

This article was downloaded by:

On: 28 January 2011

Access details: Access Details: Free Access

Publisher Taylor & Francis

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



## Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713618290>

### DIFFÉRENCE DE COMPORTEMENT ENTRE LES RÉACTIFS ELECTROPHILES DIÉTHYLTRICHLOROMÉTHYLPHOS- PHONATE ET TÉTACHLORURE DE CARBONE OPPOSÉS AU TRIÉTHYLPHOSPHITE

S. Bakkas<sup>a</sup>; A. Mouzdahir<sup>a</sup>; L. Khamliche<sup>a</sup>; M. Julliard<sup>b</sup>; E. Péralez<sup>b</sup>; M. Chanon<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Faculté des Sciences, Laboratoire de Chimie Organique Biomoléculaire, Jadida, Maroc <sup>b</sup> Laboratoire AM3 associé URA CNRS1411, Faculté des Sciences et Techniques de Saint-Jérôme, Marseille Cedex 20, France

**To cite this Article** Bakkas, S. , Mouzdahir, A. , Khamliche, L. , Julliard, M. , Péralez, E. and Chanon, M.(2000) 'DIFFÉRENCE DE COMPORTEMENT ENTRE LES RÉACTIFS ELECTROPHILES DIÉTHYLTRICHLOROMÉTHYLPHOS- PHONATE ET TÉTACHLORURE DE CARBONE OPPOSÉS AU TRIÉTHYLPHOSPHITE', Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 157: 1, 211 — 224

**To link to this Article:** DOI: 10.1080/10426500008040524

**URL:** <http://dx.doi.org/10.1080/10426500008040524>

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.

# DIFFÉRENCE DE COMPORTEMENT ENTRE LES RÉACTIFS ELECTROPHILES DIÉTHYLTRICHLOROMÉTHYLPHOS- PHONATE ET TÉTRACHLORURE DE CARBONE OPPOSÉS AU TRIÉTHYLPHOSPHITE

S. BAKKAS<sup>a</sup>, A. MOUZDAHIR<sup>a</sup>, L. KHAMLICHE<sup>a</sup>, M. JULLIARD<sup>b</sup>,  
E. PÉRALEZ<sup>b</sup> et M. CHANON<sup>b\*</sup>

<sup>a</sup>Laboratoire de Chimie Organique Biomoléculaire, Faculté des Sciences, B.P. 20,  
24 000-El Jadida, Maroc and <sup>b</sup>Laboratoire AM3 associé URA CNRS 1411, Faculté  
des Sciences et Techniques de Saint-Jérôme, 13397 - Marseille Cedex 20, France

(soumis le 26 mai 1999 ; accepté le 23 septembre 1999)

The reaction of triethylphosphite **1** with diethyltrichloromethylphosphonate **2b** in the absence of solvents and catalysts yields mainly diethyl(1,1-dichloropropyl)phosphonate **4** and diethyldichloromethylphosphonate **7**. These main products are accompanied by a variety of by-products which differ considerably from those obtained in the reaction between triethyl phosphite and CCl<sub>4</sub>. Both reactions would begin by a halophilic substitution of triethylphosphite on the positive halogen. For diethyltrichloromethylphosphonate **2b** the formed carbanion would then attack preferentially the carbon β to P<sup>+</sup> and the hydrogen γ to P<sup>+</sup> on heterophosphonium cation. In contrast, the less sterically hindered trichloromethyl carbanion formed by the halophilic attack of triethylphosphite on carbon tetrachloride would rather attack mainly the positive P<sup>+</sup> of this cation. The tetraethyl(dichloromethylene)bisphosphonate **8** previously reported by Kukhar and Sagina to be the main product formed in the thermal reaction between triethylphosphite and diethyltrichloromethylphosphonate was not found under our conditions. We observed its formation only under photochemical irradiation.

**Mots-clés:** Triethylphosphite; halophilic substitution; heterophosphorus cation

\* Correspondant.

## INTRODUCTION

La réaction des dérivés phosphorés trivalents  $(\text{RO})_3\text{P}$  avec certains polyhalogénométhanés ( $\text{CCl}_4$ ,  $\text{BrCCl}_3$  ...) conduit à plusieurs produits <sup>1-6</sup> dont certains ont un intérêt industriel <sup>7-12</sup> et biologique <sup>13</sup>. La nature des produits obtenus en fonction de la structure des réactifs, subit d'importantes variations qui suggèrent des variations concomitantes de mécanisme pour cette réaction <sup>14-21</sup>.

Ainsi pour la réaction du triéthylphosphite  $(\text{EtO})_3\text{P}$  **1** avec  $\text{CCl}_4$  **2a**, plusieurs scénarios ont été étudiés (radicalaire, ionique et transfert monoélectronique). De toutes ces variantes mécanistiques, seule la substitution halophile ( $\text{S}_\text{N}\text{Cl}^+$ ) a été retenue comme essentielle, sans pour autant exclure une participation partielle du transfert monoélectronique <sup>22</sup> (figure 1).

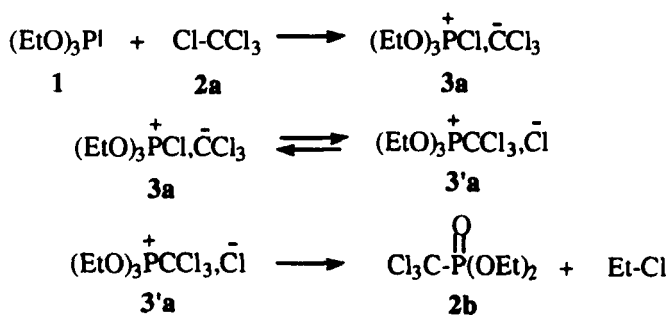


FIGURE 1

Pour évaluer l'importance de cette voie polaire, nous avons choisi d'étendre cette étude à d'autres dérivés polyhalogénés. Nous tentons, dans ce travail, d'identifier les produits formés dans la réaction de **2b** avec le triéthylphosphite **1** puis de proposer une explication à la différence de réactivité entre **2a** et **2b**.

## RESULTATS ET DISCUSSION

Nous avons fait réagir des quantités équimolaires de triéthylphosphite  $(\text{EtO})_3\text{P}$  **1** et de trichlorométhylphosphonate  $(\text{EtO})_2\text{P}(\text{O})\text{CCl}_3$  **2b** à 120°C pendant quatre heures sous atmosphère d'azote. Le taux de transformation

de **2b** est de 60%. Ces conditions expérimentales ont été retenues car elles avaient été décrites, par Kukhar et Sagina, comme donnant naissance au bisphosphonate **8** <sup>23</sup>.

Nous avons tenté, dans un premier temps, d'isoler les différents produits de la réaction par distillation sous pression réduite en travaillant sur de grandes quantités des réactifs de départ. Nous n'avons pas réussi à isoler des produits purs à partir du mélange réactionnel. Néanmoins, ceci nous a permis d'obtenir des fractions contenant moins de produits enrichies en un produit donné ce qui a rendu l'analyse de ces fractions par RMN <sup>31</sup>P, <sup>13</sup>C, <sup>1</sup>H (solvant deutérié: CDCl<sub>3</sub>) moins complexe que l'analyse du mélange réactionnel. Les caractéristiques spectroscopiques de ces produits (partie expérimentale) ont été comparées à celles décrites dans la littérature, de plus leurs structures sont confirmées par SM/CPV.

L'analyse du mélange réactionnel (RMN <sup>31</sup>P, <sup>13</sup>C, <sup>1</sup>H, couplage SM-CPV) nous a permis d'identifier les produits indiqués dans le tableau I. Parmi ces composés, on relève le diéthyl(1,1-dichloropropyl)phosphonate **4**, le diéthyl(1-chloropropyl)phosphonate **6**, le diéthylidichlorométhylphosphonate **7** et le tétraéthylpyrophosphate **11** (Figure 2).

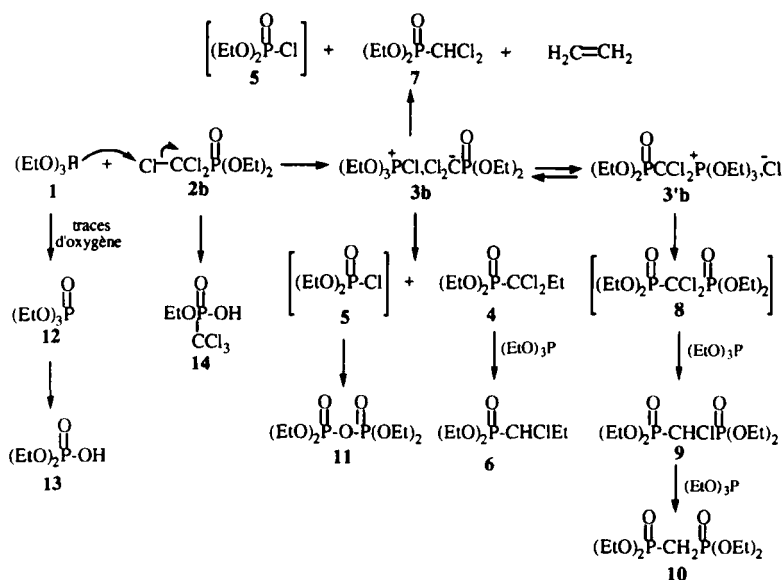


FIGURE 2

TABLEAU I Proportions des produits de la réaction à 120 °C du triéthylphosphite **1** avec le diéthyltrichlorométhylphosphonate **2b** ainsi que leurs déplacements chimiques en RMN<sup>31</sup>P

Structures	Pourcentage (%) <sup>a</sup>		RMN <sup>31</sup> P <sup>b</sup> (CDCl <sub>3</sub> ) δ(ppm); J(Hz)
(EtO) <sub>2</sub> P(O)CCl <sub>2</sub> Et	<b>4</b>	24	δ = 13 (h; <sup>3</sup> J <sub>P-H</sub> = 7,5)
(EtO) <sub>2</sub> P(O)CHClEt	<b>6</b>	10	δ = 13,7 (m)
(EtO) <sub>2</sub> P(O)CHCl <sub>2</sub>	<b>7</b>	5	δ = 11 (qt.d; <sup>3</sup> J <sub>P-H</sub> = 8; <sup>2</sup> J <sub>P-H</sub> = 2)
(EtO) <sub>2</sub> P(O)CHClP(O)(OEt) <sub>2</sub>	<b>9</b>	traces	δ = 34,1 (m) Litt. <sup>24</sup> (δ = 34,4)
(EtO) <sub>2</sub> P(O)CH <sub>2</sub> P(O)(OEt) <sub>2</sub>	<b>10</b>	traces	δ = 19,5 (m) Litt. <sup>25</sup> (δ = 19,6)
(EtO) <sub>2</sub> P(O)OP(O)(OEt) <sub>2</sub>	<b>11</b>	16	δ = - 13,4 (m)
(EtO) <sub>3</sub> P(O)	<b>12</b>	29	δ = - 0,5 (h; <sup>3</sup> J <sub>P-H</sub> = 7,6)
(EtO) <sub>2</sub> P(O)OH	<b>13</b>	traces	δ = - 0,3 (qt. <sup>3</sup> J <sub>P-H</sub> = 7,4)
(EtO)(HO)P(O)CCl <sub>3</sub>	<b>14</b>	8	δ = 5,2 (m)

a. Pourcentage des produits formés déterminé par la RMN<sup>31</sup>Pb. Référence H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> à 85%.

Le tétraéthyl(dichlorométhylène)bisphosphonate **8**, dont le déplacement chimique en (RMN<sup>31</sup>P) est 8,5<sup>26</sup> ppm, n'est pas observé. Ceci contraste avec les résultats de Kukhar et Sagina<sup>23</sup> qui décrivent l'obtention essentielle (82%) de **8** dans les mêmes conditions sans toutefois établir cette structure par des données spectroscopiques. Dans nos expériences, les produits **9** et **10** dont on pourrait attribuer l'origine à un passage par **8** sont formés à l'état de traces.

Le composé **8** pourrait être issu d'une réaction radicalaire en chaîne et, si tel est le cas, il se pourrait que des traces infimes d'inhibiteur présentes dans notre mélange réactionnel et absentes dans le mélange réactionnel de Kukhar et Sagina expliquent la non convergence de résultats obtenus par les deux groupes. C'est ainsi que de faibles traces d'oxygène encore présentes, même sous azote, pourraient inhiber la formation de **8** dans la réaction représentée dans la figure 4. La réaction, reprise dans des conditions où l'oxygène moléculaire était strictement exclu (voir partie expérimentale), n'a pas fait apparaître **8** dans le mélange réactionnel. Ces résultats suggèrent fortement que la réaction du triéthylphosphite avec le diéthyltrichlorométhylphosphonate procède, comme dans le cas de CCl<sub>4</sub>, par une attaque nucléophile sur le chlore (S<sub>N</sub>Cl<sup>+</sup>) (figure 2) plutôt que par un mécanisme qui mettrait en jeu des intermédiaires radicalaires. Il reste à

comprendre pourquoi la réaction du tétrachlorure de carbone conduit à une variété de produits bien moins grande que celle où l'espèce électrophile est le diéthyltrichlorométhylphosphonate **2b**. Le carbanion  $\text{CCl}_2\text{P}(\text{O})(\text{OEt})_2$  a été décrit comme une espèce très réactive<sup>1, 27-29</sup>. Il pourrait donc réagir avec l'ion phosphonium de la paire d'ions **3b**. Ceci peut se faire selon trois directions différentes correspondant chacune à l'attaque du carbanion sur l'un des trois sites électrophiles du cation  $(\text{EtO})_3\text{P}^+\text{Cl}$ :

1) Attaque sur le carbone lié à l'oxygène dans la partie cationique de **3b** (rearrangement d'Arbuzov) qui conduit au diéthylchlorophosphonate **5** et au diéthyl(1,1-dichloropropyl)phosphonate **4**. Ce dérivé polyhalogéné **4** pourrait lui même réagir à nouveau avec le triéthylphosphite de la même façon que **2b** (figure 2) pour donner le diéthyl(1-chloropropyl) phosphonate **6** (tableau I).

2) Attaque du proton  $\text{H}_\beta$  suivie de la formation de l'éthylène, du diéthylidichlorométhylphosphonate **7** et de **5** (figure 3).

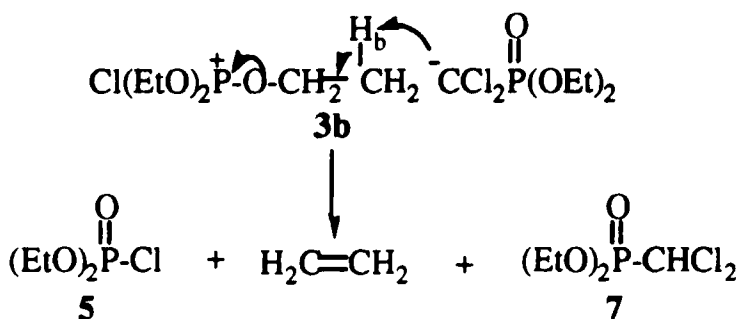


FIGURE 3

3) La paire d'ion **3'b** résulterait de l'attaque du carbanion sur le phosphore positif. Comme nous l'avons signalé, le tétraéthyl(dichlorométhylène)bisphosphonate **8** dont l'origine ne peut être que la paire d'ions **3'b** ou un mécanisme radicalaire (figure 4) n'a pas été mis en évidence. En revanche, ses dérivés **9** et **10** ont été observés en RMN  $^{31}\text{P}$  sous forme de traces. Leur présence dans le mélange réactionnel est confirmée par la RMN  $^{13}\text{C}$ , RMN  $^1\text{H}$  et par couplage SM-CPV (partie expérimentale). Cette troisième direction d'attaque semble donc très minoritaire, en contraste total avec la réactivité du carbanion trichlorométhyle vis-à-vis de ce même cation  $(\text{EtO})_3\text{P}^+\text{Cl}$ . Le carban-

ion substitué par le groupement  $\text{P(O)(OEt)}_2$  est beaucoup plus encombré stériquement que son vis-à-vis le carbanion trichlorométhyle; il ne peut donc facilement attaquer que les centres électropositifs les plus stériquement dégagés. Bien que l'écriture formelle du cation suggère que la charge positive soit totalement localisée sur le phosphore, une représentation plus réaliste tiendrait compte de ce que les doublets non partagés des oxygènes neutralisent en partie cette charge positive.

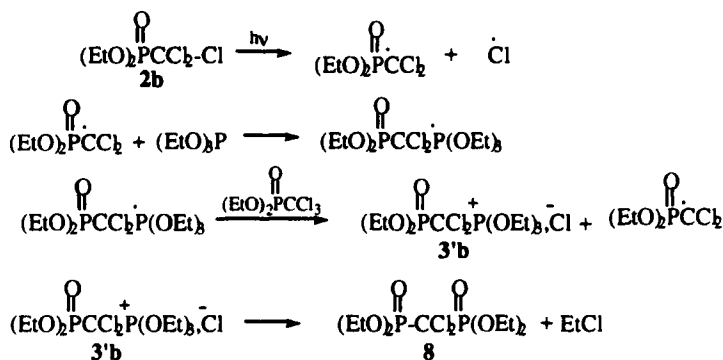


FIGURE 4

Lorsque la réaction de **1** avec **2b** est conduite à température ambiante, sous irradiation, pendant cinq heures, en utilisant une lampe à vapeur de mercure à basse pression, on obtient 20% du tétraéthyl(chlorométhylène)bisphosphonate **9**. Le rendement total de la réaction par rapport à la disparition de **2b** au bout de 5 heures d'irradiation est de 34%. On obtient également le tétraéthylpyrophosphate **11** (6%), et le triéthylphosphate **12** (8%). Le mélange réactionnel contient, de plus, le phosphite **1** et le phosphonate **2b** (64%). Cette réaction a été effectuée pour montrer clairement l'origine radicalaire du tétraéthyl(chlorométhylène)bisphosphonate **9** (qui n'est obtenu que sous forme de traces dans la réaction thermique à 120°C) et par conséquent de son précurseur le tétraéthyl(dichlorométhylène)biphosphonate **8**. Ce résultat suggère que les composés **8** et **9** ne peuvent être obtenus avec un bon rendement que par le mécanisme radicalaire en chaîne décrit dans la figure 4. Ceci converge avec les travaux de Stanek et al.<sup>8</sup> qui ont préparé des produits de type  $[(\text{RO})_2\text{P(O)}]_2\text{CCl}_2$  par réaction photochimique à 80°C.

Un des référés a suggéré qu'une autre raison possible pour rendre compte de l'absence de **8** pourrait être sa réaction rapide avec **1** ou **2b**.) Le présent mémoire s'intègre dans une étude plus générale de la réactivité des dérivés organophosphorés trivalents  $R_3P$  vis à vis de certains polyhalogénométhanés de type  $CCl_2XY$  ( $CCl_4$ ,<sup>22</sup>  $CCl_3Br$ ,  $CCl_3P(O)(OEt)_2$ ,  $CCl_3P(O)(Ph)_2$  et  $CCl_3P(O)(Ph)(OEt)$ <sup>41</sup>). Bien que nous n'ayons pas mis en réaction le composé **8** avec **1** nous savons que cette réaction est possible dans nos conditions expérimentales et conduit généralement aux produits de réduction de type **9** et **10**. Ainsi nous avons isolé et identifié  $(EtO)_2P(O)CHClP(O)(Ph)_2$  lors de la réaction de **1** avec  $CCl_3P(O)(Ph)_2$ .

Le tétraéthylpyrophosphate **11** figure, par ailleurs, au nombre des produits identifiés (figure 2). La formation, surprenante, de ce composé pourrait se faire à partir du diéthylchlorophosphonate **5**. Ce dernier n'est pas présent dans le mélange réactionnel; il pourrait être consommé au fur et à mesure de sa formation par réaction sur lui-même<sup>30</sup> en présence du triéthylphosphate **12** (figure 5).

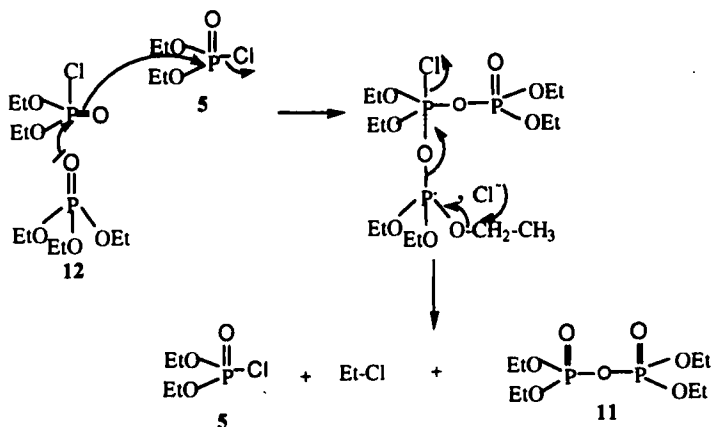


FIGURE 5

## CONCLUSION

La réaction thermique du phosphite  $(EtO)_3P$  avec le trichlorométhylphosphonate **2b** conduit essentiellement aux phosphonates  $(EtO)_2P(O)CCl_2Et$  **4**,  $(EtO)_2P(O)CHClEt$  **6** et  $(EtO)_2P(O)CHCl_2$  **7**. La formation de ces pro-



duits résulte très probablement d'une substitution halophile suivie d'une attaque du carbanion ainsi formé sur deux des centres électrophiles du cation  $(\text{EtO})_3\text{P}^+\text{Cl}$ . Les deux centres en question sont beaucoup moins mis en jeu lors de l'attaque de ce cation par le carbanion trichlorométhyle. Ce dernier, moins stériquement encombré, peut accéder au phosphore porteur d'une charge positive, troisième centre électropositif de l'espèce  $(\text{EtO})_3\text{P}^+\text{Cl}$ . L'importance des encombrements stériques avait, jusqu'à présent, surtout été reconnue du côté du phosphore de l'hétérophosphonium<sup>31</sup>. Le tétraéthyl(dichlorométhylène)bisphosphonate **8** ne peut être obtenu avec un bon rendement que dans des conditions qui rendent possible l'intervention d'espèces radicalaires.

## PARTIE EXPERIMENTALE

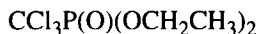
Les analyses de spectrométrie de masse couplée à la chromatographie en phase vapeur (SM – CPV) ont été réalisées sur un appareillage RIBERMAG R.10.10.C. La colonne capillaire utilisée a les caractéristiques suivantes : 25 m; phase : S.E. 30.50 sur silice fondue. Le gaz vecteur employé est l'hélium ( $P = 0,4$  bar). La tension d'accélération est de 70 eV et les températures de travail sont les suivantes : injecteur : 300°C; four : programmation de 50°C à 300°C à 5°C par min; interface : 300°C et source : 150°C.

Les spectres de RMN sont enregistrés avec des spectromètres BRUKER AM 300 (300 MHz pour  $^1\text{H}$ , 75 MHz pour  $^{13}\text{C}$  et 121 MHz pour  $^{31}\text{P}$ ) et les couplages sont exprimés en Hz. Les résultats sont donnés en partie par million (ppm) par rapport au tétraméthylsilane (TMS) pris comme référence interne pour RMN $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$  et par rapport à  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (85%) pour RMN $^{31}\text{P}$ . le solvant deutérié utilisé est  $\text{CDCl}_3$ . Les conventions sont les suivantes : s : singulet, d : doublet, t : triplet, q : quadruplet, qt : quintuplet, h : heptuplet, m : multiplet.

### 1 Purification du triéthylphosphite-1. $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_3\text{P}$

Le triéthylphosphite commercial (ALDRICH) est purifié selon la méthode décrite par Atkinson et al.<sup>32</sup>. On le conserve sur le sodium durant quatre jours avant de le distiller. Le distillat est conservé sous azote sur des tamis moléculaires de 4 Å.

## 2 Préparation du diéthyltrichlorométhylphosphonate 2b



Dans un ballon de 25 ml, muni d'un réfrigérant surmonté d'un piège à  $\text{CaCl}_2$ , on introduit 40,7 mmoles (6,8 g) de triéthylphosphite et 91,5 mmoles (4,1 g) de tétrachlorométhane fraîchement distillé. On désoxygène la solution en y faisant barboter de l'azote anhydre (pureté 99,995%; traces d'eau de l'ordre de 3 ppmv) durant 40 minutes puis on chauffe l'ensemble à 80°C dans un bain thermostaté sous atmosphère d'azote. Au bout de quatre heures, on refroidit le mélange réactionnel. L'excès du tétrachlorométhane est éliminé par distillation sous pression réduite. Eb/0,3 mmHg = 75–78°C (Eb/12 mmHg = 122–123°C<sup>33</sup>).

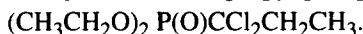
IR (film liquide) :  $\nu_{\text{max}}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) 2990; 1290 (P=O).

## 3 Action du triéthylphosphite 1 sur le trichlorométhylphosphonate 2b

### a) Réaction thermique

Dans un ballon de 5 ml, muni d'une entrée d'azote et d'un réfrigérant surmonté d'un piège à  $\text{CaCl}_2$ , on introduit 5,87 mmoles (1,5 g) de diéthyltrichlorométhylphosphonate et 5,87 mmoles (1 g) de triéthylphosphite. Tout l'appareillage est ensuite purgé par un courant d'azote pendant 30 minutes afin d'éliminer les traces d'oxygène puis chauffé à 120°C dans un bain thermostaté sous atmosphère d'azote. Après 4 heures de chauffage, on refroidit le mélange réactionnel et on l'analyse par RMN<sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, <sup>31</sup>P et par couplage SM – CPV.

### – Diéthyl(1,1-dichloropropyl)phosphonate 4



RMN<sup>1</sup>H  $\delta$  1,27–1,49 (m,  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{O}$  et  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CCl}_2$ , 9H); 2,1–2,6 (qt,  $\text{CCl}_2\text{-CH}_2$ , 2H,  $^3J_{\text{H-P}} = ^3J_{\text{H-H}} = 7,50$ ); 4,07–4,48 (m,  $\text{CH}_2\text{O}$ , 4H). Données en accord avec la référence.<sup>34</sup>

RMN<sup>13</sup>C  $\delta$  16,55 (qm,  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{O}$ ,  $^1J_{\text{C-H}} = 127,64$ ;  $^3J_{\text{C-P}} = 5,10$ ); 67 (tm,  $\text{CH}_2\text{O}$ ,  $^1J_{\text{C-H}} = 142,94$ ;  $^2J_{\text{C-P}} = 7$ ); 84,45 (dqt,  $\text{CCl}_2$ ,  $^1J_{\text{C-P}} = 180,08$ ;  $^2J_{\text{C-H}} = 2,10$ ;  $^3J_{\text{C-H}} = 6,60$ ); 35,92 (tdq,  $\text{CCl}_2\text{-CH}_2$ ,  $^1J_{\text{C-H}} = 131,38$ ;  $^2J_{\text{C-P}} = 2,61$ ;  $^2J_{\text{C-H}} = 4,34$ ); 8,16 (qdt,  $\text{CCl}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ ,  $^1J_{\text{C-H}} = 128,26$ ;  $^2J_{\text{C-H}} = 7,28$ ;  $^3J_{\text{C-P}} = 7,29$ ).

RMN <sup>31</sup>P : 13 (h,  $^3J_{\text{P-H}} = 7,50$ )

\* Couplage déterminé à partir du spectre RMN<sup>13</sup>C découplage total.

SM  $m/z$  (%) : 248 (0,6), 222 (3,3), 220 (5,0), 215 (1,7), 213 (5,4), 194 (0,9), 192 (1,3), 137 (58,5), 109 (100).

– **Diéthyl(1-chloropropyl)phosphonate 6**.  $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_2\text{P}(\text{O})\text{CHClCH}_2\text{CH}_3$ .  
 RMN<sup>1</sup>H  $\delta$  1,27 – 1,49 (m,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$ , 9H); 4,07 – 4,48 (m,  $\text{CH}_2\text{O}$  et  $\text{CHCl}$ , 5H); 1,8 – 2 (m,  $\text{CHClCH}_2$ ). RMN<sup>13</sup>C  $\delta$  15,5 (qm,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$ ,  $^1\text{J}_{\text{C-H}} = 127,53$ ;  $^3\text{J}_{\text{C-P}}^* = 7,75$ ); 65,66 (tm,  $\text{CH}_2\text{O}$   $^1\text{J}_{\text{C-H}} = 143,24$ ;  $^2\text{J}_{\text{C-P}}^* = 6,94$ ), 65,10 (dm,  $\text{CHCl}$ ,  $^1\text{J}_{\text{C-H}} = 166,1$ ), 39,9 (tm,  $\text{CH}_2\text{CHCl}$ ,  $^1\text{J}_{\text{C-H}} = 150,17$ ); 6,03 (qm,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHCl}$ ,  $^1\text{J}_{\text{C-H}} = 128,54$ ;  $^3\text{J}_{\text{C-P}}^* = 7,10$ ).  
 RMN <sup>31</sup>P : 13,7 (m). Ce phosphore est caractérisé par un doublet d'heptuplets qui se chevauchent car il est couplé avec les 6 protons méthyléniques en  $\beta$  et avec le proton en position  $\alpha$  ( $\text{CHCl}$ ).

– **Diéthylchlorométhylphosphonate 7**  $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_2\text{P}(\text{O})\text{CHCl}_2$   
 RMN<sup>1</sup>H  $\delta$  1,27–21,49 (m,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$ , 6H); 4,07 – 4,48 (m,  $\text{CH}_2\text{O}$ , 4H); 5,7 (d,  $\text{CHCl}_2$ , 1H,  $^2\text{J}_{\text{H-P}} = 2\text{H}$ ). Données en accord avec la référence<sup>9</sup>.  
 RMN<sup>13</sup>C  $\delta$  16,26 (qm,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$ ,  $^1\text{J}_{\text{C-H}} = 127,23$ ;  $^3\text{J}_{\text{C-P}}^* = 5,55$ ); 65,2 (tm,  $\text{CH}_2\text{O}$ ,  $^1\text{J}_{\text{C-H}} = 143,34$ ;  $^2\text{J}_{\text{C-P}}^* = 7$ ); 60,5 (dd,  $\text{CHCl}_2$ ,  $^1\text{J}_{\text{C-H}} = 178,2$ ;  $^1\text{J}_{\text{C-P}} = 178$ ).  
 RMN <sup>31</sup>P : 11 (qtd,  $^3\text{J}_{\text{P-H}} = 2$ ). Un déplacement chimique de 10,5 ppm a été trouvé par Albrecht et Herrmann<sup>35</sup>.

SM  $m/z$  (%) : 222 (0,4), 220 (0,7), 194 (0,2), 192 (0,4), 177 (0,4), 175 (1,7), 168 (0,2), 166 (1,1), 164 (1,7), 137 (38,3), 109 (100), 81 (36,3), 65 (14,8), 45 (13,6), 29 (45,5), 27 (19,3).

– **Tétraéthylchlorométhylènebisphosphonate 9**  $[(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_2\text{P}(\text{O})]_2\text{CHCl}$   
 RMN<sup>1</sup>H  $\delta$  1,27–1,49 (m,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$ , 12H); 4,07 – 4,48 (m,  $\text{CH}_2\text{O}$  et  $\text{CHCl}$ , 9H).  
 RMN<sup>13</sup>C  $\delta$  16,24 – 16,36 (m,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$ ); 61,3 (tm,  $\text{CH}_2\text{O}$ ,  $^1\text{J}_{\text{C-H}} = 143,32$ ;  $^2\text{J}_{\text{C-P}}^* = 6,60$ ); 42,4 (td,  $\text{CHCl}$ ,  $^1\text{J}_{\text{C-H}} = 143$ ;  $^1\text{J}_{\text{C-P}} = 144,50$ ).

RMN <sup>31</sup>P  $\delta$  34,1 (m). Données en accord avec la référence<sup>24</sup>.

SM  $m/z$  (%) : 324 (4,9), 322 (15,7), 296 (2,4), 294 (6,1), 268 (2,7), 266 (7,1), 240 (4,6), 238 (13,5), 212 (1,4), 210 (3,3), 195 (0,7), 193 (2,4), 188 (3,2), 186 (8,1), 137 (4,3), 109 (25), 81 (50,7), 65 (59,7), 45 (19,5), 29 (100).

– **Tétraéthylméthylènebisphosphonate 10**  $[(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_2\text{P}(\text{O})]_2\text{CH}_2$   
 RMN<sup>1</sup>H  $\delta$  1,27–1,49 (m,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$ , 12H); 2,3 (t,  $\text{CH}_2\text{O}$ , 2H,  $^2\text{J}_{\text{P-H}} = 20,20$ ); 4,07 – 4,48 (m,  $\text{CH}_2$ , 8H) RMN<sup>13</sup>C  $\delta$  16,26 – 15,45 (m,

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$ ); 61,61 – 65,7 (m,  $\text{CH}_2\text{O}$ ); 26,5 (t,  $\text{CH}_2$   $^1\text{J}_{\text{C-P}} = 135,8$ );  $\text{RMN}^{31}\text{P}$  : 18,6. Données en accord avec la référence <sup>25</sup>.

SM m/z (%) : 288 (13,6), 260 (5,4), 243 (10,7), 233 (38,4), 232 (46,2), 205 (30,5), 197 (37,2), 159 (100), 125 (83,3), 109 (3,1), 65 (32,1).

– **Tétraéthylpyrophosphate 11**  $[(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_2\text{P}(\text{O})]_2\text{O}$

$\text{RMN}^1\text{H}$   $\delta$  1,27 – 1,49 (m,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$ , 12H); 4,07 – 4,48 (m,  $\text{CH}_2\text{O}$ , 8H)

$\text{RMN}^{13}\text{C}$   $\delta$  16,26 – 15,45 (m,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$ ); 61,61 – 65,7 (m,  $\text{CH}_2\text{O}$ )

$\text{RMN}^{31}\text{P}$   $\delta$  – 13,4 (m). Données en accord avec la référence <sup>36</sup>.

SM m/z (%) : 290 (3,0), 262 (66,2), 235 (46,8), 179 (56,2), 161 (100), 145 (11,3), 127 (10,5), 99 (52,1), 81 (40,2), 65 (13,2), 45 (35,1), 29 (64,0), 27 (30,0)

– **Triéthylphosphate 12**  $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_3\text{P}(\text{O})$

$\text{RMN}^1\text{H}$   $\delta$  1,27–1,49 (m,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$ , 9H); 4,07–4,48 (m,  $\text{CH}_2\text{O}$ , 6H)

$\text{RMN}^{13}\text{C}$   $\delta$  15,45–16,26 (m,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$ ); 61,61–65,7 (m,  $\text{CH}_2\text{O}$ )

$\text{RMN}^{31}\text{P}$   $\delta$  – 0,5 (h,  $^3\text{J}_{\text{P-H}} = 7,6$ ), ce produit a été préparé et décrit dans la référence <sup>27</sup>.

– **Acide diéthoxyphosphorique 13**  $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_2\text{P}(\text{O})\text{OH}$

$\text{RMN}^1\text{H}$   $\delta$  1,27–1,49 (m,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$ ); 4,07–4,48 (m,  $\text{CH}_2\text{O}$ ), le singulet dû au proton de la fonction OH est chevauché avec la multiplicité du  $\text{CH}_2\text{CCl}_2$  de la structure 4 ( $\delta = 2,30$  ppm, s). Spectre en accord avec la référence <sup>37</sup>.

$\text{RMN}^{13}\text{C}$   $\delta$  15,45–16,26 (m,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$ ); 61,61–65,7 (m,  $\text{CH}_2\text{O}$ )

$\text{RMN}^{31}\text{P}$   $\delta$  0,2 (m). Données en accord avec la référence <sup>38</sup>.

– **Acide éthoxyphosphorique 14**  $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})\text{P}(\text{O})\text{CCl}_3(\text{OH})$

$\text{RMN}^1\text{H}$   $\delta$ , 1,27–1,49 (m,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$ ); 4,07–4,48 (m,  $\text{CH}_2\text{O}$ ), le singulet dû au proton de la fonction OH chevauche le signal du  $\text{CH}_2\text{CCl}_2$  de la structure 4.

$\text{RMN}^{13}\text{C}$   $\delta$ , 16,26–15,45 (m,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$ ); 61,61–65,7 (m,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$ ); 61,61–65,7 (m,  $\text{CH}_2\text{O}$ )

$\text{RMN}^{31}\text{P}$   $\delta$  5,2 (m).. déduit par comparaison avec des composés similaires. (voir **tableau II**). Pour les dérivés des phosphonates, le déplacement chimique est légèrement modifié quand on substitue un éthoxy par un hydroxy.

TABLEAU II Effet de la substitution des groupements éthoxy par OH sur le  $\delta(^{31}\text{P})$  des phosphonates correspondants

Structures	$\text{RMN}^{31}\text{P}\delta$ , ppm	Références
$(\text{EtO})_3\text{P}(\text{O})$	- 0,5	26
$(\text{HO})_2\text{P}(\text{O})\text{OH}$	0,0	39
$(\text{EtO})_2\text{P}(\text{O})\text{CClH}_2$	18,1	40
$(\text{HO})_2\text{P}(\text{O})\text{CClH}_2$	17,8	40

La structure **14** (figure 2) est déduite à partir de cette constatation en prenant comme référence le trichlorométhylphosphonate.

### ***b) Réaction photochimique***

Les mêmes proportions des réactifs utilisés dans la réaction thermique sont mises dans un tube en quartz. On ferme ensuite le tube avec un bouchon en caoutchouc, puis, à l'aide d'une aiguille, on fait barboter l'argon dans le mélange pendant 1 heure. Une fois cette opération de désoxygénation effectuée, on expose l'ensemble aux irradiations ultraviolettes de la lampe à vapeur de mercure à basse pression. Le trichlorométhylphosphonate commence à absorber à partir de 260 nm. Son maximum d'absorption se situe entre 230–235 nm. Après 7 heures d'irradiation, on analyse le mélange réactionnel par couplage SM-CPV.

### ***c) Réaction en l'absence d'oxygène***

Afin d'exclure toute trace d'oxygène du milieu réactionnel, la procédure suivante est employée. Un mélange de 1,5 g de diéthyltrichlorométhylphosphonate et de 1g de triéthylphosphite est introduit dans un tube de Schlenck de 125 ml équipé d'un robinet sans graisse "Schott Produran" et d'un embout vissant avec opercule téflon. Ce mélange est soigneusement dégazé par quatre cycles: congélation à  $-193^\circ\text{C}$  – pompage jusqu'à  $10^{-3}$  mbar – isolement et retour à température ambiante. A la fin des cycles, le tube est amené à une pression de 100 mbar avec de l'argon exempt d'oxygène obtenu par passage du gaz sur trois colonnes (tamis moléculaires, catalyseur BTS BASF R 3–11 porté à  $165^\circ\text{C}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$  déposé sur Silicagel). Un réfrigérant est alors adapté sur le tube de Schlenck, sous écran d'argon. Après un balayage suffisant; un bouchon à jupe rabattable est fixé au sommet du réfrigérant. La suppression de 100 mbar est alors maintenue dans le

système par l'intermédiaire d'une aiguille piquée dans le bouchon et reliée au système rampe à gaz-dispositif de purification-régulateur de pression.

Le mélange réactionnel est ensuite chauffé à 120°C pendant quatre heures à l'aide d'un bain d'huile thermostaté. Les résultats obtenus en utilisant ces conditions très strictes d'exclusion d'oxygène moléculaire sont identiques à ceux décrits dans le paragraphe 3a) de la partie expérimentale

### Références

1. Waschbüsch, R., Carran, J., et Savignac, P., *Tetrahedron*, **1996**, 52, 14199.
2. Yang, Z.Y., Burton, D. J., *Tetrahedron lett.*, **1991**, 32, 1019.
3. Yang, Z.Y., Burton, D. J., *J. Org. Chem.*, **1992**, 57, 4676.
4. Hu, C. M., Chen, J., *J. Chem. Soc. Perkin Trans.*, **1993**, 1, 327.
5. Burton, D. J., Yang, Z. Y., Qiu, W., *Chem. Rev.*, **1996**, 96, 1641.
6. Nai, H.K., Burton, D. J., *J. Amer. Chem. Soc.*, **1997**, 119, 9137.
7. a) The Procter and Gamble Company, British Patent 1, **1966**, 026, 366. b) The Monsanto Company, Netherland Patent 6, **1965**, 407, 365; French Patent 1, **1965**, 394, 386; US Patent 3, **1967**, 299, 123; Canadian Patent, **1967**, 759, 956.
8. Staneck, J., Herman, K., Vera, I., Vaclav, J.J. C. Zech, CS 209, 178 (C; CO7F9/42) 01. Feb. **1983**, App1180/365, 18. Jan. **1980**, 3.
9. Tue BI, B., Devaud, M., *Tetrahedron Lett.*, **1987**, 28, 3799.
10. Krutikov, V.I., Lavrentev, A.N., *Zh. Obshch. Khim.*, **1988**, 58, 2060.
11. Efimova, V.D., Kharrasova, F.M., *Zh. Obshch. Khim.*, **1984**, 54, 1673.
12. Timokhin, B.V., *Uspei Khim.*, **1990**, 59, 26.
13. Halazy, S., Ehrhard, A., Eggenspieler, A., Berges-Gross, V., Danzin, C., *Tetrahedron*, **1996**, 52, 177.
14. Kosolapoff, G.M., *J. Amer. Chem. Soc.*, **1947**, 69, 1002.
15. Kamai, G., *Zh. Obshch. Khim.*, **1957**, 27, 953.
16. Griffin, C.E., *Chem. Ind. (London)*, **1958**, 415.
17. Walling, C., Rabinowitz, R., *J. Amer. Chem. Soc.*, **1959**, 81, 1243.
18. Cadogan, J.I.G., Foster, W.R.F., *J. Chem. Soc.*, **1961**, 3071.
19. Kharrasova, F.M., Efimova, V.D., Nesterov, L.V., Matynov, A.A., Salakhutdinov, R.A., *Zh. Obshch. Khim.*, **1978**, 48, 1418.
20. Kharrasova, F.M., Efimova, V.D., Bikeev, Sh.S.S., Salakhutdinov, R.A., *Zh. Obshch. Khim.*, **1979**, 49, 2442.
21. Dimitriev, V.I., Kosolov, E.S., Timokhin, V.B., Dubenko, L.G., Kalabina, A.V., *Zh. Obshch. Khim.*, **1980**, 50, 2230.
22. Bakkas, S., Julliard, M., Chanon, M., *Tetrahedron*, **1987**, 43, 501.
23. Kukhar, V.P., Sagina, E.I., *Zh. Obshch. Khim.*, **1979**, 49, 1470.
24. Hutchinson, D.W., Semple, G., *J. Organomet. Chem.*, **1986**, 309, C7.
25. Lang, G., Herrmann, E., *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1986**, 536, 187.
26. Quimby, O.T., Curry, J.D., Nicholson, D.A., Pretice, J.B., Ray, C.H., *J. Organomet. Chem.*, **1968**, 13, 199.
27. Steinbach, J., Herrmann, E., Riesel, L., *Z. Anorg. All. Chem.*, **1984**, 51, 511.
28. Lemenn, J.C., Sarrazin, J., Tallec, A., *Can. J. Chem.*, **1989**, 6, 1332.
29. Savignac, P., Dreux, M., Coutrot, P., *Tetrahedron lett.*, **1975**, 609.
30. Corriu, R.J.P., Lanneau, G.F., Leclercq, D., *Phosphorus and Sulfur*, **1980**, 9, 149.
31. Cristau, H.J., Plénat, F. in Chemistry of Organophosphorus Compounds Hartley, F.R. Ed. Wiley, Chichester, **1994**, 96.
32. Atkinson, R.E., Gadogan, J.I., Shary, J.T., *J. Chem. Soc.*, **1969**, (B), 138.
33. Kamai, G., Egonova, L.P., *Zh. Obshch. Khim.*, **1946**, 16, 1521.
34. Seyferth, D., Marmor, R.S., *J. Organomet. Chem.*, **1973**, 59, 237.

35. Albrecht, S., Herrmann, E., *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1986**, 538, 207.
36. Michalski, J., Mlotkowska, M., Skowronska, A., *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1*, **1974**, 319.
37. Gudat, D., Niecke, E., Krebs, B., Dartmann, M., *Chemica*, **1985**, 39, 77.
38. Nielson, M.L., Pustinger, J.V., Strobel, J., *J. Chem. Eng. Data*, **1964**, 9, 167.
39. Maier, L., *Helv. Chim. Acta*, **1969**, 52, 827.
40. Moedritzer, L., Maier, L., Groenwegh, L.C.D., *J. Chem. Eng. Data*, **1962**, 7, 307.
41. Bakkas S. *et al* to be published.