

Journal of Organometallic Chemistry, 304 (1986) 283–300
Elsevier Sequoia S.A., Lausanne – Printed in The Netherlands

ALKYLIDÈNEDIPHOSPHONATES ET VINYLPHOSPHONATES: UNE DÉMARCHE SYNTHÉTIQUE SÉLECTIVE PAR VOIE CARBANIONIQUE

MARIE-PAULE TEULADE, PHILIPPE SAVIGNAC,

Equipe CNRS-SNPE, 2–8 rue Henry Dunant, BP 28, F-94320 Thiais (France)

ELIE ELIA ABOUJAOUDE, STÉPHANE LIÉTGE et NOËL COLLIGNON

Laboratoire des Composés Organophosphorés, Groupe de Chimie Organique, I.N.S.C.I.R. BP 08, F-76130 Mont Saint Aignan (France)

(Reçu le 25 octobre 1985)

Summary

Phosphonoalkylation of acylchloro-phosphates or -phosphinates in the presence of excess lithium diisopropylamide leads to direct generation of lithiated methylenediphosphonate anions. This stable type of anion can be either protonated in acidic medium to provide tetrasubstituted methylenediphosphonate or alkylated. When aliphatic or aromatic aldehydes are added spontaneous formation of vinylphosphonates is observed. This process is a simple and convenient route to diphosphonic as well as to vinylphosphonic compounds.

Résumé

La phosphonoalkylation par voie organolithienne d'un chlorure d'acide phosphoré, phosphate ou phosphinate, en présence d'un excès de diisopropylamide de lithium conduit à la génération directe de l'anion méthylènediphosphonate lithié tétrasubstitué. Cet anion particulièrement stable est protoné en milieu acide pour conduire aux méthylènediphosphonates; il peut également être alkylé. Opposé à un aldéhyde aliphatique ou aromatique, il conduit à la formation spontanée de vinylphosphonates. Ce procédé simple et rapide conduit à l'obtention de structures diphosphoniques et vinylphosphoniques très diversifiées.

Introduction

Les alkylidènediphosphonates, analogues phosphoniques des pyrophosphonates, représentent une famille de phosphonates fonctionnels dont l'intérêt n'a cessé de croître en 20 ans. Sous leur forme tétraacide ils possèdent de remarquables propriétés chélatantes des cations divalents exaltées par la présence sur le méthylène de

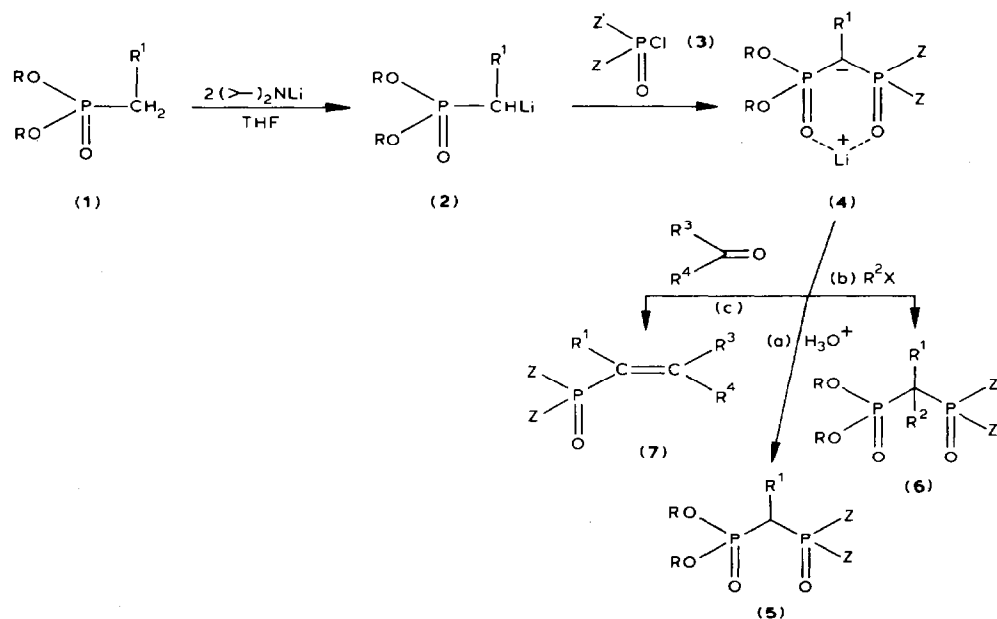
substituants typiques [1] (CH_3 , OH , $\text{Cl}\dots$). Sous leur forme tétrasubstituée ils constituent les précurseurs spécifiques des vinylphosphonates [2] de configuration (*E*). On conçoit aisément qu'une telle diversité d'aspects ait suscité une abondante littérature consacrée autant à la préparation des structures diphosphoniques qu'à leurs débouchés.

L'accès aux structures diphosphoniques et vinylphosphoniques repose encore actuellement sur deux étapes indépendantes. La première s'inspire des réactions de Michaelis–Arbuzov [3] ou Michaelis–Becker [4] dont la mise en oeuvre soulève de sérieuses difficultés liées à la faible réactivité des espèces introduites ou engendrées dans le milieu, dihaloalkanes et dérivés phosphorés trivalents tricoordinés ou penta-valents tétracoordinés. Il en résulte une approche laborieuse dont les ouvertures structurales tant sur les deux atomes de phosphore que sur le carbone demeurent quasi inexistantes. Le déroulement de la seconde ne pose pas de problème, toutefois ses débouchés et son efficacité dépendent étroitement des possibilités structurales offertes par la première.

La nouvelle démarche synthétique que nous décrivons tend à gommer ces difficultés en substituant aux approches thermiques précédentes une voie carbanionique donnant accès au choix aux alkylidenediphosphonates tétrasubstitués ou aux vinylphosphonates.

Schéma de synthèse

Notre approche synthétique repose sur la phosphonoalkylation par voie organolithienne des chlorures d'acides phosphorés (Schéma 1). Elle met en jeu des réactifs phosphorés aisément accessibles, phosphonates (1) et chlorures d'acides (3) dont



SCHEMA 1

l'association en présence de deux équivalents de $(i\text{-C}_3\text{H}_7)_2\text{NLi}$ (DIPAL) conduit à la génération "in situ" de l'anion alkylidenediphosphonate lithié (4). Elle autorise de larges modifications structurales grâce à la faculté dont on dispose de varier indépendamment les substituants R, Z et R¹ de chacun des réactifs, ceux-ci pouvant en outre être engagés sous leur espèce la plus réactive, phosphanion ou chlorure d'acide afin d'assurer au procédé son rendement optimum. Enfin, la diversité des traitements auxquels on peut soumettre (4), protonation, alkylation, oléfination, rend cette synthèse particulièrement ouverte.

(a) Formation de l'anion 4 (Tableau 1)

Nous avons pris plusieurs types de carbanions phosphonates (2) (R¹ = H, alkyle, aryle, Cl. . .) afin de tester les effets de la nucléophilie et de l'encombrement. Nous leurs opposons des chlorures d'acides phosphorés d'électrophilie variable, chlorophosphate $(\text{RO})_2\text{P}(\text{O})\text{Cl}$, chlorothiophosphate $(\text{RO})_2\text{P}(\text{S})\text{Cl}$, chlorophosphonamide

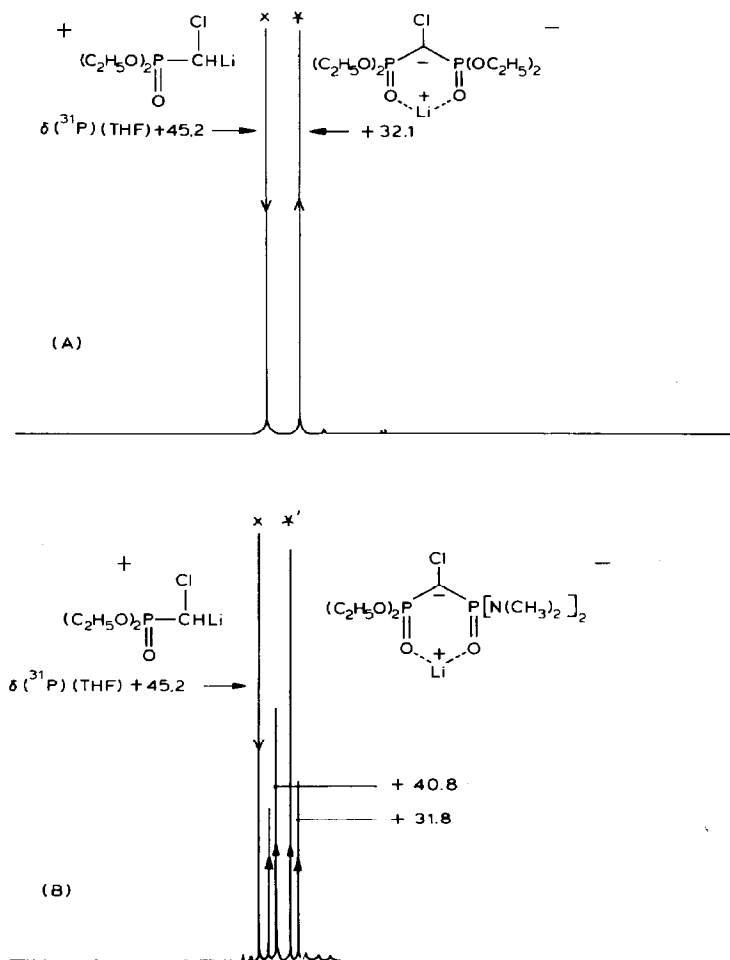
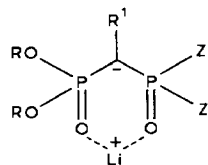


Fig. 1. Spectres de RMN ^{31}P enregistrés dans le cas où: (A) $\text{RO} = \text{Z} = \text{C}_2\text{H}_5\text{O}$, $\text{R}^1 = \text{Cl}$; (B) $\text{RO} = \text{C}_2\text{H}_5\text{O}$, $\text{Z} = \text{N}(\text{CH}_3)_2$, $\text{R}^1 = \text{Cl}$.

TABLEAU 1

RMN ^{31}P DES ALKYLIDENEDIPHOSPHONATES LITHIÉS EN SOLUTION DANS LE THF

Produit	R	Z	R ¹	RMN ^{31}P (THF) δ (ppm) (+35°C)	J(PP) (Hz)
4a	CH ₃	C ₂ H ₅ O	H	+43.9; +39.9	72
4b	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅ O	H	+40.3	
4c	i-C ₃ H ₇	C ₂ H ₅ O	H	+41.8; +37.8	72
4d	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅ O	CH ₃	+41.0	
4e	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅ O	C ₂ H ₅	+40.8	
4f	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅ O	n-C ₃ H ₇	+40.8	
4g	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅ O	n-C ₄ H ₉	+40.8	
4h	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅ O	Cl	+32.2	
4i	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅ O	C ₆ H ₅	+35.9	
4j	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅ O	p-ClC ₆ H ₄	+35.0	
4k		C ₂ H ₅ O	H	+40.0; +36.2	80
4m	C ₂ H ₅	N(CH ₃) ₂	H	+47.5; 41.3	55
4n	C ₂ H ₅	N(CH ₃) ₂	CH ₃	+48.6; +40.8	85
4o	C ₂ H ₅	N(CH ₃) ₂	C ₂ H ₅	+48.6; +40.5	88
4p	C ₂ H ₅	N(CH ₃) ₂	Cl	+40.8; +31.8	100
4q	C ₂ H ₅	C ₆ H ₅	H	+38.3; +36.1	34
4r	C ₂ H ₅	C ₆ H ₅	CH ₃	+43.5; +38.5	61
4s	C ₂ H ₅	C ₆ H ₅	Cl	+37.8; +30.9	78
4u	(C ₂ H ₅ O)P(S)	C ₂ H ₅	H	+92.9; +39.3	83

(R₂N)₂P(O)Cl, chlorophosphinate Ph₂P(O)Cl. Le déroulement de la réaction suivi par RMN de ^{31}P appelle plusieurs observations que nous commentons au fur et à mesure du développement du schéma.

La présence d'agent métallant (i-C₃H₇)₂NLi en excès (2 equiv.) a pour première conséquence d'assurer la formation spontanée, quantitative et univoque de **2** à -78°C. En RMN de ^{31}P nous enregistrons un signal unique (×) (Fig. 1). Expérimentalement le milieu réactionnel primitivement trouble devient limpide après métallation. L'addition de **3** à la même température induit une réaction exothermique révélatrice à la fois de la condensation et de la seconde métallation. Le signal de **2** disparaît au profit à champ fort d'un signal (*) ou (*)' témoin du couplage **2** + **3**. Il s'agit d'un signal unique (*) lorsque RO = Z ou de quatre signaux (*)' (spectre AB) lorsque RO ≠ Z. La constante J(PP) varie largement de 35 à 100 Hz avec la nature de Z et de R¹ (Tableau 1)

L'absence de signaux parasites est significative de l'aspect univoque du couplage conduisant à l'expulsion privilégiée du chlore. Le réchauffement de la solution de -78 à 0°C ne modifie pas le signal de **4** dont la stabilité témoigne de la parfaite chélation du cation lithium par le système des deux groupes phosphonyles. Cet anion

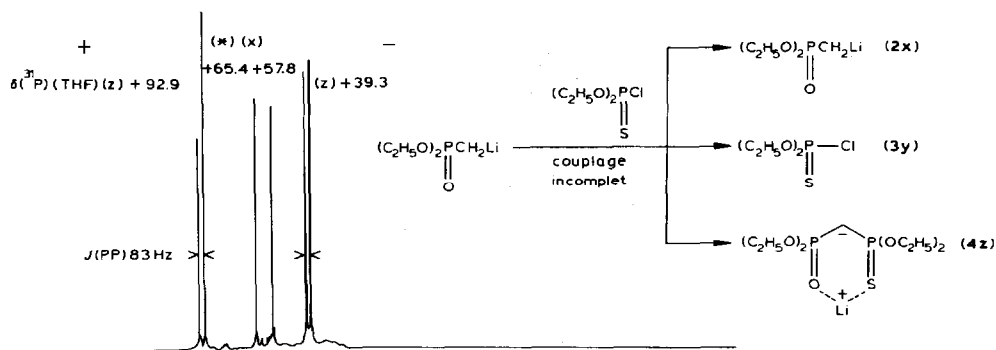


Fig. 2. Couplage de l'anion **2** ($R = C_2H_5$, $R^1 = H$) avec $(C_2H_5O)_2P(S)Cl$ et son spectre de RMN ^{31}P .

n'est coloré que dans deux cas (essais **4i** et **4j** Tableau 1) où le milieu prend une teinte brun-sombre.

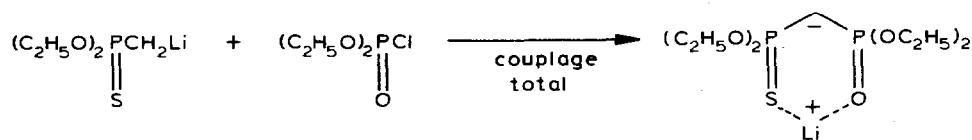
La majorité des anions **2** réagit dès la basse température quel que soit **3** à l'exception de ceux pour lesquels $R^1 = C_6H_5$ et $p-ClC_6H_4$ qui ne se condensent totalement qu'à température ambiante (essais **4i** et **4j**, Tableau 1). Ces deux essais représentent la limite de nucléophilie. Les anions plus stabilisés tel celui issu de $(C_2H_5O)_2P(O)CH_2SC_6H_5$ ne se couplent que partiellement avec **3** ($Z = C_2H_5O$) après 24 h à température ambiante. Une autre exception concerne le couplage entre l'anion **2** ($R = C_2H_5$, $R^1 = H$) et $(C_2H_5O)_2P(S)Cl$; celui-ci demeure incomplet quelle que soit la durée ou la température (Fig. 2).

L'observation la plus surprenante est la persistance du phosphanion (**2x**) qui malgré la température ne s'autocondense pas. Ce phénomène est probablement dû à une désactivation complexante de l'anion par le chlorothiophosphate (**3y**). On contourne la difficulté en réalisant le couplage inverse entre l'anion lithié du méthylthionophosphonate de diéthyle et le diéthylchlorophosphate (Schéma 2). La réaction est alors complète (essai **4u**, Tableau 1); elle illustre la souplesse de notre méthode.

Quant à l'encombrement des carbanions **2** (essais **4f**, **g**, **h**, **o**, **p**, **s**, Tableau 1) il n'est pas un obstacle à la condensation.

Toutes les combinaisons répertoriées au Tableau 1 représentent le meilleur compromis entre les espèces phosphorées associant disponibilité du substrat, facilité de métallation et bonne nucléophilie ou électrophilie. Il est clair notamment dans les essais **4m–4p** et **4q–4s** du Tableau 1 qu'il est plus logique d'engager les phosphoramides et les phosphinates sous l'espèce chlorure d'acide plutôt que carbanionique.

A ce stade de la réaction nous avons envisagé trois débouchés: la protonation de **4**, son alkylation et sa condensation sur un dérivé carbonylé. Nous les examinons successivement.



SCHEMA 2

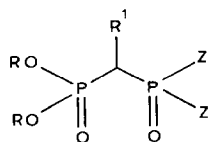
(b) Protonation de l'anion **4** (Tableau 2)

L'addition d'eau à la solution de **4** dans le THF libère de la lithine. Une telle opération n'entraîne généralement pas de processus de dégradation spontanée. Or avec les structures diphosphoniques, l'hydrolyse à basse température suivie d'un retour rapide à la température ambiante s'accompagne fréquemment de la rupture d'une des liaisons P-C. Le sens et l'importance de la coupure dépendent du degré de symétrie de la molécule c'est à dire de R, de Z et de R¹.

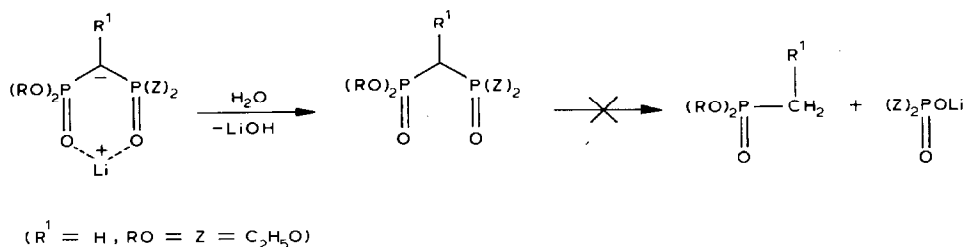
Lorsque les quatre substituants des deux atomes de phosphore sont des groupes esters, identiques ou différents (RO = Z = esters) et R¹ = H ou alkyle (essai **4a-4d**, Tableau 1) on n'observe pas de dégradation à l'hydrolyse même après deux heures en milieu biphasique (Schéma 3).

L'introduction d'un chlore sur le méthylène (essai **4h**, Tableau 1) détermine la coupure d'une liaison P-C. Elle est d'environ 25% en quelques minutes et pratiquement totale après 20 h (Schéma 4). On identifie par RMN du ¹H et du ³¹P dans la phase organique le chlorométhylphosphonate de diéthyle et dans la phase aqueuse le diéthylphosphate lithié.

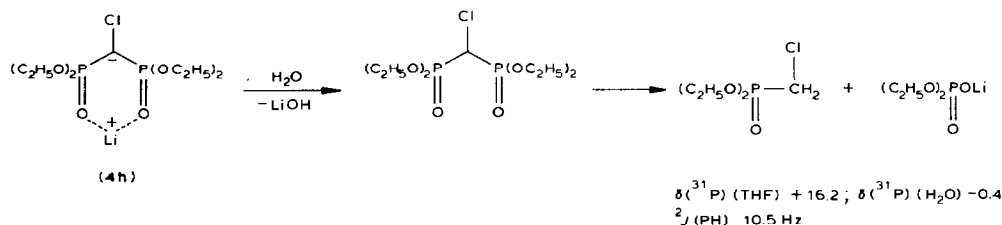
TABLEAU 2

PRÉPARATION ET RMN ³¹P DES ALKYLIDENEDIPHOSPHONATES TÉTRASUBSTITUÉS

Produit	R	Z	R ¹	Rdt. (%)	RMN ³¹ P (CDCl ₃) δ (ppm)
5a	CH ₃	C ₂ H ₅ O	H	67	+22.0; +18.9
5b	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅ O	H	83	+16.7
5c	i-C ₃ H ₇	C ₂ H ₅ O	H	87	+19.2; +17.2
5d	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅ O	CH ₃	81	+21.4
5e	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅ O	C ₂ H ₅	69	+21.2
5f	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅ O	n-C ₃ H ₇	77	+21.4
5g	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅ O	n-C ₄ H ₉	78	+21.4
5h	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅ O	Cl	81	+11.1
5i	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅ O	C ₆ H ₅	74	+15.8
5j	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅ O	p-Cl-C ₆ H ₄	70	+15.3
5k		C ₂ H ₅ O	H	52	+15.8; +10.6
5l		C ₂ H ₅ O	Cl	51	+9.8; +1.0
5m	C ₂ H ₅	N(CH ₃) ₂	H	73	+24.7; +19.3
5n	C ₂ H ₅	N(CH ₃) ₂	CH ₃	82	+30.3; +23.4
5o	C ₂ H ₅	N(CH ₃) ₂	C ₂ H ₅	72	+29.3; +23.9
5p	C ₂ H ₅	N(CH ₃) ₂	Cl	53	+23.4; +13.5
5q	C ₂ H ₅	C ₆ H ₅	H	90	+21.4; +16.8
5r	C ₂ H ₅	C ₆ H ₅	CH ₃	88	+26.5; +21.5
5s	C ₂ H ₅	C ₆ H ₅	Cl	69	+25.3; +11.1
5t	N(CH ₃) ₂	C ₆ H ₅	H	69	+24.7; +22.3
5u	(C ₂ H ₅ O) ₂ P(S)	C ₂ H ₅	H	80	+81.0; +15.8



SCHEMA 3



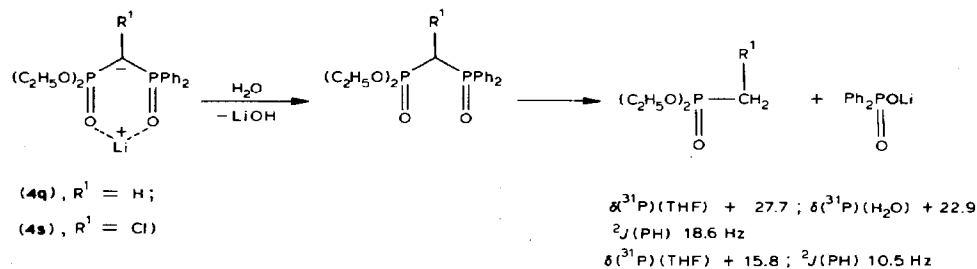
SCHEMA 4

Lorsque $RO \neq Z$, la rupture d'une liaison P-C a lieu quel que soit R^1 . Les exemples les plus significatifs sont fournis par les essais **4q** et **4s** du Tableau 1. Dans ces deux exemples, la dégradation est totale en 2 h à température ambiante, réaction également accélérée par la présence du chlore (Schéma 5). Dans la phase organique on identifie le méthylphosphonate ($R^1 = H$) et le chlorométhylphosphonate ($R^1 = Cl$) de diéthyle et l'acide diphénylphosphinique lithié dans la phase aqueuse.

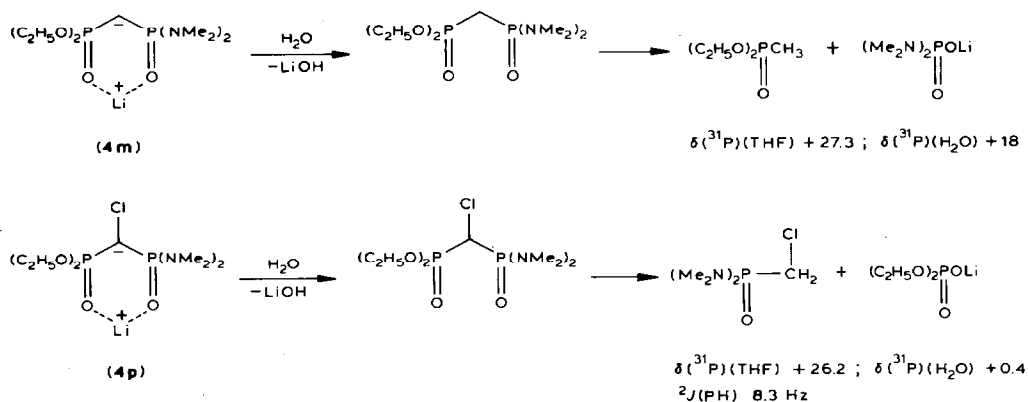
Avec les essais **4m** et **4p** du Tableau 1 on observe également une rupture P-C. Elle est plus lente que dans les exemples précédents et les phases aqueuses riches en signaux ^{31}P témoignent de la complexité de la réaction.

Dans l'essai **4m** on enregistre la libération dans la phase organique du méthylphosphonate de diéthyle et dans l'eau du bis-(diméthylamino)phosphate lithié. Avec l'essai **4p** on constate la rupture inverse, le chlorométhylphosphonate de bis-(diméthylamine) est libéré dans la phase organique et le diéthylphosphate lithié dans la phase aqueuse (Schéma 6).

Cette rupture de liaison P-C dans les alkylidenediphosphonates tétrasubstitués avait fait l'objet d'une observation antérieure mais n'avait pas été généralisée [5].



SCHEMA 5



SCHEMA 6

Nous pensons que cette dismutation est promue par une dissymétrie de la molécule ($R \neq Z$) ainsi que par la présence d'un groupe attracteur ($R^1 = \text{Cl}$) et très probablement accélérée par le phénomène de chélation du lithium. Le sens de la coupure dépend non seulement des effets attracteurs de chaque groupe phosphoré, mais également de leur encombrement respectif.

Pour éviter cette dégradation préjudiciable à l'isolement et la purification des diphosphonates on réalise une hydrolyse acide ($\text{HCl } 6N$) jusqu'à neutralité du milieu. On procède ensuite aux traitements conventionnels. On obtient ainsi toute une gamme de composés **5** avec de bons rendements (Tableau 2).

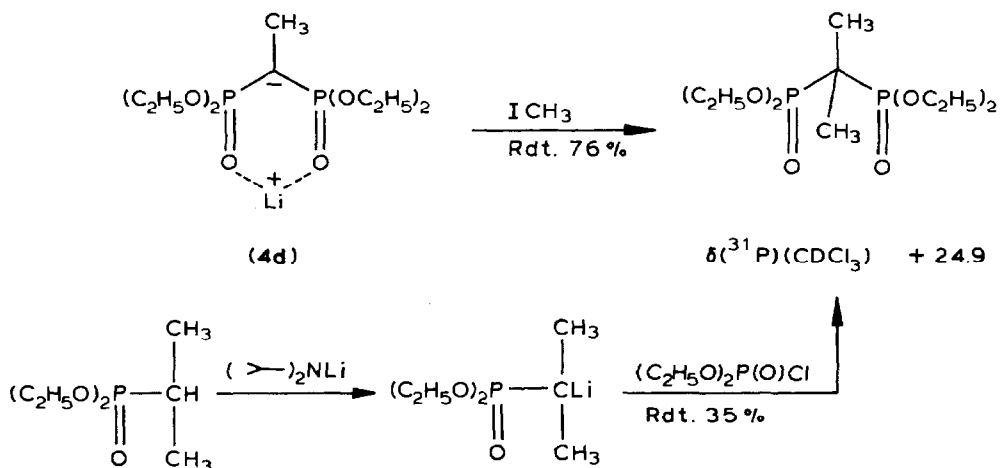
(c) Alkylation de l'anion **4**

L'alkylation des anions **4** a fait l'objet d'études détaillées par Quimby et collaborateurs [6] qui ont montré que la monoalkylation de ce type d'anion s'accompagnait de transmétalements responsables de la régénération du produit de départ et de la formation d'environ 10 à 15% de produit de dialkylation. La monoalkylation des anions **4** est donc une réaction délicate sinon impossible. Notre approche synthétique apportant une solution à ce problème, nous avons étudié la dialkylation en prenant comme modèles les essais **4d**, **4e**, **4f** et **4h** du Tableau 1.

L'essai **4d** est méthylé par l'iodure de méthyle avec un rendement satisfaisant; la réaction est lente et pratiquement athermique. La condensation de l'anion lithien de l'isopropylphosphonate de diéthyle sur le diéthylchlorophosphate conduit au même résultat avec un rendement beaucoup plus faible (Schéma 7).

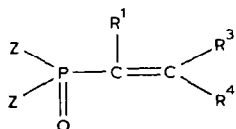
L'addition d'iodure d'éthyle au même essai **4d** n'est jamais complète que ce soit à température ambiante ou au reflux du THF; le diphosphonate recherché apparaît mélangé à plusieurs autres espèces phosphorées non identifiées.

La démarche inverse c'est à dire la méthylation de l'essai **4e** est univoque mais incomplète quelles que soient les conditions (24 h, 25°C) et (2 h, 45°C) ou l'agent méthylyant ($(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$, ICH_3). Il demeure toujours un faible pourcentage de produit non alkylé oscillant entre 5 et 10%. L'essai **4f** traité pas les mêmes agents méthylyants confirme ces observations. La présence de diphosphonates monoalkylés mélangés aux produits dialkylés les rend quasiment impurifiables par distillation. La méthylation de l'essai **4h** est également un échec; il n'y a pas de réaction à



SCHEMA 7

TABLEAU 3

PRÉPARATION ET RMN ^{31}P DES VINYLPHOSPHONATES

Produit	Z	R ¹	R ³	R ⁴	Rdt. (%)	E/Z ^a	RMN ^{31}P (CDCl ₃) δ (ppm)
7a [9,18]	C ₂ H ₅ O	H	CH ₃	H	91	100/0	+15.6
7b [2c,1,18]	C ₂ H ₅ O	H	C ₂ H ₅	H	92	100/0	+16.5
7c [2k,1,10,18]	C ₂ H ₅ O	H	i-C ₃ H ₇	H	75	100/0	+17.0
7d	C ₂ H ₅ O	H	i-C ₄ H ₉	H	92	98/2	+15.7
7e [2a,c,f,k,1,11,18]	C ₂ H ₅ O	H	C ₆ H ₅	H	80	100/0	+16.7
7f	N(CH ₃) ₂	H	CH ₃	H	63	68/32	+25.4; +24.6
7g [18]	N(CH ₃) ₂	H	C ₆ H ₅	H	81	100/0	+33.5
7h [13,18]	C ₆ H ₅	H	CH ₃	H	65	100/0	+20.6
7i [9b,18]	C ₂ H ₅ O	CH ₃	CH ₃	H	95	95/5	+19.1; +16.8
7j	C ₂ H ₅ O	CH ₃	C ₂ H ₅	H	85	95/5	+19.3; ^b
7k	C ₂ H ₅ O	CH ₃	i-C ₃ H ₇	H	87	93/7	+19.6; ^b
7l [18]	C ₂ H ₅ O	CH ₃	i-C ₄ H ₉	H	94	96/4	+19.2; ^b
7m [18]	C ₂ H ₅ O	CH ₃	C ₆ H ₅	H	78	100/0	+19.5
7n [18]	N(CH ₃) ₂	CH ₃	CH ₃	H	49	80/20	+31.0; +27.5
7o	N(CH ₃) ₂	CH ₃	i-C ₃ H ₇	H	43	68/32	+30.9; +29.5
7p [18]	N(CH ₃) ₂	CH ₃	C ₆ H ₅	H	75	95/5	+31.3; +25.7
7q [18]	C ₂ H ₅ O	Cl	CH ₃	H	89	89/11	+6.9; +5.5
7r	C ₂ H ₅	Cl	C ₂ H ₅	H	90	90/10	+7.1; +5.6
7s	C ₂ H ₅	Cl	i-C ₃ H ₇	H	91	80/20	+7.2; +5.6
7t [18]	C ₂ H ₅	Cl	i-C ₄ H ₉	H	91	85/15	+7.1; +5.5
7u	C ₂ H ₅	Cl	C ₆ H ₅	H	80	90/10	+8.0; +4.6
7v	N(CH ₃) ₂	Cl	CH ₃	H	65	72/28	+21.2; ^b
7w [18]	C ₂ H ₅ O	C ₂ H ₅	CH ₃	H	74	57/43	+19.5; +17.2
7x	C ₂ H ₅ O	C ₂ H ₅	i-C ₃ H ₇	H	76	48/52	+19.9; +17.5
7y	C ₂ H ₅ O	C ₂ H ₅	i-C ₄ H ₉	H	69	65/35	+19.7; 17.2
7z	C ₂ H ₅ O	C ₂ H ₅	C ₆ H ₅	H	55	90/10	+19.5; +17.2
7aa	C ₂ H ₅ O	CH ₃	CH ₃	CH ₃	83		+18.8
7ab [2f,18]	C ₂ H ₅ O	Cl	CH ₃	CH ₃	84		+7.2
7ac	C ₂ H ₅ O	Cl	-(CH ₂) ₄ -		60		+6.7

^a Déterminé par CPG. ^b Valeur non mesurable.

température ambiante et dès que l'on chauffe, il apparaît plusieurs espèces phosphorées.

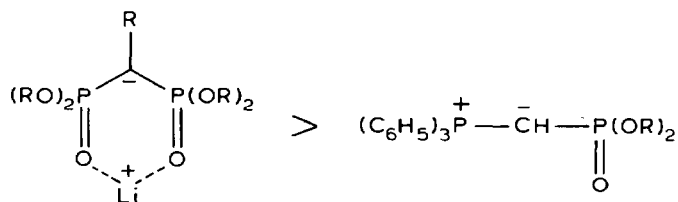
Il apparaît nettement dans ces réactions que l'encombrement des anions **4** plus que leur nucléophilie représente un obstacle à leur condensation. L'attaque d'un carbone sp^3 est défavorisée alors que nous allons le constater, l'attaque d'un carbone sp^2 est modulable suivant qu'il s'agit d'un aldéhyde ou d'une cétone.

(d) *Condensation de 4 sur un dérivé carbonyle (Tableau 3)*

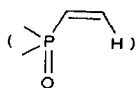
Les méthylenediphosphonates tétrasubstitués constituent les précurseurs privilégiés des vinylphosphonates de configuration (*E*). Leur rôle a été mis en valeur dans des conditions expérimentales très diverses [2]: milieu homogène, hétérogène ou bi-phasique. Hormis quelques cas isolés [7] toutes les études sont centrées autour des structures tétrasubstituées symétriques non substituées au carbone.

Notre méthode permettant la génération directe d'anions alkylidenediphosphonates lithiés d'environnement modulable soit au phosphore (R, Z) soit au carbone (R¹) nous avons exploité cet avantage en leur opposant des aldéhydes aliphatiques, aromatiques et des cétones.

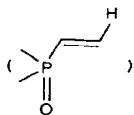
La condensation des aldéhydes ne soulève pas de problème; leur addition à une solution de **4** à -20°C est exothermique et l'élimination du phosphate lithié immédiate. Rappelons à titre de comparaison que les ylures analogues ne réagissent qu'à des températures beaucoup plus élevées ($100-110^\circ\text{C}$) [8]. Nous avons fait les constatations suivantes.



Quels que soient R et Z on forme toujours majoritairement le vinylphosphonate dont la configuration correspond à la disposition "*cis*" du phosphonyle et du proton en β



Le pourcentage de cette configuration dépend essentiellement de R¹. Lorsque R¹ = H, la configuration "*cis*" est unique; lorsque R¹ = CH₃, il apparaît environ 10% de la configuration dite "*trans*",



celle-ci croît encore lorsque R¹ = Cl pour devenir équivalente à la configuration "*cis*" lorsque R¹ = C₂H₅.

Lorsque nous n'introduisons pas de groupe R³ susceptible de se conjuguer avec la double liaison potentielle, les encombrements relatifs de R¹ et R³ ainsi que leurs interactions semblent apparemment contrôler la stéréochimie de l'oléfine. Ceci apparaît plus nettement plus les deux projections de Newman.

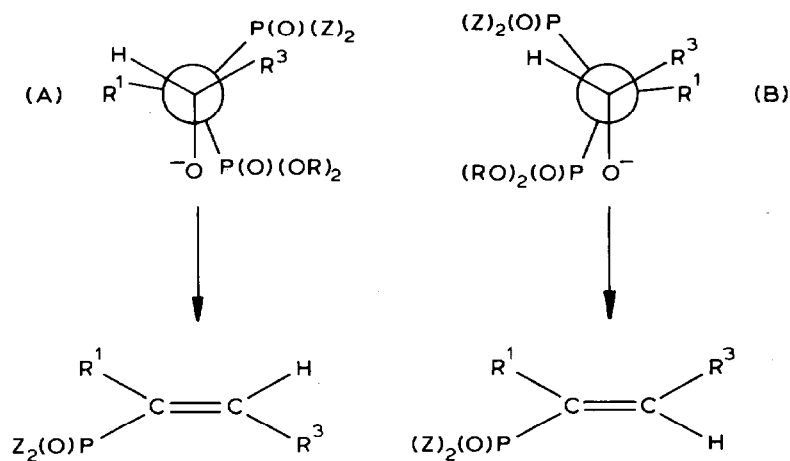
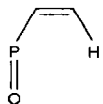
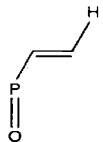
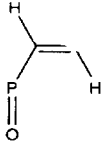


TABLEAU 4

CONSTANTE DE COUPLAGE $^3J(\text{PH})$ (*cis*) ET (*trans*) DES VINYLPHOSPHONATES

Produit			
	$(^3J(\text{PH})_{cis} \text{ (Hz)})$	$(^3J(\text{PH})_{trans} \text{ (Hz)})$	$(^3J(\text{HH})_{trans} \text{ (Hz)})$
7a	21.5	–	17.1
7b	22.2	–	17.1
7c	22.3	–	17.1
7d	21.8	^a	17.1
7e	22.0	–	17.1
7f	22.7	^a	17.3
7g	19.0	–	17.1
7h	19.6	–	17.1
7i	23.4	^a	
7j	23.7	^a	
7k	23.7	^a	
7l	23.8	^a	
7m	24.8	^a	
7n	21.0	50.1	
7o	21.5	^a	
7p	23.0	^a	
7q	13.5	38.5	
7r	13.4	^a	
7s	13.4	37.8	
7t	13.9	38.4	
7u	15.1	^a	
7v	11.7	38.7	
7w	23.7	49.3	
7x	23.9	50.8	
7y	23.9	50.7	
7z	25.1	^a	

^a Valeur non mesurable.

En revanche, lorsque R^3 est un groupe phényl conjuguant (essai 7e, m, p, n, z) il accélère la formation et la décomposition de la bétaine tout en favorisant la configuration (*E*) quel que soit R^1 .

Dans tout les exemples répertoriés chaque fois que cela est possible nous avons mesuré les constantes $^3J(\text{PH})$ “*cis*” et “*trans*” qui sont caractéristiques de chaque configuration et permettent de faire la discrimination sans ambiguïté (Tableau 4). Le pourcentage des isomères (*E*) et (*Z*) n’est pas toujours mesurable par RMN du ^{31}P en revanche la CPG donne des résultats lisibles et reproductibles.

On constate également que l’élimination est régiospécifique en conduit toujours au départ du groupe phosphoré le plus électrophile. L’ensemble des rendements est bon ainsi qu’en témoigne le Tableau 3.

Le cas des cétones se révèle plus délicat [19]. En effet, leur encombrement induit une paresse réactionnelle favorable à l’isomérisation lorsque $R^1 = \text{H}$ du vinyl- en allylphosphonate. Ainsi l’acétone conduit à 70% de vinylphosphonate [$\delta(^{31}\text{P})$ (THF) + 16.5 ppm] et 30% d’allylphosphonate [$\delta(^{31}\text{P})$ (THF) + 26.7 ppm]; la diéthylcétone également. Dès que l’on substitue en α du phosphore ($R^1 = \text{CH}_3$ ou Cl) on conserve la difficulté réactionnelle mais on supprime la prototropie (essais 7aa, 7ab, 7ac, Tableau 3).

Conclusion

Le schéma réactionnel que nous venons de décrire apporte nous le pensons des améliorations synthétique substantielles aussi bien dans le domaine des diphosphonates que des vinylphosphonates. Il se distingue par sa simplicité, sa rapidité, ainsi que la variété des résultats acquis. Ces qualités associées dans chaque famille de composés à de bons rendements et une forte sélectivité sont autant d’avantages qui devraient lui permettre de s’imposer.

Partie expérimentale

Les spectres de RMN ^1H sont enregistrés sur spectromètre Bruker WP80; les abréviations suivantes sont utilisées: s, singulet; sep, septuplet; d, doublet; t, triplet; q, quadruplet; qi, quintuplet; m, multiplet. Les spectres de RMN ^{31}P sont enregistrés sur Bruker WP80; Les points de fusion sont mesurés au banc de Koffler.

Matières premières phosphorées

Le *O,O*-diéthylchlorophosphate est un produit commercial, le tétraméthylaminochlorophosphate est préparé à partir du $\text{P}(\text{O})\text{Cl}_3$ et du HMPT [12], le diphenylchlorophosphinate est commercial mais peut être également obtenu par oxydation de la diphenylchlorophosphine par le DMSO dans CCl_4 [13]. Le *O,O*-diméthyl méthylphosphonate est préparé selon Michaelis–Arbuzov ainsi que les *O,O*-diéthyl méthylphosphonate, *O,O*-diéthyl éthylphosphonate et *O,O*-diisopropyl méthylphosphonate [14,15]. Les *O,O*-diéthyl butyl- et pentylphosphonates sont obtenus par réaction de Michaelis–Becker [16]. Les méthyl- et chlorométhylphosphonate du diméthyl-2,2-propanediol-1,3 sont obtenus par réaction de l’alcool correspondant sur les méthyl et chlorométhyl-dichlorophosphonates sous vide

de la trompe à eau et en l'absence de tout solvant. Le *O,O*-diéthyl chlorométhylphosphonate est un produit commercial. Le *O,O*-diéthyl méthylthionophosphonate est obtenu par condensation de l'éthylate de sodium sur le méthyl dichlorothionophosphonate [17].

Préparation des anions alkylidenediphosphonates lithiés tétrasubstitués (4); mode opératoire général

Dans un ballon à trois cols de 500 ml équipé d'un agitateur, d'un thermomètre, d'une ampoule isobare et d'une entrée d'argon on introduit 70 ml de *n*-BuLi dans l'hexane (0.105 mol). A -20°C on ajoute 11.5 g (0.114 mol) de diisopropylamine dans 70 ml de THF. Après quelques minutes d'agitation, la solution est refroidie à -78°C ; elle devient trouble. A la même température on ajoute l'alkanephosphonate de dialkyle (1) (0.05 mol) dans 15 ml de THF. La solution trouble devient instantanément limpide. L'agitation est maintenue pendant 5 min entre -78 et -65°C . On refroidit à nouveau la solution à -78°C et additionne le chlorure d'acide phosphoré (0.0525 mol) dans 20 ml de THF. Le mélange est agité 15 min à -78°C puis progressivement réchauffé jusqu'à -20°C pour parfaire la réaction. La solution limpide et fréquemment colorée en rouge-sombre est conservée à cette température plusieurs heures sans dégradation.

Les méthyl et chlorométhyl diméthyl-5,5 oxo-2 dioxaphosphorinane-1,3,2 particulièrement insolubles exigent de grandes quantités de THF pour leur mise en solution (~ 50 – 80 ml); l'instabilité de leurs carbanions requiert impérativement une température de réaction de -70°C .

(a) *Hydrolyse acide des anions 4*; obtention des alkylidenediphosphonates tétrasubstitués (5). La solution de THF contenant l'anion 4 en solution est refroidie à -50°C . A cette température on additionne goutte à goutte une solution d'acide HCl dilué ($\sim 5N$) en controlant fréquemment le pH jusqu'à ce que celui-ci soit acide. La solution ramenée à température ambiante est décantée et soigneusement extraite au CH_2Cl_2 (3×50 ml). Les phases organiques sont rassemblées et séchées sur sulfate de sodium, puis le solvant évaporé sous vide de la trompe à eau. On récupère une huile fréquemment souillée de chlorhydrate de diisopropylamine; on reprend l'huile à l'éther (200 ml) et laisse déposer quelques heures avant de filtrer, chasser l'éther et distiller.

Dans le cas des alkylidenediphosphonates, portant un groupe $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ on réalise l'acidification par l'acide formique à 98% dans le THF jusqu'à apparition d'un pH acide. On procède ensuite comme précédemment.

O,O-Diméthyl, *O,O*-diéthylméthylènediphosphonate (5a).

Eb. 120 – $123^{\circ}\text{C}/0.8$ mmHg. RMN ^1H (CDCl_3) δ (ppm): 1.2 (t, 6H); 2.3 (t, 2H) $^2J(\text{PH})$ 21.2 Hz; 3.67 (d, 6H) $^3J(\text{PH})$ 11.2 Hz; 4.0 (dq, 4H).

O,O,O,O-Tétraéthylméthylènediphosphonate (5b).

Eb. 126 – $130^{\circ}\text{C}/0.8$ mmHg. RMN ^1H (CDCl_3) δ (ppm): 1.25 (dt, 12H); 2.65 (dd, 2H) $^2J(\text{PH})$ 18.5 Hz; 4.2 (dq, 8H).

O,O-Diéthyl, *O,O*-diisopropylméthylènediphosphonate (5c).

Eb. 115 – $118^{\circ}\text{C}/0.5$ mmHg. RMN ^1H (CDCl_3) δ (ppm): 1.2 (d, 12H); 1.2 (t, 6H); 2.3 (t, 2H) $^2J(\text{PH})$ 21.2 Hz; 4.0 (dq, 4H); 4.6 (d sep, 2H).

O,O,O,O-Tétraéthyléthylidenediphosphonate (5d).

Eb. 113 – $116^{\circ}\text{C}/0.5$ mmHg. RMN ^1H (CDCl_3) δ (ppm): 1.2 (t, 12H); 1.3 (dt, 3H); 2.25 (tq, 1H) $^2J(\text{PH})$ 22.7 Hz; 4.0 (dq, 8H).

O,O,O,O-Tétraéthylpropylidènediphosphonate (**5e**).

Eb. 128–132°C/0.8 mmHg. RMN ^1H (CDCl_3) δ (ppm): 1.0 (t, 3H); 1.2 (t, 12H); 1.4–2.5 (m, 3H); 4.0 (dq, 8H).

O,O,O,O-Tétraéthylbutylidènediphosphonate (**5f**).

Eb. 134–137°C/1 mmHg RMN ^1H (CDCl_3) δ (ppm): 0.8 (t, 3H); 1.2 (t, 12H); 1.4–2.6 (m, 5H); 4.0 (dq, 8H).

O,O,O,O-Tétraéthylpentylidènediphosphonate (**5g**).

Eb. 125–128°C/0.5 mmHg. RMN ^1H (CDCl_3) δ (ppm): 0.8 (t, 3H); 1.2 (t, 12H); 1.4–2.6 (m, 7H); 4.0 (dq, 8H).

O,O,O,O-Tétraéthylchlorométhylènediphosphonate (**5h**).

Eb. 125–128°C/0.5 mmHg. RMN ^1H (CDCl_3) δ (ppm): 1.3 (t, 12H); 3.95 (t, 1H); 4.2 (dq, 8H).

O,O,O,O-Tétraéthylbenzylidènediphosphonate (**5i**).

Eb. 143–148°C/0.8 mmHg. RMN ^1H (CDCl_3) δ (ppm): 1.1 (t, 6H); 1.2 (t, 6H); 3.68 (t, 1H) $^2J(\text{PH})$ 25.1 Hz; 4.0 (m, 8H); 7.2 (m, 5H).

O,O,O,O-Tétraéthylchloro-4-benzylidènediphosphonate (**5j**).

Eb. 155–158°C/1 mmHg. RMN ^1H (CDCl_3) δ (ppm): 1.1 (t, 6H); 1.2 (t, 6H); 3.65 (t, 1H); 4.0 (m, 8H); 7.1–7.4 (m, 4H).

Diméthyl-3,3 dioxaphosphorinane-1,3,2 *O,O*-diéthylméthylènediphosphonate (**5k**).

Eb. > 150°C/1 mmHg. RMN ^1H (CDCl_3) δ (ppm): 0.9 (s, 3H); 1.0 (s, 3H); 1.2 (t, 6H); 2.4 (t, 2H) $^2J(\text{PH})$ 21.2 Hz; 3.95 (d, 4H); $^3J(\text{PH})$ 11.5 Hz; 4.0 (dq, 4H).

Diméthyl-3,3 dioxaphosphorinane-1,3,2 *O,O*-diéthylchlorométhylènediphosphonate (**5l**).

F. 106–108°C (ether). RMN ^1H (CDCl_3) δ (ppm): 0.9 (s, 3H); 1.2 (s, 3H); 1.3 (t, 6H); 4.2 (m, 5H).

O,O-Diéthyl, *N,N*-tétraméthylméthylènediphosphonate (**5m**).

Eb. 128–132°C/1 mmHg. RMN ^1H (CDCl_3) δ (ppm): 1.25 (t, 6H); 2.36 (dd, 2H) $^2J(\text{PH})$ 21.7 Hz; 2.57 (d, 12H), $^3J(\text{PH})$ 9 Hz; 4.0 (dq, 4H).

O,O-Diéthyl, *N,N*-tétraméthyléthylidènediphosphonate (**5n**).

Eb. 134–137°C/1 mmHg. RMN ^1H (CDCl_3) δ (ppm): 1.2 (t, 6H); 1.3 (ddd, 3H); 2.55 (dd, 12H) $^3J(\text{PH})$ 9.2 Hz; 2.55 (ddq, 1H); 4.0 (dq, 4H).

O,O-Diéthyl, *N,N*-tétraméthylpropylidènediphosphonate (**5o**).

Eb. 139–141°C/1 mmHg. RMN ^1H (CDCl_3) δ (ppm): 1.1 (t, 3H); 1.25 (t, 6H); 1.4–2.3 (m, 3H); 2.56 (d, 12H); 4.2 (dq, 4H).

O,O-Diéthyl, *N,N*-tétraméthylchlorométhylènediphosphonate (**5p**).

F. 73–74°C (éter, éther de pétrole). RMN ^1H (CDCl_3) δ (ppm): 1.3 (t, 6H); 2.6 (t, 12H); 4.2 (m, 5H).

O,O-Diéthyl, diphenylméthylènéphosphonophosphinate (**5q**).

F. 79–80°C (éter, éther de pétrole). RMN ^1H (CDCl_3) δ (ppm): 1.1 (t, 6H); 2.95 (dd, 2H) $^2J(\text{PH})$ 20.8 Hz; 4.0 (dq, 4H); 7.5 (m, 6H); 7.8 (m, 4H).

O,O-Diéthyl, diphenyléthylidènéphosphonophosphinate (**5r**).

F. 129–130°C (éter, éther de pétrole). RMN ^1H (CDCl_3) δ (ppm): 0.95 (t, 3H); 1.0 (t, 3H); 1.4 (ddd, 3H); 2.85 (ddq, 1H); 3.9 (dq, 4H); 7.3 (m, 6H); 7.7 (m, 4H).

O,O-Diéthyl, diphenylchlorométhylènéphosphonophosphinate (**5s**).

F. 133–134°C (éter, éther de pétrole). RMN ^1H (CDCl_3) δ (ppm): 1.1 (t, 6H); 4.0 (dq, 4H); 4.5 (dd, 1H) $^2J(\text{PH})$ 17.6 Hz; 7.4 (m, 6H); 7.8 (m, 4H).

N,N-Tétraméthyl diméthylméthylènéphosphonophosphinate (**5t**).

F. 152–153°C (éter, éther de pétrole). RMN ^1H (CDCl_3) δ (ppm): 2.27 (d, 12H);

$^3J(\text{PH})$ 10 Hz; 2.90 (dd, 2H) $^2J(\text{PH})$ 11.6 Hz; 7.3 (m, 6H); 7.7 (m, 4H).

O,O,O,O-Tétraéthylméthylène phosphonothionophosphonate (**5u**).

Eb. 131–135°C/0.8 mmHg. RMN ^1H (CDCl_3) δ (ppm): 1.24 (t, 12H); 2.64 (dd, 2H) $^2J(\text{PH})$ 20.3 Hz; 4.0 (dq, 8H).

(b) *Alkylation; obtention d'alkylidènes diphosphonates tétrasubstitués substitués au carbone (6)*. A la solution de l'anion **4** dans le THF réchauffée à 0°C, on additionne l'iodure de méthyle (8 g, 0.056 mol) dans 10 ml de THF; on n'enregistre pas d'élévation de température. On abandonne à température ambiante sous agitation pendant 5 h, puis hydrolyse par une solution d'HCl dilué (~5N) jusqu'à pH acide. On décante, extrait au CH_2Cl_2 (3 × 50 ml), sèche sur sulfate de sodium et chasse les solvants sous vide de la trompe. L'huile brute obtenue est reprise à l'éther (~200 ml) avant distillation.

O,O-Tétraéthyl isopropylidènediphosphonate.

Eb. 103–106°C/0.2 mmHg. RMN ^1H (CDCl_3) δ (ppm): 1.15 (t, 12H); 1.25 (t, 6H) $^3J(\text{PH})$ 16.3 Hz; 4.0 (dq, 8H).

(c) *Oléfination; obtention des vinylphosphonates tétrasubstitués (7)*. A la solution de l'anion **4** dans le THF réchauffée à -20°C on additionne l'aldéhyde (0.056 mol) dans 10 ml de THF: on enregistre une nette élévation de température. On abandonne à température ambiante sous agitation pendant 2 h, puis additionne 35 ml d'eau, extrait plusieurs fois à l'éther (3 × 50 ml) sèche sur sulfate de sodium et chasse les solvants sous vide de la trompe à eau jusqu'à poids constant. Le liquide brut obtenu est purifié par distillation à la pompe à palettes.

Dans le cas des cétones, on additionne la cétone en excès (50%) au carbanion puis chauffe le mélange à 50°C pendant 5 h; on procède ensuite comme précédemment.

O,O-Diéthylpropényl-1,2-phosphonate (**7a**).

Eb. 72–73°C/1.5 mmHg. RMN ^1H (CDCl_3) δ (ppm): 1.2 (t, 6H); 2.0 (ddd, 3H) $J(\text{HH})_{\text{gem}}$ 6.6 Hz, $J(\text{HH})_{\text{vic}}$ 2.2 Hz; 4.0 (dq, 4H); 5.6 (ddq, 1H); 6.6 (ddq, 1H).

O,O-Diéthyl butényl-1,2 phosphonate (**7b**).

Eb. 77–79°C/1.5 mmHg. RMN ^1H (CDCl_3) δ (ppm): 0.9 (t, 3H); 1.2 (t, 6H); 2.1 (m, 2H); 4.0 (dq, 4H); 5.5 (ddt, 1H); 6.7 (ddt, 1H).

O,O-Diéthyl, méthyl-3 butényl-1,2 phosphonate (**7c**).

Eb. 104–106°C/3 mmHg. RMN ^1H (CDCl_3) δ (ppm): 0.95 (d, 6H); 1.2 (t, 6H); 1.3 (dsep, 1H); 4.0 (dq, 4H); 5.6 (ddd, 1H); 6.65 (ddd, 1H).

O,O-Diéthyl, méthyl-4 pentényl-1,2 phosphonate (**7d**).

Eb. 96–98°C/1.5 mmHg. RMN ^1H (CDCl_3) δ (ppm): 0.85 (d, 6H); 1.25 (t, 6H); 1.7 (tsep, 1H); 2.1 (dt, 2H); 4.0 (dq, 4H); 5.6 (ddt, 1H); 6.7 (ddt, 1H).

O,O-Diéthyl, phényl-2 éthylenyl-1,2 phosphonate (**7e**).

Eb. 127–129°C/0.1 mmHg. RMN ^1H (CDCl_3) δ (ppm): 1.25 (t, 6H); 4.0 (dq, 4H); 6.18 (t, 1H); 7.3 (m, 5H); 7.6 (t, 1H).

N,N-Tétraméthyl propényl-1,2 phosphonate (**7f**).

Eb. 76–78°C/0.3 mmHg. RMN ^1H (CDCl_3) δ (ppm): 1.8 (dt, 3H); 2.1 (ddd, 3H); 2.56 (d, 12H) $^3J(\text{PH})$ 9.8 Hz; 5.8 (ddq, 1H); 6.5 (ddq, 1H).

N,N-Tétraméthyl phényl-2 éthylenyl-1,2 phosphonate (**7g**).

Eb. 145–147°C/0.2 mmHg. RMN ^1H (CDCl_3) δ (ppm): 2.55 (d, 12H) $^3J(\text{PH})$ 10 Hz; 6.2 (t, 1H); 7.3 (m, 5H); 7.5 (t, 1H).

Diphényl, propényl-1,2 phosphinate (**7h**).

F. 125–126°C (éther). RMN ^1H (CDCl_3) δ (ppm): 1.9 (ddd, 3H); 5.8–7 (m, 2H); 7.2–7.8 (m, 10H).

O,O-Diéthyl méthyl-1 propenyl-1,2 phosphonate (**7i**).

Eb. 69–71°C/0.3 mmHg. RMN ¹H (CDCl₃) δ (ppm): 1.25 (t, 6H); 1.7 (m, 6H); 4.0 (dq, 4H); 6.5 (dq, 1H).

O,O-Diéthyl méthyl-1 butenyl-1,2 phosphonate (**7j**).

Eb. 84–86°C/1.5 mmHg. RMN ¹H (CDCl₃) δ (ppm): 0.94 (t, 3H); 1.2 (t, 6H); 1.68 (dd, 3H); 2.1 (m, 2H); 4.0 (dq, 4H); 6.45 (dtq, 1H).

O,O-Diéthyl, diméthyl-1,3 butenyl-1,2 phosphonate (**7k**).

Eb. 79–81°C/0.5 mmHg. RMN ¹H (CDCl₃) δ (ppm): 0.95 (d, 6H); 1.25 (t, 6H); 1.72 (dd, 3H); 2.6 (m, 1H); 4.0 (dq, 4H); 6.3 (ddq, 1H).

O,O-Diéthyl, diméthyl-1,4 pentenyl-1,2 phosphonate (**7l**).

Eb. 97–99°C/1 mmHg. RMN ¹H (CDCl₃) δ (ppm): 0.83 (d, 6H); 1.22 (t, 6H); 1.7 (dd, 3H); 1.4–2.1 (m, 3H); 4.0 (dq, 4H); 6.5 (ddt, 1H).

O,O-Diéthyl méthyl-1 phényl-2 éthenyl-1,2 phosphonate (**7m**).

Eb. 124–126°C/0.1 mmHg. RMN ¹H (CDCl₃) δ (ppm): 1.25 (t, 6H); 2.0 (dd, 3H); 4.1 (dq, 4H); 7.3 (s, 5H); 7.45 (dq, 1H).

N,N-Tétraméthyl méthyl-1 propényl-1,2 phosphonate (**7n**).

Eb. 88–90°C/0.6 mmHg. RMN ¹H (CDCl₃) δ (ppm): 1.8 (m, 6H); 2.50 (d, 12H); 6.3 (dq, 1H).

N,N-Tétraméthyl diméthyl-1,3 butényl-1,2 phosphonate (**7o**).

Eb. 106–110°C/0.4 mmHg. RMN ¹H (CDCl₃) δ (ppm): 0.95 (d, 6H); 1.73 (dd, 3H); 2.58 (d, 12H) ³J(PH) 9.3 Hz; 6.3 (ddq, 1H).

N,N-Tétraméthyl méthyl-1 phényl-2 éthenyl-1,2 phosphonate (**7p**).

Eb. 154–156°C/0.2 mmHg. RMN ¹H (CDCl₃) δ (ppm): 2.0 (dd, 3H); 2.64 (d, 12H) ³J(PH) 9.5 Hz; 7.3 (s, 5H); 7.2–7.4 (m, 1H).

O,O-Diéthyl chloro-1 propenyl-1,2 phosphonate (**7q**).

Eb. 85–86°C/1.5 mmHg. RMN ¹H (CDCl₃) δ (ppm): 1.3 (t, 6H); 1.8 (dd, 3H); 4.1 (dq, 4H); 7.95 (sex, 1H).

O,O-Diéthyl chloro-1 butenyl-1,2 phosphonate (**7r**).

Eb. 92–94°C/1.5 mmHg. RMN ¹H (CDCl₃) δ (ppm): 0.9 (t, 3H); 1.25 (t, 6H); 2.2 (dq, 2H); 4.1 (dq, 4H); 6.8 (dt, 1H).

O,O-Diéthyl chloro-1 méthyl-3 butenyl-1,2 phosphonate (**7s**).

Eb. 105–108°C/3 mmHg. RMN ¹H (CDCl₃) δ (ppm): 0.95 (d, 6H); 1.25 (t, 6H); 2.8 (m, 1H); 4.1 (dq, 4H); 6.65 (dd, 1H).

O,O-Diéthyl chloro-1 méthyl-4 pentenyl-1,2 phosphonate (**7t**).

Eb. 103–106°C/1.5 mmHg. RMN ¹H (CDCl₃) δ (ppm): 0.85 (d, 6H); 1.25 (t, 6H); 1.7 (m, 1H); 2.2 (dt, 2H); 4.1 (dq, 4H); 6.8 (dt, 1H).

O,O-Diéthyl chloro-1 phényl-2 éthenyl-1,2 phosphonate (**7u**).

Eb. 131–133°C/3 mmHg. RMN ¹H (CDCl₃) δ (ppm): 1.3 (t, 6H); 4.1 (dq, 4H); 7.3–8 (m, 5H); 7.75 (d, 1H).

N,N-Tétraméthyl chloro-1 propényl-1,2 phosphonate (**7v**).

Eb. 82–84°C/0.4 mmHg. RMN ¹H (CDCl₃) δ (ppm): 1.8–2.2 (dd, 3H); 2.6 (d, 12H) ³J(PH) 10 Hz; 6.9 (dq, 1H).

O,O-Diéthyl éthyl-1 propényl-1,2 phosphonate (**7w**).

Eb. 100–103°C/2 mmHg. RMN ¹H (CDCl₃) δ (ppm): 1.0 (t, 3H); 1.2 (t, 6H); 1.8 (dd, 3H); 1.9–2.4 (m, 2H); 4.0 (dq, 4H); 6.55 (dq, 1H); 6.1 (dq, 1H).

O,O-Diéthyl éthyl-1 méthyl-3 butenyl-1,2 phosphonate (**7x**).

Eb. 80–82°C/0.3 mmHg. RMN ¹H (CDCl₃) δ (ppm): 0.85–1.0 (d, 6H); 1.15 (t, 3H); 1.3 (t, 6H); 2.2 (m, 2H); 2.4–3.5 (m, 1H); 4.1 (dq, 4H); 5.7 (dd, 1H); 6.3 (dd, 1H).

O,O-Diéthyl éthyl-1 méthyl-4 pentenyl-1,2 phosphonate (**7y**).

Eb. 88–90°C/0.3 mmHg. RMN ¹H (CDCl₃) δ (ppm): 0.88 (d, 6H); 1.25 (t, 6H); 1.5–2.5 (m, 3H); 4.1 (dq, 4H); 6.1 (dt, 1H); 6.5 (dt, 1H).

O,O-Diéthyl éthyl-1 phényl-2 éthenyl-1,2 phosphonate (**7z**).

Eb. 121–123°C/0.2 mmHg. RMN ¹H (CDCl₃) δ (ppm): 1.1 (t, 3H); 1.2 (t, 6H); 2.6 (dq, 2H); 4.1 (dq, 4H); 6.1 (dt, 1H); 6.5 (dt, 1H); 7.3 (s, 5H); 7.3 (d, 1H).

O,O-Diéthyl méthyl-1 diméthyl-2,2 éthenyl-1,2 phosphonate (**7aa**).

Eb. 79–82°C/2 mmHg. RMN ¹H (CDCl₃) δ (ppm): 1.2 (t, 6H); 1.75 (t, 6H); 2.1 (m, 3H); 4.1 (dq, 4H).

O,O-Diéthyl chloro-1 diméthyl-2,2 éthenyl-1,2 phosphonate (**7ab**).

Eb. 88–91°C/1.5 mmHg. RMN ¹H (CDCl₃) δ (ppm): 1.25 (t, 6H); 1.9 (d, 3H); 3.2 (d, 3H); 4.1 (dq, 4H).

O,O-Diéthyl chloro-1 cyclopentyl-2 éthenyl-1,2 phosphonate (**7ac**).

Eb. 101–103°C/1.5 mmHg. RMN ¹H (CDCl₃) δ (ppm): 1.2 (t, 6H); 1.3–2.8 (m, 8H); 4.1 (dq, 4H).

Remerciements

Nous remercions le M.I.R. (France) et S.D.S. Biotech (U.S.A.) pour l'aide accordée à deux d'entre nous (M.P.T.) et (S.L.).

Bibliographie

- 1 M.I. Kabachnik, T.Ya. Medved, N.M. Dyatlova et M.V. Rudomino, *Russ. Chem. Rev.*, 43 (1974) 1554; R. Engel, *Chem. Rev.*, 77 (1977) 349; M.D. Francis et R.R. Martodam dans R.L. Hilderbrand (Réd.), *The role of phosphonates in living systems*, C.R.C. Press, Inc., Boca, Raton, Florida, 1983, p. 55; G.M. Blackburn et T.W. Maciej, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I*, (1985) 1935 et réf. citées.
- 2 (a) W.S. Wadsworth et W.D. Emmons, *J. Am. Chem. Soc.*, 83 (1961) 1733; (b) D. Seyferth et S.S. Marmor, *J. Organomet. Chem.*, 59 (1973) 237; (c) D. Gloyna, H. Köppel et H.G. Henning, *J. Prakt. Chem.*, 316 (1974) 832; (d) H. Paulsen, W. Bartsch et J. Thiem, *Chem. Ber.*, 104 (1971) 2545; (e) H. Paulsen et W. Bartsch, *ibid.*, 108 (1975) 1732; (f) M. Mikolajczyk, S. Grzejszczak, W. Midura et A. Zatorski, *Synthesis* 396 (1976); (g) R.M. Davidson et G.L. Kenyon, *J. Org. Chem.*, 42 (1977) 1030; (h) T.A. Zyblikova, A.V. Il'yasov, E.K. Mukhametzyanova et I.M. Shermergorn, *J. Gen. Chem. USSR*, 52 (1982) 249; (i) J. Seyden-Penne, G. Etemad-Moghadam, T. Bottin-Strzalko et M.P. Simmonin, *Phosphorus and Sulfur*, 18 (1983) 179; (j) G. Etemad-Moghadam et J. Seyden-Penne, *Tetrahedron*, 40 (1984) 5153; (k) M. Rambaud, A. del Vecchio et J. Villieras, *Syn. Comm.*, 14 (1984) 833; (l) W. Waszkuc, T. Janecki et R. Bodalski, *Synthesis*, 1025 (1984).
- 3 A.E. Arbuzov et N.P. Kuschkova, *Zh. Obshch. Khim.*, 6 (1936) 283; G.M. Kosolapoff, *J. Am. Chem. Soc.*, 75 (1953) 1500; A.H. Ford-Moore et J.H. Williams, *J. Chem. Soc.*, (1947) 1465; G.M. Kosolapoff, *J. Chem. Soc.*, 3092 (1955); J.A. Cade, *J. Chem. Soc.*, 2266 (1959); P. Mastalerz, *Rocz. Chem.*, 33 (1965) 985; *The Procter and Gamble Company U.S. Patent 3.251.907*, *Chem. Abstr.*, 65 (1966) 3908f; R. Neiklein, W. Haussmann et E. Heukelbach, *Chem. Ber.*, 99 (1966) 1252; H. Gross, B. Costisella et L. Maase, *J. Prakt. Chem.*, 311 (1969) 577; G. Paul et E. Herrmann, *Z. Chem.*, 22 (1982) 307.
- 4 G. Schwarzenbach et J. Zurc, *Monatsh. Chem.*, 81 (1950) 202; K. Moedritzer et R.R. Irani, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 22 (1961) 297; K.A. Petrov, F.L. Makljaev et N.K. Bliznjuk, *Zh. Obshch. Khim.*, 30 (1960) 1602; J.J. Richard, K.E. Burke, J.W. O'Laughlin et C.V. Banks, *J. Am. Chem. Soc.*, 83 (1961) 1722; T. Czekanski, H. Gross et B. Costisella, *J. Prakt. Chem.*, 324 (1982) 527; T. Czekanski, H. Gross et B. Costisella, *Ger. (East) DD 201-448*; *Chem. Abstr.*, 100 (1984) 139342q; T. Czekanski, W. Hartmann, B. Costisella, J. Gloede, H. Gross et B. Johannsen, *Ger. (East) DD 206 557*; *CA* 101.192196s (1984).
- 5 U. Lachmann, H.G. Henning et D. Gloyna, *J. Prakt. Chem.*, 318 (1976) 489; A.A. Prishchenko, G.G. Kolesnikova, Z.S. Novikova et I.F. Lutsenko, *Zh. Obshch. Khim.*, 51 (1981) 480; *Chem. Abstr.*, 95 (1981) 63313.

- 6 O.T. Quimby, J.D. Carry, D. Allan Nicholson, J.B. Prentice et C.H. Roy, *J. Organomet. Chem.*, 13 (1968) 199; D.W. Hutchinson et G. Semple, *ibid.*, 291 (1985) 145.
- 7 D. Gloyna, K.G. Berndt, H. Köppel et H.G. Henning, *J. Prakt. Chem.*, 319 (1977) 451; H. Gross et B. Costisella, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 7 (1968) 391.
- 8 G.H. Jones, E.K. Hamamura et J.G. Moffatt, *Tetrahedron Lett.*, (1968) 5731.
- 9 (a) A.N. Pudovik et I.V. Konovalova, *J. Gen. Chem. USSR*, 31 (1961) 1580; (b) A.A. Petrov, B.I. Ionin et V.M. Ignat'ev, *Tetrahedron Lett.*, (1968) 15.
- 10 W.F. Gilmore et J.W. Huber, *J. Org. Chem.*, 38 (1973) 1423.
- 11 C.E. Griffin et T.D. Mitchell, *J. Org. Chem.*, 30 (1965) 1935; K.N. Anisimov et A.N. Nesmejanov, *Izv. Akad. Nauk. SSSR Ser. Khim.*, (1956) 16; H.G. Henning et D. Gloyna, *Z. Chem.*, 6 (1966) 28; P. Tavs et H. Weitkamp, *Tetrahedron*, 26 (1970) 5529.
- 12 P. Lester, U.S. Pat. 2 678 335, 1954.
- 13 J.E. Quick et D.L. Venezky, *J. Chem. Eng. Data*, 15 (1970) 377.
- 14 A.H. Ford-Moore et B.J. Perry, *Org. Synth.*, 31 (1951) 33.
- 15 M.P. Teulade, P. Savignac, E. Elia Aboujaoude et N. Collignon, *J. Organomet. Chem.*, soumis.
- 16 R.G. Harvey et E.R. de Sombre, *Topics Phosph. Chem.*, 1 (1964) 57.
- 17 E. Gryszkiewicz-Trochimowski, M. Bousquet et J. Quinchon, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1961) 1222.
- 18 E. Elia Aboujaoude, S. Liégté, N. Collignon, M.P. Teulade et P. Savignac, *Tetrahedron Lett.*, 26 (1985) 4435.
- 19 A. Gupta, K. Sacks, S. Khan, B.E. Tropp et R. Engel, *Synth. Commun.*, 10 (1980) 299.