

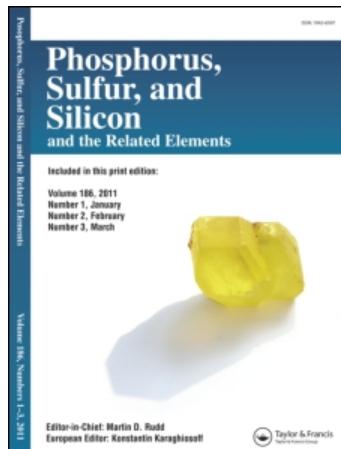
This article was downloaded by:

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>

ETUDE DE LA REACTION DE DICHLORURES D'ALKYLPHOSPHONYLE α -CHLORES AVEC LES ALCOOLS ET LES AMINES

Marcel Corallo^a; Yves Pietrasanta^a

^a Laboratoire de Chimie Appliquée, Ecole Nationale Supérieure de Chimie 8, Montpellier Cedex, France

To cite this Article Corallo, Marcel and Pietrasanta, Yves(1978) 'ETUDE DE LA REACTION DE DICHLORURES D'ALKYLPHOSPHONYLE α -CHLORES AVEC LES ALCOOLS ET LES AMINES', Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 4: 1, 19 – 25

To link to this Article: DOI: 10.1080/03086647808079958

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/03086647808079958>

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.

ETUDE DE LA REACTION DE DICHLORURES D'ALKYLPHOSPHONYLE α -CHLORES AVEC LES ALCOOLS ET LES AMINES

MARCEL CORALLO et YVES PIETRASANTA

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

(Received April 5, 1977)

Nous étudions les réactions de condensation d'alcools et d'amines sur le dichlorure de trichlorométhylphosphonyle et sur les dichlorures d'alkylphosphonyle- α , α dichlorés. Les meilleurs résultats sont obtenus en solution en présence de triéthylamine comme agent fixateur d'acide chlorhydrique. Plusieurs réactions secondaires sont mises en évidence parmi lesquelles la formation de phosphonates de triéthylammonium. Les conditions opératoires permettant d'effectuer l'estérification par étapes des fonctions dichlorures de phosphonyle α -chlorées sont déterminées.

Condensation reactions of alcohol and amine with trichloromethylphosphonyl dichloride and with α , α -dichlorinated alkylphosphonyl dichloride are investigated. The best results are obtained in solution with triethylamine as hydrochloric acid trapping agent. Several side reactions occur, one leading to the formation of triethylammonium phosphonates. The experimental conditions for the stepwise esterification of α -chlorinated phosphonyl dichlorides are given.

INTRODUCTION

Les réactions d'estérification et d'amidification de dichlorures d'alkylphosphonyle et de tétrachlorures d'alkylidiphosphonyle dans lesquels un groupement dichlorométhylène est lié à l'atome de phosphore¹ sont étudiées, comme réactions modèles, dans le but de déterminer les conditions opératoires optimales de la polycondensation de ces composés avec des diols et diamines. L'utilisation du dichlorure de trichlorométhylphosphonyle, $\text{CCl}_3-\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$ (1), comme modèle, nous a permis de mettre au point l'estérification, par étapes, de la fonction $-\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$ et de synthétiser plusieurs phosphonates et phosphonamides nouveaux.

D'autres auteurs ont étudié l'estérification totale du composé (1) par l'éthanol²⁻⁴ et le phénol.⁵ Le trichlorométhylphosphonate de diéthyle est cependant plus facile à préparer en effectuant la réaction de Michaelis-Arbuzov sur le tétrachlorure de carbone.^{6,7} L'amidification totale du composé (1) a également été étudiée avec l'aniline.^{2,4}

Les réactions d'estérification, par étapes, du composé (1)^{4,8} sont par contre peu connues, et les résultats publiés sont trop fragmentaires pour servir de support à l'étude plus générale de la polycondensation que nous envisageons ensuite de réaliser.

RESULTATS ET DISCUSSION

1⁰ *Etude des réactions de monoestérification et monoamidification*

a Réactivité du dichlorure de trichlorométhylphosphonyle (1) L'addition, en quantité stoechiométrique du méthanol ou de l'éthanol sur le composé (1) permet de préparer, à la température ambiante, et avec un rendement élevé les monoesters correspondants:



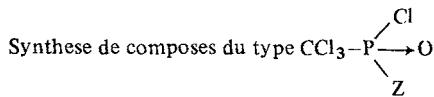
et



La chromatographie en phase vapeur (C.P.V.) montre que le diester ne se forme pas. Cette réaction est plus rapide dans les solvants chlorés tels que le chlorure de méthylène ou le chloroforme, que dans le benzène.

Par contre, l'estérification des tétrachlorures d'alkylidiphosphonyle¹ tels que $\text{Cl}_2(\text{O})\text{P}-\text{CCl}_2-\text{CH}_2-\text{CHCl}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CHCl}-\text{CH}_2-\text{CCl}_2-\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$ (4) et $\text{Cl}_2(\text{O})\text{P}-\text{CCl}_2-\text{CH}_2-\text{CCl}(\text{CH}_3)-\text{CO}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-\text{CCl}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{CCl}_2-\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$ (5) par l'éthanol se fait avec un rendement relativement faible. Celui-ci, calculé à partir des spectres de RMN, est de 25% après

TABLEAU I



Reactif	Temperature de la réaction °C	Produits (nature de Z)	
Méthanol	-20°	CH ₃ -O-	(1)
Ethanol	-20°	C ₂ H ₅ O-	(3)
Méthoxy-2 éthanol	-20°	CH ₃ -O-CH ₂ -CH ₂ -O	(6)
Phénol	-5°	C ₆ H ₅ O-	(7)
N,N-diéthylamine	-20°	(C ₂ H ₅) ₂ N-	(8)
Aniline	-5°	C ₆ H ₅ -NH-	(9)
Ethanethiol	-10°	C ₂ H ₅ S-	(10)

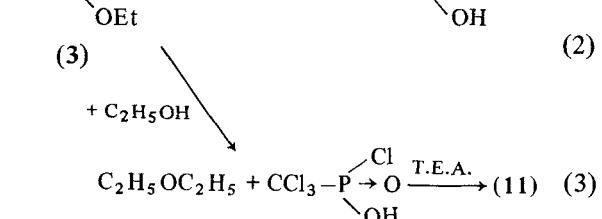
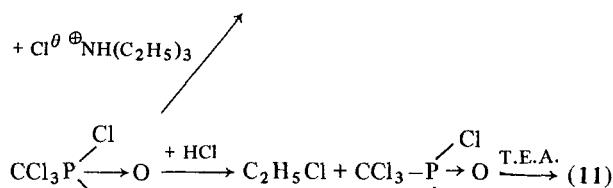
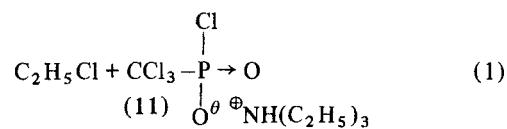
24 heures de réaction dans le chlorure de méthylène à l'ébullition. Si la réaction est effectuée dans le benzène, pendant le même temps, le rendement est pratiquement nul. Nous avons donc été amenés à rechercher d'autres conditions opératoires pour rendre ces réactions quantitatives.

La réaction des alcoolates⁹ avec le composé (1) ne conduit pas aux esters attendus mais donne essentiellement des produits de dégradation. Ces résultats peuvent être expliqués par la faible stabilité de la liaison C-P en milieu fortement basique.^{10,11}

Nous avons donc effectué la réaction en présence d'une amine tertiaire, la triéthylamine. Celle-ci favorise l'attaque nucléophile de l'alcool,¹² puis intervient comme agent fixateur de l'acide chlorhydrique dégagé. Cette méthode permet donc d'améliorer le rendement de l'estéification, tout en évitant les réactions secondaires provoquées par la présence d'acide chlorhydrique libéré dans le milieu. Nous avons ainsi préparé plusieurs trichlorométhyl-chlorophosphonates et chlorophosphonamides (Tableau I) avec des rendements quantitatifs.

La monoestérification est effectuée dans l'éther éthylique de sorte que le chlorure de triéthylammonium précipite. La température de réaction est comprise entre -20 et -5°C et la concentration doit être faible. Si la réaction est effectuée à température plus élevée que celle indiquée, on observe la formation de quantités croissantes de diester. De plus, dans le cas des phosphonates (2), (3) et (6) une élévation de température provoque la formation de trichlorométhylphosphonate de triéthylammonium: $\text{CCl}_3-\text{P}(\text{O})(\text{Cl})\text{O}^\oplus\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ (11). Ainsi, le rendement en sel (11) peut atteindre 30% à 40° et 90% à 80°C . La formation du sel (11) peut s'expliquer par les réactions d'alkylation des ions chlorures et de l'alcool présent dans le milieu, par le

monoester formé:



Les réactions (1) et (2) sont démontrées par la formation de chlorure d'éthyle lorsque la réaction est effectuée à température relativement élevée.

La réaction (3) est également possible. On le vérifie en faisant agir l'éthanol sur le composé (3) en l'absence de triéthylamine: il se forme l'acide tri-chlorométhylphosphonique dont on précipite le sel d'anilinium (12) par addition d'une solution éthérée d'aniline.

Diverses réactions de ce type avec le trichlorométhylphosphonate de diéthyle,^{2,4,13-15} montrent que les trichlorométhylchlorophosphonates d'alkyle ont également de bonnes propriétés alkylantes. Celles-ci peuvent être attribuées au fort effet inductif—Ides substituants du phosphore. Nous n'avons par contre pas

mis en évidence de réactions d'alkylation de la triéthylamine vraisemblablement à cause de la présence de protons dans le mélange réactionnel. En effet, la formation de phosphonate de tétraalkylammonium n'est décrite qu'en milieu aprotique, que ce soit avec le trichlorométhylphosphonate de diéthyle ou l'aryltrichlorométhylphosphinate d'éthyle.¹⁶

Nous avons testé également la réaction du dichlorure de trichlorométhylthionophosphonyle $\text{CCl}_3\text{--P(S)Cl}_2$ (**13**) avec l'éthanol en présence de triéthylamine, quelques essais ont permis de montrer la formation de quantités importantes de sel $\text{CCl}_3\text{--P(S)(Cl)}(\text{O}^\theta\text{NH(C}_2\text{H}_5)_3)$ (**14**). Par contre la réaction de (**13**) avec le phénol conduit au thionophosphonate $\text{CCl}_3\text{--P(S)(Cl)}(\text{OC}_6\text{H}_5)$ (**15**) avec un rendement élevé (90%). La température minimale de 5–10°C nécessaire pour effectuer cette estérfication avec un bon rendement montre cependant que le composé (**13**) est moins réactif que le dichlorure de trichlorométhylphosphonyle (**1**).

La monoamidification du composé (**1**) peut être effectuée soit avec une quantité stoechiométrique d'amide réactive et d'amine tertiaire, soit avec une quantité double d'amine réactive. La sélectivité de la condensation est directement liée aux conditions de température (Tableau I). Avec la diéthylamine, l'élévation de température permet la formation simultanée de mono et de diamide.

Avec l'aniline, la formation de diamide n'est pas observée, mais une augmentation de la température de réaction diminue cependant le rendement en composé (**9**). Ce phénomène peut être expliqué par la formation d'imide ou de polyphosphonamide.

b Réactivité des dichlorures d'alkylphosphonyle α,α -dichlorés La réactivité des dichlorures d'alkylphosphonyle α,α -dichlorés simples est comparable à celle du composé (**1**). Ainsi, nous préparons le chlorophosphonate $\text{C}_6\text{H}_5\text{--CHCl--CH}_2\text{--CCl}_2\text{--P(O)(Cl)}(\text{OC}_2\text{H}_5)$ (**16**) par estérfication du dichlorure de phosphonyle correspondant, avec un rendement de 95%.

c Réactivité des tétrachlorures d'alkyldiphosphonyle

La monoestérfication sélective des deux fonctions phosphoniques des tétrachlorures d'alkyldiphosphonyle (**4**) et (**5**) est, par contre, plus difficile à réaliser de façon quantitative. En effet, la faible solubilité à froid de ces réactifs, dans la plupart des solvants organiques, impose des températures de réaction telles que la formation simultanée de phosphonates de triéthylammonium ne peut être évitée (Tableau II).

Le rendement de la réaction d'estérfication est directement lié à la température de la réaction et à la nature du réactif hydroxylé. Les meilleurs résultats sont obtenus lors de la réaction du phénol en solution dans la méthyléthylcétone. Ainsi, le composé (**5**) conduit aux composés de formule $(\text{RO})(\text{Cl})(\text{O})\text{P--CCl}_2\text{--CH}_2\text{--CCl}(\text{CH}_3)\text{--CO--O--CH}_2\text{--CH}_2\text{--O--CO--CCl}(\text{CH}_3)\text{--CH}_2\text{--CCl}_2\text{--P(O)(Cl)(OR)}$ (avec $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$ (**17**) ou $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ (**18**)). De même, le composé (**4**) permet de préparer le diester $(\text{C}_6\text{H}_5\text{--O})(\text{Cl})(\text{O})\text{P--CCl}_2\text{--CH}_2\text{--CHCl--CH}_2\text{--CH}_2\text{--CHCl--CH}_2\text{--CCl}_2\text{--P(O)(Cl)(OC}_6\text{H}_5)$ (**19**). Ces esters sont partiellement transformés en sels de triéthylammonium. Cependant aucune autre réaction secondaire n'est mise en évidence.

2^o Estérfication totale de la fonction $-\text{P(O)Cl}_2$

Nous avons également étudié la réaction d'estérfication totale à partir du monoester, en solution avec et sans fixateur d'acide chlorhydrique, et en masse. Lorsque la réaction est effectuée en masse et en solution sans amine tertiaire, l'estérfication est très lente et nécessite une température élevée. Elle s'accompagne en outre de réactions de dégradation avec formation de l'acide chlorophosphonique correspondant. La réaction en solution en présence de triéthylamine nous a permis de préparer plusieurs diesters (Tableau III). Cette réaction doit être effectuée à faible température (0°C), notamment avec les alcools aliphatiques, de façon à limiter la formation de phosphonates de triéthylammonium.

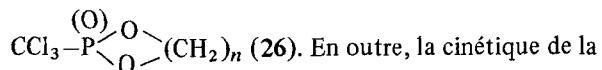
TABLEAU II
Réactivité du tétrachlorure d'alkyldiphosphonyle (**5**)

Alcool	Solvant	Température	Rendement d'estérfication, %	Rendement de salification, %
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	CH_2Cl_2	30°	50	50
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	C_6H_6	50°	20	80
$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	$\text{CH}_3\text{--CO--C}_2\text{H}_5$	60°	60	40
$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	$\text{CH}_3\text{--CO--C}_2\text{H}_5$	30°	90	10

TABLEAU III
Esterification de trichloromethylchlorophosphonates

Reactif	Alcool	Produit	Rdt, %
(3)	Ethanol	$\text{CCl}_3-\text{P}(\text{O})(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$	(20) 95
(7)	Phénol	$\text{CCl}_3-\text{P}(\text{O})(\text{OC}_6\text{H}_5)_2$	(21) 90
(7)	Ethanol	$\text{CCl}_3-\text{P}(\text{O})(\text{OC}_6\text{H}_5)(\text{OC}_2\text{H}_5)$	(22) 95
(3)	Butanediol	$\left\{ \begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{CCl}_3-\text{P}-\text{O}-(\text{CH}_2)_n-\text{O}-\text{P}-\text{CCl}_3 \\ \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \end{array} \right\}_{n=4}$	(23) 60
(3)	Hexanediol	$\left\{ \begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{CCl}_3-\text{P}-\text{O}-(\text{CH}_2)_n-\text{O}-\text{P}-\text{CCl}_3 \\ \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \end{array} \right\}_{n=6}$	(24) 60
(3)	Bisphénol A	$\text{CCl}_3-\text{P}-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{P}-\text{CCl}_3$	(25) 80

L'étude de la réactivité des diols sur les monoesters constitue une étude modèle pour la synthèse ultérieure de polyphosphonates. Le bisphénol A est plus réactif que les diols aliphatiques. En effet, ces derniers donnent en même temps des esters cycliques de formule générale



réaction est plus lente avec les diols aliphatiques qu'aromatiques, des esters intermédiaires du type $\text{CCl}_3-\text{P}(\text{O})(\text{OC}_2\text{H}_5)-\text{O}-(\text{CH}_2)_n-\text{OH}$ (27) sont alors isolés en quantités importantes (20 à 30%). Les autres produits secondaires de la réaction sont attribués à la formation de phosphonates de triéthylammonium par rupture des liaisons P—O—C selon le mécanisme décrit.

Par ailleurs, en ce qui concerne les propriétés des composés obtenus, nous avons montré que les esters aromatiques résistent mieux à l'hydrolyse que les esters aliphatiques. Ainsi, le composé (21) est totalement hydrolysé après cinq heures dans l'eau à l'ébullition, tandis que le composé (23) est récupéré à 90% après un traitement analogue. Ce résultat est intéressant pour prévoir la stabilité, vis-à-vis de l'eau, des polyphosphonates que nous préparerons ultérieurement.

Cette étude nous permet donc de constater que les réactions d'estérification des fonctions dichlorures de phosphore α -chlorées sont difficiles à effectuer de manière quantitative, compte tenu des réactions d'alkylation engendrées par les chlorophosphonates α -chlorés. Ces réactions secondaires sont cependant plus importantes dans les conditions d'estérification totale qu'au cours des réactions de monoestérification.

Cette étude constitue donc une étude modèle des différentes réactions de polycondensation envisageables à partir de tétrachlorures d'alkyldiphosphonyle. Nous en déduisons en particulier que la synthèse la plus efficace de polyphosphonates en solution doit être envisagée directement à partir de tétrachlorures d'alkyldiphosphonyle et de diols aromatiques, et que la réaction doit être effectuée en présence d'une quantité stoechiométrique d'amine tertiaire, à la température la plus faible possible de façon à limiter les réactions secondaires.

CONCLUSION

Nous avons mis au point les conditions opératoires permettant d'effectuer l'estérification, par étapes, de dichlorures de phosphore α -chlorés. Cette étude nous a permis de montrer la réactivité particulière des chlorophosphonates α -chlorés qui peuvent intervenir comme agents d'alkylation de substrats nucléophiles.

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 JEOL (JMF 100). Le courant d'ionisation est de 100 μA et l'énergie d'ionisation de 75 eV. La température de la source est variable selon le produit analysé. La masse des fragments contenant n atomes de chlore a été calculée à partir de ^{35}Cl après vérification de l'allure caractéristique des $n+1$ pics donnés par ce fragment. La chromatographie en phase vapeur a été effectuée sur un

appareil Perkin-Elmer F 30. Les colonnes ont les caractéristiques suivantes: $L = 1$ m, $\phi = 1/8''$, phase stationnaire: graisse de silicium SE 30 OV1 ou OV17 (25%) sur chromosorb G. Le gaz vecteur est l'azote (débit 30 ml/mn). La programmation de température est de 20°/mn entre 60° et 290°C après une minute à 60°C. Les spectres RMN ont été enregistrés sur un spectrographe Varian A 60. La référence interne est le T.M.S., les déplacements chimiques sont exprimés en 10⁻⁶ et les constantes de couplage en Hz. Les spectres infra-rouges ont été enregistrés sur un spectrophotomètre Beckmann Acculab 6. La position des bandes est donnée en cm⁻¹ avec une incertitude de 3 cm⁻¹. Les lettres *FF*, *F*, *f*, *m*, signifient respectivement, intensité très forte, forte, faible et moyenne. Toutes les réactions sont effectuées sous azote avec des réactifs et solvants anhydres. La triéthylamine est distillée sur sodium avant utilisation.

Monoestérification et amidification de la fonction dichlorure de phosphonyle

Dans un réacteur de 250 ml muni d'un réfrigérant, d'un système d'agitation et d'une ampoule à brome, on introduit 0,1 mole de dichlorure d'alkylphosphonyle, 80 ml de solvant et 0,1 mole d'alcool ou d'amine.

On ajoute ensuite 0,1 mole de triéthylamine dans 20 ml de solvant, en maintenant le mélange réactionnel à la température désirée (Tableaux I, II). On maintient ensuite sous agitation pendant deux heures. Le chlorure de triéthylammonium est filtré et le produit de la réaction est distillé après évaporation du solvant. Lorsqu'il y a formation de phosphonate de triéthylammonium (11), ce sel est isolé par cristallisation, après concentration du filtrat.

Trichlorométhylchlorophosphonate de méthyle (2) Produit hygroscopique F = 58°C. Eb^{5 mm} = 90°C. C.P.V. (SE30): 5 mm. (Trouvé: C, 9,96; H, 1,67; Cl, 56,54; P, 13,36; Calc. pour C₂H₃Cl₄PO₂ - H₂O: C, 9,61; H, 2,02; Cl, 56,76; P, 12,40). IR(CHCl₃): 3005m, 2975f, 2925f, 1450f, 1290F, 1210m, 1040F, 865m, 575F, 515m. Spectre de masse: M⁺ 229 (2), 213 (3), 195 (30), 191 (10), 177 (5), 164 (6), 160 (3), 132 (100), 121 (40), 117 (70), 113 (50), 109 (40), 101 (50), 97 (70), 93 (30), 83 (35), 82 (55), 79 (30), 63 (40), 49 (30), 47 (50), 36 (25), 35 (15), 31 (30), 18 (35), 15 (20).

Trichlorométhylchlorophosphonate d'éthyle (3) Eb^{0,1 mm} = 65°C. C.P.V. (SE30): 6 mn 15 s. IR(CS₂): 2980f, 1292F, 1020FF, 970m, 870f, 785m, 765F, 570F, 510m. RMN(CCl₄): quadruplet (*J* = 7) dédoublé (*J* = 10), centré à 4,59; triplet (*J* = 7) dédoublé (*J* < 1) à 1,53.

Trichlorométhyl chlorophosphonate de méthoxy-2 éthyle (6) C.P.V. (SE30): 7 mn 50 s. (Trouvé: C, 17,25; H, 2,47; Cl, 51,74; P, 11,13. Calc. pour C₄H₇Cl₄PO₃: C, 17,41; H, 2,56; Cl, 51,40; P, 11,23). RMN(CDCl₃): massif centré à 4,6 (2H), massif centré à 3,75 (2H), singulet à 3,45 (3H). Masse: M⁺ 274 (0,1), 244 (32), 239 (1), 238 (1), 217 (10), 208 (1), 181 (0,6), 164 (1), 157 (14), 131 (17), 117 (11), 113 (3), 101 (5), 98 (3), 91 (1), 83 (3), 82 (8), 63 (4), 58 (48), 47 (17), 45 (100), 43 (12), 36 (3), 31 (6), 29 (20).

Trichlorométhylchlorophosphonate de phényle (7) Eb^{1 mm} = 140°C. C.P.V. (OV17): 8 mn 15 s. (Trouvé: C, 28,9; H, 2,10; P, 10,62. Calc. pour C₇H₅Cl₄PO₂: C, 28,6; H, 1,71; P, 10,88). IR(CCl₄): 3030f, 1600m, 1490F, 1305F, 1190FF, 1165F, 1030m, 965FF, 875m, 690m, 590F, 500m. RMN(CDCl₃): singulet à 7,33. Masse: 292 (45), 257 (1,5), 221 (10), 210

(45), 194 (35), 175 (90), 159 (40), 147 (10), 139 (10), 117 (10), 111 (10), 100 (15), 93 (15), 82 (10), 77 (100), 65 (45), 63 (15), 51 (35), 47 (25), 45 (40), 39 (40).

Trichlorométhylchlorophosphonamide de N,N diéthyle (8)

C.P.V. (SE30): 8 mn 15 s. Le composé (8) est isolé par chromatographie sur colonne (support silice 0,05-0,2; éluant éther éthylique). CCM (éther): R_f = 0,95. IR(CS₂): 2980m, 2960m, 2940f, 1385m, 1370f, 1355f, 1275F, 1205m, 1160m, 1105f, 1060f, 1028F, 960m, 923f, 848f, 790m, 765F, 683m, 555F, 510m, 490m, 455f. RMN(CDCl₃): quadruplet (*J* = 7), dédoublé (*J* = 12,5) à 3,53 (2H), triplet (*J* = 7) à 1,26 (3H). Masse: M⁺ 271 (6), 256 (11), 236 (2), 228 (4), 208 (1), 164 (2), 154 (100), 146 (1), 138 (3), 131 (2), 126 (8), 117 (6), 110 (3), 104 (3), 101 (2), 98 (3), 94 (1,5), 90 (2), 83 (3), 82 (3), 76 (2), 74 (2), 72 (3), 56 (8), 47 (6), 44 (8), 42 (14), 36 (1), 35 (0,5), 29 (16), 28 (9), 27 (10).

Trichlorométhylchlorophosphonamide de N, phényle (9)

F = 119 (éther éthylique). C.P.V. (SE30): 10 mn. (Trouvé: C, 28,81; H, 2,14; Cl, 48,19; N, 4,92; P, 10,62. Calc. pour C₇H₆Cl₄PNO: C, 28,70; H, 2,07; Cl, 48,41; N, 4,78; P, 10,57). IR(KBr) 3400f, 3065F, 1600m, 1500m, 1480m, 1405m, 1272m, 1265m, 1250F, 1220m, 1030f, 970m, 962m, 855f, 780m, 765m, 755m, 693m, 625f, 610f, 555m, 505m. RMN(CDCl₃): singulet à 7,28 (5H), doublet (*J* = 14) à 6,72 (1H). Masse: M⁺ 291 (31), 257 (0,5), 256 (0,3) 220 (2), 209 (1,5), 193 (1), 184 (10), 174 (100), 156 (3), 138 (31), 127 (1), 122 (10), 117 (10), 101 (4), 92 (88), 82 (8), 77 (16), 65 (50), 63 (10), 51 (9), 47 (20), 39 (23).

Trichlorométhylchlorophosphonothiolate d'éthyle (10) La réaction de l'éthanethiol sur le composé (1) donne plusieurs produits. Le composé (10) est difficile à isoler par distillation compte tenu des réactions de dismutation thiolo-thiono.

Eb^{0,5 mm} = 110°C. C.P.V.: 1 pic majoritaire à 9 mn. Masse: M⁺ 260 (5), 225(2), 199 (1,5), 143 (15), 126 (10), 117 (70), 115 (35), 109 (2), 101 (25), 99 (10), 83 (35), 82 (50), 79 (40), 63 (25), 61 (10), 59 (10), 47 (90), 45 (30), 35 (15), 29 (100), 27 (55).

Trichlorométhylchlorophosphonate de triéthylammonium (11)

F = 93°C (benzène). (Trouvé: C, 26,83; H, 5,11; Cl, 43,6; P, 9,64. Calc. pour C₇H₁₆Cl₄PO₂N: C, 26,36; H, 5,04; Cl, 44,46; P, 9,71). IR(CHCl₃): 3650f, 3400f, 2990F, 2620m, 2490m, 1475m, 1450m, 1280F, 1110F, 1090F, 860f, 840f, 545m, 505m. RMN(CDCl₃): quadruplet (*J* = 7), dédoublé (*J* = 5) à 3,18 (6H), triplet (*J* = 7) à 1,37 (9H), massif non résolu à 4 (1H). RMN(DMSO d₆): quadruplet (*J* = 7), dédoublé (*J* = 5) à 3,13 (6H), triplet (*J* = 7) à 1,22 (9H), massif non résolu vers 9,3 (1H).

Trichlorométhylphosphonate d'anilinium (12) Le phosphonate (3) est placé dans un excès d'éthanol à l'ébullition pendant 20 heures. La solution est ensuite versée dans l'éther éthylique contenant de l'aniline. Le sel (12) est isolé par filtration. F décomposition: 265°C. (Trouvé: C, 38,77; H, 4,09; N, 7,01; Cl, 29,95. Calc. pour C₁₃H₁₆Cl₃PO₃N₂: C, 40,49; H, 4,18; N, 7,26; Cl, 27,58). RMN(DMSO d₆): massif centré à 7. IR(KBr): 3040m, 2930 large, 2800 large, 2060f, 1640f, 1630f, 1620f, 1580m, 1570m, 1560m, 1500m, 1170m, 1140F, 1110m, 1080F, 990m, 765f, 750m, 740m, 690m, 570m, 530f, 490f, 430f.

Dichlorure de trichlorométhylthionophosphonyle (13) Le composé (13) est préparé selon la méthode indiquée en ¹⁷.

Trichlorométhylchlorothionophosphonate de triéthylammonium (14) $4,5 \cdot 10^{-3}$ mole de (13) sont traitées par 0,01 mole d'éthanol et 0,01 mole de triéthylamine dans l'éther éthylique à l'ébullition pendant 50 heures. Le sel (14) est obtenu par filtration avec un rendement quantitatif. $F = 80^\circ\text{C}$. (Trouvé: C, 25,14; H, 4,87; Cl, 44,67; N, 4,18. Calc. pour $\text{C}_7\text{H}_{16}\text{Cl}_4\text{PSO}$: C, 25,07; H, 4,78; Cl, 42,38; N, 4,18). RMN(CDCl_3): triplet ($J = 7$) à 1,42 (9H), quadruplet ($J = 7$), dédoublé ($J = 5$) à 3,17 (6H), massif centré à 10,5 (1H). IR(KBr): 3400f, 2995m, 2965m, 2700 large, 2500m, 1480m, 1470m, 1460m, 1400m, 1300F, 1170F, 1110F, 1060m, 1030m, 900f, 850m, 835m, 805f, 775F, 755F, 660F, 560f, 530m, 510f, 490m.

Trichlorométhylchlorothionophosphonate de phényle (15) A partir de 0,06 mole de composé (13) dans 50 ml d'éther anhydre, traitées par 0,06 mole de phénol puis 0,06 mole de triéthylamine, en maintenant la température à 5°C , on obtient après distillation 16,7 g de composé (15). Rendement 90%. $E_b^{0,2\text{ mm}} = 115^\circ\text{C}$. (Trouvé: C, 26,68; H, 1,95; P, 10,05. Calc. pour $\text{C}_7\text{H}_5\text{Cl}_4\text{PSO}$: C, 27,12; H, 1,62; P, 9,99). C.P.V. (OV17): 9 mn 45 s. IR(CHCl_3): 3060f, 3000f, 1940f, 1870f, 1780f, 1720f, 1600m, 1490m, 1400f, 1190F, 1160F, 1075f, 1030f, 1010f, 950F, 910f, 860f, 690m, 670m, 570f, 530m, 490f, 450f. RMN(CDCl_3): un signal à 7,33. Masse: M^+ 308 (28), 273 (1), 237 (8), 191 (100), 155 (60), 117 (30), 109 (68), 101 (8), 93 (10), 77 (90), 65 (44), 63 (40), 51 (40), 47 (20), 45 (20), 39 (2), 31 (10).

Phényl-3 trichloro-1,1,3 propylchlorophosphonate d'éthyle (16) A partir de 6,8 g (0,02 mole) de dichlorure de phényl-3 trichloro-1,1,3 propylphosphonyle et 0,72 g d'éthanol, nous obtenons 6,6 g de composé (16) (Rendement 95%). C.P.V.: 9 mn 45 s. (Trouvé: C, 37,6; H, 3,7; Cl, 40,7; P, 8,88. 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). IR(CS_2): 3020m, 2990f, 1277FF, 1205f, 1160f, 1025FF, 970F, 760m, 730m, 690F, 675F. RMN(CCl_3): massif centré à 7,33 (5H), triplet ($J = 6$), dédoublé ($J = 1$) à 5,43 (1H), doublet ($J = 6$), dédoublé ($J = 9$) à 3,25 (2H), quadruplet ($J = 7$), dédoublé ($J = 10$) à 4,42 (2H), triplet ($J = 7$), dédoublé ($J = 0,5$) à 1,45 (3H).

Ethylène dioxydicarbonyl-3,3' hexachloro-1,1,1',1',3,3' dibutylchlorophosphonate d'éthyle (17) La réaction conduit au composé (17) partiellement ionisé sous forme de sel de triéthylammonium. Le pourcentage d'extrémité salifiée est mesuré à partir du spectrogramme RMN par le rapport de l'intensité des signaux du groupement ester et du groupement triéthylammonium. RMN(CDCl_3): singulet à 4,45 (4H), système AB entre 3 et 4 (4H), singulet à 2,1 (6H), extrémité $-\text{P}(\text{O})(\text{Cl})(\text{OC}_2\text{H}_5)$: triplet ($J = 7$), dédoublé ($J < 1$) à 1,5 (3H), quadruplet ($J = 7$), dédoublé ($J = 10$) à 4,54 (2H), extrémité $\text{P}(\text{O})(\text{Cl})\text{O}^\theta \text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ triplet ($J = 7$) à 1,38 (3H), quadruplet ($J = 7$), dédoublé ($J = 5$) à 3,18 (2H).

Ethylène dioxydicarbonyl-3,3' hexachloro-1,1,1',1',3,3' dibutylchlorophosphonate de phényle (18) Par estérification, (18) (cf (1)) est obtenu sous forme partiellement ionisée (sel de triéthylammonium) que l'on dose par RMN. RMN(CDCl_3): singulet à 4,45 (4H), système AB entre 3 et 4 (4H), singulet à 2,1 (6H), extrémité $\text{P}(\text{O})(\text{Cl})\text{O}^\theta \text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$: singulet à 7,3, extrémité

ammonium: triplet ($J = 7$) à 1,38 (3H), quadruplet ($J = 7$), dédoublé ($J = 5$) à 3,18 (2H).

Ethylène-3,3' hexachloro-1,1,1',1',3,3' dipropylchlorophosphonate de phényle (19) Par estérification (19) est obtenu sous forme partiellement ionisée (sel de triéthylammonium). On dose par RMN. RMN(CDCl_3): massifs non résolus à 4,60 (2H), 3 (4H), 2,1 (4H), extrémité $\text{P}(\text{O})(\text{Cl})\text{O}^\theta \text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$: singulet à 7,4, extrémité ammonium triplet ($J = 7$) à 1,38 (3H), quadruplet ($J = 7$), dédoublé ($J = 5$) à 3,18 (2H).

Estérification totale de la fonction phosphonique

Dans un réacteur de 250 ml muni d'un réfrigérant, d'un système d'agitation et d'une ampoule à brome, on introduit 0,1 mole de composé (3) (ou (7)), 100 ml de solvant, 0,1 mole d'alcool ou 0,05 mole de diol, puis une solution de 0,1 mole de triéthylamine dans 50 ml d'éther éthylique en maintenant la température à 0°C . L'agitation est ensuite maintenue pendant deux heures à température ambiante et le chlorure de triéthylammonium est filtré. Les produits de la réaction sont isolés par chromatographie solide-liquide sur support de silice.

Trichlorométhylphosphonate de diéthyle (20) CCM (éluant: éther éthylique): $R_f = 0,85$. C.P.V. (colonne SE30): 7 mn. RMN(CDCl_3): quadruplet ($J = 7$), dédoublé ($J = 7,5$) à 4,46 (2H), triplet ($J = 7$), dédoublé ($J < 1$) à 1,44 (3H). Masse: M^+ 254 (3), 239 (3), 227 (9), 225 (4), 219 (3), 211 (4), 209 (5), 199 (5), 191 (9), 164 (4), 163 (4), 157 (5), 146 (5), 137 (100), 117 (14), 109 (90), 91 (30), 83 (60), 81 (80), 78 (50), 65 (25), 63 (12), 52 (22), 51 (21), 50 (20), 47 (22), 45 (14), 43 (10), 39 (13), 36 (13), 35 (5), 29 (32), 28 (26), 27 (16).

Trichlorométhylphosphonate de diphenyle (21) $E_b^{0,1\text{ mm}} = 158^\circ\text{C}$. $F = 54^\circ\text{C}$ ($\pm 66^\circ\text{C}^\circ$). C.P.V. (OV17): 10 mn 30 s. (Trouvé: C, 45,19; H, 3,05; P, 8,60. Calc. pour $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{Cl}_3\text{PO}_3$: C, 44,42; H, 2,87; P, 8,81). IR(KBr): 3060f, 2370f, 1580m, 1490m, 1295F, 1150-1210F, 1070m, 1030m, 1010m, 970F, 915f, 885f, 770F, 690m, 595m, 510f, 485f. RMN(CCl_4): un singulet à 7,33. Masse: M^+ 350 (30), 325 (6), 315 (1), 269 (3), 251 (1), 243 (8), 233 (100), 221 (3), 215 (42), 191 (2), 187 (5), 175 (1), 168 (9), 159 (9), 152 (4), 140 (21), 117 (7), 109 (5), 105 (3), 94 (30), 77 (60), 66 (10), 65 (42), 63 (10), 51 (30), 47 (20), 39 (40).

Trichlorométhylphosphonate d'éthyle et de phényle (22) C.P.V. (OV17): 8 mn 45 s. IR(CHCl_3): 2980m, 2910f, 1590m, 1490F, 1280F, 1190F, 1160m, 1035F, 975m, 955F, 685f, 585m, 510m. RMN(CDCl_3): 1 massif à 7,32 (5H), un quadruplet ($J = 7$), dédoublé ($J = 9$) à 4,5 (2H), un triplet ($J = 7$), dédoublé ($J = 1$) à 1,53 (3H). Masse: M^+ 302 (15), 274 (2), 251 (0,5), 231 (1,5), 221 (2), 203 (10), 185 (94), 167 (24), 157 (96), 140 (3), 139 (7), 129 (8), 121 (26), 117 (11), 104 (5), 101 (3), 94 (30), 83 (16), 77 (100), 65 (48), 63 (15), 51 (33), 50 (13), 47 (26), 39 (40), 29 (30), 27 (22).

Butylène dioxyditrichlorométhylphosphonate d'éthyle (23) CCM (éther éthylique): $R_f = 0,65$. (Trouvé: C, 24,24; H, 3,62; Cl, 41,40; P, 12,05. Calc. pour $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{Cl}_6\text{P}_2\text{O}_6$: C, 23,60; H, 3,57; Cl, 41,80; P, 12,17). IR(CHCl_3): 2905m, 2960f, 2950f, 2930f, 1475f, 1445f, 1395f, 1380f, 1280F, 1220m, 1170f, 1040FF, 560m. RMN(CDCl_3): multiplet

centré à 4,46 (8H), massif non résolu à 1,93 (4H), triplet ($J = 7$), dédoublé ($J = 1$) à 1,43 (6H).

Hexylène dioxyditrichlorométhylphosphonate d'éthyle (24)
 CCM (éther éthylique): $R_f = 0,7$. (Trouvé: C, 26,54; H, 4,23; Cl, 39,70; P, 11,62. Calc. pour $C_{12}H_{22}Cl_6P_2O_6$: C, 26,84; H, 4,13; Cl, 39,61; P, 11,54). IR(CHCl₃): 2995m, 2970m, 2930f, 1480f, 1460f, 1445f, 1395f, 1380f, 1280F, 1220m, 1170f, 1040FF, 560m. RMN(CDCl₃): quadruplet ($J = 7$), dédoublé ($J = 7$) à 4,47 (4H), triplet ($J = 6,5$), dédoublé ($J = 7$) à 4,39 (4H), massif centré à 1,6 (8H), triplet ($J = 7$) dédoublé ($J = 1$) à 1,43 (6H).

Dioxy-4,4' diphenyl-2,2 propane ditrichlorométhylphosphonate d'éthyle (25) CCM (éther éthylique): $R_f = 0,6$. (Trouvé: C, 39,41; H, 3,95; Cl, 32,31; P, 9,36. Calc. pour $C_{21}H_{24}Cl_6P_2O_6$: C, 38,98; H, 3,74; Cl, 32,87; P, 9,57). IR(CHCl₃): 3000m, 2985m, 2960f, 2930f, 1600f, 1500m, 1445f, 1410f, 1395f, 1370f, 1285F, 1225m, 1200m, 1170F, 1040F, 1020m, 985F, 960F, 840F, 550m large. RMN(CDCl₃): singulet à 7,24 (8H), quadruplet ($J = 7$), dédoublé ($J = 8$) à 4,55 (4H), singulet à 1,67 (6H), triplet ($J = 7$), dédoublé ($J = 1$) à 1,42 (6H).

Trichlorométhylphosphonate cyclique de butylène (26) $F = 152^\circ C$. RMN(CDCl₃): massif centré à 4,5 (4H), multiplet centré à 2,08 (4H). Masse: $M^+ 252 (0,3), 217 (1,6), 199 (0,3), 182 (0,4), 164 (1), 154 (10), 135 (80), 117 (5), 109 (2), 101 (0,5), 97 (1), 93 (1), 89 (0,8), 83 (5), 82 (4), 81 (3), 77 (4), 71 (11), 65 (4), 63 (2), 55 (100), 54 (24), 47 (16), 42 (12), 41 (20), 39 (10), 29 (10), 28 (3), 27 (10).$

Trichlorométhylphosphonate d'éthyle et d'hydroxy-6 hexyle (27) CCM (éther éthylique), $R_f = 0,40$. (Trouvé: C, 33,25; H, 5,53; Cl, 32,46; P, 9,58. Calc. pour $C_{9}H_{18}Cl_3PO_4$: C, 33,25; H, 5,53; Cl, 32,46; P, 9,45). IR(CHCl₃): 3600f, 3350 large, 2960f, 2920F, 2850f, 1600f, 1450f, 1380f, 1250F large, 1030FF large, 540 m large. RMN(CDCl₃): quadruplet ($J = 7$), dédoublé ($J = 7$) à 4,47 (2H), triplet ($J = 6,5$), dédoublé ($J =$

7) à 4,39 (2H), massif centré à 3,65 (2H), singulet à 2,35 (1H), massif non résolu à 1,60 (8H), triplet ($J = 7$), dédoublé ($J = 1$) à 1,43 (3H).

BIBLIOGRAPHIE

1. M. Corallo et Y. Pietrasanta, *Tetrahedron Letters* **26**, 2251 (1976).
2. A. Ya. Yakubovich et V. A. Ginsburg, *Zh. Obshch. Khim.* **24**, 1465 (1954).
3. A. D. Myannik, E. S. Shepeleva et P. I. Sanin, *Neftekhimya* **4**, (6), 899 (1964).
4. K. C. Kennard et C. S. Hamilton *J. Amer. Chem. Soc.* **77**, 1156 (1955).
5. K. Berlin, L. Chance, *Chem. Eng. Data* **15**, (4), 579 (1970).
6. J. I. Cadogan et W. R. Foster, *J. Chem. Soc.* 3076 (1961).
7. S. Nakasato et K. Higuchi, *J. Amer. Chem. Soc.* **47**, (8), 283 (1970).
8. R. C. Morris et J. L. Wanwinkle, U.S. 2.815.361 (3.12.57) (*Chem. Abstr.* **52**, P 5465c (1958)).
9. A. Ya. Yakubovich et V. A. Ginsburg, *Zh. Obshch. Khim.* **22**, 1534 (1952).
10. I. S. Bengelsdorff et L. B. Barron, *J. Amer. Chem. Soc.* **77**, 2869 et 6611 (1955).
11. A. Ya. Yakubovich et V. A. Ginsburg, *Zh. Obshch. Khim.* **24**, 2250 (1950).
12. V. V. Korshak, A. P. Kreshkov, S. V. Vinogradova, L. I. Komarova, *Polym. Sci. USSR* **14**, 1684 et 3016 (1972).
13. W. A. Frank, *J. Org. Chem.* **29**, 3706 (1964).
14. C. E. Griffin, *Chem. & Ind. (London)* 415 (1958).
15. A. Ya. Yakubovich et V. A. Ginsburg, *Dokl. Akad. Nauk. SSSR* **82**, 273 (1952).
16. F. M. Karrasova et G. Kh. Kamai, *J. Org. Chem. USSR* **37**, 2532 (1967).
17. M. Corallo et Y. Pietrasanta, *Phosphorus and Sulfur*, sous presse.