

This article was downloaded by:

On: 28 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>

### 1-(2',2',2'-Trifluoroethyl)-4-phosphopyrazoles: Synthèse et Etude Spectroscopique ir et RMN $^1\text{H}$ , $^{13}\text{C}$ , $^{19}\text{F}$ , et $^{31}\text{P}$

Zied Hassen; Azaïez Ben Akacha; Bechir Hajjem

Online publication date: 18 June 2010

**To cite this Article** Hassen, Zied , Akacha, Azaïez Ben and Hajjem, Bechir(2003) '1-(2',2',2'-Trifluoroethyl)-4-phosphopyrazoles: Synthèse et Etude Spectroscopique ir et RMN  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{19}\text{F}$ , et  $^{31}\text{P}$ ', Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 178: 11, 2349 – 2356

**To link to this Article:** DOI: 10.1080/714040948

**URL:** <http://dx.doi.org/10.1080/714040948>

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.

## 1-(2',2',2'-TRIFLUOROETHYL)-4-PHOSPHOPYRAZOLES: SYNTHÈSE ET ÉTUDE SPECTROSCOPIQUE IR ET RMN $^1\text{H}$ , $^{13}\text{C}$ , $^{19}\text{F}$ , ET $^{31}\text{P}$

Zied Hassen, Azaïez Ben Akacha, et Bechir Hajjem  
Institut National Agronomique de Tunisie, Tunis-Mahrajène,  
Tunisie

(Received March 25, 2003; accepted May 15, 2003)

*Seven new 1-fluorinated-4-phosphopyrazoles **2** have been prepared in 60–94% yield by cyclization of N-(2',2',2'-trifluoroethyl) phosphonyl  $\beta$ -hydrazones **1** with triethyl orthoformate in the presence of acetic acid. The IR data, the  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{19}\text{F}$ ,  $^{31}\text{P}$  chemical shifts and coupling constants of the compounds **2** are reported.*

**Keywords:** 4-phosphopyrazole; hétérocycle; hydrazone; phosphore; IR; RMN  $^{13}\text{C}$ ; RMN  $^{19}\text{F}$ ; RMN  $^1\text{H}$ ; RMN  $^{31}\text{P}$

Les pyrazoles sont, parmi les hétérocycles, les composés qui ont donné lieu à des applications dans des domaines variés: Insecticides, herbicides, acaricides, nématocides,<sup>1,2</sup> pesticides,<sup>3,4</sup> et complexant des métaux.<sup>5</sup> Il est connu qu'un groupement phosphoryle sur le cycle pyrazolique peut intervenir dans des importantes fonctions biologiques<sup>6</sup> et présente des activités anti-inflammatoires.<sup>7</sup>

Ces applications ont relancé l'intérêt des chercheurs pour ces composés. Leur synthèse, en particulier, a fait l'objet de nombreuses publications.<sup>8–15</sup>

Les hydrazones phosphorées constituent d'excellent substrats pour la synthèse d'hétérocycles phosphoazotés. Des réactions de condensation conduisant à des hétérocycles peuvent être envisagées entre les hydrazones  $\beta$ -phosphonatéés comportant deux sites nucléophiles en position 1 et 4 et des réactifs électrophiles.<sup>16–18</sup>

Dans cet article nous décrivons une nouvelle voie d'accès à des 1-fluoroalkyl-4-phosphopyrazoles **2** en faisant réagir des hydrazones N-(2',2',2'-trifluoroéthyl)  $\beta$ -phosphonatéés **1** avec l'orthoformiate

Address correspondence to Bechir 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

d'éthyle. Les hydrazones **1** sont obtenues en chauffant au reflux du méthanol un mélange équimolaire d'un phosphoallène et du 2,2,2-trifluoroéthylhydrazine.<sup>19</sup>

L'étude spectroscopique par IR, RMN du <sup>1</sup>H, du <sup>13</sup>C, du <sup>19</sup>F et du <sup>31</sup>P des composés synthétisés, a permis de déterminer sans ambiguïté la structure de ces hétérocycles.

## RESULTATS ET DISCUSSION

Le chauffage d'un mélange d'hydrazone *N*-(2',2',2'-trifluoroéthyl)  $\beta$ -phosphonaté **1** avec l'orthoformiate d'éthyle dans le xylène et en milieu légèrement acide, conduit au 1-(2',2',2'-trifluoroéthyl)-4-phosphopyrazole **2**. Les rendements sont dans la majorité des cas supérieurs à 60% (Schéma 1).

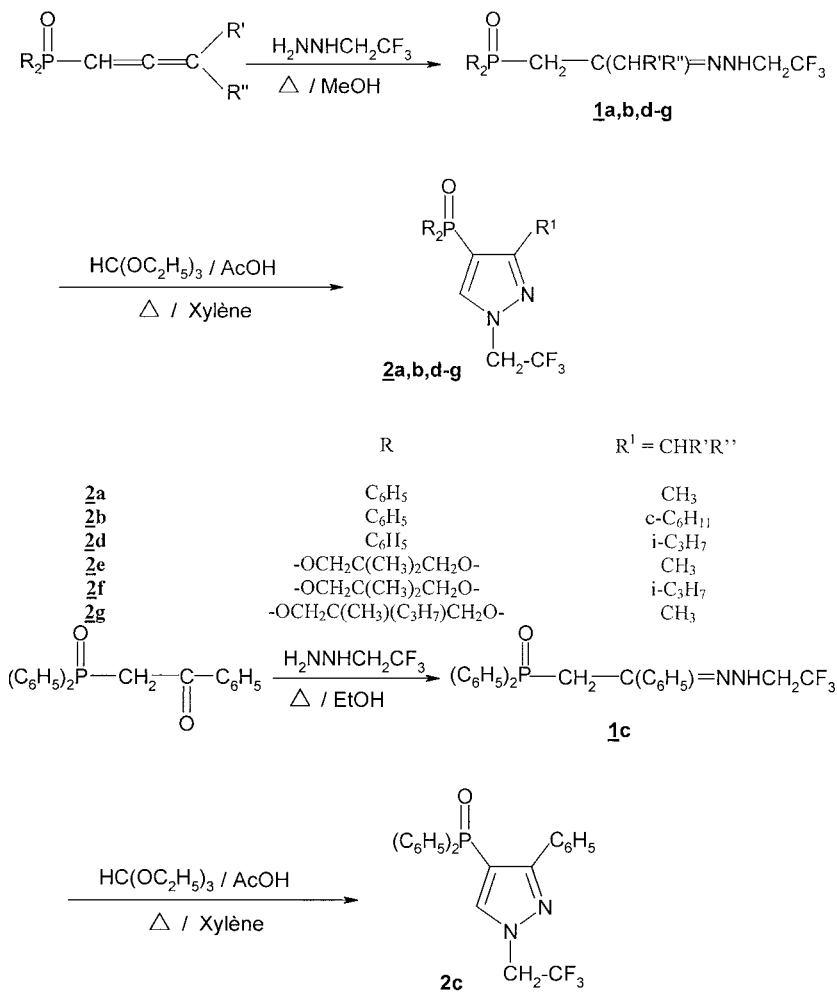
Les caractéristiques spectroscopiques IR, RMN du <sup>1</sup>H, du <sup>19</sup>F et du <sup>31</sup>P sont données dans la partie expérimentale, celles du <sup>13</sup>C sont consignées dans le Tableau I.

La disparition, sur les spectres IR des phosphopyrazoles **2**, des bandes d'absorption dans la région de 3250 cm<sup>-1</sup> du vibreur N—H, présentes dans l'hydrazone **1** de départ et l'apparition d'une bande vers 1530 cm<sup>-1</sup>, relatif au vibreur C=N aromatique nous a permis de confirmer la formation du cycle pyrazolique. La bande d'absorption du vibreur P=O apparaît dans la même région que celle des hydrazones **1**.

Le signal de la RMN du <sup>31</sup>P apparaît sous la forme d'un seul pic caractéristique de l'atome du phosphore et de son environnement. Les déplacements chimiques correspondants se situent respectivement dans les domaines de 18 ppm pour les composés comportant le motif (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>P(O) et de 10 ppm pour les composés comportant le cycle 1,3,2-dioxaphosphorinyl.

Les spectres de la RMN du <sup>19</sup>F des phosphopyrazoles **2** synthétisés montrent que les signaux correspondant aux atomes du fluor du motif —CH<sub>2</sub>—CF<sub>3</sub> apparaissent sous la forme d'un triplet vers 90.4 ppm. Cette multiplicité est due au couplage des trois atomes de fluor avec les deux protons du groupe méthylène. Les constantes de couplage <sup>3</sup>JFH sont de l'ordre de 8.3 Hz.

Les déplacements chimiques de RMN du <sup>1</sup>H sont en accord avec les données de la littérature.<sup>12</sup> La remarque digne d'intérêt concerne le proton lié au carbone C<sub>5</sub>. Le déplacement chimique et la constante de couplage <sup>3</sup>JHP de ce type de proton sont affectés par les groupements portés par le phosphore. Ainsi, pour R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (les composés **2a-d**) le proton H-C<sub>5</sub> résonne vers 7.2 ppm avec <sup>3</sup>JHP de l'ordre de 2 Hz, alors



SCHEMA 1

que pour R = 1,3,2-dioxaphosphorinyl (les composés 2e-g) il résonne vers 7.8 ppm et le couplage <sup>3</sup>JHP n'apparaît pas.

L'étude stéréochimique du groupe 1,3,2-dioxaphosphorinyl dans les phosphopyrazoles 2e-g montre que ces composés existent sous la forme d'un seul conformère.

En effet, la conformation au niveau du phosphore dépend essentiellement de la nature des substituants sur cet atome. Une analyse conformationnelle de quelques 1,3,2-dioxaphosphorinanes a montré que le groupement phosphoryle P=O occupe préférentiellement une position

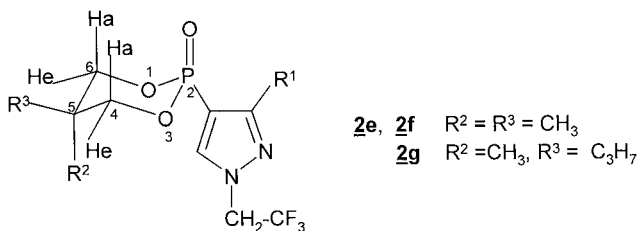
TABLEAU I  $\delta$   $^{13}\text{C}$  des Phosphopyrazoles **2**

	<b>2a</b>	<b>2b</b>	<b>2c<sup>a</sup></b>	<b>2d</b>	<b>2e</b>	<b>2f</b>	<b>2g</b>
	$\text{C}_3$ ( $^2J_{\text{CP}}$ ) $\text{C}_4$ ( $^1J_{\text{CP}}$ ) $\text{C}_5$ ( $^2J_{\text{CP}}$ ) $\text{C}_6$ ( $^2J_{\text{CF}}$ ) $\text{C}_7$ ( $^1J_{\text{CF}}$ ) $\text{C}_8$ $\text{C}_9$ $\text{C}_{10}$ $\text{C}_{11}$ $\text{C}_{12}$ $\text{C}_{13}$ $\text{C}_{14}$ $\text{C}_{15}$ $\text{C}_{16}$ $\text{C}_{17}$	162.0 (9.7) 112.3 (123.0) 137.7 (21.1) 52.3 (35.2) 122.5 (279.7) 41.3 32.6 26.3 25.8 131.6 (100.9) 130.9 (7.4) 128.6 (12.3) 132.2 (2.7)	156.2 (8.2) 113.1 (119.1) 139.5 (21.2) 52.9 (35.2) 122.5 (279.7)	163.0 (9.5) 112.0 (123.2) 137.4 (21.4) 52.7 (35.2) 122.6 (279.6) 27.8 22.4	152.9 (13.4) 106.3 (219.7) 138.2 (24.2) 52.6 (35.3) 122.6 (279.6) 13.2 —	162.5 (14.3) 105.3 (219.4) 137.6 (23.7) 52.5 (35.2) 124.4 (295.7) 27.6 22.3	153.0 (13.3) 106.5 (218.9) 138.0 (24.1) 52.7 (35.4) 122.5 (279.5) 13.3 —

<sup>a</sup> $\delta$  ( $\text{C}_8$ ,  $\text{C}_9$ ,  $\text{C}_{10}$ ,  $\text{C}_{11}$ ,  $\text{C}_{12}$ ,  $\text{C}_{13}$ ,  $\text{C}_{14}$ ,  $\text{C}_{15}$ ) = 128.1–133.3 ppm.

équatoriale dans les 2-oxo-2-phénoxy ou chloro 1,3,2-dioxaphosphorinanes.<sup>20,21</sup> Dans les analogues 2-(*N*-diméthylamino) et  $-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{N}-\text{NHCH}_2\text{CF}_3)\text{R}^1$ , au contraire, il semblerait se placer en position axiale. En effet, ce résultat est obtenu pour le 2-(*N*-diméthylamino)-2-oxo-5-(1',1'-diméthyléthyl)-1,3,2-dioxaphosphorinane<sup>22</sup> et pour les 2-oxo-1,3,2-dioxaphosphorinyl *N*-fluoroalkylhydrazones.<sup>19</sup> Dans les pyrazoles **2e-g** le groupement pyrazolyle lié au phosphore est nettement plus volumineux que le groupement *N*-diméthylamino, alors la disposition axiale de la liaison  $\text{P}=\text{O}$  est favorisée (Schéma 2).

Les hydrogènes du cycle 1,3,2-dioxaphosphorinyl des composés **2e-g** apparaissent sous la forme de deux doublets dédoublés, l'un à  $\delta = 4.25$  (**2e**), 4.28 (**2f**), 4.30 (**2g**) ppm correspondant aux deux hydrogènes axiaux (Ha), l'autre à  $\delta = 3.85$  (**2e**), 3.83 (**2f**), 3.83 (**2g**) ppm relatif aux hydrogènes équatoriaux (He). Les protons des deux méthyles en position 5 ne sont pas magnétiquement équivalents. En effet,  $\delta\text{CH}_3$  axial = 1.12 (**2e**), 1.13 (**2f**) alors que  $\delta\text{CH}_3$  équatorial = 1.10 (**2e**), 1.09 (**2f**) (Schéma 2). Ses résultats sont en accord avec les données de la littérature.<sup>19,21,23-25</sup>



SCHEMA 2

Les déplacements chimiques des carbones du cycle pyrazolique sont en accord avec les données de la littérature.<sup>12,26,27</sup> Le carbone  $\text{C}_3$  est influencé par le substituant qu'il porte. En effet, il résonne vers 153 ppm lorsque  $\text{R}^1 = \text{CH}_3$  et vers 162 ppm lorsque  $\text{R}^1 = \text{c-C}_6\text{H}_{11}$  ou  $\text{i-C}_3\text{H}_7$ . Le déplacement chimique du carbone  $\text{C}_4$  et la constante de couplage  $^1\text{JC}_4\text{P}$  sont affectés par la nature du substituant phosphoré. Il résonne vers 113 ppm avec  $^1\text{JC}_4\text{P}$  de l'ordre de 123 Hz lorsqu'il s'agit d'un groupement diphénylphosphonyle (les composés **2a-d**) et vers 106 ppm avec  $^1\text{JC}_4\text{P}$  de l'ordre de 219 Hz pour un groupement dioxaphosphorinyle (les composés **2e-g**). Le carbone  $\text{C}_5$  porteur d'un atome d'hydrogène, résonne dans la région moyenne des carbones  $\text{sp}^2$  vers 138 ppm.

Les signaux des carbones  $\text{C}_6$  et  $\text{C}_7$  apparaissent sous la forme de deux quadruplets à cause du couplage avec les trois atomes du fluor. Le

carbone C<sub>6</sub> résonne vers 52.5 ppm avec <sup>2</sup>JC<sub>6</sub>F de l'ordre de 35 Hz et le carbone C<sub>7</sub> résonne vers 122.5 ppm avec <sup>1</sup>JC<sub>7</sub>F de l'ordre de 279 Hz.

## 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<sup>-1</sup> dans le domaine 4000–400 cm<sup>-1</sup>. Les spectres de RMN ont été enregistrés dans le chloroforme deutérié avec un spectromètre Bruker AC à 300 MHz pour le <sup>1</sup>H, à 75,47 MHz pour le <sup>13</sup>C, à 121,49 MHz pour le <sup>31</sup>P et à 282,39 MHz pour le <sup>19</sup>F. Les déplacements chimiques sont donnés en ppm et sont comptés positivement vers les champs faibles par rapport au TMS comme référence interne (<sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C) et aux C<sub>6</sub>F<sub>6</sub> (<sup>19</sup>F), H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> à 85% (<sup>31</sup>P) comme références externes. L'attribution des signaux en RMN du <sup>13</sup>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. La lettre a ou e signifie que la position est axiale ou équatoriale. Les microanalyses ont été effectuées par le service de microanalyse de l'université de Paris VI.

### Synthèse des Hydrazones 1a, 1b, 1d–g

Ces hydrazones ont été synthétisées par chauffage à reflux pendant six heures d'un mélange de 15 mL de méthanol, de 1 mmole de dérivé phosphoallénique correspondant<sup>28–32</sup> et de 1 mmole du 2,2,2-trifluoroéthylhydrazine. On évapore le méthanol et on recristallise l'hydrazone obtenue dans l'hexane.<sup>19</sup>

### Synthèse de L'Hydrazone 1c

Un mélange de 1 mmole de l'oxyde de diphenylphosphinométhyle phénylcétone<sup>32,33</sup> et de 1 mmole du 2,2,2-trifluoroéthylhydrazine dans 15 mL l'éthanol, est chauffé à reflux pendant 18 heures. L'hydrazone 1c est obtenue pure après évaporation de l'alcool éthylique et recristallisation dans l'éther de pétrole.<sup>19</sup>

### Synthèse des Phosphopyrazoles 2

Les composés 2 ont été synthétisés par chauffage au reflux de 1 mmole de l'hydrazone 1, de 2 mmole d'orthoformiate d'éthyle et 5 gouttes

d'acide acétique dans 10 mL de xylène pendant 46 heures. Après évaporation du solvant, le phosphopyrazole obtenu est recristallisé dans l'éther.

**2a** F = 167°C; Rdt = 68%; Analyse (Calculé) Trouvé pour  $C_{18}H_{16}N_2POF_3$ : C% (59.34) 59.67, H% (4.42) 4.70, N% (7.68) 7.30; RMN  $^{31}P$ :  $\delta$  = 18.3; RMN  $^{19}F$ :  $\delta$  = 90.4 ( $^3J_{FH}$  = 8.3 Hz); RMN  $^1H$ :  $\delta$  = 2.23 ( $C_3-CH_3$ ), 4.65 ( $^3J_{HF}$  = 8.3 Hz,  $-CH_2-CF_3$ ), 7.21 ( $^3J_{HP}$  = 2 Hz,  $C_5-H$ ), 7.40–7.79 (H arom.); IR:  $\nu_{C=N}$  1532  $cm^{-1}$ ,  $\nu_{P=O}$  1170  $cm^{-1}$ .

**2b** F = 116°C; Rdt = 70%; RMN  $^{31}P$ :  $\delta$  = 18.4; RMN  $^{19}F$ :  $\delta$  = 90.4 ( $^3J_{FH}$  = 8.3 Hz); RMN  $^1H$ :  $\delta$  = 0.85–1.8 ( $c-C_6H_{11}$ ), 4.75 ( $^3J_{HF}$  = 8.3 Hz,  $-CH_2-CF_3$ ), 7.25 ( $^3J_{HP}$  = 2 Hz,  $C_5-H$ ), 7.30–7.80 (H arom.); IR:  $\nu_{C=N}$  1513  $cm^{-1}$ ,  $\nu_{P=O}$  1179  $cm^{-1}$ .

**2c** F = 163°C; Rdt = 94%; RMN  $^{31}P$ :  $\delta$  = 17.5; RMN  $^{19}F$ :  $\delta$  = 90.6 ( $^3J_{FH}$  = 8.2 Hz); RMN  $^1H$ :  $\delta$  = 4.70 ( $^3J_{HF}$  = 8.2 Hz,  $-CH_2-CF_3$ ), 7.17 ( $^3J_{HP}$  = 2.4 Hz,  $C_5-H$ ), 7.24–7.82 (H arom.); IR:  $\nu_{C=N}$  1512  $cm^{-1}$ ,  $\nu_{P=O}$  1173  $cm^{-1}$ .

**2d** F = 142°C; Rdt = 65%; RMN  $^{31}P$ :  $\delta$  = 17.9; RMN  $^{19}F$ :  $\delta$  = 90.4 ( $^3J_{FH}$  = 8.4 Hz); RMN  $^1H$ :  $\delta$  = 1.13 ( $^3J_{HH}$  = 7 Hz,  $(CH_3)_2C_8-$ ), 3.02 ( $C_3-CH$ ), 4.63 ( $^3J_{HF}$  = 8.4 Hz,  $-CH_2-CF_3$ ), 7.16 ( $^3J_{HP}$  = 2.2 Hz,  $C_5-H$ ), 7.44–7.75 (H arom.); IR:  $\nu_{C=N}$  1523  $cm^{-1}$ ,  $\nu_{P=O}$  1173  $cm^{-1}$ .

**2e** F = 121°C; Rdt = 68%; RMN  $^{31}P$ :  $\delta$  = 9.9; RMN  $^{19}F$ :  $\delta$  = 90.4 ( $^3J_{FH}$  = 8.4 Hz); RMN  $^1H$ :  $\delta$  = 1.10 ( $C_{13}-CH_3$  e), 1.12 ( $C_{13}-CH_3$  a), 3.85 (He), 4.25 (Ha), 2.43 ( $C_3-CH_3$ ), 4.72 ( $^3J_{HF}$  = 8.4 Hz,  $-CH_2-CF_3$ ), 7.91 ( $C_5-H$ ); IR:  $\nu_{C=N}$  1535  $cm^{-1}$ ,  $\nu_{P=O}$  1266  $cm^{-1}$ .

**2f** F = 137°C; Rdt = 60%; Analyse (Calculé) Trouvé  $C_{13}H_{20}N_2PO_3F_3$ : C% (45.88) 46.04, H% (5.92) 6.00, N% (8.23) 8.02; RMN  $^{31}P$ :  $\delta$  = 10.3; RMN  $^{19}F$ :  $\delta$  = 90.4 ( $^3J_{FH}$  = 8.3 Hz); RMN  $^1H$ :  $\delta$  = 1.09 ( $C_{13}-CH_3$  e), 1.13 ( $C_{13}-CH_3$  a), 1.32 ( $^3J_{HH}$  = 6.9 Hz,  $(CH_3)_2C_8-$ ), 3.30 ( $C_3-CH$ ), 3.83 (He), 4.28 (Ha), 4.68 ( $^3J_{HF}$  = 8.3 Hz,  $-CH_2-CF_3$ ), 7.83 ( $C_5-H$ ); IR:  $\nu_{C=N}$  1530  $cm^{-1}$ ,  $\nu_{P=O}$  1271  $cm^{-1}$ .

**2g** F = 127°C; Rdt = 70%; RMN  $^{31}P$ :  $\delta$  = 10.1; RMN  $^{19}F$ :  $\delta$  = 90.4 ( $^3J_{FH}$  = 8.4 Hz); RMN  $^1H$ :  $\delta$  = 0.98 ( $^3J_{HH}$  = 6.9 Hz,  $H_3C_{17}-$ ), 1.06 ( $H_3C_{14}-$ ), 1.34–1.42 ( $-C_{16}H_2-C_{15}H_2-$ ), 2.43 ( $C_3-CH_3$ ), 3.83 (He), 4.30 (Ha), 4.75 ( $^3J_{HF}$  = 8.4 Hz,  $-CH_2-CF_3$ ), 7.86 ( $C_5-H$ ); IR:  $\nu_{C=N}$  1536  $cm^{-1}$ ,  $\nu_{P=O}$  1270  $cm^{-1}$ .

## REFERENCES

- [1] G. Tomlin, ed., *The Pesticide Manual* (British Crop Protection Pub., Surrey, 1991), 10th Ed.
- [2] P. M. Boschi, F. Gozzo, et A. Longonim (Montedison. S.P.A.) Ger. Offen. 2,855,256 (1979).
- [3] J. Perronnet et L. Taliani, (Roussel-UCLAF) Fr. 2,310,353 (1976).



- [4] B. Boehner et R. G. Hall, Ger. Offen. DE 4,139,849 (1992); C.A., **117**, 131386n (1992).
- [5] T. G. Schenck, C. R. C. Milne, J. F. Sawyer, et B. Bosmich, *Inorg. Chim.*, **24**, 2338 (1985).
- [6] R. Y. Chen et L. Z. Liu, *Chemistry of Organophosphorus Pesticides* (Shanghai Scientific and Technicals Press, Shanghai, 1995), p. 69.
- [7] B. Helmut, R. Clemens, et B. Iringard (Schering. A-G) Ger. Offen. D. E. 3,203,307 (1983).
- [8] W. Lorenz, German Pat., 930212 (1955); C.A., **52**, 14700 (1958).
- [9] I. I. Grandberg et N. Kost, *Zh. Obsh. Khim.*, **31**, 129 (1961); C.A., **55**, 22292e (1961).
- [10] A. Ben Akacha, B. Baccar, et N. Ayed, *Phosphorus and Sulfur*, **18**, 414 (1983).
- [11] E. E. Aboujaoude, N. Collignon, et P. Savignac, *Tetrahedron*, **41**, 427 (1985).
- [12] A. Ben Akacha, N. Ayed, B. Baccar, et C. Charrier, *Phosphorus and Sulfur*, **40**, 63 (1988).
- [13] A. M. Polozov et A. V. Khotinen, *Dokl. Akad. Nauk.*, **328**, 464 (1993); C.A., **119**, 160383f (1993).
- [14] F. Palacios, D. Aparicio, et J. M. de los Santos, *Tetrahedron*, **52**, 4123 (1996).
- [15] C. Hu, Q. Ding-Quan, X. Guo-Xiang, et al., *Synthetic Commun.*, **29**, 4025 (1999).
- [16] N. Ayed, R. Mathis, F. Mathis, et B. Baccar, *C. R. Acad. Sci.*, **292**, 187 (1981).
- [17] N. Ayed, B. Baccar, F. Mathis, et R. Mathis, *Phosphorus and Sulfur*, **21**, 335 (1985).
- [18] M. Boukraa, N. Ayed, A. Ben Akacha, H. Zantour, et B. Baccar, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, **105**, 17 (1995).
- [19] Z. Hassen, A. Ben Akacha, et B. Hajjem, *J. Fluorine Chem.* (accepté 2003).
- [20] H. J. Geise, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, **86**, 362 (1967).
- [21] J. P. Majoral, et J. Navech, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **1**, 95 (1971).
- [22] W. G. Bentrude, et H. W. Tan, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 4666 (1973).
- [23] W. N. Setzer, A. E. Sopchik, et W. G. Bentrude, *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 2083 (1985).
- [24] R. R. Holmes, R. O. Day, W.N. Setzer, A. E. Sopchik, et W. G. Bentrude, *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 2353 (1984).
- [25] J. A. Mosbo et J. G. Verkade, *J. Org. Chem.*, **42**, 1549 (1977).
- [26] H. O. Kalinowski, S. Berger, et S. Braun, *Carbon-13 NMR Spectroscopy* (Wiley, UK, 1988).
- [27] M. Begtrup, G. Boyer, P. Cabildo, et al., *Magn. Reson. Chem.*, **31**, 107 (1993).
- [28] A. P. Boisselle et N. A. Meinhardt, *J. Org. Chem.*, **27**, 1828 (1962).
- [29] V. Mark, *Tetrahedron Letters*, **7**, 281 (1962).
- [30] A. N. Pudovik, I. M. Aladzheva et L. N. Yakovenko, *Zh. Obsh. Khim.*, **35**, 1210 (1965).
- [31] M. P. Simonnin, et C. Charrier, *Org. Magn. Res.*, **1**, 27 (1969).
- [32] A. Ben Akacha, Doctorat de Spécialité, Faculté des Sciences de Tunis, Tunisie (1987).
- [33] M. Regitz et W. Anschutz, *Chem. Ber.*, **102**, 2216 (1969).