

PHOSPHONATES α -SILYLÉS $(RO)_2P(O)CR^1R^2SiR^3R^4R^5$ ET α,α -DISILYLÉS $(RO)_2P(O)CR^1[Si(CH_3)_3]_2$; PRÉPARATION ET PROPRIÉTÉS

PHILIPPE SAVIGNAC, MARIE-PAULE TEULADE

Laboratoire de Chimie du Phosphore et des Métaux de Transition, DCPH, Ecole Polytechnique, 91128 Palaiseau Cedex (France)

et NOËL COLLIGNON

Laboratoire des Composés Organophosphorés, Groupe de Chimie Organique, INSA BP 08, F-76130 Mont Saint Aignan (France)

(Reçu le 6 novembre 1986)

Summary

Phosphonoalkylation of trisubstituted chlorosilanes in the presence of excess $i\text{-Pr}_2\text{NLi}$ has been examined to establish the steric and electrophilic properties of each silane. A similar sequence has been developed for the introduction of two $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ groups. The Si-C bond cleavage clearly demonstrates the protecting effect of trisubstituted silyl groups; but the silyl groups do not influence the formation of vinylphosphonates in the Peterson reaction.

Résumé

La phosphonoalkylation par voie organolithienne de chlorosilanes trisubstitués en présence de diisopropylamidure de lithium est examinée en fonction de l'encombrement et de l'électrophilie du chlorosilane. La même séquence est étendue à l'introduction de deux groupes $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$. L'étude de la coupure de la liaison Si-C met en relief le rôle protecteur du groupe silyle; en revanche, l'examen de la réaction de Peterson ne fait pas apparaître d'influence du groupe silyle sur la stéréochimie des vinylphosphonates formés.

Introduction

La phosphonoalkylation par voie carbanionique du triméthylchlorosilane en présence de diisopropylamidure de lithium (LDA) conduit en une étape aux structures phosphoniques α -silylées via leurs espèces carbanioniques [1]. La souplesse de réalisation de ce procédé nous a incité à l'étendre aux trialkylchlorosilanes moins communs traditionnellement utilisés et appréciés pour leurs propriétés électrophile et stérique. L'encombrement de ces chlorosilanes représentant a priori

l'obstacle principal à leur greffage sur une structure phosphonique alors que leur absence de polarité constitue à l'inverse un facteur favorable, nous avons pour chaque chlorosilane évalué leur capacité d'association et déterminé les conditions limites de réaction.

L'introduction de groupes silyles d'encombrement différent doit s'accompagner pour chaque phosphonate α -silylé d'une modification de réactivité. Nous les comparons dans deux réactions mettant en jeu les propriétés oxophiles du silicium, la coupure Si-C en milieu basique [2] et la réaction de Peterson [3].

Schéma de synthèse et résultats

Nous avons décrit le principe synthétique dans le cas du triméthylchlorosilane [1]. Il repose sur la phosphonoalkylation par voie carbanionique d'un trialkylchlorosilane en présence de deux équivalents de diisopropylamidure de lithium. La base en excès assure le rôle d'agent métallant du phosphonate **1** puis de relais entre les carbanions **2** et **4** qu'elle maintient sous forme métallée jusqu'à conversion totale de **2** en **4**. Ce procédé libère spécifiquement et quantitativement les carbanions phosphonates α -silylés **4** immédiatement engageables dans une réaction ultérieure (neutralisation, alkylation, aldolisation) (Schéma 1).

Nous avons pris six chlorosilanes trisubstitués d'environnement et d'électrophilie différents que nous classons **3a-3g** par rapport au $\text{ClSi}(\text{CH}_3)_3$ (**3e**) pris comme référence.

Nous les opposons à des carbanions lithiés α -phosphonylés **2** primaires ($\text{R}^1 = \text{H}$) ou secondaires ($\text{R}^1 = \text{CH}_3$) d'encombrement croissant sur l'atome de phosphore ($\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$, $i\text{-C}_3\text{H}_7$). L'ensemble des résultats relatifs au Schéma 1 est regroupé dans le Tableau 1.

Le trialkylchlorosilane (**3**) est additionné à **2** à basse température et le milieu réactionnel lentement ramené à 0°C . A cette température on contrôle par RMN ^{31}P

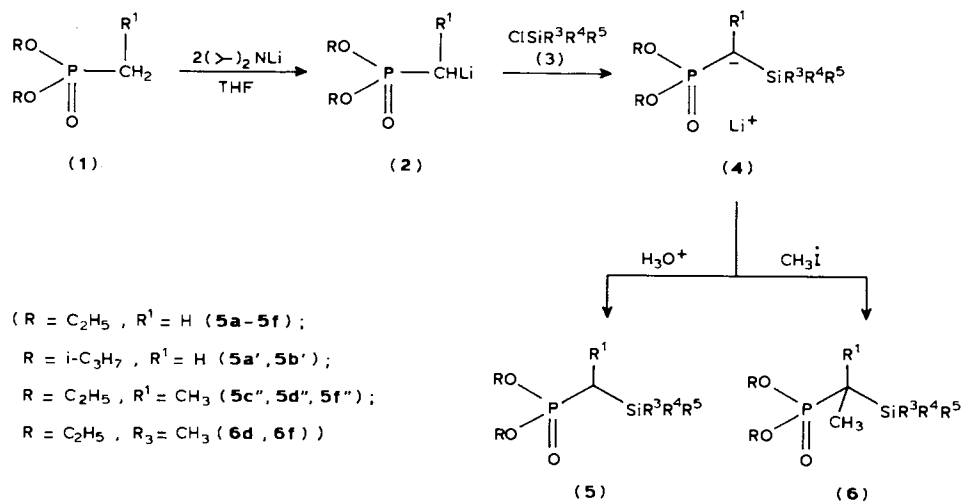
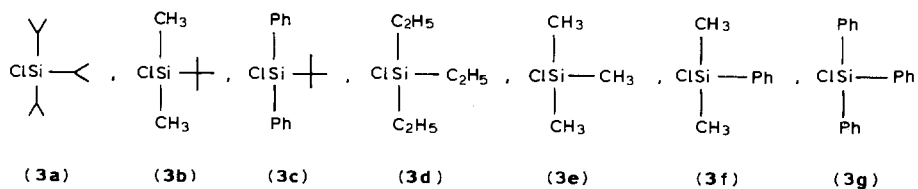


SCHÉMA 1



l'avancement de la réaction et la stabilité des espèces carbanioniques formées (4).

Les chlorosilanes **3a** et **3b** ne réagissent qu'avec les carbanions α -phosphonylés (2) primaires (essais 5a–5b'). Les essais 5a' et 5b' révèlent que l'encombrement propre du phosphonyle (R) n'a pas d'influence sur la condensation et que seul l'encombrement du carbanion (R¹) est déterminant.

Le chlorosilane **3c** partiellement désactivé ne réagit pas à basse température. Après réchauffement l'anion correspondant **4c** est à peine formé (~10%); ce pourcentage s'élève à 70% après 2 h à 0°C pour devenir maximum après 2 h supplémentaires à 35°C (essai 5c). Le chlorosilane **3c** est le premier de la série qui réagisse avec un carbanion α -phosphonylé (2) secondaire (essai 5c''). La réaction nécessite un chauffage prolongé (6 h) à 40°C.

Les chlorosilanes **3d** et **3f** ont une réactivité comparable à **3e**. Ils réagissent dès la basse température avec les carbanions α -phosphonylés 2 primaires et secondaires. Les carbanions tertiaires **4d''** et **4f''** sont directement méthylés pour conduire aux phosphonates α -silylés totalement substitués sur le carbone de jonction (R¹ = R² = CH₃) (essais 6d et 6f).

Avec le chlorosilane **3g** on retrouve les difficultés de **3c** encore plus prononcées; que le carbanion α -phosphonylé (2) soit primaire ou secondaire le couplage demeure incomplet (50–60%).

TABLEAU 1
PRODUITS 5 ET 6 OBTENUS À PARTIR DE 2

Essai ^a	R	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	RMN ³¹ P(THF) δ (ppm) 4	Rdt. (%)	RMN ³¹ P(CDCl ₃) δ (ppm) 5 et 6
5a	C ₂ H ₅	H	H	i-C ₃ H ₇	i-C ₃ H ₇	i-C ₃ H ₇	+52.4	91	+31.4
5a'	i-C ₃ H ₇	H	H	–	–	–	+51.6	80	+29.2
5b	C ₂ H ₅	H	H	CH ₃	CH ₃	t-C ₄ H ₉	+52.8	85	+31.1
5b'	i-C ₃ H ₇	H	H	–	–	–	+51.2	84	+29.3
5c	C ₂ H ₅	H	H	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	t-C ₄ H ₉	+50.7	96 ^b	+28.8
5c''	C ₂ H ₅	CH ₃	H	–	–	–	+51.2	94 ^b	+31.8
5d	C ₂ H ₅	H	H	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	+52.3	91	+30.9
5d''	C ₂ H ₅	CH ₃	H	–	–	–	+52.6	90	+33.9
6d	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	–	–	–	–	91	+35.5
5f	C ₂ H ₅	H	H	CH ₃	CH ₃	C ₆ H ₅	+51.6	90	+29.4
5f''	C ₂ H ₅	CH ₃	H	–	–	–	+51.3	91	+32.8
6f	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	–	–	–	–	87	+34.9

^a La lettre (a–f) désigne le groupe silyle, la lettre primée (a', b') caractérise les substituants du phosphore différents du groupe ethyle et la lettre doublement primée (c'', d'', f'') la substitution du carbone en α par CH₃I. Les numéros d'essais sont aussi ceux des produits d'arrivée. ^b Rdt. (%) calculé après filtration sur colonne de silice.

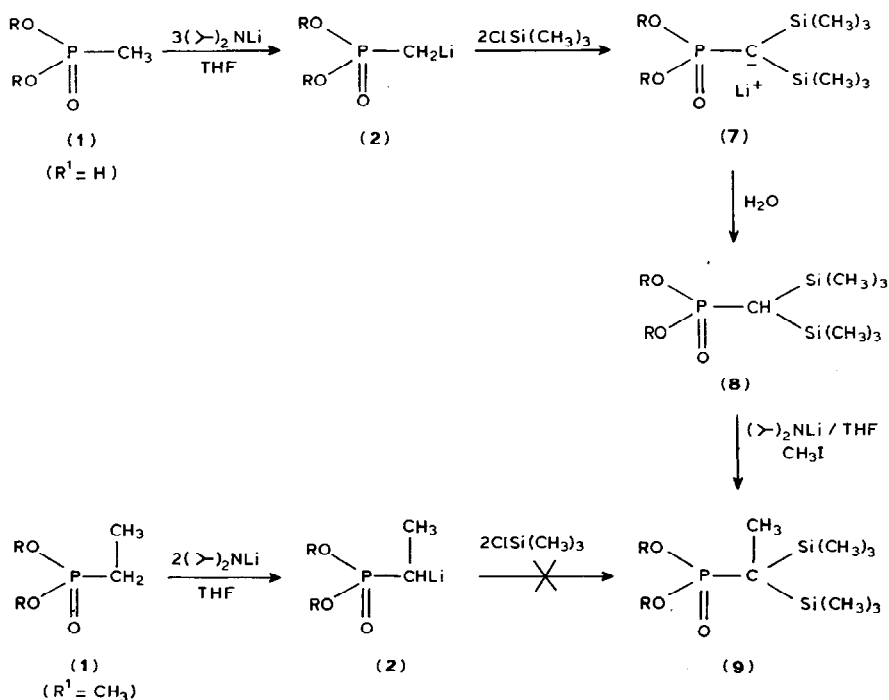


SCHÉMA 2

Tous les carbanions phosphonates α -silylés **4** possèdent en commun une parfaite stabilité; cette propriété permet d'envisager pour chacun une plage de réactivité étendue et ainsi d'adapter les conditions de réaction.

Nous avons abordé la disilylation des carbanions α -phosphonylés **2** seulement dans le cas de $\text{ClSi}(\text{CH}_3)_3$ (**3e**) qui représente le meilleur compromis entre réactivité, encombrement et disponibilité. La réaction se déroule favorablement dans des conditions étroites (Schéma 2). Le carbanion α -phosphonylé **2** doit être primaire et le phosphore lui-même peu encombré ($R = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$). En présence d'un excès de diisopropylamidure de lithium (3 équiv.) on observe après retour à 0°C une

TABLEAU 2
PRODUITS **8** ET **9** OBTENUS A PARTIR DE **2**

Essai ^a	R	RMN ³¹ P (THF) δ (ppm) 7	Rdt.(%)	RMN ³¹ P (CDCl ₃) δ (ppm) 8 et 9
8e	CH ₃	+ 48.9	68	+ 34.3
9c	CH ₃		91	+ 36.0
8e'	C ₂ H ₅	+ 45.0	85	+ 31.5
9e'	C ₂ H ₅		92	+ 34.8
8c''	i-C ₃ H ₇	+ 43.0	25	+ 29.4


^a La lettre (e) désigne le groupe silyle, les lettres primées (e' et e'') caractérisent les substituants du phosphore, différents du groupe éthyle. Les numéros d'essai sont aussi ceux des produits d'arrivée.

disilylation presque complète. Le carbanion tertiaire correspondant **7** est formé à plus de 80%; le complément représente l'espèce monosilylée **4** qui en RMN de ^{31}P résonne à champ plus faible.

Avec un carbanion α -phosphonylé **2** secondaire ($\text{R}^1 = \text{CH}_3$) l'encombrement du carbone limite la réaction à la monosilylation. L'environnement propre du phosphore n'exerce pas d'influence aussi nette et s'il n'empêche pas la réaction de se dérouler il la ralentit considérablement (essai 8e'', Tableau 2).

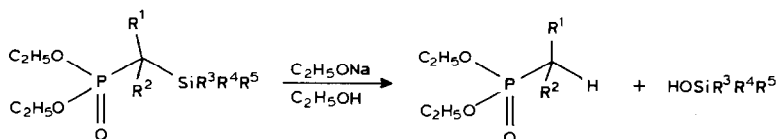
Malgré l'échec de la disilylation des carbanions α -phosphonylés **2** secondaires, la préparation des composés totalement substitués sur le carbone de jonction **9** est réalisée indirectement après isolement de **8** que l'on métalle au diisopropylamidure de lithium puis oppose à l'iodure de méthyle; la réaction est immédiate et totale (essais 9e et 9e') (Schéma 2). L'ensemble des résultats relatifs au Schéma 2 est regroupé dans le Tableau 2.

Stabilité en milieu basique des phosphonates α -silylés (**5** et **6**)

L'hydrolyse des carbanions phosphonates α -silylés **4** libère de la lithine susceptible de couper la liaison Si-C par attaque nucléophile du silicium. Le phosphonyle moins oxophile n'entre pas en compétition pour conduire à une coupure P-C [4]. En milieu THF/eau la coupure Si-C par la lithine est lente surtout si le carbone de jonction ne porte pas de groupe activant (Cl , ) elle n'en demeure pas moins intéressante car elle permet d'évaluer le rôle protecteur de chaque groupe silyle en fonction de son propre environnement ou de celui du carbone de jonction. La réaction a été étudiée dans l'éthanol à température ambiante en présence de quantité catalytique d'éthylate de sodium (Schéma 3).

Les composés **5a**, **5b** et **5c** du Tableau 1 demeurent inchangés après 48 h. La première coupure Si-C apparaît avec **5d** qui régénère le phosphonate de départ (**1**, $\text{R}^1 = \text{H}$) après 48 h; le dérivé méthylé **5d''** n'est pas dégradé dans les mêmes conditions. Les composés **5f** et **5f''** sont dégradés en quelques minutes pour **5f** et en 2 h pour **5f''**. En revanche, le composé entièrement substitué **6f** est stable. Soulignons que les phosphonates α -silylés du $\text{ClSi}(\text{CH}_3)_3$ (**3e**) ont en milieu basique un comportement identique à **5f**, **5f''** et **6f**.

La coupure de la liaison Si-C est donc liée à l'encombrement du silicium et du carbone de jonction. Deux silanes se détachent, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ et $\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Ph}$. Cette propriété associée à la réactivité des carbanions phosphonates α -silylés **4** permet d'envisager des réactions sélectives du carbone de jonction suivie d'élimination du groupe silyle.



(R^1 et $\text{R}^2 = \text{H}, \text{CH}_3$)

SCHÉMA 3

Reaction de Peterson

A notre connaissance la réaction de Peterson n'a été réalisée qu'avec des carbanions phosphonates α -silylés porteurs d'un groupe $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ [3]. Cette réaction sous contrôle cinétique est connue pour avoir une faible stéréosélectivité. Nous nous sommes proposés de vérifier si les phosphonates α -silylés décrits dans ce mémoire avaient un comportement identique quel que soit l'environnement du silicium.

Nous avons d'abord vérifié que l'élimination de silanol était indépendante de l'environnement et de l'électrophilie du groupe phosphoré. Pour cela nous avons préparé trois phosphonates α -silylés porteurs de substituants différents sur le phosphore ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, i\text{-C}_3\text{H}_7$) et identiques sur le silicium ($\text{R}^3 = \text{R}^4 = \text{R}^5 = \text{CH}_3$). En présence d'acétaldéhyde on observe pour chaque exemple une stéréosélectivité faible quoique toujours favorable à l'isomère (*Z*) (Schéma 4).

Ensuite nous avons pris le diméthylméthylphosphonate (**1**, $\text{R} = \text{CH}_3, \text{R}^1 = \text{H}$) qui associe encombrement minimum et électrophilie maximum sur le phosphore et nous l'avons couplé à quatre groupes silylés différents (Schéma 5).

Chaque exemple ayant été répété deux fois, on observe toujours l'élimination régiospécifique du groupe silylé quel qu'il soit et constate que l'environnement du silicium n'exerce pas de contrôle sur la stéréochimie de la réaction. Un seul exemple se détache avec $\text{Si}(i\text{-C}_3\text{H}_7)_3$ mais il est à considérer avec prudence car toujours incomplet.

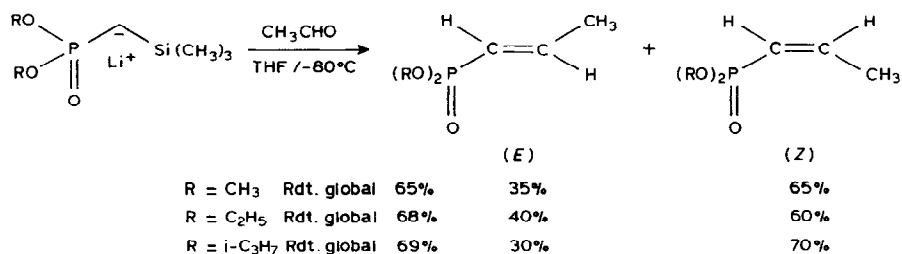


SCHÉMA 4

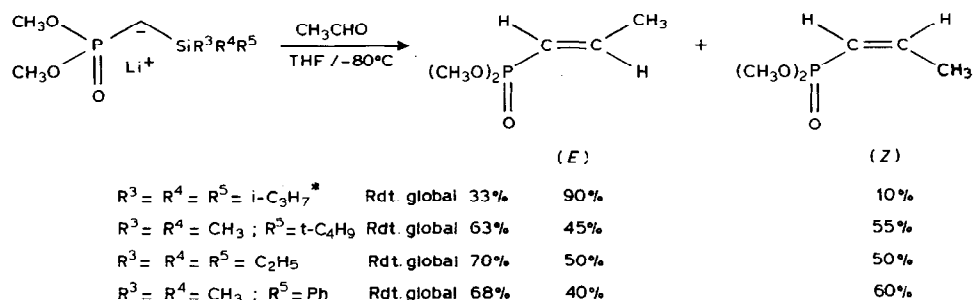


SCHÉMA 5. * Réaction toujours incomplète.

Conclusion

De cette étude on retiendra les points suivants. La silylation d'un carbanion α -phosphonylé dépend beaucoup de l'électrophilie du trialkylchlorosilane et peu de son environnement; cette absence de restriction stérique permet d'accéder à des associations phosphonyle-silyle d'encombrement peu commun. Potentiellement ces associations constituent des structures phosphoniques protégées dont les propriétés sont exploitables dans les réactions à processus intermoléculaires mais en revanche inexploitable dans les processus intramoléculaires.

Partie expérimentale

Les spectres de RMN ^1H sont enregistrés sur spectromètre Bruker WP 80; 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 WP 80.

Préparation des anions trialkylsilylalkylphosphonates lithiés 4; mode opératoire général.

Dans un ballon à quatre 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 diisopropyl amine dans 70 ml de THF. Après quelques minutes d'agitation, la solution est refroidie à -80°C ; elle devient trouble. A la même température on introduit l'alkylphosphonate de dialkyle (1) (0.05 mol) dans 20 ml de THF; la solution redevient limpide. L'agitation est maintenue 5 min entre -80°C et -65°C puis refroidit à nouveau à -80°C et additionne le chlorosilane 3 (0.0525 mol) dans 20 ml de THF. La solution agitée 15 min à -80°C est progressivement réchauffée jusqu'à 0°C pour compléter la réaction. La solution est limpide et incolore; elle peut être conservée à cette température sans dégradation.

Ce mode opératoire est applicable aux essais 5a, 5a', 5b, 5b', 5d, 5d'', 5f, 5f'' du Tableau 1. Pour l'essai 5c on ramène la solution à 0°C dès que l'addition du chlorosilane 3c est achevée; après 4 h entre 0 et 5°C on achève la condensation en chauffant 2 h à 35°C puis abandonne la nuit à température ambiante. Pour l'essai 5c'' on ramène la solution à température ambiante dès que l'addition du chlorosilane (3c) est achevée l'on chauffe à $+40^\circ\text{C}$ pendant 6 h puis abandonne la nuit à température ambiante.

(a) *Hydrolyse acide des anions 4; obtention des composés 5.* La solution de THF contenant l'anion 4 est refroidie à -20°C ; à cette température on additionne goutte à goutte une solution d'acide HCl dilué (5 à 6 N) en contrôlant le pH jusqu'à ce que celui-ci soit acide. La solution ramenée à température ambiante est décantée et extraite à l'éther (4×30 ml). Les phases organiques sont rassemblées, décantées, lavées à l'eau puis séchées sur sulfate de sodium. Après évaporation du solvant sous vide, on récupère un liquide parfois souillé de chlorhydrate de diisopropylamine dont on se débarrasse avant distillation en reprenant le liquide brut à l'éther pendant une nuit. Tous les composés cités sauf 5c et 5c'' sont distillés sous le vide de la pompe à palettes.

(b) alkylation des anions **4d''** et **4f''**; obtention des composés **6d** et **6f**. La solution de THF contenant les anions **4d''** ou **4f''** est refroidie à -50°C ; à cette température on additionne goutte à goutte 7.9 g (0.055 mol) d'iodure de méthyle dans 10 ml de THF; la solution est progressivement réchauffée jusqu'à température ambiante, hydrolysée et traitée comme précédemment.

O,O-Diéthyl triisopropylsilylméthylphosphonate (**5a**). Eb. $130\text{--}133^{\circ}\text{C}/2$ mmHg. RMN ^1H (CDCl_3), δ (ppm): 1.0 (m, 21H); 1.1 (d, 2H) $^2J(\text{PH})$ 22.9 Hz; 1.24 (t, 6H); 4.0 (qi, 4H).

O,O-Diisopropyl triisopropylsilylméthylphosphonate (**5a'**). Eb. $104\text{--}106^{\circ}\text{C}/0.5$ mmHg. RMN ^1H (CDCl_3), δ (ppm): 1.0 (m, 21H); 1.0 (d, 2H) $^2J(\text{PH})$ 23.4 Hz; 1.2 (d, 12H); 4.5 (dsep, 2H).

O,O-Diéthyl diméthylterbutylsilylméthylphosphonate (**5b**). Eb. $89\text{--}91^{\circ}\text{C}/1$ mmHg. RMN ^1H (CDCl_3), δ (ppm): 0.11 (s, 6H); 0.84 (s, 9H); 1.1 (d, 2H) $^2J(\text{PH})$ 22.7 Hz; 1.27 (t, 6H); 4.0 (qi, 4H).

O,O-Diisopropyl diméthylterbutylsilylméthylphosphonate (**5b'**). Eb. $94\text{--}96^{\circ}\text{C}/1$ mmHg. RMN ^1H (CDCl_3), δ (ppm): 0.11 (s, 6H); 0.84 (s, 9H); 1.0 (d, 1H) $^2J(\text{PH})$ 22.7 Hz; 1.27 (d, 12H); 4.64 (dsep, 2H).

O,O-Diéthyl diphenylterbutylsilylméthylphosphonate (**5c**). Le brut est filtré sur silice chromagel 60 Å CC 70–200 mesh, pH 6.5, solvant $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$. RMN ^1H (CDCl_3), δ (ppm): 1.28 (t, 6H); 1.34 (s, 9H); 1.92 (d, 2H) $^2J(\text{PH})$ 23.2 Hz; 4.02 (qi, 4H); 7.2–7.8 (m, 10H).

O,O-Diéthyl diphenylterbutyléthylphosphonate (**5c''**). Le brut est filtré sur silice chromagel 60 Å CC 70–200 mesh, pH 6.5, solvant $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$. RMN ^1H (CDCl_3), δ (ppm): 0.9–1.6 (m, 19H); 2.0 (dq, 1H); 4.0 (qi, 4H); 7.2–7.8 (m, 10H).

O,O-Diéthyl triéthylsilylméthylphosphonate (**5d**). Eb. $104\text{--}106^{\circ}\text{C}/1.5$ mmHg. RMN ^1H (CDCl_3), δ (ppm): 0.5–1.1 (m, 15H); 1.09 (d, 2H) $^2J(\text{PH})$ 22.7 Hz; 1.28 (t, 6H); 4.0 (qi, 4H).

O,O-Diéthyl triéthylsilyléthylphosphonate (**5d''**). Eb. $108\text{--}111^{\circ}\text{C}/1.5$ mmHg. RMN ^1H (CDCl_3), δ (ppm): 0.5–1.1 (m, 16H); 1.10 (dd, 3H); 1.29 (t, 6H); 4.05 (qi, 4H).

O,O-Diéthyl triéthylsilyldiméthylméthylphosphonate (**6d**). Eb. $112\text{--}115^{\circ}\text{C}/1.5$ mmHg. RMN ^1H (CDCl_3), δ (ppm): 0.5–1.1 (m, 15H); 1.15 (d, 6H) $^3J(\text{PH})$ 18.0 Hz; 1.28 (t, 6H); 4.05 (qi, 4H).

O,O-Diéthyl diméthylphénylsilylméthylphosphonate (**5f**). Eb. $127\text{--}131^{\circ}\text{C}/1.5$ mmHg. RMN ^1H (CDCl_3), δ (ppm): 0.45 (s, 6H); 1.23 (t, 6H); 1.36 (d, 2H) $^2J(\text{PH})$ 22 Hz; 4.05 (qi, 4H); 7.2–7.6 (m, 5H).

O,O-Diéthyl diméthylphénylsilyléthylphosphonate (**5f''**). Eb. $125\text{--}128^{\circ}\text{C}/1$ mmHg. RMN ^1H (CDCl_3), δ (ppm): 0.45 (d, 6H); 1.10 (dd, 3H); 1.24 (t, 6H); 1.4–1.7 (dq, 1H); 4.0 (qi, 4H); 7.2–7.5 (m, 5H).

O,O-Diéthyl diméthylphénylsilyldiméthylméthylphosphonate (**6f**). Eb. $124\text{--}126^{\circ}\text{C}/0.5$ mmHg. RMN ^1H (CDCl_3), δ (ppm): 0.45 (s, 6H); 1.13 (d, 6H) $^3J(\text{PH})$ 18.3 Hz; 1.25 (t, 6H); 4.01 (qi, 4H); 7.2–7.6 (m, 5H).

Préparation des composés disilylés (8); exemple du O,O-diéthyl bis[triméthylsilyl]méthylphosphonate (8e')

Dans un montage identique au précédent on place 105 ml de n-BuLi dans l'hexane (0.157 mol). A -20°C on ajoute 17 g (0.168 mol) de diisopropylamine dans 80 ml de THF. Après quelques minutes d'agitation la solution est refroidie à

– 80 °C et l'on introduit le *O,O*-diéthyl méthylphosphonate (**1**, R = C₂H₅, R¹ = H) (0.05 mol) 7.6 g dans 20 ml de THF. L'agitation est maintenue 5 min. à – 80 °C puis additionne le triméthylchlorosilane 13 g (0.119 mol) dans 20 ml de THF. Après addition on réchauffe la solution à – 55 °C et demeure 1 h à cette température. La solution est limpide et incolore. On hydrolyse par H₂O (40 ml), décante, extrait à l'éther (4 × 30 ml) sèche et concentre. Rdt. 86%. Eb. 87–89 °C/1 mmHg. RMN ¹H (CDCl₃) δ (ppm): 0.13 (s, 18H); 0.63 (d, 3H) ²J(PH) 25.1 Hz; 1.27 (t, 6H); 4.05 (qi, 4H). Cristallise à température ambiante en longues aiguilles.

O,O-Diméthyl bis[triméthylsilyl]méthylphosphonate (**8e**). Eb. 85–88 °C/1.5 mmHg. RMN ¹H (CDCl₃) δ (ppm): 0.19 (s, 18H); 0.70 (d, 1H) ²J(PH) 25.1 Hz; 3.68 (d, 6H) ³J(PH) 11.2 Hz.

O,O-Diisopropyl bis[triméthylsilyl]méthylphosphonate (**8e''**). Eb. 93–95 °C/1 mmHg. RMN ¹H (CDCl₃) δ (ppm): 0.19 (s, 18H); 0.5 (d, 1H) ²J(PH) 24.9 Hz; 1.29 (d, 12H); 4.6 (dsep, 2H).

Alkylation des anions 7, obtention des composés 9e et 9e'

Dans un montage identique au précédent, on place 35 ml de n-BuLi dans l'hexane (0.0525 mol). A – 20 °C, on ajoute 5.9 g (0.0584 mol) de diisopropylamine dans 35 ml de THF. Après quelques minutes d'agitation, la solution est refroidie à – 50 °C et l'on introduit **8e** (R = CH₃) ou **8e'** (R = C₂H₅) (0.05 mol) dans 20 ml THF. L'agitation est maintenue 15 min à – 50 °C puis on additionne 8.3 g (0.0584 mol) d'iodure de méthyle dans 10 ml de THF. On ramène progressivement la solution à température ambiante, hydrolyse et traite comme précédemment.

O,O-Diméthyl bis[triméthylsilyl]éthylphosphonate (**9e**). Eb. 89–92 °C/1.5 mmHg. RMN ¹H (CDCl₃) δ (ppm): 0.10 (s, 18H); 1.18 (d, 3H) ³J(PH) 19.0 Hz; 3.65 (d, 6H) ³J(PH) 10.7 Hz.

O,O-Diéthyl bis[triméthylsilyl]éthylphosphonate (**9e'**). Eb. 96–99 °C/1.8 mmHg. RMN ¹H (CDCl₃) δ (ppm): 0.13 (s, 18H); 1.2 (d, 3H) ³J(PH) 19.3 Hz; 1.27 (t, 6H); 4.05 (qi, 4H).

Détermination de la stabilité en milieu basique des phosphonates α-silylés (5 et 6)

Dans un tube de RMN de 10 mm soigneusement dégazé on place 0.300 g de phosphonate α-silylé que l'on dissout dans 2 ml d'éthanol anhydre; on ajoute ensuite une trace de sodium métallique. On suit l'évolution de la réaction en procédant à intervalles réguliers à l'enregistrement des spectres de RMN ³¹P.

Réaction de Peterson; processus général

Les carbanions phosphonates α-silylés **4** expérimentés dans les Schémas 4 et 5 sont préparés comme il est décrit au mode opératoire général. A ces anions refroidis à – 80 °C on ajoute l'acétaldéhyde en excès (+ 10%) en solution dans le THF puis ramène la solution à température ambiante, hydrolyse, extrait à l'éther plusieurs fois, sèche et concentre. On détermine la proportion des isomères (*E*) et (*Z*) par RMN de ³¹P, sur le brut de réaction mis en solution dans CDCl₃.

Bibliographie

- 1 E.E. Aboujaoude, S. Liétjé, N. Collignon, M.P. Teulade, et P. Savignac, *Synthesis*, sous presse.
- 2 C. Eaborn, et R.W. Bott, dans A.G. McDiarmid (Ed.), *Organometallic compounds of the Group IV*

- elements. Marcel Dekker Inc. New York, 1968, Vol. I. D.A. Armitage, dans G. Wilkinson (Ed.) *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Pergamon Press, Oxford, 1982, Vol II.
- 3 D.J. Peterson, *J. Org. Chem.*, 33 (1968) 780; I. Fleming, *Chem. Ind. (London)*, (1975) 449; T.H. Chan, *Acc. Chem. Res.*, 10 (1977) 442; E.W. Colvin, *Chem. Soc. Rev.*, 7 (1978) 15; I. Fleming, in *Comprehensive Organic Chemistry*, dans D.H.R. Barton, et W.D. Ollis (Eds.), Pergamon Oxford, 1979, Vol III; I. Fleming, *Chimica*, 34 (1980) 265; P. Magnus, *Aldrichimica Acta*, 13 (1980) 43; I. Fleming, *Chem. Soc. Rev.*, 10 (1981) 83; L.A. Paquette, *Science* 217 (1982) 783; W.P. Weber, dans: *Silicon Reagents for Organic Synthesis*, Springer-Verlag, New-York, 1983; C. Trindle, J.T. Hwang, et F.A. Carey, *J. Org. Chem.* 38 (1973) 2664; L. Birkofer, A. Ritter, et H. Widen, *Chem. Ber.*, 95 (1962) 971; H. Gilman, et R.A. Tomasi, *J. Org. Chem.*, 27 (1962) 3647; F.A. Carey et A.S. Court, *J. Org. Chem.*, 37 (1972) 939; D.J. Ager, *Synthesis*, (1984) 384.
- 4 U. Lachmann, H.G. Henning, et D. Gloyna, *J. Prakt. Chem.*, 318 (1976) 489; A.A. Prishchenko, G.G. Kolcsnikova, Z.S. Novikova, et I.F. Lutsenko, *Zh. Obshch. Khim.* 51 (1981) 480; *Chem. Abstr.* 95 (1981) 63313; M.P. Teulade, P. Savignac, E.E. Aboujaoude, S. Liétjé, et N. Collignon, *J. Organomet. Chem.*, 304 (1986) 283.