

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>

### REACTIVE DE PHOSPHITES SODES, EN MILIEU ALCOOLIQUE, VIS-A-VIS D'OXIRANES. SYNTHESE DE PHOSPHONATES FONCTIONNELS

Michel Baboulene<sup>a</sup>; Georges Sturtz<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Laboratoire de Chimie Hétéro-organique, ERA 612, Faculté des Sciences de Brest, Brest Cédex, France

**To cite this Article** Baboulene, Michel and Sturtz, Georges(1978) 'REACTIVE DE PHOSPHITES SODES, EN MILIEU ALCOOLIQUE, VIS-A-VIS D'OXIRANES. SYNTHESE DE PHOSPHONATES FONCTIONNELS', *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 7: 1, 101 – 107

**To link to this Article:** DOI: 10.1080/03086647808069929

**URL:** <http://dx.doi.org/10.1080/03086647808069929>

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.

# REACTIVE DE PHOSPHITES SODES, EN MILIEU ALCOOLIQUE, VIS-A-VIS D'OXIRANES. SYNTHESE DE PHOSPHONATES FONCTIONNELS

MICHEL BABOULENE et GEORGES STURTZ

Laboratoire de Chimie Hétéro-organique, ERA 612, Faculté des Sciences de Brest, 29283 Brest, Cédex, France

(Received September 27, 1978)

Condensation reactions of sodium dialkyl phosphites and oxiranes with alcoholic solvent are investigated in relation to temperature and time. The various steps of this reaction contribute evidence of the mechanism. These experimental results permit us to obtain several functional phosphonates of industrial interest.

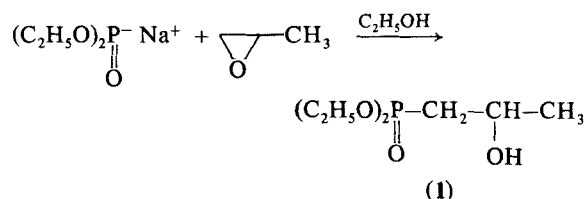
L'influence du milieu alcoolique dans l'attaque des phosphites de dialcyle sodés sur les oxiranes a été étudiée en fonction de la température et du temps de réaction. La mise en évidence des diverses étapes réactionnelles a permis une meilleure interprétation du mécanisme. La possibilité d'une certaine sélectivité a été appliquée, par la suite, à la synthèse de phosphonates fonctionnels d'intérêt industriel.

On a vu récemment le rôle important du solvant dans l'orientation synthétique de l'action des phosphites sodés sur les époxy-1,2 alkyl phosphonates.<sup>1</sup> Etant donné l'intérêt industriel qui se développe autour de certains phosphonates fonctionnels, il nous a semblé opportun de reprendre l'étude de C. Myers et coll.,<sup>2</sup> concernant l'obtention de propyl-1,2 diphosphonate de diéthyle par action du phosphite de diéthyle sodé sur l'oxyde de propylène dans le tétrahydrofurane (THF), en utilisant divers alcools en tant que solvant de la réaction afin d'en mieux comprendre le mécanisme de manière à tenter de contrôler la sélectivité de ces étapes.

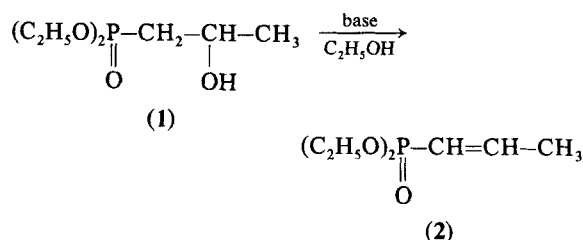
## RESULTATS EXPERIMENTAUX

### (a) Analyse de la Réaction

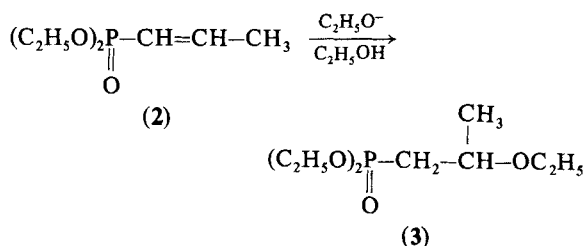
L'action du phosphite de diéthyle sodé en milieu éthanolique sur l'oxyde de propylène conduit dans un premier temps à la formation de l'hydroxy-2 propyl phosphonate de diéthyle (1).



Le prolongement du temps de contact des réactifs en présence fait apparaître le phosphonate éthylénique (2) correspondant par suite d'une deshydratation de cet alcool dans les conditions opératoires utilisées.



Si le temps de contact se prolonge, une seconde réaction intervient qui conduit à la formation de l'éther phosphonate (3), correspondant à une addition du type Michael de l'éthylate sur le phosphonate éthylénique formé in situ.



A partir de ces observations, nous avons essayé de définir les conditions expérimentales susceptibles

d'apporter une certaine sélectivité à la réaction en étudiant d'une part l'influence de la température et d'autre part le rôle joué par la durée de la réaction.

(b) *Influence des Conditions Opératoires*

— *Influence de la température* Nous avons reporté dans le Tableau I les divers résultats obtenus.

En considérant ces résultats, on s'aperçoit qu'une élévation de température ( $-20^{\circ}$  à  $+20^{\circ}$  par exemple) favorise la formation du phosphonate éthylénique (2). Mais, une température relativement basse ( $-20^{\circ}$  par exemple) ne permet pas une condensation totale en hydroxy phosphonate (1) (rdt = 25%).

— *Influence de la durée de la réaction* Les résultats sont regroupés dans le Tableau II. On y constate que l'augmentation du temps de réaction, même en maintenant la température vers  $-15^{\circ}$ , ne nous a pas permis d'atteindre une très grande sélectivité en ce même composé.

*Remarque* Il est à noter que des modifications dans la nature du cation (Li et Mg) n'ont pas apporté une meilleure sélectivité de cette réaction. De même, des essais effectués en présence de

quantité catalytique de métal ou par l'utilisation de base du type triéthylamine ont abouti à des échecs: aucune réaction n'étant décelée même à chaud.

(c) *Aspects Synthétiques*

— *Synthèse des  $\beta$ -hydroxy phosphonates* Les observations préliminaires précédemment décrites nous ont montré que les conditions les plus favorables pour l'obtention de ces composés se situaient entre  $5^{\circ}$  et  $10^{\circ}$  pendant 1 heure. Ce faisant, on ne peut malgré tout éviter la synthèse de l'éthylénique provenant de l'élimination d'eau.

En ce qui concerne la réactivité des divers phosphites de dialkyle, nous observons d'une part un abaissement des rendements quand on utilise le phosphite de diméthyle. Ceci n'est pas surprenant quand on connaît la réactivité particulière des groupements méthoxy dans les phosphonates ou les phosphates vis-à-vis des agents nucléophiles et basiques.<sup>3</sup>

Par ailleurs, lorsque ce phosphite possède des groupements plus encombrants, il entre en compétition avec l'alcoolate correspondant par l'intermédiaire du couple acido-basique phosphite-alcoolate/phosphite sodé-alcool.

TABLEAU I  
Influence de la température

Essai	Température en $^{\circ}\text{C}$	Temps en heure	% Alcool (1)	% Éthylénique (2)	% Éther (3)
1	$-20$	1	25	traces	0
2	$-15$	1	32	5	0
3	0	1	40	12	0
4	10	1	55	25	0
5	20	1	40	38	0
6	35	1	30	50	0
7	78	1	5	16	31

TABLEAU II  
Influence du temps de la réaction

Essai	Temps de réaction en heure	Température en $^{\circ}\text{C}$	% Alcool (1)	% Éthylénique (2)	% Éther (3)
1	1	10	55	25	0
2	5	10	42	33	traces
3	16	10	15	18	35
4	1	$-15$	32	15	0
5	4	$-15$	24	15	0
6	16	$-15$	25	22	0

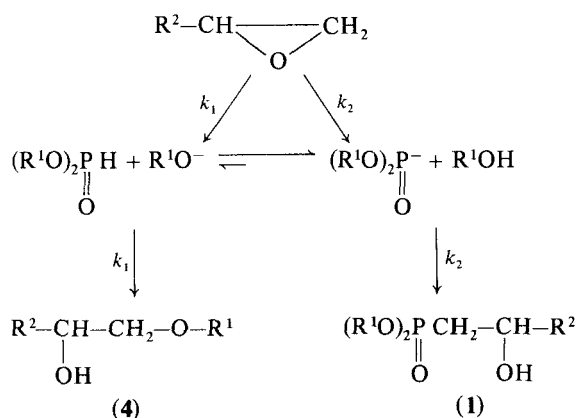


SCHÉMA 1

Ceci se traduit par la formation, en quantité plus ou moins importante, d'hydroxy éther (4), ce qui contribue à abaisser les rendements en dérivés organophosphorés.

D'autre part, la structure de l'oxiranne intervient également au niveau de la stabilisation de cet alcool phosphonate (1). On remarque, en effet, que la présence d'un groupement phényle ( $R^2 = C_6H_5$ , essai III/6)<sup>†</sup> favorise la réaction de déshydratation. Nous avons là une limite à cette réaction d'obtention de  $\beta$  hydroxy phosphonates.

Signalons, enfin, que ces  $\beta$  hydroxy phosphonates (1) nous offraient la possibilité d'atteindre les  $\beta$

<sup>†</sup> Chaque essai est numéroté en faisant référence au tableau et à la place qu'il occupe dans celui-ci.

cétophosphonates, composés aux multiples applications.<sup>4,5</sup> Par oxydation chromique ou au bioxyde de manganèse, ces  $\beta$  hydroxy phosphonates (1) s'oxydent relativement bien, ce qui constitue une nouvelle voie d'accès à certains  $\beta$  cétophosphonates.

— *Synthèse des phosphonates éthyléniques (2)* En dehors des possibilités offertes par certains époxydes (cas de l'oxyde de styrène) ou de certains phosphites à groupements volumineux, on peut envisager d'aider à l'orientation de la réaction vers la synthèse des phosphonates éthyléniques (2). En se reportant aux résultats des Tableaux I et II, nous avons pu, pour la majorité des cas, définir des conditions opératoires optimales ( $1\frac{1}{2}$  h à  $35^\circ$ ) afin d'obtenir les phosphonates éthyléniques avec des rendements de l'ordre de 50% (Tableau IV).

Cependant, l'opération de déshydratation étant certainement une étape lente et la double liaison qui en résulte étant relativement réactive, nous n'avons pas réussi à obtenir une sélectivité parfaite en phosphonate éthylénique (2). Nous avons vu, en effet, que soit dans le temps (16 h à  $10^\circ$ ), soit par chauffage (1 h à  $78^\circ$ ) la réaction conduit à isoler des proportions importantes d'éther phosphonate (3) (Tableaux I et II).

Etant donné les potentialités industrielles de certains de ces composés (le cis propényl phosphonate intervient par exemple dans la synthèse de la phosphonomycine,<sup>6</sup>) nous avons étudié leur stéréochimie. Il apparaît que le produit cinétique de la réaction est le dérivé de structure Z qui va vers un

TABLEAU III

Essai	$R^1$	$R^2$	$(R^1O)_2P(O)CH=CH-R^2$	$(R^1O)_2P(O)CH_2CH(OH)R^2$	
			Rdt %	Eb°/mm <sup>b</sup>	Rdt %
1	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	15	92/0,03	30
2	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	15	101/0,03	30
3	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	25	72/0,03	55
4	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	25	105/0,03	55
5	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	30	112-115/0,02	35
6	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	55 <sup>a</sup>	non distillé	25 <sup>a</sup>
7	iso-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub>	20	82/0,05	55
8	iso-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	25	84/0,03	55
9	iso-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	55	F = $70^\circ$ (hexane)	15
10	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>	35	120-125/0,02	35
11	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	35 <sup>a</sup>	non distillé	30 <sup>a</sup>

<sup>a</sup> Rendement évalué par chromatographie en phase gazeuse et par RMN du proton.

<sup>b</sup> La plupart de ces alcools phosphonates se dégradent au cours de la distillation. Leur structure a été confirmée par comparaison avec certains échantillons authentiques.

équilibre thermodynamique où l'isomère E est fortement prépondérant et même parfois unique (cas de l'oxyde de styrène). Ces observations ont été faites soit par mesure directe en utilisant la méthode spectroscopique de RMN soit en appliquant la technique d'irradiation aux protons  $R^2$  des molécules (2), qui permet ainsi une simplification des massifs des protons éthyléniques. Les valeurs obtenues ont été rapprochées des données de la littérature.<sup>7,8</sup> Les analyses par CPV ont permis de confirmer ces résultats.

— *Synthèse des  $\beta$  éthers phosphonates (6)* L'accès à ces éthersphosphorés (6) apparaissait très intéressante dans sa réalisation en comparaison aux diverses méthodes de synthèse déjà décrites<sup>9-12</sup> qui nécessitent des produits de départ élaborés (exemple les  $\alpha,\beta$  vinylphosphonates) ou des manipulations longues aux rendements, souvent, très moyens.

Les connaissances acquises sur la réaction des phosphites de dialkyle sodés sur des époxydes en

milieu alcoolique nous permettaient d'atteindre les  $\beta$  éthers phosphonates (6) en une seule étape. En effet, en portant à reflux durant des temps variables de 5 à 15 h, le mélange de ces réactifs, nous isolons, après traitement, les dérivés (6) regroupés dans le Tableau V.

La mise en oeuvre aisée des réactions de transestérification au niveau des groupements alkyles du phosphore a été utilisée pour atteindre certains éthers à longue chaîne carbonée. Leurs intéressantes propriétés complexantes vis-à-vis de divers sels métalliques les font utiliser comme extractants de métaux, uranium, plutonium, nobium et zirconium notamment.<sup>13,14</sup>

Partant du mélange phosphite de diéthyle sodé-oxyde de propylène en milieu hexanol par exemple, nous parvenons directement à l'hexyloxy-2 propyl-1 phosphonate de dihexyle  $\{(C_6H_{13}O)_2P(O)CH_2CH(CH_3)OC_6H_{13}\}$ , avec un rendement de l'ordre de 38%.

De même, on peut opérer la transestérification

TABLEAU IV

Essai	$R^1$	$R^2$	$(R^1O)_2P(O)CH_2CH(OH)R^2$ Rdt %	$(R^1O)_2P(O)CH_2CH=CH-R^2$			
				Eb°/mm	Rdt %	$n_D^{20}$	E/Z <sup>a</sup>
1	$C_2H_5$	$CH_3$	30	75/0,05	50	1,4328/21	90/10
2	$C_2H_5$	$C_2H_5$	25	86/0,05	55	1,4282/21	85/15
3	$C_2H_5$	$C_6H_5$	15	122/0,03	60	1,5331/21	98/2
4	iso- $C_3H_7$	$CH_3$	25	72/0,05	50	1,4346/21	88/12
5	iso- $C_3H_7$	$C_2H_5$	20	78/0,05	50	1,4312/21	85/15
6	iso- $C_3H_7$	$C_6H_5$	15	125/0,03	60	1,5166/21	90/10
7	n- $C_4H_9$	$CH_3$	10	97/0,05	40	1,4338/21	80/20

<sup>a</sup> Rapport calculé par chromatographie en phase gazeuse.

TABLEAU V

Essai	$R^1$	$R^2$	$R^3$	$(R^1O)_2P(O)CH_2CH(R^2)OR^3$			
				Eb°/mm	Méthode <sup>a</sup>	Temps/t°	Rdt %
1	$C_2H_5$	$CH_3$	$C_2H_5$	88/0,03	A	5 h/78°	54
2	$C_2H_5$	$C_2H_5$	$C_2H_5$	non distillé	A	7 h/78°	45 <sup>b</sup>
3	iso- $C_3H_7$	$CH_3$	iso- $C_3H_7$	83/0,05	A	12 h/82°	55
4	iso- $C_3H_7$	$CH_3$	iso- $C_3H_7$	85/0,05	B	12 h/82°	50
5	n- $C_4H_9$	$CH_3$	n- $C_4H_9$	non distillé	A	10 h/82°	25 <sup>c</sup>
6	n- $C_4H_9$	$CH_3$	n- $C_4H_9$	132/0,03	B	6 h/118°	40
7	n- $C_6H_{13}$	$CH_3$	n- $C_6H_{13}$	145/0,02	B	5 h/130°	32
8	n- $C_8H_{17}$	$CH_3$	n- $C_8H_{17}$	se décompose	B	12 h/130°	52 <sup>b</sup>
9	n- $C_4H_9$	$CH_3$	n- $C_2H_5$	115/0,03	C	2 h/118°	85

<sup>a</sup> Méthode A = action directe phosphite-époxyde; méthode B = par transestérification à partir du phosphite de diéthyle; méthode C = par transestérification à partir de l'éther phosphonate V/1.

<sup>b</sup> En mélange, rendement évalué par RMN et CPV.

<sup>c</sup> Difficulté d'extraction abaisse le rendement, évalué par RMN.

d'éthers phosphonates de diéthyle de façon à modifier les groupements alkyles liés à l'atome de phosphore par rapport à celui constituant l'éther-oxyde (V/9).

## CONCLUSION

Par l'emploi d'un solvant alcoolique, et en jouant sur les paramètres température et temps de réaction, nous sommes parvenus à contrôler et à orienter, plus ou moins sélectivement, la réaction d'attaque du phosphite de dialkyle sur un cycle oxirannique. Les produits phosphorés ainsi isolés permettent de confirmer le mécanisme de cette réaction. Il faut, enfin, noter les potentialités industrielles que pourraient présenter certains des phosphonates obtenus.

## PARTIE EXPERIMENTALE

La caractérisation des produits décrits a été effectuée selon les techniques d'analyses usuelles et par comparaison avec des échantillons authentiques. Les spectres IR ont été réalisés, en film pour les substances liquides et en dispersion dans le bromure de potassium pour les solides, à l'aide d'un spectrophotomètre Perkin-Elmer, modèle 297. Les spectres de RMN ont été enregistrés sur un appareil Jeol C 60 HL, les déplacements chimiques ( $\delta$ ) sont exprimés en ppm par rapport au tétraméthylsilane pris comme référence interne. Les chromatographies en phase vapeur ont été établies sur un appareil Girdel 75-FD-1 équipé d'une colonne "SE 30" d'une longueur de 1,50 m. Quant aux spectres de masse, ils ont été effectués par le Centre régional de mesures physiques (Université de Rennes) sur un spectromètre Varian MAT 311. Les phosphites de dialkyle sodés sont obtenus par échange avec l'alcoolate de sodium de l'alcool correspondant aux groupements portés par le phosphore afin d'éliminer toute réaction parasite de transestérification. Cet échange est obtenu à chaud pour les phosphites de diisopropyle et de n dibutyle.

### Méthode Générale d'Obtention des $\beta$ -Hydroxyphosphonates

A 0,05 mole d'époxyde, refroidie à 8°, on additionne goutte à goutte une solution alcoolique contenant 0,05 mole de phosphite de dialkyle sodé (0,05 mole de phosphite de dialkyle, 0,05 at/g de sodium et 30 cm<sup>3</sup> d'alcool). Après la fin de l'addition, on maintient l'agitation et la température durant une heure. Puis on jette l'ensemble dans un mélange glacé d'acide chlorhydrique à 30%. On extrait dès lors au chlorure de méthylène. On lave à l'eau. On sèche sur sulfate de sodium. Par évaporation des solvants, on récupère les produits de la réaction qu'il faut distiller sous vide. Les données physiques et spectrales de ces produits ont été comparées à celles d'échantillons authentiques obtenus par réduction au borohydrure de potassium des  $\beta$  cétophosphonates correspondants. Les caractéristiques physicochimiques des  $\beta$  hydroxy phosphonates ainsi obtenus sont regroupées dans le Tableau III.

### Caractéristiques Spectrales

#### — Hydroxy-2 propyl phosphonate de diméthyle: III/1

IR:  $\nu_{OH}$  à 3418 cm<sup>-1</sup>;  $\nu_{P=O}$  à 1250 cm<sup>-1</sup>.

RMN (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta_{P-C-CH}$  à 4,22 ppm (m);  $\delta_{OH}$  à 4,20 ppm (s);  $\delta_{POCH_3}$  à 3,72 ppm (d) ( $J_{P-H}$  = 12 Hz);  $\delta_{P-CH_2}$  à 2,10 ppm (dd) ( $J_{P-H}$  = 18 Hz);  $\delta_{C-CH_3}$  à 1,33 ppm (m).

#### — Hydroxy-2 butyl phosphonate de diméthyle: III/2

IR:  $\nu_{OH}$  à 3432 cm<sup>-1</sup>;  $\nu_{P=O}$  à 1246 cm<sup>-1</sup>.

RMN (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta_{OH}$  à 5,12 ppm (s);  $\delta_{POCH_3}$  à 3,75 ppm (d) ( $J_{P-H}$  = 12 Hz);  $\delta_{C-CH_3}$  à 1,03 ppm (m); les autres protons dans un massif entre 2,15 et 1,22 ppm.

#### — Hydroxy-2 propyl phosphonate de diéthyle: III/3

IR:  $\nu_{OH}$  à 3435 cm<sup>-1</sup>;  $\nu_{P=O}$  à 1250 cm<sup>-1</sup>.

RMN (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta_{POCH_2}$  à 4,12 ppm (q) ( $J_{P-H}$  = 7,6 Hz);  $\delta_{P-C-CH}$  à 3,48 ppm (m);  $\delta_{OH}$  à 5,18 ppm (s);  $\delta_{P-CH_2}$  à 1,97 ppm (dd) ( $J_{P-H}$  = 18 Hz).

#### — Hydroxy-2 butyl phosphonate de diéthyle: III/4

IR:  $\nu_{OH}$  à 3440 cm<sup>-1</sup>;  $\nu_{P=O}$  à 1248 cm<sup>-1</sup>.

RMN (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta_{POCH_2}$  à 4,06 ppm (q) ( $J_{P-H}$  = 7,8 Hz);  $\delta_{P-C-CH}$  et  $\delta_{OH}$  dans massif entre 3,83 ppm et 3,35 ppm; les autres protons dans massif entre 2,12 ppm et 0,78 ppm.

#### — Hydroxy-2 heptyl phosphonate de diéthyle: III/5

IR:  $\nu_{OH}$  à 3438 cm<sup>-1</sup>;  $\nu_{P=O}$  à 1248 cm<sup>-1</sup>.

RMN (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta_{POCH_2}$  à 4,18 ppm (m) ( $J_{P-H}$  = 7,5 Hz);  $\delta_{OH}$  et  $\delta_{P-C-CH}$  dans massif entre 4 ppm et 3,53 ppm; les autres protons dans massif entre 2,23 ppm et 0,73 ppm.

Spectre de masse: C<sub>11</sub>H<sub>25</sub>O<sub>4</sub>P: masse trouvée 252,1335; masse calculée 252,1338.

#### — Hydroxy-2 propyl phosphonate de diisopropyle: III/7

IR:  $\nu_{OH}$  à 3410 cm<sup>-1</sup>;  $\nu_{P=O}$  à 1250 cm<sup>-1</sup>.

RMN (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta_{P-O-CH}$  à 4,65 ppm (m);  $\delta_{P-C-CH}$  à 4,10 ppm (m);  $\delta_{OH}$  à 3,92 ppm (s);  $\delta_{P-CH_2}$  à 1,87 ppm (dd);  $\delta_{P-OC(CH_3)_2}$  à 1,31 ppm (d).

#### — Hydroxy-2 butyl phosphonate de diisopropyle: III/8

IR:  $\nu_{OH}$  à 3408 cm<sup>-1</sup>;  $\nu_{P=O}$  à 1250 cm<sup>-1</sup>.

RMN (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta_{P-O-CH}$  à 4,67 ppm (m);  $\delta_{OH}$  à 4,02 ppm (s);  $\delta_{P-C-CH}$  à 3,87 ppm (m);  $\delta_{P-CH_2}$  et  $C-CH_2-C$  massif centré à 1,65 ppm;  $\delta_{P-OC(CH_3)_2}$  à 1,35 ppm (d);  $\delta_{C-CH_3}$  à 1,05 ppm (m).

Spectre de masse: C<sub>10</sub>H<sub>23</sub>O<sub>4</sub>P: masse trouvée 238,1170; masse calculée 238,1178.

#### — Hydroxy-2 phényl-2 éthyl phosphonate de diisopropyle: III/9

IR:  $\nu_{OH}$  à 3412 cm<sup>-1</sup>;  $\nu_{P=O}$  à 1248 cm<sup>-1</sup>.

RMN (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta_{phényle}$  à 7,31 ppm (m);  $\delta_{P-O-CH}$  à 4,65 ppm (m);  $\delta_{P-C-CH}$  et OH massif centré à 4,32 ppm;  $\delta_{P-CH_2}$  à 2,07 ppm (dd);  $\delta_{P-OC(CH_3)_2}$  à 1,32 ppm (d).

#### — Hydroxy-2 propyl phosphonate de dibutyle: III/10

IR:  $\nu_{OH}$  à 3420 cm<sup>-1</sup>;  $\nu_{P=O}$  à 1253 cm<sup>-1</sup>.

RMN (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta_{OH}$  à 4,57 ppm (s);  $\delta_{P-O-CH_2}$  à 4,02 ppm (m);  $\delta_{P-C-CH}$  à 3,43 ppm (m); autres protons dans massif entre 2,12 ppm et 0,77 ppm.

Spectre de masse: C<sub>11</sub>H<sub>25</sub>O<sub>4</sub>P: masse trouvée 252,1343; masse calculée 252,1338.

### Procédé Général d'Obtention des Phosphonates Éthyléniques

A 0,05 mole d'époxyde on additionne goutte à goutte une solution alcoolique contenant 0,05 mole de phosphite de dialkyle sodé (0,05 mole de phosphite de dialkyle, 0,05 atome/g de sodium et 30 cm<sup>3</sup> d'alcool). On maintient la température vers 35°. L'addition terminée, on abandonne sous agitation durant 1½ h. Puis on hydrolyse par un mélange glace-eau. On extrait au chlorure de méthylène. Les couches organiques sont séchées sur sulfate de sodium sec puis évaporées sous vide. On récupère une huile qu'on distille sous le vide d'une pompe. Dans la plupart des cas, une comparaison avec des échantillons authentiques, préparés selon les diverses méthodes décrites dans la littérature, a été réalisée. Les caractéristiques physicochimiques de ces phosphonates éthyléniques sont regroupées dans le Tableau IV.

### Caractéristiques Spectrales

Nous ne donnerons que les valeurs principales.

#### — Propényl phosphonate de diéthyle: IV/1

IR:  $\nu_{\text{CH}=\text{CH}}$  à 1625 cm<sup>-1</sup>;  $\nu_{\text{P}=\text{O}}$  à 1248 cm<sup>-1</sup>.  
RMN (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta_{\text{P}-\text{CH}=\text{C}}$  à 5,57 ppm (m);  $\delta_{\text{P}-\text{C}=\text{CH}}$  à 6,62 ppm (m) ( $J_{\text{H-H}} = 18,8$  Hz).

#### — Butène-1 yl phosphonate de diéthyle: IV/2

IR:  $\nu_{\text{CH}=\text{CH}}$  à 1610 cm<sup>-1</sup>;  $\nu_{\text{P}=\text{O}}$  à 1251 cm<sup>-1</sup>.  
RMN (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta_{\text{P}-\text{CH}=\text{C}}$  à 5,56 ppm (m);  $\delta_{\text{P}-\text{C}=\text{CH}}$  à 6,75 ppm (m) ( $J_{\text{H-H}} = 17,8$  Hz).

#### — Styryl phosphonate de diéthyle: IV/3

IR:  $\nu_{\text{CH}=\text{CH}}$  à 1618 cm<sup>-1</sup>;  $\nu_{\text{P}=\text{O}}$  à 1261 cm<sup>-1</sup>.  
RMN (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta_{\text{P}-\text{CH}=\text{C}}$  à 6,13 ppm (t);  $\delta_{\text{P}-\text{C}=\text{CH}}$  à 7,38 ppm (t) ( $J_{\text{H-H}} = 20,5$  Hz);  $\delta_{\text{phényle}}$  à 7,26 ppm (m).

#### — Propényl phosphonate de diisopropyle: IV/4

IR:  $\nu_{\text{CH}=\text{CH}}$  à 1610 cm<sup>-1</sup>;  $\nu_{\text{P}=\text{O}}$  à 1252 cm<sup>-1</sup>.  
RMN (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta_{\text{P}-\text{CH}=\text{C}}$  à 5,46 ppm (m);  $\delta_{\text{P}-\text{C}=\text{CH}}$  à 6,52 ppm (m) ( $J_{\text{H-H}} = 18,6$  Hz).

#### — Butène-1 yl phosphonate de diisopropyle: IV/5

IR:  $\nu_{\text{CH}=\text{CH}}$  à 1615 cm<sup>-1</sup>;  $\nu_{\text{P}=\text{O}}$  à 1250 cm<sup>-1</sup>.  
RMN (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta_{\text{P}-\text{CH}=\text{C}}$  à 5,52 ppm;  $\delta_{\text{P}-\text{C}=\text{CH}}$  à 6,51 ppm (m) ( $J_{\text{H-H}} = 19,6$  Hz).

#### — Styryl phosphonate de diisopropyle: IV/6

IR:  $\nu_{\text{CH}=\text{CH}}$  à 1618 cm<sup>-1</sup>;  $\nu_{\text{P}=\text{O}}$  à 1250 cm<sup>-1</sup>.  
RMN (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta_{\text{P}-\text{CH}=\text{C}}$  à 6,15 ppm (t);  $\delta_{\text{P}-\text{C}=\text{CH}}$  à 7,37 ppm (t) ( $J_{\text{H-H}} = 21$  Hz);  $\delta_{\text{phényle}}$  à 7,26 ppm (m).

#### — Propényl phosphonate de dibutyle: IV/7

IR:  $\nu_{\text{CH}=\text{CH}}$  à 1620 cm<sup>-1</sup>;  $\nu_{\text{P}=\text{O}}$  à 1248 cm<sup>-1</sup>.  
RMN (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta_{\text{P}-\text{CH}=\text{C}}$  à 5,48 ppm;  $\delta_{\text{P}-\text{C}=\text{CH}}$  à 6,58 ppm (m) ( $J_{\text{H-H}} = 17,8$  Hz).

### Méthode Générale d'Obtention des Éthers Phosphonates

A 0,05 mole d'époxyde, on additionne goutte à goutte une solution alcoolique contenant 0,05 mole de phosphite de dialkyle sodé (0,05 mole de phosphite de dialkyle, 0,05 atome/g de sodium et 30 cm<sup>3</sup> d'alcool). L'addition terminée, on chauffe le mélange réactionnel vers 80° de 5 à 15 h selon les réactifs. Après refroidissement, on jette dans un mélange glace-eau et on extrait au chlorure de méthylène. Les phases organiques sont

ensuite séchées sur sulfate de sodium sec. Une évaporation sous vide des solvants conduit à isoler une huile qui, par distillation sous vide, permet de récupérer l'éther phosphonate correspondant.

Dans le Tableau V nous avons rassemblé les conditions opératoires et les caractéristiques physicochimiques particulières à chaque composé synthétisé.

### Caractéristiques Spectrales

#### — Éthoxy-2 propyl phosphonate de diéthyle: V/1

IR:  $\nu_{\text{P}=\text{O}}$  à 1250 cm<sup>-1</sup>;  $\nu_{\text{C}-\text{O}-\text{C}}$  à 1110 cm<sup>-1</sup>.  
RMN (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta_{\text{P}-\text{OCH}_2}$  à 4,05 ppm (q);  $\delta_{\text{CH}-\text{O}-\text{C}}$  et  $\delta_{\text{C}-\text{OCH}_2}$  dans massif entre 3,68 ppm et 2,24 ppm;  $\delta_{\text{P}-\text{CH}_2}$  en deux sortes de triplets centrés à 2,08 ppm et 1,82 ppm; les autres protons dans massif entre 1,42 ppm et 1 ppm.

Spectre de masse: C<sub>9</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>P: masse trouvée 223,1100; masse calculée 223,1099.

#### — Éthoxy-2 butyl phosphonate de diéthyle: V/2

IR:  $\nu_{\text{P}=\text{O}}$  à 1248 cm<sup>-1</sup>;  $\nu_{\text{C}-\text{O}-\text{C}}$  à 1098 cm<sup>-1</sup>.  
RMN (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta_{\text{PO}-\text{CH}_2}$  à 4,03 ppm (q);  $\delta_{\text{CH}-\text{O}-\text{C}}$  et  $\delta_{\text{C}-\text{O}-\text{CH}_2}$  dans massif entre 3,78 ppm et 3,17 ppm; les autres protons dans massif entre 1,82 ppm et 0,73 ppm.

#### — Isopropyloxy-2 propyl phosphonate de diéthyle: V/3

IR:  $\nu_{\text{P}=\text{O}}$  à 1250 cm<sup>-1</sup>;  $\nu_{\text{C}-\text{O}-\text{C}}$  à 1112 cm<sup>-1</sup>.  
RMN (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta_{\text{P}-\text{O}-\text{CH}_2}$  à 4,75 ppm (m);  $\delta_{\text{CH}-\text{O}-\text{C}}$  et  $\delta_{\text{C}-\text{O}-\text{CH}_2}$  dans massif entre 3,82 ppm et 3,36 ppm;  $\delta_{\text{P}-\text{CH}_2}$  en deux sortes de triplets centrés à 1,88 ppm et 1,66 ppm; les CH<sub>3</sub> dans massif entre 1,48 ppm et 1,02 ppm.

Spectre de masse: C<sub>12</sub>H<sub>28</sub>O<sub>4</sub>P: masse trouvée 267,1723; masse calculée 267,1725.

#### — n-Butyloxy-2 propyl phosphonate de dibutyle: V/6

IR:  $\nu_{\text{P}=\text{O}}$  à 1250 cm<sup>-1</sup>;  $\nu_{\text{C}-\text{O}-\text{C}}$  à 1096 cm<sup>-1</sup>.  
RMN (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta_{\text{P}-\text{O}-\text{CH}_2}$  et  $\delta_{\text{CH}-\text{O}-\text{C}}$  et  $\delta_{\text{C}-\text{O}-\text{CH}_2}$  dans massif entre 4,22 ppm et 3,28 ppm; les autres protons dans un massif entre 2,15 ppm et 0,68 ppm.

Spectre de masse: C<sub>15</sub>H<sub>33</sub>O<sub>4</sub>P: masse trouvée 308,1985; masse calculée 308,1978.

#### — Hexyloxy-2 propyl phosphonate de dihexyle: V/7

IR:  $\nu_{\text{P}=\text{O}}$  à 1253 cm<sup>-1</sup>;  $\nu_{\text{C}-\text{O}-\text{C}}$  à 1102 cm<sup>-1</sup>.  
RMN (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta_{\text{P}-\text{O}-\text{CH}_2}$  et  $\delta_{\text{CH}-\text{O}-\text{C}}$  et  $\delta_{\text{C}-\text{O}-\text{CH}_2}$  dans massif entre 4,18 ppm et 3,05 ppm; les autres protons dans massif entre 2,15 ppm et 0,63 ppm.

Spectre de masse: C<sub>21</sub>H<sub>45</sub>O<sub>4</sub>P: masse trouvée 392,2928; masse calculée 392,2924.

#### — n-Octyloxy-2 propyl phosphonate de dioctyle: V/8

IR:  $\nu_{\text{P}=\text{O}}$  à 1248 cm<sup>-1</sup>;  $\nu_{\text{C}-\text{O}-\text{C}}$  à 1099 cm<sup>-1</sup>.  
RMN (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta_{\text{P}-\text{O}-\text{CH}_2}$  et  $\delta_{\text{CH}-\text{O}-\text{C}}$  et  $\delta_{\text{C}-\text{O}-\text{CH}_2}$  dans un massif entre 4,12 ppm et 2,87 ppm; les autres protons dans un massif entre 2,06 ppm et 0,65 ppm.

#### — Éthoxy-3 propyl phosphonate de dibutyle: V/9

IR:  $\nu_{\text{P}=\text{O}}$  à 1250 cm<sup>-1</sup>;  $\nu_{\text{C}-\text{O}-\text{C}}$  à 1100 cm<sup>-1</sup>.  
RMN (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta_{\text{P}-\text{O}-\text{CH}_2}$  et  $\delta_{\text{CH}-\text{O}-\text{C}}$  et  $\delta_{\text{C}-\text{O}-\text{CH}_2}$  dans massif entre 4,15 ppm et 3,18 ppm; les autres protons dans massif entre 2,13 ppm et 0,66 ppm.

Spectre de masse: C<sub>13</sub>H<sub>30</sub>O<sub>4</sub>P: masse trouvée 281,1975; masse calculée 281,1881.

## BIBLIOGRAPHIE

1. M. Baboulene et G. Sturtz, *Synthesis* **6**, 456 (1978).
2. S. Pries, T. C. Myers et E. V. Jensen, *J. Org. Chem.* **77**, 6225 (1955).
3. G. M. Kosolapoff et L. Maier, *Organic Phosphorus Chemistry* (Wiley, New York, 1973), Vol. 6.
4. G. Sturtz, G. Lavielle et H. Normant, *Chemiker Zeitung* **9**, 503 (1972).
5. J. Boutagy et R. Thomas, *Chem. Rev.* **74**, 87 (1974).
6. B. G. Christensen, W. J. Leanza, T. R. Beattie, A. A. Patchett, B. H. Arison, R. E. Ormond, F. A. Kuehl, G. Albers-Schonberg et O. Jardetzky, *Science* **166**, 123 (1969).
7. W. M. Daniewski, M. Gordon et C. E. Griffin, *J. Org. Chem.* **31**, 2083 (1966).
8. P. Tavs et H. Weitkamp, *Tetrahedron* **26** 5529 (1970).
9. P. O. Tawney, brevet U.S. 2.535.172 (1950); (*C.A.* **45**, 3409a).
10. V. S. Abramov et N. F. Tryapitsyna, *Zhur. Obshchei. Khim.* **19**, 929 (1949). (*C.A.* **47**, 1012d).
11. A. N. Pudovik et R. G. Kuzovleva, *Zhur. Obshchei. Khim.* **33**, 2755 (1963).
12. T. Nishiwaki, *Tetrahedron* **22**, 711 (1966).
13. V. G. Timoshev, K. A. Petrov, A. V. Rodignon, U. V. Balandina, A. A. Volkova, A. V. Elkina et Z. I. Nagnibeda, *Radiokhimiya* **2**, 419 (1960); (*C.A.* **56**, 13616a).
14. V. N. Danilova, M. G. Suleimanova, G. U. Shilina, G. A. Anistratenko, N. G. Feshchenko, A. P. Marchenko, G. V. Fedorova et C. I. Samarai, *Ukr. Khim. Zh.* **41**, 1209 (1975); (*C.A.* **84**, 65775k).