sup>3</sup> J <sub>HfF</sub> =7,0 1,24(t, 3H, <sup>3</sup> J <sub>HfF</sub> =7,0)	<sup>3</sup> J <sub>HfF</sub> <sup>3</sup> J <sub>PfF</sub> =7,0 3,87(qp, 2H, <sup>3</sup> J <sub>HfF</sub> <sup>3</sup> J <sub>PfF</sub> =7,0)	<sup>3</sup> J <sub>HfF</sub> <sup>3</sup> J <sub>PfF</sub> =7,0 4,02(qp, 2H, <sup>3</sup> J <sub>HfF</sub> <sup>3</sup> J <sub>PfF</sub> =7,0)	3,53 (m, 1H)	3,13(m, 2H)	7,23-7,63 (m, 5H)	7,23-7,63 (m, 5H)	9,45 (s large, 1H)	3,80(s, 3H)

TABLEAU II (suite)

	a	a'	b	b'	c	d	e	f	g	h
<p> <math>\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-O-P(=O)(C}_6\text{H}_5)_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-C(=O)-CH}_3</math>  <math>\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-O-P(=O)(C}_6\text{H}_5)_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-C(=O)-CH}_3</math>  <math>\text{H-N-C-C}_6\text{H}_5</math>  <math>\text{O}</math>  <math>\text{h}</math>  <math>\text{g}</math>  <math>\text{f}</math>  <math>\text{e}</math>  <math>\text{d}</math>  <math>\text{c}</math>  <math>\text{b}</math>  <math>\text{a}</math>  <math>\text{Zl}</math> </p>	Z 0,90(t, 3H, $^3J_{\text{HF}}=7,0$ ) E 1,04(t, 3H, $^3J_{\text{HF}}=7,0$ )	Z 1,19(t, 3H, $^3J_{\text{HF}}=7,0$ ) E 1,20(t, 3H, $^3J_{\text{HF}}=7,0$ )	Z 3,82(qp, 2H, $^3J_{\text{HF}}=^3J_{\text{PF}}=7,0$ ) E 3,97(qp, 2H, $^3J_{\text{HF}}=^3J_{\text{PF}}=7,0$ )	Z 3,83(qp, 2H, $^3J_{\text{HF}}=^3J_{\text{PF}}=7,0$ ) E 3,98(qp, 2H, $^3J_{\text{HF}}=^3J_{\text{PF}}=7,0$ )	3,68 (m, 1H)	3,22(m, 2H)	Z 2,04(s, 3H) E 1,75(s, 3H)	7,02-7,97 (m, 5H)	Z 10,47 (s large, 1H) E 8,89 (s large, 1H)	7,02-7,97 (m, 5H)
<p> <math>\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-O-P(=O)(C}_6\text{H}_5)_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-C(=O)-CH}_3</math>  <math>\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-O-P(=O)(C}_6\text{H}_5)_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-C(=O)-CH}_3</math>  <math>\text{H-N-C-C(CH}_3)_3</math>  <math>\text{O}</math>  <math>\text{h}</math>  <math>\text{g}</math>  <math>\text{f}</math>  <math>\text{e}</math>  <math>\text{d}</math>  <math>\text{c}</math>  <math>\text{b}</math>  <math>\text{a}</math>  <math>\text{Zm}</math> </p>	Z 0,89(t, 3H, $^3J_{\text{HF}}=7,0$ ) E 0,96(t, 3H, $^3J_{\text{HF}}=7,0$ )	Z 1,08(t, 3H, $^3J_{\text{HF}}=7,0$ ) E 1,17(t, 3H, $^3J_{\text{HF}}=7,0$ )	Z 3,76(qp, 2H, $^3J_{\text{HF}}=^3J_{\text{PF}}=7,0$ ) E 3,96(qp, 2H, $^3J_{\text{HF}}=^3J_{\text{PF}}=7,0$ )	Z 3,77(qp, 2H, $^3J_{\text{HF}}=^3J_{\text{PF}}=7,0$ ) E 3,97(qp, 2H, $^3J_{\text{HF}}=^3J_{\text{PF}}=7,0$ )	3,47 (m, 1H)	3,23(m, 2H)	6,89-7,90 (m, 5H)	6,89-7,90 (m, 5H)	Z 8,45 (s large, 1H) E 9,95 (s large, 1H)	1,31(s, 9H)
<p> <math>\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-O-P(=O)(C}_6\text{H}_5)_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-C(=O)-CH}_3</math>  <math>\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-O-P(=O)(C}_6\text{H}_5)_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-C(=O)-CH}_3</math>  <math>\text{H-N-C-IPr}</math>  <math>\text{O}</math>  <math>\text{h}</math>  <math>\text{g}</math>  <math>\text{f}</math>  <math>\text{e}</math>  <math>\text{d}</math>  <math>\text{c}</math>  <math>\text{b}</math>  <math>\text{a}</math>  <math>\text{Zn}</math> </p>	Z 0,90(t, 3H, $^3J_{\text{HF}}=7,0$ ) E 1,01(t, 3H, $^3J_{\text{HF}}=7,0$ )	Z 1,10(t, 3H, $^3J_{\text{HF}}=7,0$ ) E 1,19(t, 3H, $^3J_{\text{HF}}=7,0$ )	Z 3,85(qp, 2H, $^3J_{\text{HF}}=^3J_{\text{PF}}=7,0$ ) E 4,01(qp, 2H, $^3J_{\text{HF}}=^3J_{\text{PF}}=7,0$ )	Z 3,86(qp, 2H, $^3J_{\text{HF}}=^3J_{\text{PF}}=7,0$ ) E 4,02(qp, 2H, $^3J_{\text{HF}}=^3J_{\text{PF}}=7,0$ )	3,68 (m, 1H)	3,26(m, 2H)	6,87-8,06 (m, 5H)	6,87-8,06 (m, 5H)	Z 8,98 (s large, 1H) E 10,05 (s large, 1H)	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> : 1,22(d, 6H, J=6,0) CH: 2,52 (sep. 1H) E (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> : 1,15 CH: 2,02
<p> <math>\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-O-P(=O)(C}_6\text{H}_5)_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-C(=O)-CH}_3</math>  <math>\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-O-P(=O)(C}_6\text{H}_5)_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-C(=O)-CH}_3</math>  <math>\text{H-N-CH}_3</math>  <math>\text{O}</math>  <math>\text{h}</math>  <math>\text{g}</math>  <math>\text{f}</math>  <math>\text{e}</math>  <math>\text{d}</math>  <math>\text{c}</math>  <math>\text{b}</math>  <math>\text{a}</math>  <math>\text{Zp}</math> </p>	Z 1,37(t, 3H, $^3J_{\text{HF}}=7,0$ ) E 1,29(t, 3H, $^3J_{\text{HF}}=7,0$ )	-	Z 4,12(qp, 2H, $^3J_{\text{HF}}=^3J_{\text{PF}}=7,0$ ) E 4,01(qp, 2H, $^3J_{\text{HF}}=^3J_{\text{PF}}=7,0$ )	-	2,19 (m, 2H)	2,90(m, 2H)	Z 1,83(s, 3H) E 1,64(s, 3H)	-	Z 4,53 (s large, 1H) E 3,84 (s large, 1H)	Z 2,86(s, 3H) E 2,77(s, 3H)
<p> <math>\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-O-P(=O)(C}_6\text{H}_5)_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-C(=O)-CH}_3</math>  <math>\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-O-P(=O)(C}_6\text{H}_5)_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-C(=O)-CH}_3</math>  <math>\text{H-N-CH}_3</math>  <math>\text{O}</math>  <math>\text{h}</math>  <math>\text{g}</math>  <math>\text{f}</math>  <math>\text{e}</math>  <math>\text{d}</math>  <math>\text{c}</math>  <math>\text{b}</math>  <math>\text{a}</math>  <math>\text{Zp}</math> </p>	Z 1,30(t, 3H, $^3J_{\text{HF}}=7,0$ ) E 1,12(t, 3H, $^3J_{\text{HF}}=7,0$ )	Z 1,35(t, 3H, $^3J_{\text{HF}}=7,0$ ) E 1,20(t, 3H, $^3J_{\text{HF}}=7,0$ )	Z 3,96(qp, 2H, $^3J_{\text{HF}}=^3J_{\text{PF}}=7,0$ ) E 3,92(qp, 2H, $^3J_{\text{HF}}=^3J_{\text{PF}}=7,0$ )	Z 4,15(qp, 2H, $^3J_{\text{HF}}=^3J_{\text{PF}}=7,0$ ) E 4,09(qp, 2H, $^3J_{\text{HF}}=^3J_{\text{PF}}=7,0$ )	3,71 (m, 1H)	3,02(m, 2H)	Z 1,80(s, 3H) E 1,68(s, 3H)	7,12-7,50 (m, 5H)	Z 4,62 (s large, 1H) E 3,88 (s large, 1H)	Z 2,80(s, 3H) E 2,74(s, 3H)

TABLEAU III:  $\delta^{31}\text{P}$  en ppm et % des isomères Z et E pour les composés **2**

	<b>2a</b>	<b>2b</b>	<b>2c</b>	<b>2d</b>	<b>2e</b>	<b>2f</b>	<b>2g</b>	<b>2h</b>
$\delta^{31}\text{P}$ (Z)	28,7	29,2	-	32,4	-	-	31,5	32,1
$\delta^{31}\text{P}$ (E)	28,7	28,7	29,1	32,3	31,9	29,0	30,7	31,5
% Z	19	47	0	46	0	0	23	43
% E	81	53	100	54	100	100	77	57
	<b>2i</b>	<b>2j</b>	<b>2k</b>	<b>2l</b>	<b>2m</b>	<b>2n</b>	<b>2o</b>	<b>2p</b>
$\delta^{31}\text{P}$ (Z)	28,8	28,2	-	28,7	27,4	27,7	31,8	29,4
$\delta^{31}\text{P}$ (E)	29,0	27,8	28,8	27,7	28,6	28,5	31,3	28,8
% Z	38	20	0	34	38	36	25	21
% E	62	80	100	66	62	64	75	79

L'examen des proportions relatives des deux isomères Z et E pour les différentes hydrazones  $\gamma$ -phosphonatéés synthétisées, montre que l'isomère E est toujours prépondérant. Ceci peut être dû à l'encombrement stérique entre les deux groupements "NHR<sup>4</sup>" et "CH(R<sup>2</sup>)-CH(R<sup>1</sup>)-P(O)X<sub>2</sub>" qui a pour effet de destabiliser la forme Z.

## PARTIE EXPERIMENTALE

Les spectres de RMN du <sup>1</sup>H, <sup>31</sup>P et <sup>13</sup>C ont été enregistrés en solution dans CDCl<sub>3</sub> 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 <sup>1</sup>H et le <sup>13</sup>C et par rapport à H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> à 85% comme référence externe pour le <sup>31</sup>P. Pour la RMN du <sup>1</sup>H, les multiplicités des signaux sont indiquées par les abréviations suivantes: s: singulet, d: doublet, t: triplet, q: quadruplet, qp: quintuplet, m: multiplet.

Les spectres IR ont été réalisés en solution dans le CHCl<sub>3</sub> sur un spectromètre Perkin Elmer Paragon 1000 PC dont la précision de mesure est de 4 cm<sup>-1</sup> dans le domaine 4000 - 400 cm<sup>-1</sup>.

Les points de fusion ont été déterminés par la méthode des capillaires avec un appareil Büchi.

### Synthèse des cétones $\gamma$ -phosphonatéés **1**

Les cétones  $\gamma$ -phosphonatéés **1** ont été synthétisées selon les modes opératoires décrits dans notre précédente publication [4].

### Synthèse des hydrazones $\gamma$ -phosphonatéés **2a-n**

A un mélange de 0,02 mole de dérivé d'hydrazine, 20 ml d'éthanol (de chloroforme pour

**2g**) et 5 gouttes d'acide acétique, refroidi dans un bain de glace-sel, on ajoute goutte à goutte et sous agitation 0,02 mole de  $\gamma$ -cétosphosphate dans 10 ml d'éthanol (de chloroforme pour **2g**). On laisse agiter pendant 12 heures. Après évaporation du solvant, le résidu obtenu est chromatographié sur colonne de gel de silice en utilisant l'éther comme éluant.

**2a**: Fusion: 105°C; Rdt = 82%; IR:  $\nu_{\text{NH}} = 3360 \text{ cm}^{-1}$ ;  $\nu_{\text{C=N}} = 1600 \text{ cm}^{-1}$ ;  $\nu_{\text{P=O}} = 1260 \text{ cm}^{-1}$ ;  $\nu_{\text{P-O-C}} = 1060 \text{ cm}^{-1}$ .

**2b**: Fusion: 146°C; Rdt = 86%; IR:  $\nu_{\text{NH}} = 3340 \text{ cm}^{-1}$ ;  $\nu_{\text{C=N}} = 1600 \text{ cm}^{-1}$ ;  $\nu_{\text{P=O}} = 1265 \text{ cm}^{-1}$ ;  $\nu_{\text{P-O-C}} = 1060 \text{ cm}^{-1}$ .

**2c**: Fusion: 128 °C; Rdt = 83%; IR:  $\nu_{\text{NH}} = 3350 \text{ cm}^{-1}$ ;  $\nu_{\text{C=N}} = 1600 \text{ cm}^{-1}$ ;  $\nu_{\text{P=O}} = 1260 \text{ cm}^{-1}$ ;  $\nu_{\text{P-O-C}} = 1060 \text{ cm}^{-1}$ .

**2d**: Huile; Rdt = 85%; IR:  $\nu_{\text{NH}} = 3370 \text{ cm}^{-1}$ ;  $\nu_{\text{C=N}} = 1601 \text{ cm}^{-1}$ ;  $\nu_{\text{P=O}} = 1261 \text{ cm}^{-1}$ ;  $\nu_{\text{P-O-C}} = 1059 \text{ cm}^{-1}$ .

**2e**: Huile; Rdt = 80%; IR:  $\nu_{\text{NH}} = 3360 \text{ cm}^{-1}$ ;  $\nu_{\text{C=N}} = 1600 \text{ cm}^{-1}$ ;  $\nu_{\text{P=O}} = 1264 \text{ cm}^{-1}$ ;  $\nu_{\text{P-O-C}} = 1060 \text{ cm}^{-1}$ .

**2f**: Fusion: 115°C; Rdt = 82%; IR:  $\nu_{\text{NH}} = 3360 \text{ cm}^{-1}$ ;  $\nu_{\text{C=N}} = 1600 \text{ cm}^{-1}$ ;  $\nu_{\text{P=O}} = 1260 \text{ cm}^{-1}$ ;  $\nu_{\text{P-O-C}} = 1060 \text{ cm}^{-1}$ .

**2g**: Fusion: 170°C; Rdt = 85%; IR:  $\nu_{\text{NH}} = 3350 \text{ cm}^{-1}$ ;  $\nu_{\text{C=N}} = 1600 \text{ cm}^{-1}$ ;  $\nu_{\text{P=O}} = 1260 \text{ cm}^{-1}$ ;  $\nu_{\text{P-O-C}} = 1060 \text{ cm}^{-1}$ .

**2h**: Huile; Rdt = 54%; IR:  $\nu_{\text{NH}} = 3380 \text{ cm}^{-1}$ ;  $\nu_{\text{C=N}} = 1600 \text{ cm}^{-1}$ ;  $\nu_{\text{P=O}} = 1260 \text{ cm}^{-1}$ ;  $\nu_{\text{P-O-C}} = 1060 \text{ cm}^{-1}$ .

**2i**: Huile; Rdt = 58%; IR:  $\nu_{\text{NH}} = 3370 \text{ cm}^{-1}$ ;  $\nu_{\text{C=N}} = 1601 \text{ cm}^{-1}$ ;  $\nu_{\text{P=O}} = 1260 \text{ cm}^{-1}$ ;  $\nu_{\text{P-O-C}} = 1072 \text{ cm}^{-1}$ .

**2j**: Fusion: 98°C; Rdt = 70%; IR:  $\nu_{\text{NH}} = 3390 \text{ cm}^{-1}$ ;  $\nu_{\text{C=N}} = 1600 \text{ cm}^{-1}$ ;  $\nu_{\text{P=O}} = 1260 \text{ cm}^{-1}$ ;  $\nu_{\text{P-O-C}} = 1060 \text{ cm}^{-1}$ ;  $\nu_{\text{C=O}} = 1740 \text{ cm}^{-1}$ .

**2k**: Fusion: 150°C; Rdt = 74%; IR:  $\nu_{\text{NH}} = 3380 \text{ cm}^{-1}$ ;  $\nu_{\text{C=N}} = 1600 \text{ cm}^{-1}$ ;  $\nu_{\text{P=O}} = 1250 \text{ cm}^{-1}$ ;  $\nu_{\text{P-O-C}} = 1050 \text{ cm}^{-1}$ ;  $\nu_{\text{C=O}} = 1740 \text{ cm}^{-1}$ .

**2l**: Fusion: 89°C; Rdt = 68%; IR:  $\nu_{\text{NH}} = 3400 \text{ cm}^{-1}$ ;  $\nu_{\text{C=N}} = 1600 \text{ cm}^{-1}$ ;  $\nu_{\text{P=O}} = 1250 \text{ cm}^{-1}$ ;  $\nu_{\text{P-O-C}} = 1050 \text{ cm}^{-1}$ ;  $\nu_{\text{C=O}} = 1670 \text{ cm}^{-1}$ .

**2m**: Fusion: 118°C; Rdt = 60%; IR:  $\nu_{\text{NH}} = 3390 \text{ cm}^{-1}$ ;  $\nu_{\text{C=N}} = 1600 \text{ cm}^{-1}$ ;  $\nu_{\text{P=O}} = 1250 \text{ cm}^{-1}$ ;  $\nu_{\text{P-O-C}} = 1050 \text{ cm}^{-1}$ ;  $\nu_{\text{C=O}} = 1685 \text{ cm}^{-1}$ .

**2n**: Fusion: 134°C; Rdt = 65%; IR:  $\nu_{\text{NH}} = 3400 \text{ cm}^{-1}$ ;  $\nu_{\text{C=N}} = 1600 \text{ cm}^{-1}$ ;  $\nu_{\text{P=O}} = 1250 \text{ cm}^{-1}$ ;  $\nu_{\text{P-O-C}} = 1050 \text{ cm}^{-1}$ ;  $\nu_{\text{C=O}} = 1690 \text{ cm}^{-1}$ .

### Synthèse des hydrazones $\gamma$ -phosphonatéés **2o-p**

Un mélange de 0,02 mole de  $\gamma$ -cétophosphonate, 0,03 mole de méthylhydrazine, 20 ml de toluène et 5 gouttes d'acide acétique est porté sous reflux de toluène pendant 24 heures. Après évaporation du solvant, le résidu obtenu est chromatographié sur colonne de gel de silice en utilisant l'éther comme éluant.

**2o**: Huile; Rdt = 42%; IR:  $\nu_{\text{NH}} = 3450 \text{ cm}^{-1}$ ;  $\nu_{\text{P=O}} = 1250 \text{ cm}^{-1}$ ;  $\nu_{\text{P-O-C}} = 1050 \text{ cm}^{-1}$ .

**2p**: Huile; Rdt = 45%; IR:  $\nu_{\text{NH}} = 3455 \text{ cm}^{-1}$ ;  $\nu_{\text{P=O}} = 1255 \text{ cm}^{-1}$ ;  $\nu_{\text{P-O-C}} = 1050 \text{ cm}^{-1}$ .

### REFERENCES

- [1] A. Ben Akacha, S. Barkallah, B. Baccar, *Phosphorus, Sulfur and Silicon*, **1992**, 69, 163
- [2] N. Ayed, B. Baccar, F. Mathis, R. Mathis, *Phosphorus and Sulfur*, **1985**, 21, 335
- [3] A. Ben Akacha, Doctorat de Spécialité, Fac. Sci. Tunis, **1987**.
- [4] S. Touil, E. Kremp, B. Baccar, H. Zantour, *J. Soc. Chim. Tunisie*, accepté le 02-07-199 et références citées.
- [5] P.Y. Sollenberger, R. Bruce Martin, *The chemistry of the amino group*, S. Patai, Ed., Wiley-Interscience, **1968**, p. 367 et références citées.
- [6] G. Baccolini, P. E. Todesco, *Tetrahedron Lett.*, **1978**, 26, 2313.
- [7] G. C. Mc Carty, *The chemistry of the Carbon-Nitrogen double bond*, Ed., Wiley, New York, **1970**.
- [8] N. Naulet, H. L. Filleux, G. J. Martin, J. Pomet, *Org. Magn. Reson.*, **1975**, 7, 326.
- [9] J. Kazanova, J. P. Zahra, *Tetrahedron Lett.*, **1977**, 21, 1773.
- [10] J. B. Stothers, *Carbon-13 N.M.R spectroscopy*, Acad. Press., **1972**.