

Preliminary communication

ECHANGE HALOGENE—METAL. PREPARATION D'ALKYLDICHLORO-METHYLPHOSPHONATES. EFFET DE SEL

PHILIPPE SAVIGNAC, JORDANKA PETROVA, MICHEL DREUX et PHILIPPE COUTROT

Laboratoire de Synthèse Organique, Université Pierre et Marie Curie, tour 44-45, 4, Place Jussieu, 75230 Paris Cédex 05 (France)

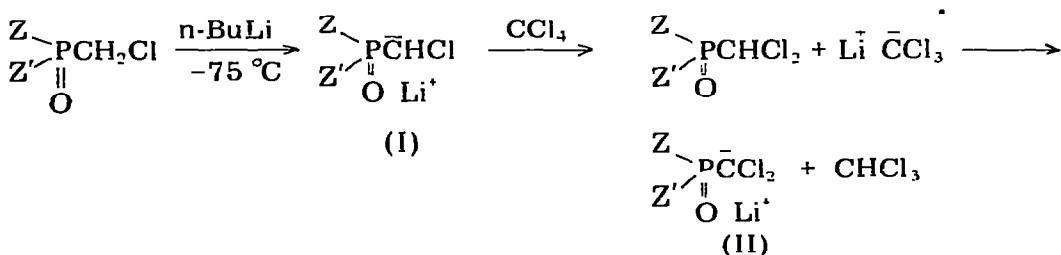
(Reçu le 25 février 1975)

Summary

The action of n-BuLi in THF at low temperatures on diethyl methylchlorophosphonates gives the corresponding carbanion, which treated by CCl₄ generates the reagent (C₂H₅O)₂P(=O)CCl₂Li. The stability of this last compound has been studied in presence of lithium salts. Some coupling reactions with various alkylating reagents are described.

Il a été montré que le traitement par le tétrachlorure de carbone dans le THF à -75 °C du carbanion d'un chlorométhylphosphonate fournit après hydrolyse le dichlorométhylphosphonate avec de bons rendements [1].

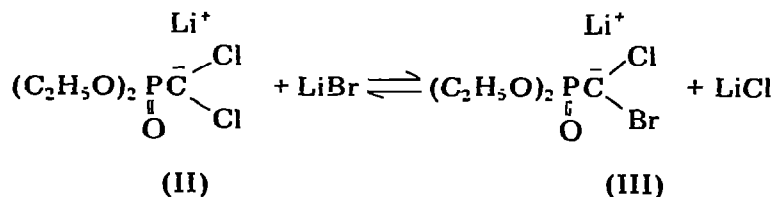
Cette réaction ne s'applique efficacement que si les réactifs carbanioniques, le premier (I) engendré par le n-BuLi*, le second (II) "in situ" par CCl₄, sont suffisamment stables:



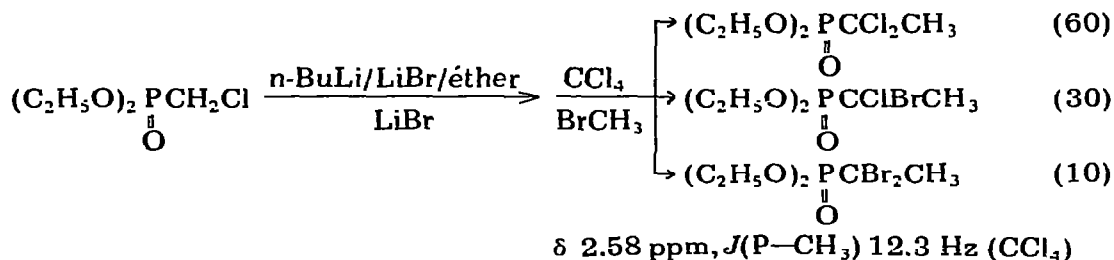
or, si I est partiellement stabilisé par la présence du phosphoryle comme le montrent les résultats obtenus dans l'alkylation de I [2], II est un réactif carbenoïde.

Nous présentons dans cette communication les démarches qui nous ont conduits à la préparation et la stabilisation de l'organolithien II, à partir du

*Pour la préparation du n-BuLi voir réf. 4.



- (iii) la transformation de II en III entraîne la disparition de l'agent stabilisant LiBr et l'apparition de LiCl qui, nous l'avons vu, ne stabilise pas ces carbanions (cf. b);
- (iv) l'addition de LiCl en excès au système n-BuLi/LiBr/éther déplace l'équilibre en faveur de II et LiBr, n'étant pas consommé par cette réaction, stabilise II;
- (v) l'addition de LiBr en excès au système n-BuLi, LiBr, éther déplace l'équilibre de II vers III; on obtient en fait trois composés, le troisième résultant d'un échange total d'halogènes;



- (vi) le système n-BuLi/hexane peut être utilisé avec profit dans ces réactions à condition d'opérer en présence de LiBr en quantité stoechiométrique et de LiCl en excès.

Applications

La possibilité de stabilisation de II nous a permis d'accéder aisément à des α -dichlorophosphonates de formule générale $(Z)_2\text{P}(\text{O})\text{CCl}_2\text{R}'$ [3]; seuls les iodures et les bromures activés sont réactifs; le bromure d'éthyle ne réagit qu'à 40-50% alors que le dichloro-2,3 propène est inactif. L'iodure d'isopropyle est également inactif, probablement par empêchement stérique.

TABLEAU 1

PRÉPARATION D' α DICHLORO PHOSPHONATES $\text{ZZ}'\text{P}(\text{O})\text{CCl}_2\text{R}'$

Z = Z'	Sel ajouté	R'X	Rendement
$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$	2 LiCl	ICH_3	100
$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$	1 LiCl	BrCH_3	94
$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$	1 LiCl	IC_2H_5	84
$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$	1 LiCl	IC_4H_9	94
$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$	1 LiCl	$\text{BrCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	92
$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$	1 LiCl	$\text{BrCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_3$	94
$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$	3 LiCl	BrCH_2Ph	54
iso- $\text{C}_3\text{H}_7\text{O}$	3 LiCl	BrCH_3	89
iso- $\text{C}_3\text{H}_7\text{O}$	3 LiCl	ICH_3	90

Bibliographie

- 1 Ph. Savignac, M. Dreux et Ph. Coutrot, *Tetrahedron Lett.*, (1975) 609.
- 2 G. Sturtz, G. Lavielle et H. Normant, *Chem. Z.*, 96 (1972) 503.
- 3 D. Seyferth et R.S. Marmor, *J. Organometal. Chem.*, 59 (1975) 237.
- 4 B.J. Wakefield, *The Chemistry of Organolithium Compounds*, Pergamon Press, London, 1974.