

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>

MONODEALKYLATION DES ESTERS PHOSPHONIQUES SYNTHÈSE DE MONOELS ET DE MONOACIDES PHOSPHONIQUES

B. Boutevin^a; Y. Hervaud^a; T. Jeanmaire^a; A. Boulahna^b; M. Elasri^b

^a Laboratoire de Chimie Macromoléculaire Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier 8, Montpellier cedex 5, France ^b Laboratoire de Chimie Organique, Faculté des Sciences et Techniques Saïss, Fès, BP, Maroc

To cite this Article Boutevin, B. , Hervaud, Y. , Jeanmaire, T. , Boulahna, A. and Elasri, M.(2001) 'MONODEALKYLATION DES ESTERS PHOSPHONIQUES SYNTHÈSE DE MONOELS ET DE MONOACIDES PHOSPHONIQUES', Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 174: 1, 1 – 14

To link to this Article: DOI: 10.1080/10426500108040229

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/10426500108040229>

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.

MONODEALKYLATION DES ESTERS PHOSPHONIQUES SYNTHESE DE MONOELS ET DE MONOACIDES PHOSPHONIQUES

B. BOUTEVIN^a, Y. HERVAUD^{a*}, T. JEANMAIRE^a, A. BOULAHNA^b
et M. ELASRI^b

^aUMR-CNRS 5076, Laboratoire de Chimie Macromoléculaire Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier 8, Rue de l'Ecole Normale 34296 Montpellier cedex 5, France et ^bLaboratoire de Chimie Organique, Faculté des Sciences et Techniques Saïss, BP 2202, Fès, Maroc

(soumis le 6 décembre 2000 ; accepté le 19 décembre 2000)

Ce mémoire décrit la synthèse et la caractérisation principalement par RMN du ¹H et ³¹P de monosels et de monoacides à partir de divers phosphonates porteurs de groupements alkyles de C₁ à C₁₈ ou de groupements alkylènes (allyl et vinyl). Nous avons également utilisé des composés fonctionnels porteurs d'alcool ou d'acétate et les résultats montrent la sélectivité de la réaction.

La méthode utilisée met en œuvre l'iodure de sodium dans des cétones (acétone ou butan-2-one) à reflux. Cette méthode est très sélective quant à l'obtention du monosel, mais pratiquement seuls les esters méthyliques sont réactifs. A l'aide d'une résine (sulfonique acide) échangeuse de cation on obtient l'acide correspondant avec un rendement quantitatif.

This paper describes the synthesis and the characterization by ¹H and ³¹P NMR of several monosalts and monoacids issued from phosphonates bearing alkyl groups (C₁ to C₁₈) or alkylene groups (allyl or vinyl). Functional compounds (alcohol or acetate) were also used and the results demonstrate the reaction selectivity.

The method involves sodium iodide in ketones (acetone or 2-butanone) under reflux. It is very selective for monosalts, but only methyl phosphonates are very reactive. The corresponding acids were then obtained in quantitative yields with a cation exchange resin (sulfonic acid).

Keywords: Phosphonate monoesters; phosphonate monoacids; dealkylation of phosphonates

* A qui la correspondance peut être adressée

INTRODUCTION

Il existe de nombreux phosphates d'alkyles obtenus par action d'alcools sur l'oxychlorure de phosphore (POCl_3) et certains sont même commercialisés (PO(OR)_3 avec $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_4\text{H}_9, \text{C}_6\text{H}_5 \dots$). Ces produits sont en général des mélanges (ester, acide) et de plus leur stabilité à l'hydrolyse est médiocre du fait des trois enchaînements C-O-P. Il existe par contre assez peu de monophosphonates sous forme diacide, on peut citer l'acide vinylphosphonique d'HOECHST et l'acide octylphosphonique (AOP) de PRO-TEX. En effet, l'hydrolyse des esters phosphoniques en milieu acide ou basique qui conduit généralement à l'obtention des diacides, nécessite des conditions très sévères (milieu très concentré et température très élevée)^[1-3]. Ce qui rend cette méthode incompatible avec les groupes fonctionnels hydrolysables portés par la molécule phosphonée. Pour surmonter ces problèmes, d'autres méthodes ont été utilisées dans des conditions douces et plus rapides que dans le cas des hydracides, comme l'emploi des acides sulfoniques^[4], des résines^[5] porteuses de greffons sulfoniques ou la méthode récente de silylation^[6-10] des esters phosphoniques et leur hydrolyse dans le méthanol ou l'eau. Par contre il n'existe aucun monophosphonate acide commercial. La plupart des travaux ont été consacrés à l'étude de l'influence d'une part des facteurs stériques^[11,12] et cinétiques^[13], et d'autre part de la nature des halogénures des métaux alcalins^[14,15] sur le rendement de la réaction de monohydrolyse. Seule la méthode par l'iodure de sodium^[16,17] nous a semblé intéressante et c'est celle-ci que nous avons utilisée pour préparer les monosels et les monoacides de phosphonates variés.

RESULTATS ET DISCUSSION

Nous avons testé 15 produits alkylphosphonates de dialkyles symétriques (Tableau I) qui sont des diesters méthyliques, éthyliques ou butyliques (pour voir l'influence de l'ester phosphoné) de divers phosphonates à chaîne alkyle (1, 2, 8, 12 et 18 carbones), à chaîne insaturée (vinyl et allyl) et à chaîne porteuse d'un alcool ou d'un acétate (pour étudier la sélectivité de la réaction d'hydrolyse ester carboxylique-ester phosphonique).

Une dizaine de ces phosphonates de départ ont été préparés par nos soins selon des méthodes connues. Nous en avons vérifié la pureté après distillation par CPV et par RMN du ^1H et du ^{31}P (tableau II).

TABLEAU I Les phosphonates précurseurs des monosels et monoacides correspondants

	Phosphonate de départ 1	Monosel phosphonique 1S	Monoacide phosphonique 1A
1	$\text{CH}_3-\text{P}(=\text{O})(\text{OCH}_3)_2$	$\text{CH}_3-\text{P}(=\text{O})(\text{ONa})(\text{OCH}_3)$	1a $\text{CH}_3-\text{P}(=\text{O})(\text{OH})(\text{OCH}_3)$
2	$\text{CH}_3-\text{P}(=\text{O})(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$	$\text{CH}_3-\text{P}(=\text{O})(\text{ONa})(\text{OC}_2\text{H}_5)$	2a $\text{CH}_3-\text{P}(=\text{O})(\text{OH})(\text{OC}_2\text{H}_5)$
3	$\text{CH}_3-\text{P}(=\text{O})(\text{OC}_4\text{H}_9)_2$	$\text{CH}_3-\text{P}(=\text{O})(\text{ONa})(\text{OC}_4\text{H}_9)$	3a ^a $\text{CH}_3-\text{P}(=\text{O})(\text{OH})(\text{OC}_4\text{H}_9)$
4	$\text{C}_2\text{H}_5-\text{P}(=\text{O})(\text{OCH}_3)_2$	$\text{C}_2\text{H}_5-\text{P}(=\text{O})(\text{ONa})(\text{OCH}_3)$	4a $\text{C}_2\text{H}_5-\text{P}(=\text{O})(\text{OH})(\text{OCH}_3)$
5	$\text{C}_2\text{H}_5-\text{P}(=\text{O})(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$	$\text{C}_2\text{H}_5-\text{P}(=\text{O})(\text{ONa})(\text{OC}_2\text{H}_5)$	5a ^a $\text{C}_2\text{H}_5-\text{P}(=\text{O})(\text{OH})(\text{OC}_2\text{H}_5)$
6	$\text{C}_2\text{H}_5-\text{P}(=\text{O})(\text{OC}_4\text{H}_9)_2$	$\text{C}_2\text{H}_5-\text{P}(=\text{O})(\text{ONa})(\text{OC}_4\text{H}_9)$	6a ^a $\text{C}_2\text{H}_5-\text{P}(=\text{O})(\text{OH})(\text{OC}_4\text{H}_9)$
7	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{P}(=\text{O})(\text{OCH}_3)_2$	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{P}(=\text{O})(\text{ONa})(\text{OCH}_3)$	7a $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{P}(=\text{O})(\text{OH})(\text{OCH}_3)$
8	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{P}(=\text{O})(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{P}(=\text{O})(\text{ONa})(\text{OC}_2\text{H}_5)$	8a $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{P}(=\text{O})(\text{OH})(\text{OC}_2\text{H}_5)$

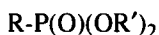
Phosphonate de départ II		Monosel phosphonique 1S		Monoacide phosphonique 1A	
2	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2-\text{P}(=\text{O})(\text{OCH}_3)_2$	2S	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2-\text{P}(=\text{O})(\text{ONa})(\text{OCH}_3)$	2A	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2-\text{P}(=\text{O})(\text{OH})(\text{OCH}_3)$
10	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2-\text{P}(=\text{O})(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$	10S^a	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2-\text{P}(=\text{O})(\text{ONa})(\text{OC}_2\text{H}_5)$	10A^a	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2-\text{P}(=\text{O})(\text{OH})(\text{OC}_2\text{H}_5)$
11	$\text{AcOCH}_2\text{CH}_2-\text{P}(=\text{O})(\text{OCH}_3)_2$	11S	$\text{AcOCH}_2\text{CH}_2-\text{P}(=\text{O})(\text{ONa})(\text{OCH}_3)$	11A^a	$\text{AcOCH}_2\text{CH}_2-\text{P}(=\text{O})(\text{OH})(\text{OCH}_3)$
12	$\text{HOCH}_2\text{CH}_2-\text{P}(=\text{O})(\text{OCH}_3)_2$	12S	$\text{HOCH}_2\text{CH}_2-\text{P}(=\text{O})(\text{ONa})(\text{OCH}_3)$	12A	$\text{HOCH}_2\text{CH}_2-\text{P}(=\text{O})(\text{OH})(\text{OCH}_3)$
13	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{P}(=\text{O})(\text{OCH}_3)_2$	13S	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{P}(=\text{O})(\text{ONa})(\text{OCH}_3)$	13A	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{P}(=\text{O})(\text{OH})(\text{OCH}_3)$
14	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}-\text{P}(=\text{O})(\text{OCH}_3)_2$	14S	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}-\text{P}(=\text{O})(\text{ONa})(\text{OCH}_3)$	14A	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}-\text{P}(=\text{O})(\text{OH})(\text{OCH}_3)$
15	$\text{C}_{18}\text{H}_{37}-\text{P}(=\text{O})(\text{OCH}_3)_2$	15S	$\text{C}_{18}\text{H}_{37}-\text{P}(=\text{O})(\text{ONa})(\text{OCH}_3)$	15A	$\text{C}_{18}\text{H}_{37}-\text{P}(=\text{O})(\text{OH})(\text{OCH}_3)$

a. Non obtenu.

TABLEAU II RMN de ^1H et du ^{31}P des phosphonates préparés

n	Phosphonate de départ	RMN ^1H (TMS, dm^3) δ (ppm), J (Hz)	RMN ^{31}P (H_3PO_4 m^1) δ (ppm)
3	$\text{CH}_3\text{-PO}(\text{OC}_4\text{H}_9)_2$	CD_3OD : 4.08–3.95 (m, 4H, $\text{PO}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2$); 1.73–1.34 (m, 8H, $\text{PO}(\text{OCH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3)_2$); 1.50 (d, 3H, $\text{CH}_3\text{-P}$, $^3J_{\text{HP}} = 17.0$); 0.95 (t, 6H, $\text{PO}(\text{OCH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3)_2$, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$)	CD_3OD : 33.35
4	$\text{C}_2\text{H}_5\text{-PO}(\text{OCH}_3)_2$	CD_3OD : 3.73 (d, 6H, $\text{PO}(\text{OCH}_3)_2$, $^3J_{\text{HP}} = 10.8$); 1.80 (qd, 2H, $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-P}$, $^2J_{\text{HP}} = 18.22$, $^3J_{\text{HH}} = 7.7$); 1.14 (td, 3H, $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-P}$, $^3J_{\text{HP}} = 20.1$, $^3J_{\text{HH}} = 7.8$)	CD_3OD : 38.57
5	$\text{C}_2\text{H}_5\text{-PO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$	CD_3COCD_3 : 4.1–3.94 (m, 4H, $\text{PO}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$); 1.66 (qd, 2H, $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-P}$, $^2J_{\text{HP}} = 18.2$, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$); 1.26 (t, 6H, $\text{PO}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$, $^3J_{\text{HP}} = 20.1$, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$); 1.06 (td, 3H, $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-P}$, $^3J_{\text{HP}} = 19.2$, $^3J_{\text{HH}} = 7.7$)	CD_3COCD_3 : 33.60
9	$\text{CH}_2=\text{CH-CH}_2\text{-PO}(\text{OCH}_3)_2$	CDCl_3 : 1.87 (dd, 2H, $\text{CH}_2\text{-P}$, $^2J_{\text{HP}} = 22$, $^3J_{\text{HH}} = 7$); 2.27 (d, 6H, $\text{P}(\text{OCH}_3)_3$, $^3J_{\text{HP}} = 15$); 4.39–4.54 (m, 2H, $\text{CH}_2=\text{CH}$); 4.91–5.11 (m, 1H, $\text{CH}=\text{CH}_2$)	CDCl_3 : 29.00
10	$\text{CH}_2=\text{CH-CH}_2\text{-PO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$	CDCl_3 : 1.02 (t, 6H, $\text{O-CH}_2\text{CH}_3$, $^3J_{\text{HH}} = 7$); 2.33 (dd, 2H, $\text{CH}_2\text{-P}$, $^2J_{\text{HP}} = 22$, $^3J_{\text{HH}} = 7$); 3.75–3.88 (m, 4H, OCH_2CH_3); 4.85–5.04 (m, 2H, $\text{CH}_2=\text{CH}$); 5.39–5.62 (m, 1H, $\text{CH}=\text{CH}_2$)	CDCl_3 : 27.60
11	$\text{AcO-CH}_2\text{-CH}_2\text{-PO}(\text{OCH}_3)_2$	CDCl_3 : 1.58 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{-CO}$); 3.8 (td, 2H, $\text{O-CH}_2\text{-CH}_2$, $^3J_{\text{HP}} = 11.4$, $^3J_{\text{HH}} = 7$); 1.69 (td, 2H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-P}$, $^2J_{\text{HP}} = 18.9$, $^3J_{\text{HH}} = 7$); 3.4 (d, 6H, $\text{P}(\text{OCH}_3)_3$, $^3J_{\text{HP}} = 10.7$)	CDCl_3 : 29.70
12	$\text{HO-CH}_2\text{-CH}_2\text{-PO}(\text{OCH}_3)_2$	CDCl_3 : 4.35 (s, 1H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$); 3.5 (td, 2H, $\text{O-CH}_2\text{-CH}_2$, $^3J_{\text{HP}} = 15$, $^3J_{\text{HH}} = 7$); 1.73 (td, 2H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-P}$, $^2J_{\text{HP}} = 18.2$, $^3J_{\text{HH}} = 7$); 3.4 (d, 6H, $\text{P}(\text{OCH}_3)_3$, $^3J_{\text{HP}} = 10.7$)	CDCl_3 : 29.70
13	$\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_6\text{-CH}_2\text{-PO}(\text{OCH}_3)_2$	CD_3COCD_3 : 3.65 (d, 6H, $\text{PO}(\text{OCH}_3)_2$, $^3J_{\text{HP}} = 10.6$); 1.74–1.29 (m, 14H, $\text{-(CH}_2)_6\text{-CH}_2\text{-P}$); 0.87 (t, 3H, $\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_6\text{-}$, $^3J_{\text{HH}} = 6.2$)	CD_3OD : 37.41
14	$\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_{10}\text{-CH}_2\text{-PO}(\text{OCH}_3)_2$	CD_3COCD_3 : 3.65 (d, 6H, $\text{PO}(\text{OCH}_3)_2$, $^3J_{\text{HP}} = 10.6$); 1.77–1.16 (m, 22H, $\text{-(CH}_2)_{10}\text{-CH}_2\text{-P}$); 0.88–0.86 (m, 3H, $\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_{10}\text{-}$)	CD_3COCD_3 : 30.59
15	$\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_{16}\text{-CH}_2\text{-PO}(\text{OCH}_3)_2$	CD_3COCD_3 : 3.66 (d, 6H, $\text{PO}(\text{OCH}_3)_2$, $^3J_{\text{HP}} = 10.6$); 1.70–1.17 (m, 34H, $\text{-(CH}_2)_{16}\text{-CH}_2\text{-P}$); 0.85 (t, 3H, $\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_{16}\text{-}$, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$)	CD_3OD : 37.41

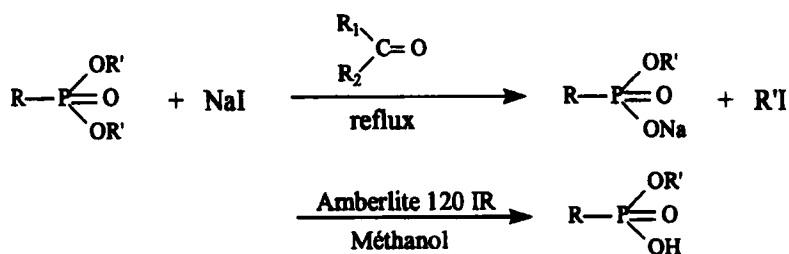
La formule générale peut être écrite comme suit :



$R = CH_3, C_2H_5$, vinyl, allyl, 2-acétoxyéthyl, 2-hydroxyéthyl, C_8H_{17} , $C_{12}H_{25}$ et $C_{18}H_{37}$.

$R' = CH_3, C_2H_5$ et C_4H_9 .

La réaction d'hydrolyse se résume ainsi :



Les produits sont numérotés de **1** à **15** et les lettres **s** et **a** précisent respectivement le cas d'un monosel ou d'un monoacide, les deux solvants sont l'acétone ($T_{eb} = 56.5^\circ C$) et la butan-2-one ($T_{eb} = 79.5^\circ C$) pour étudier l'influence de la température.

Le tableau III décrit les résultats obtenus à partir de $CH_3-PO(OR)_2$, $R = CH_3, C_2H_5, C_4H_9$ que l'on considère comme molécules modèles.

TABLEAU III Conditions opératoires et rendements de la monodéalkylation des méthylphosphonates de dialkyle

n	Phosphonate de départ		Solvant : A : Acétone B : Butan-2-one	Durée de reflux (h)	Rdt en monosel (%)
	R	R'			
1	CH_3	CH_3	A	16	57
1	CH_3	CH_3	B	10	98
2	CH_3	C_2H_5	B	48	27
3	CH_3	C_4H_9	B	48	0

La réaction de monodéalkylation de méthylphosphonate de diméthyle effectuée dans l'acétone donne un rendement de l'ordre de 57% en monosel après 16 heures de reflux. En augmentant la température par changement du solvant (butan-2-one, $T_{eb} = 79.5^\circ C$) le rendement augmente considéra-

blement (98%). Par contre avec les phosphonates de diéthyle ou de dibutyle le rendement ne dépasse pas 27%, même dans la butan-2-one et pendant une durée prolongée. Ces résultats montrent bien que les esters méthyliques sont très sensibles à la déalkylation en présence de l'iodure de sodium, agent nucléophile très fort, alors que les homologues éthylique et butylique sont bien moins réactifs. Ceci est bien en accord avec des résultats obtenus lors d'une étude, en milieu basique^[12], basée sur l'évolution des vitesses de réaction en fonction des groupes alkyles R et R' (de l'ester) ou la déalkylation par des amines^[18,19].

Les monoacides phosphoniques sont obtenus par hydrolyse des sels dans HCl 2N ou via une résine (sulfonique acide) échangeuse de cations, dans le méthanol. Cette deuxième méthode semble très avantageuse de sa rapidité dans des conditions très douces (milieu anhydre) et la résine peut être régénérée par simple lavage avec une solution de HCl. Par contre la première méthode nécessite plusieurs extractions de l'acide par un solvant organique (l'acétate d'éthyle ou le chloroforme) et l'acide n'est pas obtenu avec un rendement quantitatif.

Les produits sont caractérisés par RMN du ^1H et du ^{31}P dans chaque cas aussi bien pour les sels que pour les acides.

En RMN de ^1H le spectre du sel phosphonique **1s** est caractérisé par la présence de deux doublets attribuables aux deux types de protons méthyliques : 3.6 ppm (3H, $\text{PO}(\text{OCH}_3)\text{ONa}$, $^3J_{\text{HP}}=10.5$ Hz) et 1.3 ppm (3H, $\text{CH}_3\text{-P}$, $^2J_{\text{HP}}=16.2$ Hz).

Pour les monoacides on observe de plus, un signal à 8.9 ppm qui correspond au proton acide $\text{P}(\text{OCH}_3)\text{OH}$.

En RMN du ^{31}P on observe un seul signal correspondant à un seul atome de phosphore, aussi bien pour le sel que l'acide. Ceci renseigne sur la pureté du produit. Par ailleurs on note les déplacements chimiques suivants et les différences sont telles qu'il n'y a aucune ambiguïté pour leur attribution.

$\text{CH}_3\text{-PO}(\text{OCH}_3)_2$:	$\delta = 36.03$ ppm
$\text{CH}_3\text{-PO}(\text{OCH}_3)\text{ONa}$:	$\delta = 26.69$ ppm
$\text{CH}_3\text{-PO}(\text{OCH}_3)\text{OH}$:	$\delta = 32.72$ ppm

Après ces premiers essais d'orientation et d'optimisation nous avons étudié plusieurs séries d'autres composés et les résultats sont donnés dans le tableau IV.

TABLEAU IV Conditions opératoires et rendements de la monodéalkylation des différents esters Phosphoniques

<i>n</i>	<i>Phosphonate de départ</i>		<i>Solvant : A : Acétone B : 2-Butanone</i>	<i>Durée de reflux (h)</i>	<i>Rdt en monosel (%)</i>
	<i>R</i>	<i>R'</i>			
4	C ₂ H ₅	CH ₃	B	15	91
5	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	B	48	0
6	C ₂ H ₅	C ₄ H ₉	B	48	0
7	CH ₂ =CH	CH ₃	A	10	79
7	CH ₂ =CH	CH ₃	B	2	94
8	CH ₂ =CH	C ₂ H ₅	B	48	58
9	CH ₂ =CH-CH ₂	CH ₃	A	16	81
10	CH ₂ =CH-CH ₂	C ₂ H ₅	A	36	0
10	CH ₂ =CH-CH ₂	C ₂ H ₅	B	60	0
11	Ac-O-CH ₂ CH ₂	CH ₃	A	10	91
12	HO-CH ₂ CH ₂	CH ₃	A	16	93
13	C ₈ H ₁₇	CH ₃	B	15	92
14	C ₁₂ H ₂₅	CH ₃	B	15	92
15	C ₁₈ H ₃₇	CH ₃	B	15	89

De même que précédemment, le monosel est toujours obtenu avec de bons rendements quelle que soit la chaîne hydrocarbonée de l'ester phosphonique de diméthyle étudié. C'est le cas d'une longue chaîne aliphatique (C₈-C₁₈), d'une chaîne insaturée ou d'une chaîne fonctionnalisée. La monodéalkylation du phosphonate **7** est beaucoup plus rapide quand la température augmente (2 heures seulement). La réaction d'hydrolyse de l'acétate phosphonée **11** dans l'acétone montre que cette méthode est plus sensible aux esters phosphoniques qu'aux esters carboxyliques, ce qui n'est pas le cas si l'hydrolyse est réalisée en milieu acide ou basique.

Les résultats d'analyse par RMN de ¹H et du ³¹P des monosels et monoacides sont donnés dans les tableaux V et VI.

CONCLUSION

Au cours de cette étude nous avons décrit l'obtention sélective de monosels et de monoacides à partir d'une variété d'alkylphosphonates de dialkyle. Cependant pour obtenir un rendement correct nous préconisons l'emploi d'une cétone à point d'ébullition assez élevé et il est nettement préférable d'avoir un phosphonate de diméthyle. Quinze phosphonates ont été utilisés et ont permis d'obtenir 11 monosels et 10 monoacides qui ont été isolés et caractérisés.

TABLEAU V Données physiques et spectroscopiques des monosels phosphoniques

Monosel <i>ns</i>	Zone de fusion (°C)	$RMN^1H (TMS_{int}) \delta (ppm), J (Hz)$	$RMN^31P (H_3PO_4_{int}) \delta (ppm)$
1s	340–342	D ₂ O : 3.58 (d, 3H, PO(OCH ₃), ³ J _{HP} = 10.5); 1.31 (d, 3H, CH ₃ -P, ³ J _{HP} = 16.2)	D ₂ O : 29.02 CD ₃ OD : 26.69
2s	202–204	D ₂ O : 1.33 (m, 6H, CH ₃ -PO(OCH ₂ CH ₃)); 4.03–3.89 (m, 2H, PO(OCH ₂ CH ₃))	D ₂ O : 27.10
4s	239–240	CD ₃ OD : 3.54 (d, 3H, PO(OCH ₃), ³ J _{HP} = 10.3); 1.73–1.31 (m, 2H, CH ₃ -CH ₂ -P); 1.12 (td, 3H, CH ₃ -CH ₂ -P, ³ J _{HP} = 18.1, ³ J _{HH} = 7.2)	CD ₃ OD : 30.25
7s	259–261	D ₂ O : 6.22–5.86 (m, 3H vinylique); 3.55 (d, 3H, PO(OCH ₃), ³ J _{HP} = 11.7)	D ₂ O : 17.24
8s	199–200	D ₂ O : 6.24–5.84 (m, 3H vinylique); 4.05–3.82 (m, 2H, PO(OCH ₂ CH ₃)); 1.31 (t, 3H, PO(OCH ₂ CH ₃), ³ J _{HH} = 7.0)	D ₂ O : 15.16
9s	200–201	D ₂ O : 6–5.76 (m, 1H, CH ₂ =CH-CH ₂); 5.3–5.16 (m, 2H, CH ₂ =CH); 3.61 (d, 3H, PO(OCH ₃), ³ J _{HP} = 10.6); 2.62–2.48 (t dédoublés, CH ₂ -P, ³ J _{HH} = 7.5, ² J _{HP} = 20.6)	D ₂ O : 25.81
11s	186–190	D ₂ O : 4.31 (td, 2H, CO-OCH ₂), ³ J _{HH} = 7.4, ³ J _{HP} = 12.1); 3.66 (d, 3H, PO(OCH ₃), ³ J _{HP} = 10.5); 2.11 (m(td), 2H, CH ₂ -P), ³ J _{HH} = 7.6, ² J _{HP} = 17.5); 2.18 (s, 3H, CH ₃ -CO)	CD ₃ OD : 22.55
12s	48–50	CD ₃ OD : 3.85–3.71 (m, 2H, O-CH ₂); 3.55 (d, 3H, PO(OCH ₃), ³ J _{HP} = 10.4); 2.17 (s, OH); 1.87 (td, 2H, CH ₂ -P, ² J _{HP} = 17.3, ³ J _{HH} = 7.5)	D ₂ O : 25.43 CD ₃ OD : 25.27
13s	199–200	D ₂ O : 3.59 (d, 3H, PO(OCH ₃), ³ J _{HP} = 10.3); 1.58–1.35 (m, 14H, -(CH ₂) ₆ -CH ₂ -P); 0.92 (t, 3H, CH ₃ -(CH ₂) ₆ , ³ J _{HH} = 6.2)	CD ₃ OD : 29.07
14s	184–185	D ₂ O : 3.58 (d, 6H, P(OCH ₃), ³ J _{HP} = 10.3); 1.63–1.36 (m, 22H, -(CH ₂) ₁₀ -CH ₂ -P); 0.9 (t, 3H, CH ₃ -(CH ₂) ₁₀ , ³ J _{HH} = 6.4)	D ₂ O : 30.58
15s	129–132	CD ₃ OD : 3.53 (d, 3H, P(OCH ₃), ³ J _{HP} = 10.3); 1.6–1.2 (m, 34H, -(CH ₂) ₁₆ -CH ₂ -P); 0.88 (t, 3H, CH ₃ -(CH ₂) ₁₆ , ³ J _{HH} = 6.0)	CD ₃ OD : 29.13

TABLEAU VI RMN du ^1H et du ^{31}P des monoacides phosphoniques

<i>na</i>	Acide phosphonique	RMN ^1H (TMS_{int}) δ (ppm), J (Hz)	RMN ^{31}P (H_3PO_{4int}) δ (ppm)
1a	$\text{CH}_3\text{-P(O)(OCH}_3\text{)OH}$	CD_3COCD_3 : 8.88 (s, OH acide, PO(OH)); 3.66 (d, 3H, $\text{PO(OCH}_3\text{)}$, $^3J_{\text{HP}} = 11.4$); 1.43 (d, 3H, $\text{CH}_3\text{-P}$, $^2J_{\text{HP}} = 17.6$)	CD_3COCD_3 : 31.53 CD_3OD : 32.72
2a	$\text{CH}_3\text{-P(O)(OC}_2\text{H}_5\text{)OH}$	CD_3COCD_3 : 9.73 (s, OH acide, PO(OH)); 4.11–3.96 (m, 2H, $\text{PO(OCH}_2\text{CH}_3\text{)}$); 1.43 (d, 3H, $\text{CH}_3\text{-P}$, $^2J_{\text{HP}} = 17.6$); 1.27 (t, 3H, $\text{PO(OCH}_2\text{CH}_3\text{)}$, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$)	CD_3COCD_3 : 29.59
4a	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-P(O)(OCH}_3\text{)OH}$	CD_3OD : 5.99 (s, OH acide, PO(OH)); 3.68 (d, 3H, $\text{PO(OCH}_3\text{)}$, $^3J_{\text{HP}} = 10.9$); 1.72 (qd, 2H, $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-P}$, $^2J_{\text{HP}} = 18.2$, $^3J_{\text{HH}} = 7.7$); 1.13 (td, 3H, $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-P}$, $^3J_{\text{HP}} = 19.89$, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$)	CD_3OD : 35.46
7a	$\text{CH}_2=\text{CH-P(O)(OCH}_3\text{)OH}$	CD_3COCD_3 : 11.77 (s, OH acide PO(OH)); 6.37–5.97 (m, 3H vinylique); 3.63 (d, 3H, $\text{PO(OCH}_3\text{)}$, $^3J_{\text{HP}} = 11.2$)	CD_3COCD_3 : 16.55
8a	$\text{CH}_2=\text{CH-P(O)(OC}_2\text{H}_5\text{)OH}$	CD_3COCD_3 : 10.59 (s, OH acide, PO(OH)); 6.25–5.9 (m, 3H vinylique); 4.09–3.95 (m, 2H, $\text{PO(CH}_2\text{CH}_3\text{)}$); 1.27 (t, 3H, $\text{PO(CH}_2\text{CH}_3\text{)}$, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$)	CD_3COCD_3 : 15.08
9a	$\text{CH}_2=\text{CH-CH}_2\text{-P(O)(OCH}_3\text{)OH}$	CD_3COCD_3 : 12 (s, OH acide, PO(OH)); 5.91–5.67 (m, 1H, $\text{CH}_2=\text{CH-CH}_2$); 5.3–5.12 (m, 2H, $\text{CH}_2=\text{CH}$); 3.63 (d, 3H, $\text{PO(OCH}_3\text{)}$, $^3J_{\text{HP}} = 11.0$); 2.73–2.57 (2 td, $\text{CH}_2\text{-P}$, $^3J_{\text{HP}} = 22.5$, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$, $^4J_{\text{HH}} = 1.2\text{Hz}$)	CD_3COCD_3 : 27.84
12a	$\text{HO-CH}_2\text{-CH}_2\text{-P(O)(OCH}_3\text{)OH}$	CD_3OD : 5.8 (s, OH acide et alcool); 3.85–3.76 (m, 2H, $\text{O-CH}_2\text{-CH}_2$); 3.68 (d, 3H, $\text{PO(OCH}_3\text{)}$, $^3J_{\text{HP}} = 11.2$); 2.05 (td, 2H, $\text{CH}_2\text{-P}$, $^2J_{\text{HP}} = 18.5$, $^3J_{\text{HH}} = 7.7$)	DMSO d_6 : 27.60 CD_3OD : 30.35
13a	$\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_6\text{-CH}_2\text{-P(O)(OCH}_3\text{)OH}$	CD_3COCD_3 : 10.85 (s, OH acide); 3.67 (d, 3H, $\text{P(OCH}_3\text{)}$, $^3J_{\text{HP}} = 10.9$); 1.82–1.29 (m, 14H, $-(\text{CH}_2)_6\text{-CH}_2\text{-P}$); 0.88 (t, 3H, $\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_6\text{-}$, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$)	CD_3COCD_3 : 35.56 CD_3OD : 34.39
14a	$\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_{10}\text{-CH}_2\text{-P(O)(OCH}_3\text{)OH}$	CD_3COCD_3 : 7.05 (s, OH acide); 3.67 (d, 3H, $\text{P(OCH}_3\text{)}$, $^3J_{\text{HP}} = 10.9$); 1.78–1.16 (m, 22H, $-(\text{CH}_2)_{10}\text{-CH}_2\text{-P}$); 0.987 (t, 3H, $\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_{10}\text{-}$, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$)	CD_3OD : 36.07
15a	$\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_{16}\text{-CH}_2\text{-P(O)(OCH}_3\text{)OH}$	THF d_8 : 6.23 (s, OH acide); 3.67 (d, 3H, $\text{P(OCH}_3\text{)}$, $^3J_{\text{HP}} = 11$); 1.77–1.20 (m, 34H, $-(\text{CH}_2)_{16}\text{-CH}_2\text{-P}$); 0.92 (t, 3H, $\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_{16}\text{-}$, $^3J_{\text{HH}} = 5.8$)	THF d_8 : 35.92

PARTIE EXPERIMENTALE

Les phosphonates commerciaux utilisés ont été fournis par les sociétés Aldrich ou Fluka : Il s'agit du méthylphosphonate de diméthyle (**1**), du méthylphosphonate de diéthyle (**2**), du vinylphosphonate de diméthyle (**7**) et du vinylphosphonate de diéthyle (**8**).

Les autres phosphonates ont été préparés au laboratoire : **3**, **4**, **5**, **6**, **9**, **10**, **11**, **12**, **13**, **14** et **15**. Nous donnons ci- après leur mode de préparation, leurs caractéristiques RMN du ^1H et du ^{31}P ont été données dans le tableau II.

Les points de fusion des sels phosphoniques sont déterminés dans des tubes capillaires à l'aide de l'appareil du Dr TOTTOLI (modèle Electro-thermal).

Les spectres RMN du ^1H et du ^{31}P ont été enregistrés à température ambiante sur des appareils Bruker AC 250 (ou 200).

Les abréviations suivantes ont été utilisées : s : singulet, d : doublet, t : triplet, q : quadruplet, m : multiplet. La référence interne est le tetraméthylsilane (TMS) pour le proton et l'acide phosphorique (H_3PO_4) pour le phosphore. Les solvants utilisés sont indiqués dans les tableaux, les constantes de couplage sont données en Hertz et les déplacements chimiques (δ) sont exprimés en ppm.

Synthèse des phosphonates de départ

Préparation des phosphonates 3 et 4

Dans un ballon de 100 ml muni d'un réfrigérant, d'une ampoule à brome, d'un système d'agitation, d'un bain de glace et d'une arrivée d'azote, on introduit successivement 0.015 mole de dichlorure d'acide soit méthyl soit éthyl phosphonique dans 30 ml d'éther diéthylique (Et_2O) anhydre, 0.03 mole de triéthylamine dans 20 ml de solvant (Et_2O) et 0.03 mole d'alcool dans 10 ml de solvant (Et_2O) en maintenant la température à 0°C . L'agitation est ensuite maintenue à température ambiante pendant 2 heures. Le chlorure de triéthylamine est filtré et le produit est concentré à l'évaporateur rotatif puis analysé.

Rendements : **3** : $\text{CH}_3\text{-PO}(\text{OBu})_2$ (91%) et **4** : $\text{C}_2\text{H}_5\text{-PO}(\text{OCH}_3)_2$ (90%).

Préparation des phosphonates 5 et 6

Les deux composés sont préparés selon la réaction de Michaelis Arbuzov à partir du bromure d'éthyle (0.2 mole) et, soit le phosphite de triéthyle (0.2 mole) pour le composé **5**, ou soit le phosphite de tributyle (0.1 mole) pour le composé **6**. Les réactifs sont introduits dans des tubes de verre pyrex scellés et portés à 100°C sous agitation pendant 12 heures. L'analyse par CPV et par RMN du ^1H et du ^{31}P montre que les composés sont obtenus avec des rendements de 95% (**5**) et 69% (**6**).

Préparation de l'allylphosphonate de diméthyle 9

Ce mode opératoire a été déjà décrit pour la synthèse des allylphosphonates de diéthyle^[20]. Dans un bicol de 250 ml muni d'une ampoule à brome et d'un réfrigérant à eau, équipé d'une évacuation de gaz, on introduit 55,8 g (0,45 mole) de phosphite de triméthyle. On porte à 80°C et on ajoute goutte à goutte 60,5 g (0,5 mole) de bromure d'allyle. On laisse sous agitation à 90°C jusqu'à consommation totale du phosphite de triméthyle, soit 5 heures. La disparition du phosphite de triméthyle est suivie par CPV. On distille le brut réactionnel à la trompe à eau (48 mmHg). On élimine ainsi progressivement les fractions légères pour enfin recueillir l'allylphosphonate de diméthyle (94°C, 48 mmHg). Une distillation supplémentaire de certaines fractions nous permet d'atteindre des puretés supérieures à 97% (déterminées par CPV). Le rendement global de la réaction est de 92%.

Préparation du 2-acétoxyéthylphosphonate de diméthyle 11

Dans un réacteur métallique de type PFAUDLER, on introduit 24 g (2.18 moles) de phosphite de diméthyle et 2.93 g (0.02 mole, 1% molaire /Acétate de vinyle) de peroxyde de ditertiobutyle. On fait circuler un courant d'azote pendant 15 mn et on maintient une pression interne de 2 bars. Puis, on porte le mélange à 130°C.

Dans un réservoir annexe, on place 17.22 g (2 moles) d'acétate de vinyle et 2.93g (0.2mole, 1% molaire / Acétate de vinyle) de peroxyde de ditertiobutyle sous pression d'azote de 10 bars. On additionne lentement l'acétate de vinyle. La pression interne ne dépasse pas 8 bars et la température 150°C pendant la phase exothermique. Le réacteur est ensuite laissé à 130°C pendant 4h. Après refroidissement, le brut réactionnel est distillé

sous vide, l'acétate phosphoné ($79-81^{\circ}\text{C}$, 3.10^{-2} mmHg) est obtenu avec un rendement global de l'ordre de 95%.

Préparation du 2-hydroxyéthylphosphonate de diméthyle 12

Dans un ballon de 250 ml, on introduit 12 g d'acétate phosphoné (**11**) et 0.15 g de KOH dans 50 ml de méthanol. On laisse sous agitation 12 heures, puis on recueille quantitativement l'alcool sous forme liquide incolore après évaporation du solvant.

Synthèse des alkylphosphonates de diméthyle à longues chaînes 13, 14 et 15

Mode opératoire général : Dans un tricol muni d'un réfrigérant, d'une ampoule à brome et d'une arrivée d'azote, on introduit l'alcène et le peroxyde de ditertiobutyle. On fait alors barboter l'azote dans les réactifs et on augmente la température du bain jusqu'à 130°C .

On introduit alors goutte à goutte l'hydrogénophosphonate de diméthyle. On laisse sous agitation à 130°C jusqu'à consommation totale de l'alcène (suivi par CPV), soit 8 heures. On purifie ensuite le mélange obtenu par distillation à la trompe à eau pour éliminer l'hydrogénophosphonate en excès et les fractions légères. Les alkylphosphonates obtenus (**13** et **14**) sont distillés sous pression réduite : **13** (90°C / 0.02 mmHg), **14** (110°C / 0.02 mmHg), **15** (solide, $F = 43^{\circ}\text{C}$).

Les quantités de réactifs introduites sont telles que :

$[\text{HPO}(\text{OCH}_3)_2] / [\text{Alcène}] = 1.1$ et $[\text{tBu}_2\text{O}_2] / [\text{Alcène}] = 0.05$. Par exemple, pour la synthèse du composé **14**, nous avons introduit 33.6 g (0.2 mole) de $\text{C}_{12}\text{H}_{24}$, 24.2 g (0.22 mole) de $\text{HPO}(\text{OCH}_3)_2$ et 1.46 g (0.01 mole) de peroxyde de ditertiobutyle.

Synthèse des monosels phosphoniques

Mode opératoire général

Dans un ballon muni d'un réfrigérant et d'une garde à CaCl_2 , on introduit 0.01 mole d'alkylphosphonate ($\text{R-PO}(\text{OR}')_2$), 0.01 mole d'iodure de sodium et 25 ml du solvant (acétone ou butan-2-one) séché sur tamis moléculaire. Le milieu réactionnel est porté à reflux sous agitation pendant quelques heures (voir tableaux II et III). Après refroidissement le monosel de sodium formé est filtré sur fritté puis lavé plusieurs fois à l'acétone afin

d'éliminer l'alkylphosphonate et l'iodure de sodium résiduels. Le monosel est ensuite séché à l'étuve (sous vide).

Les conditions opératoires, les rendements et les analyses sont donnés dans les tableaux III, IV et V.

Hydrolyse des monosels en monoacides phosphoniques

On dissout le monosel phosphonique dans le méthanol, la solution obtenue est ajoutée à une résine échangeuse de cations (amberlite 120 IR) contenue dans une colonne. Le monoacide obtenu en solution dans le méthanol (pH acide) est concentré à l'évaporateur rotatif puis séché sous vide ($2 \cdot 10^{-2}$ mmHg). Le rendement est quantitatif.

Les monoacides obtenus sont tous liquides sauf **14a** et **15a** qui sont des solides dont les points de fusion sont les suivants : **14a** : $F = 44^{\circ}\text{C}$, **15a** : $F = 68^{\circ}\text{C}$.

Les caractéristiques RMN de proton et du phosphore sont données dans le tableau VI.

Références

- [1] G.M. Kosolapoff et L. Maier, "Organic Phosphorus Compounds" (John Wiley and Sons, New York, N. Y 1976), vol 7, p. 9.
- [2] R. Classen et G. Hägele, J. of Fluorine Chem., **77**, 71 (1996).
- [3] N.O. Brace, J. Org. Chem., **26**, 3197 (1961).
- [4] L. Jacob, M. Julia, B. Pfeiffer et C. Rolando, Synthesis, 451 (1983).
- [5] Y. Nitta, Y. Arakawa, Chem. Pharm. Bull., **34**, 3121 (1986).
- [6] R.Rabinowitz, J.Org.Chem., **28**, 2975 (1963).
- [7] Y.Machida, S.Nomoto et I.Saito, Synth. Comm., **9** (2), 97 (1979).
- [8] C.E. Mc Kenna, M.T. Higa, N.H. Cheung et M.C. Mc Kenna, Tetrahedron Lett, **2**, 155 (1977).
- [9] B. Hamoui, Thèse, Université Montpellier II (1991).
- [10] N. Pelaprat, G. Rigal, B. Boutevin, A. Manseri et M. Belbachir, Eur. Polym. J., **32** (10), 1189 (1996).
- [11] H.Christol, M.Levy et C.Marty, J.Organometal.Chem., **12**, 459 (1968).
- [12] H.Christol et C.Marty, J.Organometal.Chem., **12**, 471 (1968).
- [13] T.R.Fukuto et R.L.Metcalf, J.Am.Chem.Soc., **81**, 372 (1959).
- [14] I. Petnehazy, G. Szakal et L. Toke., Synth. Com., 453 (1983).
- [15] C. Weis et P. Sutter, Eur. Patent 03 10559 B1 (1988), C.A : 111 : 134475.
- [16] P.Schneider, R.Jentzsch et G.W.Fischer, J.Prakt.Chem., 316, **6**, 1002 (1974).
- [17] M. Hoffmann., J. Prakt. Chem., 330, **5**, 820 (1988).
- [18] M.D. Gray et D.J. Smith, Tetrahedron Lett., **21**, 859 (1980).
- [19] V. Vassileva, E.M. Georgiev, K. Troev et D.M. Roundhill, Phosphorus, Sulfur, and Sili-con., **92**, 101 (1994).
- [20] N. Pelaprat, C. Brondino, G. Rigal, et B. Boutevin., Eur. Polym.J., **32** (6), 761 (1996).