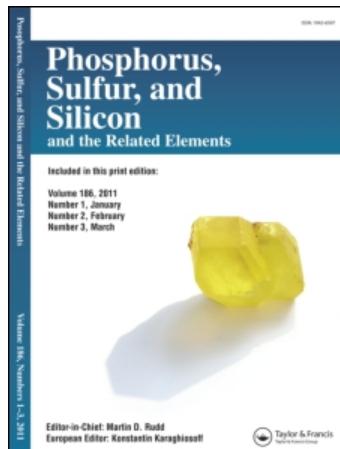


This article was downloaded by:  
On: 30 January 2011  
Access details: Access Details: Free Access  
Publisher Taylor & Francis  
Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



## 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>

### TELOMERISATION PAR CATALYSE REDOX IX ADDITION DE TELOGENES PHOSPHORES SUR DES COMPOSES POSSEDDANT DEUX DOUBLES LIAISONS NON CONJUGUEES

Marcel Corallo<sup>a</sup>, Yves Pietrasanta<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Laboratoire de Chimie Appliquée, Ecole Nationale Supérieure de Chimie, Montpellier Cédex, France

**To cite this Article** Corallo, Marcel and Pietrasanta, Yves(1977) 'TELOMERISATION PAR CATALYSE REDOX IX ADDITION DE TELOGENES PHOSPHORES SUR DES COMPOSES POSSEDDANT DEUX DOUBLES LIAISONS NON CONJUGUEES', *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 3: 3, 359 — 366

**To link to this Article: DOI:** 10.1080/03086647708079948

**URL:** <http://dx.doi.org/10.1080/03086647708079948>

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.

# TELOMERISATION PAR CATALYSE REDOX IX ADDITION DE TELOGENES PHOSPHORES SUR DES COMPOSES POSSEDANT DEUX DOUBLES LIAISONS NON CONJUGUEES

MARCEL CORALLO et YVES PIETRASANTA

*Laboratoire de Chimie Appliquée, Ecole Nationale Supérieure de Chimie, 8, rue Ecole Normale,  
34075 Montpellier Cedex, France*

(Received January 26, 1977; in final form March 8, 1977)

The synthesis of telechelic oligomers with phosphorated end groups was realized by redox catalysis telomerization reaction by addition of phosphorated telogens containing a trichloromethyl group on monomers with two non-conjugated double bonds.

Nous effectuons la synthèse d'oligomères téléchéliques à extrémités phosphorées en additionnant au moyen de la réaction de télomérisation par catalyse Redox des télogènes phosphorés renfermant le groupement trichlorométhyle, sur des monomères à deux doubles liaisons non conjuguées.

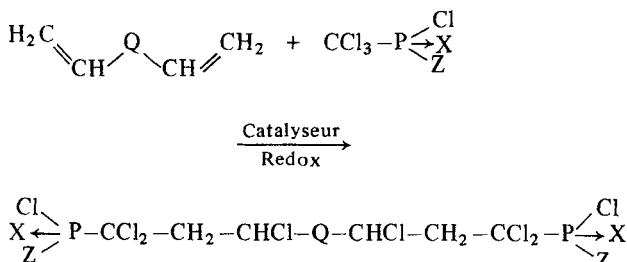
## INTRODUCTION

Les principales méthodes permettant d'accéder à des tétrachlorures d'alkyldiphosphonyles sont basées sur l'oxydation d'hydrocarbures par le trichlorure de phosphore,<sup>1,2</sup> et surtout sur la transformation des esters ou acides correspondants, par le pentachlorure de phosphore.<sup>3-6</sup> Ces méthodes ne sont pas quantitatives et les tétrachlorures d'alkyldiphosphonyles obtenus sont difficiles à isoler. Les diesters utilisés pour ces synthèses sont préparés par réactions de Michaelis-Arbusov,<sup>7-9</sup> Michaelis-Becker,<sup>5,10,11</sup> ou par addition d'un phosphite de dialkyle<sup>12-14</sup> ou d'un pyrophosphate tétraalkyle<sup>15,16</sup> sur un phosphonate insaturé.

Nous avons choisi d'utiliser la réaction de télomérisation pour réaliser cette synthèse. L'étude de la télomérisation par catalyse Redox avec un agent télogène classique, le tétrachlorure de carbone, nous a permis de sélectionner un certain nombre de monomères à deux doubles liaisons non conjuguées, pouvant donner des composés d'addition du télogène sur chaque double liaison.<sup>17</sup> Nous avons obtenu dans certains cas des composés cycliques, en accord avec des études analogues telles que celles effectuées par BRACE sur l'heptadiène 1-6,<sup>18</sup> mais nous sommes intéressés essentiellement aux produits d'addition non cyclisés. Afin de préparer des composés téléchéliques à extrémités phosphorées nous utilisons à présent comme télogènes les dichlorures de trichlorométhylphosphonyle

1, de trichlorométhylthionophosphonyle 2 et leurs dérivés tels que les trichlorométhylchlorophosphonates de phényle 3 et d'éthyle 4. Seul le composé 1,  $\text{CCl}_3-\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$ , a été décrit comme agent télogène vis-à-vis de taxogènes monoéthyléniques par Asscher et coll.<sup>19,20</sup>

Les réactions étudiées peuvent être décrites par l'équation générale suivante, Q étant une chaîne comportant des noyaux aromatiques ou diverses fonctions ou hétéroatomes:



Composés d'addition 2 : 1

1. X = O, Z = Cl
2. X = S, Z = Cl
3. X = O, Z = OC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>
4. X = O, Z = OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>

Cette méthode de synthèse de composés diphosphoniques est originale; elle permet d'accéder directement à des composés utilisables dans les réactions de polycondensation.

## RESULTATS ET DISCUSSION

Les télogènes sont préparés à partir d'un complexe trichlorométhyl-tétrachlorophosphorane-chlorure d'aluminium. Le télogène **1** est obtenu par hydrolyse de ce complexe.<sup>21</sup> Le composé **2** est préparé soit en traitant ce même complexe avec un excès d'éthanethiol, soit par la méthode de Ponomarenko et coll.<sup>22</sup> qui donne un meilleur rendement. Dans ces mises en oeuvre, l'utilisation de chlorure de potassium parfois préconisée,<sup>23,24</sup> ne semble pas justifiée. Les télogènes **3** et **4** sont obtenus par monoestérification due composé **1**.

La télomérisation de monomères simples avec ces différents télogènes phosphorés a tout d'abord été étudiée. Les monomères mis en oeuvre sont l'acrylonitrile, le styrène, le chlorure de vinylidène, le dichloréthylène et le chlorure d'allyle. On prépare ainsi respectivement les composés de monoaddition **5** à **11** avec des rendements variant en général entre 40 et 70% (cf. Tableau I).

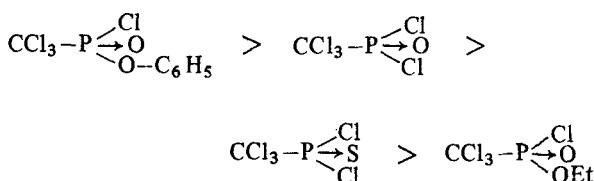
### Réactivité des Composés Diéthyléniques vis-à-vis des Télogènes phosphorés

Les composés diéthyléniques permettant la synthèse de composés diphosphoniques, par addition de télogènes phosphorés, doivent répondre à un critère essentiel: les deux liaisons éthyléniques se situent en bout de chaîne et sont indépendantes. Nous avons en effet remarqué qu'en télomérisation par catalyse Redox les doubles liaisons 1-2 disubstituées sont peu réactives, et que les monomères à deux doubles liaisons conjuguées conduisent à des composés d'addition 1-4. Quel que soit le télogène phosphoré utilisé, les monomères les plus réactifs sont les hydrocarbures dioléfiniques et les composés diméthacryliques qui donnent respectivement des rendements d'addition de 20 à 40% et 20 à 70% (cf. Tableau II). Ces résultats confirment dans l'ensemble ceux obtenus avec  $\text{CCl}_4$ .<sup>17</sup> On observe

cependant quelques différences. Ainsi le divinylbenzène et le succinate de diallyle ne réagissent pas avec les télogènes phosphorés. En effet les conditions plus drastiques qui doivent être employées dans ce dernier cas conduisent à la polymérisation ou à la dégradation des monomères.

### Réactivité des Telogenes Phosphores

L'ordre de réactivité des télogènes phosphorés est le suivant:



Ces résultats sont en accord avec les résultats antérieurs sur la réactivité des télogènes.<sup>25-28</sup> On peut noter la très faible réactivité du trichlorométhylchlorophosphonate d'éthyle. On sait en effet que les composés de ce type sont susceptibles de donner des réactions d'alkylation, donc, qu'ils peuvent donner des produits secondaires.<sup>29-31</sup>

Nous avons donc utilisé préférentiellement les télogènes **1**, **2** et **3**. Nous n'avons pas expérimenté les composés phosphiniques et oxydes de phosphines tertiaires, a priori moins réactifs, compte tenu de leurs meilleures propriétés complexantes.<sup>32</sup> Les composés phosphoraniques, et en particulier le tetrachlorophosphorane  $\text{CCl}_3-\text{PCl}_4$ , dont les propriétés complexes sont plus faibles, présente par contre une faible stabilité thermique.<sup>33</sup>

### Mise au Point de la Réaction d'Addition

La réaction exige un contrôle précis des conditions opératoires pour conduire au composé de diaddition

TABLEAU I  
Addition de telogenes phosphores sur des monomeres monoetheleniques

Monomere	Telogene	Compose d'addition	Rdt %
$\text{CH}=\text{CH}_2$	<b>1</b>	$\text{NC}-\text{CHCl}-\text{CH}_2-\text{CCl}_2-\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$	<b>5</b> 65
$\text{CN}$	<b>2</b>	$\text{NC}-\text{CHCl}-\text{CH}_2-\text{CCl}_2-\text{P}(\text{S})\text{Cl}_2$	<b>6</b> 55
	<b>3</b>	$\text{NC}-\text{CHCl}-\text{CH}_2-\text{CCl}_2-\text{P}(\text{O})(\text{Cl})(\text{O}\Phi)$	<b>7</b> 70
$\text{CH}=\text{CH}_2$	<b>1</b>	$\Phi-\text{CHCl}-\text{CH}_2-\text{CCl}_2-\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$	<b>8</b> 60
$\text{C}_6\text{H}_5$	<b>4</b>	$\Phi-\text{CHCl}-\text{CH}_2-\text{CCl}_2-\text{P}(\text{O})(\text{Cl})(\text{OEt})$	<b>9</b> 10
$\text{Cl}_2\text{C}=\text{CH}_2$	<b>1</b>	$\text{Cl}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CCl}_2-\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$	<b>10</b> 60
$\text{CHCl}=\text{CHCl}$	<b>1,2</b>	Absence d'addition	
$\text{ClCH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$	<b>2</b>	$\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CHCl}-\text{CH}_2-\text{CCl}_2-\text{P}(\text{S})\text{Cl}_2$	<b>11</b> 40

TABLEAU II  
Addition de télogènes phosphores sur des monomères à deux doubles liaisons non conjuguées

Monomer	Télogène	Composés obtenus		Rdt %
Pentadiène-1-4	1	<chem>Cl2(O)P-CCl2-CH2-CHCl-CH2-CHCl-CH2-CCl2-P(O)Cl2</chem>	12	20
Hexadiene-1-5	1	<chem>Cl2(O)P-CCl2-CH2-CHCl-CH2-CH2-CHCl-CH2-CCl2-P(O)Cl2</chem>	13	40
	2	<chem>Cl2(S)P-CCl2-CH2-CHCl-CH2-CH2-CHCl-CH2-CCl2-P(S)Cl2</chem>	14	20
	3	<chem>(FO)(Cl)(O)P-CCl2-CH2-CHCl-CH2-CH2-CHCl-CH2-CCl2-P(O)(Cl)(OΦ)</chem>	15	40
Divinylbenzène	1,2	Polymérisation		
Diéthylène glycol divinyl ether	1	Polymérisation		
Diméthacrylate d'éthylène glycol	1	<chem>Cl2(O)P-CCl2-CH2-CCl(Me)-CO-O-CH2-CH2-O-CO-CCl(Me)-CH2-CCl2-P(O)Cl2</chem>	16	60
	2	<chem>Cl2(S)P-CCl2-CH2-CCl(Me)-CO-O-CH2-CH2-O-CO-CCl(Me)-CH2-CCl2-P(S)Cl2</chem>	17	20
	3	<chem>(FO)(Cl)(O)P-CCl2-CH2-CCl(Me)-CO-O-CH2-CH2-O-CO-CCl(Me)-CH2-CCl2-P(O)(Cl)(OΦ)</chem>	18	70
Diméthacrylate de tétraéthylène glycol	1,2	dégradation du monomère		
Succinate de diallyle	1	polymérisation et addition		
Méthacrylate d'allyle	3	<chem>(FO)(Cl)(O)P-CCl2-CH2-CCl(Me)-CO-O-CH2-CHCl-CH2-CCl2-P(O)(Cl)(OΦ)</chem>	19	10

recherché. Elle est effectuée dans l'acétonitrile ou le chlorure de méthylène. Le catalyseur redox utilisé est un sel de cuivre que favorise la monoaddition du télogène sur chaque double liaison du monomère.<sup>34-36</sup> D'une manière générale, le système catalytique chlorure cuivrique anhydre-chlorure de triéthylammonium, donne de meilleurs résultats que le chlorure cuivreux. Un excès de catalyseur est défavorable à la réaction. Les paramètres étudiés de façon systématique afin de déterminer les conditions optimales sont, outre la température et la durée de la réaction, les rapports:

$$r_0 = \frac{2(\text{monomère})}{(\text{télogène})}, \quad R = \frac{(\text{solvant})}{(\text{télogène})},$$

$$C = \frac{(\text{catalyseur})}{(\text{télogène})} = 10^{-2}$$

Les Figures 1 et 2 décrivent l'influence de la durée de la réaction à diverses températures sur le rendement de télomérisation de l'hexadiène 1-5 et du diméthacrylate d'éthylène glycol avec le télogène 1. Le maximum observé montre que le composé de diaddition se dégrade après un certain temps, fonction des conditions de la réaction. On constate également que la réaction est favorisée par une augmentation de température. Elle ne se produit pas au dessous de 90°C. Au dessus de 160°C la dégradation des produits est très rapide.

Le rapport  $r_0$  a peu d'influence sur le rendement en composé de diaddition, dans la mesure où un léger excès de télogène est utilisé (Figure 3).

Par contre, la réaction est sensible à la dilution (Figure 4). Celle-ci défavorise très nettement la réaction. Ceci nous a amené à utiliser  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  comme solvant avec le télogène 2, ce dernier étant peu soluble dans l'acétonitrile ( $R_{\text{minimal}} = 5$ ). Avec les autres télogènes il vaut mieux utiliser l'acétonitrile comme solvant.

La principale difficulté de la synthèse réside donc dans le choix des conditions expérimentales qu'il faut adapter à chaque monomère. On peut retenir les règles générales suivantes:

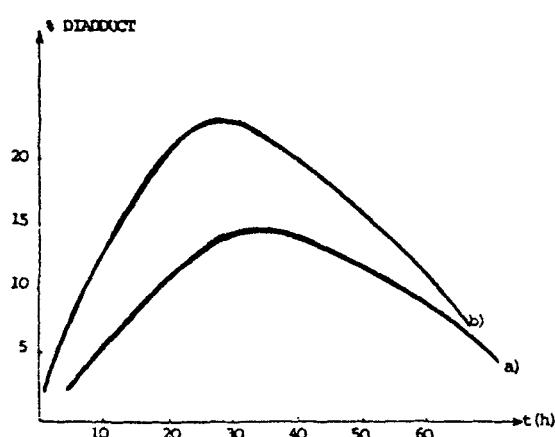
la température de la réaction doit être la plus élevée possible compte-tenu de la stabilité thermique des réactifs et des produits;

la réaction doit être effectuée en milieu concentré ( $R = 2$ );

l'utilisation d'un excès de télogène est nécessaire ( $r_0 < 1$ ).

Les produits obtenus à partir des réactifs ordinaires sont cristallisés et stables au contact de l'air. Leur structure a été établie par microanalyse, spectrophotométrie infra-rouge, RMN et spectrométrie de masse.

Nous donnons ici quelques indications intéressantes résultant de l'étude des spectres IR. La relation de Thomas<sup>37</sup> permet de calculer la fréquence du vibrateur PO en fonction de la somme des effets inductifs des groupements liés à l'atome de phosphore:  $\nu_{\text{P} \rightarrow \text{O}} \text{ cm}^{-1} = 930 + 40 \sum \Pi$ . Pour la quasi-totalité des composés phosphoniques préparés on a, par molécule, une

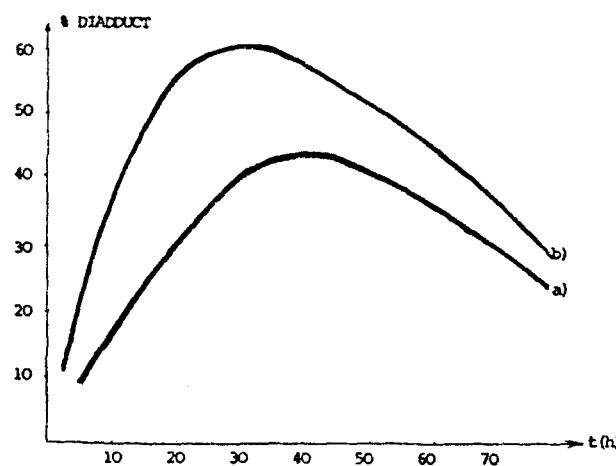


INFLUENCE DE LA DUREE DE REACTION ET DE LA TEMPERATURE

FIGURE 1 Addition de **1** sur l'hexadiène-1,5 ( $R = 3$ ,  $r_0 = 1$ ) a)  $T = 100^\circ\text{C}$ .

valeur moyenne de  $\Sigma\Pi$  de 9,2, ce qui correspond à un  $\nu_{P\rightarrow O}$  calculé de  $1298 \text{ cm}^{-1}$ . La valeur observée de  $\nu_{P\rightarrow O}$  se situe bien aux environs de  $1300 \text{ cm}^{-1}$  à  $\pm 20 \text{ cm}^{-1}$  près pour les grosses molécules et la relation de Thomas est vérifiée à  $\pm 10 \text{ cm}^{-1}$  pour les petites molécules. L'étude infra-rouge nous a également permis de déterminer les vibrations caractéristiques des liaisons faisant intervenir un atome de phosphore lié à un groupement  $-CCl_2-$  (Tableau IV).

Nous constatons en particulier un dédoublement des bandes  $\nu_{sym}$  et  $\nu_{asym}$  des vibrations de valence P–Cl du groupe  $-P(O)Cl_2$ . Ce dédoublement n'est pas observé pour  $R=Cl$  ( $\nu_{sym} = 600 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_{asym} = 547 \text{ cm}^{-1}$ ). Seule, la vibration de valence P–C n'a pu être

FIGURE 2 Addition de **1** sur le diméthacrylate d'éthylène glycol ( $R = 2$ ;  $r_0 = 1$ ) a)  $T = 120^\circ\text{C}$ ; b)  $T = 140^\circ\text{C}$ .

distinguée des vibrations de valence C–Cl nombreuses dans la région  $700$ – $800 \text{ cm}^{-1}$ .

Les spectres RMN montrent que la plupart des composés d'addition donnent un système ABXP pour la

partie  $-CHCl-CH_2-CCl_2-P(O)Cl_2$ . La résolution de ces systèmes a montré que les constantes de couplage  $J_{AX}$  et  $J_{BX}$  sont du même signe dans tous les cas.

La spectrométrie de masse des composés de diaddition permet de confirmer leur structure. Tous les produits donnent des séries de fragments formés par déshydrochloration de tout ou partie de la molécule. On observe par ailleurs différents types de réarrangements suivant la nature des produits: les composés

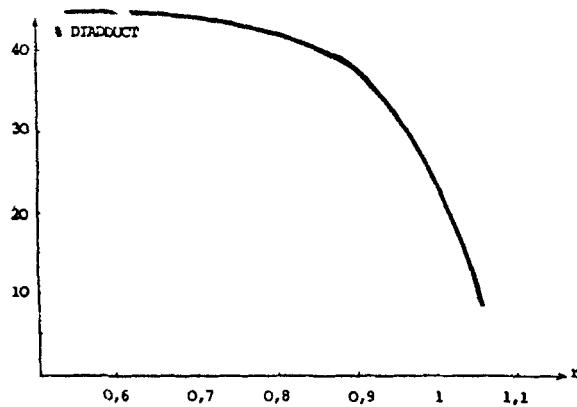
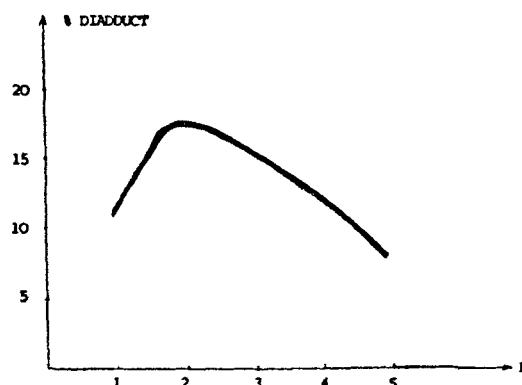
FIGURE 3 INFLUENCE DU RAPPORT  $r_0$   
Addition de **1** sur l'hexadiène-1,5 ( $T = 140^\circ\text{C}$ ;  $R = 2$ ;  $t = 30\text{h}$ ).FIGURE 4 INFLUENCE DU RAPPORT R  
Addition de **1** sur l'hexadiène-1,5 ( $T = 130^\circ\text{C}$ ;  $t = 25\text{h}$ ).

TABLEAU III  
Vibrations caractéristiques des composés d'addition préparés

Produits (R = groupement alkyle)	$\nu_{P \rightarrow O}$ $\text{cm}^{-1}$	$\nu_{P \rightarrow S}$ $\text{cm}^{-1}$	$\nu_{P-Cl}$ $\text{cm}^{-1}$	$\nu_{P-O-Ar}$ $\text{cm}^{-1}$
R-CCl <sub>2</sub> -P(O)Cl <sub>2</sub>	1275-1285	-	$\nu_{\text{sym}} = 575-605$ (2 bandes) $\nu_{\text{asym}} = 520-550$ (2 bandes)	-
R-CCl <sub>2</sub> -P(O)(Cl)(O $\phi$ )	1285-1290	-	575-580	$\nu_{C-O(P)}$ { 1180-1190 1155-1165 $\nu_{P-O(C)}$ 950-965
R-CCl <sub>2</sub> -P(S)Cl <sub>2</sub>	-	725-740	$\nu_{\text{sym}} = 540-550$ $\nu_{\text{asym}} = 480-500$	-

diphosphoniques **12**, **13** et **16** donnent un réarrangement du fragment M-Cl<sup>+</sup> avec migration de l'atome d'oxygène phosphorique sur l'atome de carbone en  $\alpha$  du phosphore, et d'un atome de chlore sur le phosphore.<sup>38</sup> Cet échange est suivi d'une double élimination de PCl<sub>3</sub>. Ce type de fragmentation est très important et conduit parfois au pic de base du spectrogramme. Il permet en outre d'expliquer la présence des fragments COCl<sup>+</sup> (m/e = 63), PCl<sub>2</sub><sup>+</sup> (m/e = 101). Le composé **15** donne un réarrangement analogue mais d'intensité plus faible, avec dans ce cas élimination de Cl<sub>2</sub>POC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>. Avec les composés dithionophosphoniques **14** et **17** la migration de l'atome de soufre sur le carbone en  $\alpha$  du phosphore est moins importante que celle de l'oxygène des composés diphosphoniques. On observe par contre un autre type de réarrangement avec migration d'un atome de chlore sur le phosphore, et d'hydrogène sur le soufre, qui conduit, par rupture de la liaison C-P à la formation du fragment Cl<sub>3</sub>PSH<sup>+</sup> (m/e = 169).

## CONCLUSION

La réaction de télomérisation par catalyse redox de monomères diéthyléniques non conjugués, avec des agents télogènes phosphorés renfermant le groupement trichlorométhyle, nous a permis de réaliser la synthèse directe de nouveaux composés diphosphoniques. Les conditions optimales des réactions des télogènes phosphorés étudiés ont été déterminées.

## PARTIE EXPERIMENTALE

Les analyses ont été effectuées au Service Central de Micro-analyse du C.N.R.S. division Montpellier E.N.S.C.M. Les points de fusion non corrigés ont été déterminés en capillaire à l'aide de l'appareil du Dr. Tottoli. Les spectres de masse ont été réalisés avec un appareil CEC 21 100 C à double focalisa-

tion ou un appareil JEOL (JMFD 100). Le courant d'ionisation est de 100 ou 300  $\mu$ A et l'énergie d'ionisation 70 ou 75 eV. La température de la source varie selon le produit à analyser. Nous donnons les valeurs m/e des pics. La masse de tous les fragments contenant n atomes de chlore a été calculée à partir de <sup>35</sup>Cl après vérification de l'allure caractéristiques des n + 1 pics donnés par ce fragment. La chromatographie en phase vapeur a été réalisée sur un appareil Perkin Elmer F 30. Les colonnes utilisées ont les caractéristiques suivantes: L = 1 m,  $\phi$  = 1/8", phase stationnaire: graisse de silicium OV1 ou OV17 (25%) sur chromosorb G. Le gaz vecteur est l'azote (débit 30 cm<sup>3</sup>/mn). La programmation de température est de 20°/mn entre 60° et 290° après une minute à 60°C. Les spectres R.M.N. ont été enregistrés sur un spectrographe Varian A 60. La référence interne est le T.M.S.; les déplacements chimiques sont exprimés en ppm et les constantes de couplage en Hz. Les spectres Infra-rouge ont été enregistrés sur un spectrophotomètre Beckmann Acculab 6. La position des bandes est donnée en  $\text{cm}^{-1}$  avec une incertitude de 3  $\text{cm}^{-1}$ . Les lettres FF, F, m et f signifient respectivement, intensité très forte, forte moyenne et faible.

D'une façon générale la réaction de télomérisation est effectuée dans des tubes de Carius en verre Pyrex ( $\phi$  = 23 mm, L = 260 mm) scellés sous vide. Ils sont placés dans un autoclave "PROLABO" à agitation par balancement et à régulation de température. Le système catalytique utilisé est constitué par le chlorure cuivrique en présence de chlorure de triéthylammonium. Le solvant est l'acétone ou le dichlorométhane. Les valeurs de  $r_0$ , R, ainsi que la température et la durée de la réaction sont précisées dans chaque cas. Lorsque le produit de la réaction est purifié par cristallisation, le mélange réactionnel est préalablement traité par le noir animal.

### Dichlorure de Trichloromethylphosphonyle 1

133,3 g (1 m) de chlorure d'aluminium, 137,4 g (1 m) de trichlorure de phosphore et 186 g (1,2 m) de tétrachlorure de carbone, sont mélangés dans un réacteur de 21 jusqu'à la prise en masse du complexe. On refroidit une demi-heure à 0° puis on ajoute un litre de dichlorométhane et 140 ml (7,5 m) d'eau. L'hydrolyse est réalisée à -15° pendant une demi-heure. Ensuite on filtre le chlorure d'aluminium hexahydraté et distille le solvant très lentement. Le résidu, séché sous vide, est constitué par 175 g de dichlorure de trichlorométhylphosphonyle (Rdt: 75%) qui s'altère à l'air. Sublimation 20 mm; 90°, F = 156° (Trouvé: C, 5,15; Cl, 73; P, 12,78; Calc. pour CCl<sub>5</sub>PO: C, 5,08; Cl, 75,03; P, 13,11). I.R. (CHCl<sub>3</sub>): 1298 F,

850 m, 600 F, 547 F, 445 f. Masse:  $M-\text{Cl}^+$  199 (6), 164 (0,5), 152 (1,5), 136 (1,5), 117 (100), 101 (32), 82 (23), 69 (11), 66 (9), 63 (10), 47 (45), 35 (10).

#### Dichlorure de Trichloromethylthionophosphonyle 2

Une mole du complexe trichlorométhyltétrachlorophosphorane-trichlorure d'aluminium décrit précédemment, est mis en suspension dans un litre de dichlorométhane puis traité par 1,6 mole d'éthanethiol à 5°C. Le mélange réactionnel est chauffé une demi-heure à 50°C, puis refroidi à -15°C et hydrolysé à cette température par 6 moles d'eau. Le chlorure d'aluminium hexahydraté est filtré et le solvant est évaporé lentement. Le dichlorure de trichlorométhylthionophosphonyle 2 est purifié par recristallisation dans l'acétonitrile (Rdt: 60%).  $F_{\text{acétonitrile}} = 120^\circ\text{C}$ , (Trouvé: C, 5,14; Cl, 70,18; P, 11,81; Calc. pour  $\text{CCl}_5\text{PS}$ : C, 4,76; Cl, 70,26; P, 12,28). I.R. (KBr): 825 f, 795 m, 770 F, 735 FF, 590 f, 545 F, 490 F. Masse:  $M^+$  250 (25), 215 (1), 183 (3), 148 (1), 133 (25), 117 (100), 101 (20), 98 (8), 82 (14), 79 (42), 66 (14), 63 (30), 47 (17).

#### Trichloromethylchlorophosphonate de Phenyle 3

A une solution de 80 cm<sup>3</sup> d'éther anhydre contenant 0,1 m de dichlorure de phosphonyle 1, on additionne 0,1 m de phénol en solution dans 20 cm<sup>3</sup> d'éther, puis 0,1 m de triéthylamine en maintenant la température à -10°C.

Le composé 3 est distillé après filtration du chlorure de triéthylammonium formé et évaporation du solvant (Rdt: 80%).  $Eb^{1\text{ mm}} = 140^\circ\text{C}$ . C.P.V.: 1 pic à 8 min 15 sec. (Trouvé: C, 28,9; H, 2,10; P, 10,62; Calc. pour  $C_7\text{H}_5\text{Cl}_4\text{PO}_2$ : C, 28,6; H, 1,71; P, 10,88). I.R. ( $\text{CCl}_4$ ): 3030 f, 1600 m, 1490 F, 1305 F, 1190 FF, 1165 F, 1030 m, 965 FF, 875 m, 690 m, 590 F, 500 m. R.M.N. ( $\text{CDCl}_3$ ): singulet à  $\delta$  7,33.

#### Trichloromethylchlorophosphonate d'Ethyle 4

Même mode opératoire que précédemment en utilisant l'éthanol à la place du phénol. C.P.V.: 1 pic à 7 min 45 sec.  $Eb^{0,1\text{ mm}} = 65^\circ\text{C}$ . I.R. ( $\text{CS}_2$ ): 2980 f, 1292 F, 1020 FF, 970 m, 870 f, 785 m, 765 F, 570 mF, 510 f. R.M.N. ( $\text{CCl}_4$ ): quadruplet ( $J = 7$ ) dédoublé ( $J = 10$ ) à  $\delta$  4,59; triplet ( $J = 7$ ) dédoublé ( $J$  très faible) à  $\delta$  1,53.

#### Dichlorure de Trichloro-1,1,3 Cyano-3 Propylphosphonyle 5

Monomère: acrylonitrile, télogène 1,  $r_0 = 1$ , système catalytique B, solvant: acétonitrile,  $R = 2, 120^\circ$ , 20 h. Le produit 5 est isolé par distillation avec un rendement de 65%.  $Eb^{5\text{ mm}} = 149^\circ$ . Trouvé: C, 16,57; H, 1,10; Cl, 60,4; P, 10,82; N, 4,90; Calc. pour  $\text{C}_4\text{H}_3\text{Cl}_5\text{NPO}$ : C, 16,6; H, 1,05; Cl, 61,27; P, 10,71; N, 4,84. I.R. ( $\text{CS}_2$ ): 2960 f, 1285 F, 1020 m, 1005 m, 885 f, 842 m, 785 F, 865 m, 602 m, 580 F, 533 m, 521 m, 496 f. R.M.N. ( $\text{CCl}_4$ ): système ABX à  $\delta$  = 5,09 (1 H),  $\delta$  = 3,44 et 3,2 (2 H),  $J_{AB} = 15$ ,  $J_{AX} = 8,3$ ,  $J_{BX} = 4,7$ ,  $J_{AP} = 9$ ,  $J_{BP} = 8$ ,  $J_{XP} = 2$ .

#### Dichlorure de Trichloro-1,1,3 Cyano-3 Propylthionophosphonyle 6

Monomère: acrylonitrile, télogène 2,  $r_0 = 1$ , système catalytique B, solvant: dichlorométhane,  $R = 4,7$ , 130°, 24 h. Le produit 6 est isolé par distillation avec un rendement de 55%.  $Eb^{20} = 150^\circ$ . F = 45°. C.P.V.: 1 pic à 7 min 45 sec. Trouve: C, 16,03; H, 1,09; Cl, 57,87; N, 4,61; P, 10,00. Calc. pour

$\text{C}_4\text{H}_3\text{Cl}_5\text{NPS}$ : C, 15,73; H, 0,99; Cl, 58,07; N, 4,59; P, 10,14. I.R. (KBr): 2970 f, 1020 m, 1010 m, 840 f, 750 F, 725 F, 540 F, 480 F. R.M.N. ( $\text{CDCl}_3$ ): système ABX à  $\delta$  = 5,06 (1 H),  $\delta$  = 3,49 et 3,29 (2 H),  $J_{AB} = 15$ ,  $J_{AX} = 7,6$ ,  $J_{BX} = 5,4$ ,  $J_{AP} = 8$ ,  $J_{BP} = 9$ ,  $J_{XP} = 2$ . Masse:  $M^+$  303 (5), 216 (20), 170 (37), 134 (50), 133 (45), 103 (50), 83 (20), 79 (15), 74 (35), 63 (100), 61 (30), 58 (20), 49 (35).

#### Trichloro-1,1,3 Cyano-3 Propylchlorophosphonate de Phenyle 7

Monomère: acrylonitrile, télogène 3,  $r_0 = 1$ , système catalytique B, solvant: acétonitrile,  $R = 2, 130^\circ$ , 40 h. Le produit 7 est isolé par distillation avec une certaine dégradation compte tenu de sa faible stabilité thermique. (Rdt: 70%).  $Eb^{0,08} = 175^\circ\text{C}$ . I.R. ( $\text{CHCl}_3$ ): 3050 m, 2960 m, 1590 f, 1485 m, 1400 f, 1290 m, 1180 F, 1160 F, 1060 f, 1020 m, 955 F, 860 f, 780 f, 760 f, 580 m, 500 m. R.M.N. ( $\text{CDCl}_3$ ) système ABX à  $\delta$  = 3,44 et 3,19 (2 H),  $\delta$  = 5,10 (1 H);  $J_{AB} = 15$ ,  $J_{AX} = 8$ ,  $J_{BX} = 4,5$ ,  $J_{AP} = 9,5$ ,  $J_{BP} = 8,5$ ,  $J_{XP} = 1$ ; singulet à  $\delta$  = 7,37 (5 H).

#### Dichlorure de Trichloro-1,1,3 Phenyl-3 Propylphosphonyle 8

Monomère: styrène; télogène 1;  $r_0 = 1$ ; système catalytique B; solvant: acétonitrile,  $R = 3, 110^\circ$ , 4 h. Le composé 8 est isolé par distillation moléculaire à 90°C sous 10<sup>-3</sup> torr. (Rdt: 60%). C.P.V.: 1 pic à 9 min 15 sec.  $F = 30^\circ\text{C}$ . (Trouvé: C, 31,49; H, 2,31; Cl, 51,9; P, 9,18; Calc. pour  $\text{C}_8\text{H}_8\text{Cl}_5\text{PO}$ : C, 31,76; H, 2,37; Cl, 52,08; P, 9,10). I.R. ( $\text{CS}_2$ ): 3070 f, 3035 f, 2960 f, 1505 f, 1285 F, 1200 f, 1000 f, 970 m, 870 f, 765 m, 720 m, 695 m, 590 m, 575 m, 560 m, 530 m, 520 m. R.M.N. ( $\text{CCl}_4$ ): massif centré à  $\delta$  = 7,37 (5 H); triplet ( $J = 6$ ); dédoublé ( $J = 1,5$ ) à  $\delta$  = 5,42 (1 H); doublet ( $J = 6$ ); dédoublé ( $J = 9$ ) à  $\delta$  = 3,32 (2 H). Masse:  $M^+$  338 (60), 303 (1), 268 (1), 221 (7), 199 (18), 185 (30), 149 (70), 139 (28), 125 (100), 117 (75), 103 (30), 115 (75), 89 (45), 77 (20), 62 (35), 51 (20), 47 (55).

#### Trichloro-1,1,3 Phenyl-3 Propylchlorophosphonate d'Ethyle 9

Monomère: styrène; télogène 4,  $r_0 = 1$ ; système catalytique B; solvant: acétonitrile,  $R = 3, 110^\circ$ , 4 h. 9 est isolé par distillation moléculaire à 100°C sous 10<sup>-3</sup> torr. (Rdt: 10%). C.P.V.: 1 pic à 9 min 45 sec. (Trouvé: C, 37,59; H, 3,71; Cl, 40,65; P, 8,83; Calc. pour  $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{Cl}_4\text{PO}_2$ : C, 37,7; H, 3,7; Cl, 40,6; P, 8,87). I.R. ( $\text{CS}_2$ ): 3020 m, 2990 f, 1277 FF, 1205 f, 1160 f, 1025 FF, 970 F, 760 m, 730 m, 690 F, 675 F. R.M.N. ( $\text{CCl}_4$ ): massif centré à  $\delta$  = 7,33 (5 H); triplet ( $J = 6$ ); dédoublé ( $J = 1$ ) à  $\delta$  = 5,43 (1 H); doublet ( $J = 6$ ); dédoublé ( $J = 9$ ) à  $\delta$  = 3,25 (2 H); quadruplet ( $J = 7$ ); dédoublé ( $J = 10$ ) à  $\delta$  = 4,42 (2 H); triplet ( $J = 7$ ); dédoublé ( $J = 0,5$ ) à  $\delta$  = 1,45 (3 H).

#### Dichlorure de Pentachloro-1,1,3,3,3 Propylphosphonyle 10

Monomère: chlorure de vinylidène; télogène 1;  $r_0 = 1$ ; système catalytique B, solvant: acétonitrile,  $R = 2, 140^\circ$ , 24 h. 10 est isolé par distillation malgré une réticulation rapide à haute température.  $Eb^{20} = 130^\circ\text{C}$ . C.P.V.: 1 pic à 7 min 15 sec. (Rdt: 60%). (Trouvé: C, 11,09; H, 0,87; Cl, 72,78; P, 9,44; Calc. pour  $\text{C}_3\text{H}_2\text{Cl}_5\text{PO}$ : C, 10,81; H, 0,60; Cl, 74,48; P, 9,30). R.M.N. ( $\text{CCl}_4$ ): doublet centré à  $\delta$  = 3,95 ( $J = 7$ ).

#### Dichlorure de Tetrachloro-1,1,3,4 Butylthionophosphonyle 11

Monomère: chlorure d'allyle; télogène: 2,  $r_0 = 1$ ; système catalytique B; solvant: acétonitrile,  $R = 5,8, 115^\circ$ , 21 h. 11 est obtenu par extraction dans l'éther de pétrole. (Rdt: 40%).

C.P.V.: 1 pic à 8 min 15 sec. R.M.N. ( $\text{CDCl}_3$ ): 2 systèmes ABX et MX indépendants (proton X commun) à  $\delta = 4,7$  (1 H),  $\delta = 4$  et 3,85 (2 H) et  $\delta = 3,41$  et 3,06 (2 H).  $J_{\text{MP}} = J_{\text{NP}} = 1$ ,  $J_{\text{AP}} = J_{\text{BP}} = 8$ ,  $J_{\text{MX}} = 4,3$ ,  $J_{\text{NX}} = 7,7$ ,  $J_{\text{AX}} = 3,7$ ,  $J_{\text{BX}} = 6,8$ ,  $J_{\text{PX}} = 2$ .

#### *Tetrachlorure de Methylene-3,3' Hexachloro-1,1,1',1',3,3' Dipropylphosphonyle 12*

Monomère: pentadiène-1-4; télogène 1;  $r_0 = 1$ ; système catalytique B; solvant acétonitrile,  $R = 2$ ; 140°, 16 h. 12 est purifié par cristallisation dans l'éther éthylique. (Rdt: 15%). F éther éthylique = 105°C. (Trouvé: C, 15,47; H, 1,84; Cl, 62,7; P, 11,32; Calc. pour  $\text{C}_7\text{H}_8\text{Cl}_{10}\text{P}_2\text{O}_2$ : C, 15,53; H, 1,47; Cl, 65,61; P, 11,46). R.M.N. ( $\text{CDCl}_3$ ): système ABX à  $\delta = 4,85$  (2 H) et  $\delta = 3,19$  et 2,99 (4 H);  $J_{\text{AB}} = 15,5$ ,  $J_{\text{AX}} = J_{\text{BX}} = 5,5$ ,  $J_{\text{AP}} = J_{\text{BP}} = 8$ ,  $J_{\text{XP}} = 1,5$ ; doublet ( $J = 8$ ) dédoublé ( $J = 5,5$ ) à  $\delta = 2,49$  (2 H). Masse:  $\text{M}^+ \text{Cl}^-$  501 (0,1), 465 (0,1) 429 (0,1), 383 (0,1), 347 (15), 337 (0,5), 311 (6), 301 (15), 275 (2), 265 (3), 239 (4), 229 (100), 200 (30), 193 (8), 183 (75), 169 (25), 159 (8), 157 (5), 143 (30), 133 (15), 117 (42), 109 (60), 101 (33), 99 (30), 83 (60), 73 (45), 63 (27), 61 (47), 51 (60), 47 (90).

#### *Tetrachlorure d'Ethylene-3,3' Hexachloro-1,1,1',1',3,3' Dipropylphosphonyle 13*

Monomère: hexadiène-1,5; télogène 1;  $r_0 = 0,9$ ; système catalytique B, solvant: acétonitrile;  $R = 2$ ; 104°, 30 h. 13 est purifié par cristallisations dans l'acétate d'éthyle. (Rdt: 40%).  $F_{\text{AcOEt}} = 138^\circ\text{C}$ . (Trouvé: C, 17,22; Cl, 61,68; P, 11,19; Calc. pour  $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{Cl}_{10}\text{P}_2\text{O}_2$ : C, 17,32; Cl, 63,91; P, 11,17). I.R. (KBr): 1620 f, 1440 f, 1405 f, 1278 F, 1205 f, 1000 f, 945 m, 840 f, 715 m, 605 F, 595 F, 550 m, 540 F. R.M.N. ( $\text{CDCl}_3$ ): système ABX à  $\delta = 4,59$  (2 H),  $\delta = 3,17$  et 3,05 (4 H),  $J_{\text{AB}} = 15,5$ ,  $J_{\text{AX}} = J_{\text{BX}} = 5,5$ ,  $J_{\text{AP}} = J_{\text{BP}} = 8$ ; massif non résolu à  $\delta = 2,3$  (4 H). Masse:  $\text{M}^+ \text{Cl}^-$  550 (8), 515 (2), 479 (0,5), 443 (0,5), 397 (2), 361 (16), 351 (2), 315 (30), 289 (6), 243 (18), 207 (100), 200 (95), 183 (20), 178 (6), 177 (15), 171 (15), 161 (40), 157 (8), 147 (36), 143 (26), 135 (10), 123 (12), 117 (15), 109 (15), 101 (12), 99 (8), 87 (8), 83 (7), 75 (10), 73 (5), 65 (4), 63 (4), 61 (5), 51 (4), 47 (2).

#### *Tetrachlorure d'Ethylene-3,3' Hexachloro-1,1,1',1',3,3' Dipropylthionophosphonyle 14*

Monomère: hexadiène-1,5; télogène 2;  $r_0 = 0,9$ ; système catalytique B, solvant: dichlorométhane;  $R = 2$ , 140°C, 23 h. 14 est purifié par cristallisation dans l'acétate d'éthyle. (Rdt: 21%).  $F_{\text{AcOEt}} = 174^\circ\text{C}$ . (Trouvé: C, 16,54; H, 1,75; P, 10,53; Calc. pour  $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{Cl}_{10}\text{P}_2\text{S}_2$ : C, 16,38; H, 1,72; P, 10,56). I.R. (KBr): 2960 F, 2920 f, 1445 m, 1410 f, 1313 f, 1255 f, 1210 f, 1070 ff, 1030 ff, 1005 f, 948 F, 820 m, 730 FF, 710 m, 620 m, 610 f, 550 F, 528 m, 500 F, 460 m. Masse:  $\text{M}^+ \text{Cl}^-$  582 (3), 547 (5), 511 (10), 475 (1), 449 (5), 413 (25), 377 (25), 376 (25), 367 (5), 343 (5), 331 (5), 315 (5), 291 (2,5), 279 (8), 278 (7), 276 (7), 267 (5,5), 243 (40), 242 (40), 216 (45), 207 (20), 197 (14), 183 (25), 169 (15), 156 (15), 147 (50), 143 (55), 133 (45), 123 (30), 111 (20), 109 (100), 101 (50), 99 (10), 98 (10), 87 (40), 83 (30), 75 (50), 71 (10), 65 (25), 63 (40), 61 (30), 58 (25), 53 (30), 51 (35), 43 (45), 41 (45), 39 (45), 36 (90).

#### *Ethylene-3,3' Hexachloro-1,1,1',1',3,3' Dipropylchlorophosphonate de Phenyle 15*

Monomère: hexadiène-1,5; télogène 3;  $r_0 = 1$ ; système catalytique B, solvant acétonitrile;  $R = 2,3$ , 140°, 15 h. Le brut réactionnel est mis en solution dans l'acétone et traité au noir animal. Le composé de diaddition 15 est isolé par précipitation dans une solution d'acide chlorhydrique 1 N. (Rdt: 32%).  $F = 139^\circ\text{C}$ . (Trouvé: C, 35,94; Cl, 41,91; P, 9,29; Calc. pour  $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{Cl}_8\text{P}_2\text{O}_4$ : C, 35,86; Cl, 42,43; P, 9,24). I.R. (KBr): 3040 f, 2945 f, 2905 f, 1590 m, 1490 F, 1320 f, 1305 m, 1282 F, 1255 f, 1185 F, 1165 F, 1075 f, 1030 m, 965 F, 940 F, 915 f, 857 f, 770 m, 745 f, 720 f, 690 f, 635 f, 605 f, 575 F, 485 m. R.M.N. (DMSO $d_6$ ): singulet à  $\delta = 7,37$  (10 H), massifs non résolus à  $\delta = 4,60$  (2 H),  $\delta = 2,96$  (4 H),  $\delta = 2,13$  (4 H). Masse:  $\text{M}^+$ : 666 (8), 631 (7), 595 (5), 573 (5), 559 (5), 537 (5), 523 (5), 501 (4), 409 (20), 373 (20), 347 (5), 337 (5), 311 (5), 301 (5), 265 (5), 258 (20), 237 (16), 221 (5), 207 (11), 199 (9), 175 (15), 158 (28), 147 (20), 125 (16), 109 (28), 95 (6), 77 (100), 65 (50), 51 (48), 47 (16), 39 (40).

#### *Tetrachlorure d'Ethylene Dioxy Dicarbonyl-3,3' Hexachloro-1,1,1',1',3,3' Dibutylphosphonyle 16*

Monomère: diméthacrylate d'éthylène glycol; télogène 1;  $r_0 = 1$ ; système catalytique B; solvant: acétonitrile;  $R = 2$ , 140°, 24 h. 18 est purifié par cristallisation dans l'acétate d'éthyle (Rdt: 60%).  $F_{\text{AcOEt}} = 127^\circ\text{C}$ . (Trouvé: C, 21,78; H, 2,30; Cl, 52,05; P, 9,10; Calc. pour  $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{Cl}_{10}\text{P}_2\text{O}_6$ : C, 21,49; H, 2,10; Cl, 52,56; P, 9,24). I.R. (KBr): 2975 m, 2965 f, 2950 f, 1740 FF, 1485 f, 1450 m, 1420 f, 1390 m, 1345 m, 1310 m, 1280 F, 1215 FF, 1190 m, 1165 f, 1130 FF, 1105 F, 1075 m, 1050 f, 1020 f, 1005 f, 950 f, 910 f, 877 m, 850 m, 775 m, 715 m, 685 m, 600 F, 575 F, 530 F, 520 F, 410 m, 385 f. R.M.N. ( $\text{CDCl}_3$ ): singulet à  $\delta = 4,48$  (4 H); système AB à  $\delta = 3,79$  et 3,22 (4 H);  $J_{\text{AB}} = 15$ ,  $J_{\text{AP}} = 10,75$ ,  $J_{\text{BP}} = 4,75$ ; singulet à  $\delta = 2,1$  (6 H). Masse:  $(\text{M}-\text{C}_5\text{H}_5\text{Cl}_5\text{PO}_3)^+$ : 347 (9), 303 (25), 275 (11), 262 (7), 200 (30), 183 (7), 167 (20), 157 (84), 149 (12), 139 (8), 131 (5), 123 (22), 121 (16), 117 (20), 112 (27), 105 (27), 98 (13), 77 (20), 75 (10), 73 (10), 69 (100), 63 (60), 57 (20), 55 (25), 51 (30), 47 (20), 45 (16), 43 (35), 41 (76).

#### *Tetrachlorure d'Ethylene Dioxydicarbonyl-3,3' Hexachloro-1,1,1',1',3,3' Dibutylthionophosphonyle 17*

Monomère: diméthacrylate d'éthylène glycol; télogène 2;  $r_0 = 1$ ; système catalytique B; solvant acétonitrile;  $R = 8$ ; 125°, 22 H. 19 est purifié par cristallisation dans l'acétate d'éthyle (Rdt: 20%).  $F_{\text{AcOEt}} = 117^\circ\text{C}$ . (Trouvé: C, 20,91; H, 2,21; Cl, 50,38; P, 8,70; Calc. pour  $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{Cl}_{10}\text{P}_2\text{O}_4\text{S}_2$ : C, 20,49; H, 2,01; Cl, 50,45; P, 8,82). I.R. (KBr): 2960 f, 2930 f, 1740 multiple F, 1460 m, 1420 f, 1385 m, 1345 m, 1310 m, 1260 f, 1210 F, 1120 F, 1105 F, 1070 m, 1055 f, 1025 f, 1000 m, 945 m, 908 m, 865 f, 840 f, 762 m, 735 F, 710 m, 675 f, 540 F, 480 F. R.M.N. ( $\text{CDCl}_3$ ): singulet à  $\delta = 4,46$  (4 H); système AB à  $\delta = 3,92$  et 3,25 (4 H);  $J_{\text{AB}} = 15$ ,  $J_{\text{AP}} = 12,3$ ,  $J_{\text{BP}} = 3,7$ ; singulet à  $\delta = 2,13$  (6 H). Masse:  $\text{M}^+$ : 698 (30), 663 (10), 627 (4), 363 (80), 327 (90), 319 (85), 291 (40), 283 (25), 255 (20), 247 (20), 229 (95), 219 (17), 193 (80), 191 (85), 185 (30), 183 (83), 169 (45), 157 (100), 155 (50), 147 (76), 133 (90), 121 (80), 119 (80), 113 (76), 101 (80), 89 (55), 97 (50), 92 (33), 90 (30), 89 (66), 87 (64), 85 (80), 83 (53), 79 (40), 75 (83), 73 (80), 69 (80), 61 (50), 59 (40), 58 (40), 53 (30), 51 (40), 45 (70), 41 (60).

*Ethylene Dioxydicarbonyl-3,3' Hexachloro-1,1,1',1',3,3'  
Dibutylchlorophosphonate de Phenyle 18*

Monomère: diméthacrylate d'éthylène glycol; télogène 4;  $r_0 = 0,9$ ; système catalytique B; solvant: acétone;  $R = 2$ ;  $130^\circ$ , 45 h. 18 est isolé par cristallisation dans un mélange éther-éther de pétrole 40/60.  $F = 130^\circ$  (Rdt: 83%). (Trouvé: C, 36,65; H, 3,25; P, 7,88; Calc. pour  $C_{24}H_{24}Cl_8P_2O_8$ : C, 36,67; H, 3,08; P, 7,88). I.R. (KBr): 2980 f, 2960 f, 1740 FF, 1590 m, 1490 m, 1460 f, 1380 f, 1345 f, 1285 F, 1210 F, 1190 F, 1165 F, 1125 F, 1105 m, 1075 f, 1025 f, 955 FF, 875 f, 770 m, 685 m, 590 m, 550 m, 460 f. R.M.N. (DMSO<sub>d</sub><sub>6</sub>): singulet à  $\delta = 7,27$  (10 H), singulet à  $\delta = 4,42$  (4 H); système AB à  $\delta = 3,67$  et 3,1 (4 H);  $J_{AB} = 16$ ;  $J_{AP} = 6,1$ ;  $J_{BP} = 3,9$ ; singulet à  $\delta = 2,07$  (6 H). Masse: M-(Cl<sub>2</sub>HCl,C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>): 634 (1,4), 405 (20), 369 (4), 361 (12), 347 (16), 342 (6), 333 (8), 319 (10), 299 (22), 274 (10), 261 (5), 258 (8), 243 (5), 237 (11), 221 (12), 201 (11), 183 (34), 175 (6), 169 (10), 165 (12), 157 (56), 149 (72), 140 (10), 125 (10), 121 (16), 113 (38), 105 (14), 103 (8), 101 (4), 94 (80), 90 (16), 87 (25), 77 (100), 69 (36), 65 (37), 63 (32), 51 (32), 47 (16), 43 (20), 41 (30), 39 (34), 36 (54).

*Carboxy-3,4' Hexachloro-1,1,1',3,3' Dibutylchlorophosphonate de Phenyle 19*

Monomère: diméthacrylate d'éthylène glycol; télogène 3;  $r_0 = 0,9$ ; système catalytique B; solvant: acétone;  $R = 2$ ;  $130^\circ$ , 45 h. 19 est isolé par chromatographie solide-liquide: support silice 0,05-0,2, éluant éther-éther de pétrole 20/80 (on constate une légère dégradation du produit sur la colonne. (Rdt: 10%). C.C.M.: éther-éther de pétrole:  $R_f = 0,2$ . I.R. (CHCl<sub>3</sub>): 3010 m, 1755 F, 1595 m, 1495 m, 1460 f, 1290 F, 1190 F, 1165 F, 1130 m, 1080 f, 1040 f, 960 FF, 680 m, 578 F, 490 m. R.M.N. (CDCl<sub>3</sub>): singulet à  $\delta = 7,37$  (10 H); multiplet centré à  $\delta = 4,6$  (2 H + 1 H); système AB à  $\delta = 3,9$  et 3,25 (2 H);  $J_{AB} = 15$ ,  $J_{AP} = 9,2$ ,  $J_{BP} = 3,8$ ; massif non résolu centré à  $\delta = 3,2$  (2 H); singulet à  $\delta = 2,17$  (3 H).

#### ACKNOWLEDGEMENTS

Nous remercions la Délégation Générale à la Recherche Scientifique et Technique pour l'aide financière qu'elle nous a apportée (contrats No. 72 7 0768 et 74 6 0306).

#### BIBLIOGRAPHIE

- Chemische Werke Hüls Akt Ges, Ger 961, 886 (11-IV-57).
- N. K. Bliznyuk, USSR 284, 784 (25-VIII-74).
- G. M. Kosolapoff et A. D. Brown, *J. Chem. Soc. (C)*, 757 (1966).
- L. Maier, *Helv. Chem. Acta* 48, 133 (1965).
- K. A. Petrov, F. L. Maklyanov et N. K. Bliznyuk, *J. Gen. Chem. (USSR)* 30, 1610 (1960).
- J. J. Richard, K. E. Burke, J. W. O'Laughlin et C. V. Banks, *J. Amer. Chem. Soc.* 83, 1722 (1961).
- P. Tavs, *Chem. Ber.* 103, 2428 (1970).
- S. V. Kruglov, V. M. Ignat'ev, B. I. Ionin et A. A. Petrov, *J. Gen. Chem. (USSR)* 43, 1470 (1973).
- L. Maier, *Phosphorus* 2, 229 (1973).
- L. Maier, *Helv. Chem. Acta*, 52, 827 (1969).
- J. A. Cade, *J. Chem. Soc.* 2266 (1959).
- L. Maier, *Phosphorus* 3, 19 (1973).
- A. N. Pudovik et N. G. Poloznova, *J. Gen. Chem. (USSR)* 25, 745 (1955).
- S. V. Kruglov, B. I. Ionin et A. A. Petrov, *J. Gen. Chem. (USSR)* 45, 1014 (1975).
- Z. S. Novikova, S. N. Mashoshina et I. F. Iutsenko, *Khim. Primen. Fosfororg. Soedin., Tr. Konf. 5th*, 1972 (Pub. 1974), 86 (*Chem. Abstr.* 83, 131693q).
- Z. S. Novikova, S. N. Mashoshina et I. F. Iutsenko, USSR, 410630 (15-VII-74).
- M. Corallo et Y. Pietrasanta, *Tetrahedron* 32, 2295 (1976).
- N. O. Brace, *J. Org. Chem.* 32, 2711 (1967).
- M. Asscher et H. Rosin, *J. Org. Chem.* 40, 3298 (1975).
- M. Asscher et H. Rosin, Fr. 72 09144 (16-III-76).
- Z. M. Kinnear et E. A. Perren, *J. Chem. Soc.* 3437 (1952).
- F. I. Ponomarenko, S. Z. Ivin et K. V. Karavanov, *J. Gen. Chem. (USSR)* 39, 359 (1969).
- L. E. Dmitrieva, S. Z. Ivin et K. V. Karavanov, *Khim. Org. Soedin Fosfora, Akad. Nauk. SSSR, Otd. Olshch. Tekh. Khim.* 1967, 155 (*Chem. Abstr.* 68, 114709x).
- O. N. Grishina et L. M. Kosova, *J. Gen. Chem. (USSR)* 45, 276 (1975).
- V. L. Zvezdin, G. A. Domrachev et Yu. A. Sangalov, *Zh. Org. Khim.* 8, 2452 (1972).
- G. Rigal, *Thèse Doctorat d'Etat, Montpellier* 1976, No. CNRS AO13219.
- Y. Pietrasanta, J. P. Rabat et J. L. Vernet, *European Polymer Journal*, 10, 639 (1974).
- L. L. Burger, *J. Phys. Chem.* 62, 590 (1958).
- A. W. Frank, *J. Org. Chem.* 29, 3706 (1964).
- A. Ya. Yakubovich et V. A. Ginsburg, *J. Gen. Chem. (USSR)* 24, 1455 (1954).
- K. Brandt, W. Walczyk et Z. Jedlinski, *J. Organometallic Chem.* 70, 309 (1974).
- L. L. Burger, *Nucl. Sci. Eng.* 16, 428 (1963).
- A. Ya. Yakubovich et V. A. Ginsburg, *Dokl. Akad. Nauk. SSSR* 82, 273 (1952).
- M. Asscher et D. Vofsi, *J. Chem. Soc.* 947 (1968).
- Y. Mori et J. Tsuji, *Tetrahedron* 29, 227 (1973).
- Y. Pietrasanta, J. P. Rabat et J. L. Vernet, *European Polymer Journal* 10, 633 (1974).
- L. C. Thomas "Interpretation of the Infrared Spectra of Organophosphorus Compounds", 1974, p. 33.
- G. Schmidtberg, G. Hagele et G. Bauer, *Org. Mass Spectrom.* 9, 844 (1974).