

## Le *O,O*-diéthyltriméthylsilylchlorométhylphosphonate $\alpha$ -lithié ( $C_2H_5O$ )<sub>2</sub>P(O)C(Cl)Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Li

### I. Préparations et propriétés

Marie-Paule Teulade et Philippe Savignac

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

(Reçu le 23 juin 1987)

#### Abstract

Silylation of either chloromethyl- or trichloromethyl-phosphonate in the presence of excess *n*-BuLi leads to the quantitative generation of lithiated trimethylsilylchloromethylphosphonates. This stable type of anion can be protonated, deuterated or alkylated. Compounds thus obtained can be desilylated in basic medium, or used for the preparation of  $\alpha$ -bromo- and  $\alpha$ -iodo-phosphonates after halogen-metal exchange. Condensation with aliphatic and aromatic aldehydes gives vinylphosphonates without stereochemical control.

#### Résumé

La silylation des chlorométhyl- et trichlorométhylphosphonates de diéthyle en présence de *n*-BuLi en excès conduit à la génération quantitative de triméthylsilylchlorométhylphosphonates  $\alpha$ -lithié. Cet anion stable est protoné, deutéré et alkylé. Les composés obtenus sont désilylés en milieu basique ou engagés après échange halogène-métal dans la préparation de phosphonates  $\alpha$ -bromés et  $\alpha$ -iodés. La condensation avec les aldéhydes aliphatiques et aromatiques conduit aux vinylphosphonates sans contrôle stéréochimique.

---

#### Introduction

Dans toute la gamme des réactions auxquelles a été soumis le carbanion lithié du chlorométhylphosphonate de diéthyle (1), chloration [1], hydroxyalkylation [2], carboxylation [3], hydroxyalkylation-déhalogénéation [4], acylation [5], phosphorylation [6], la silylation n'a jamais été abordée. Comparée à la silylation des carbanions  $\alpha$ -phosponylés non-fonctionnels [7] la silylation de ce carbanion  $\alpha$ -phosponylé

$\alpha$ -chloré a pour première conséquence de le stabiliser; une seconde conséquence est la fragilisation de la liaison C–Si due à la présence simultanée sur ce carbone du chlore et du groupe phosphonyle. C'est à partir de ces deux propriétés que nous avons entrepris l'étude de la préparation et de la réactivité du triméthylsilylchlorométhylphosphonate  $\alpha$ -lithié (**3**).

### Schéma de synthèse

#### *Hydrolyse et deutéroyse de l'anion 3*

L'addition simultanée à basse température du chlorométhylphosphonate (**1**) et du chlorotriméthylsilane au n-BuLi pris en excès (2 équiv.) conduit à l'obtention directe et unique du triméthylsilylchlorométhylphosphonate  $\alpha$ -lithié (**3**). La formation très exothermique de **3** qui résulte de deux échanges hydrogène–métal, l'un précédant la silylation, l'autre lui succédant, exige un contrôle soigneux de la température afin de préserver la première espèce carbanionique instable. Le carbanion **3** est formé quantitativement; il est incolore et conservé à 0 °C sans décomposition (RMN  $^{31}\text{P}$  (THF)  $\delta$  (ppm) +44.6).

Une autre voie d'accès à **3** utilise le trichlorométhylphosphonate (**2**) avec lequel on réalise successivement un premier échange chlore–lithium, la silylation, puis un second échange chlore–lithium. Cet ensemble de réactions très exothermiques nécessite, comme précédemment, un contrôle rigoureux de la température. Quelle que soit la voie choisie, nous opérons entre –85 et –90 °C. Le choix de **1** ou de **2** dépend de leur disponibilité; **1** est un produit industriel commercial relativement peu coûteux alors que **2** est aisément préparable au laboratoire en quantité importante [8].

L'hydrolyse de **3** après quelques minutes à température ambiante, régénère **1** (RMN  $^{31}\text{P}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) +16.0) qui provient de la désilylation rapide de l'espèce protonée **4** par la lithine libérée. La neutralisation préalable de **3** par un acide organique ( $\text{HCOOH}/\text{THF}$ ), suivie d'hydrolyse basique, conduit à **4** isolable et distillable (RMN  $^{31}\text{P}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) +20.4).

Si l'on reproduit ces deux réactions en présence d'eau lourde on isole les phosphonates  $\alpha$ -chlorés bideutérié (**5**) et monodeutérié (**6**). L'efficacité de la deutérioration est particulièrement apparente en RMN du  $^{13}\text{C}$ . Le carbone lié au phosphore qui dans **1** apparaît sous la forme d'un doublet (RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) ( $\text{CH}_2\text{Cl}$ ) 32.6 (d),  $J(\text{CP})$  159.8 Hz), devient un quintuplet dédoublé dans **5** (RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) ( $\text{CD}_2\text{Cl}$ ) 32.2 (dq),  $J(\text{CP})$  159.5 Hz), et un triplet dédoublé dans **6** (RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) ( $\text{CHDCl}$ ) 32.4 (dt),  $J(\text{CP})$  159.8 Hz). L'ensemble des réactions est rassemblé dans le Schéma 1.

#### *Alkylation de l'anion 3 et désilylation*

L'alkylation de **3** donne accès sans ambiguïté aux phosphonates  $\alpha$ -chlorés  $\alpha$ -substitués (**8**). En effet, l'alkylation du carbanion lithié issu de **1** fournit toujours un mélange de phosphonates  $\alpha$ -chlorés mono- et dialkylés résultant d'un échange acide–base. Bien que minoritaire le composé dialkylé n'est pas séparable par distillation du composé monoalkylé. Avec l'emploi du carbanion  $\alpha$ -chloré  $\alpha$ -silylé (**3**), on écarte toute possibilité de dialkylation et obtient un produit tétrasubstitué (**7**) unique. Celui-ci élimine le groupe triméthylsilyle en milieu basique en libérant le phosphonate  $\alpha$ -chloré  $\alpha$ -substitué (**8**) pur (Schéma 2).

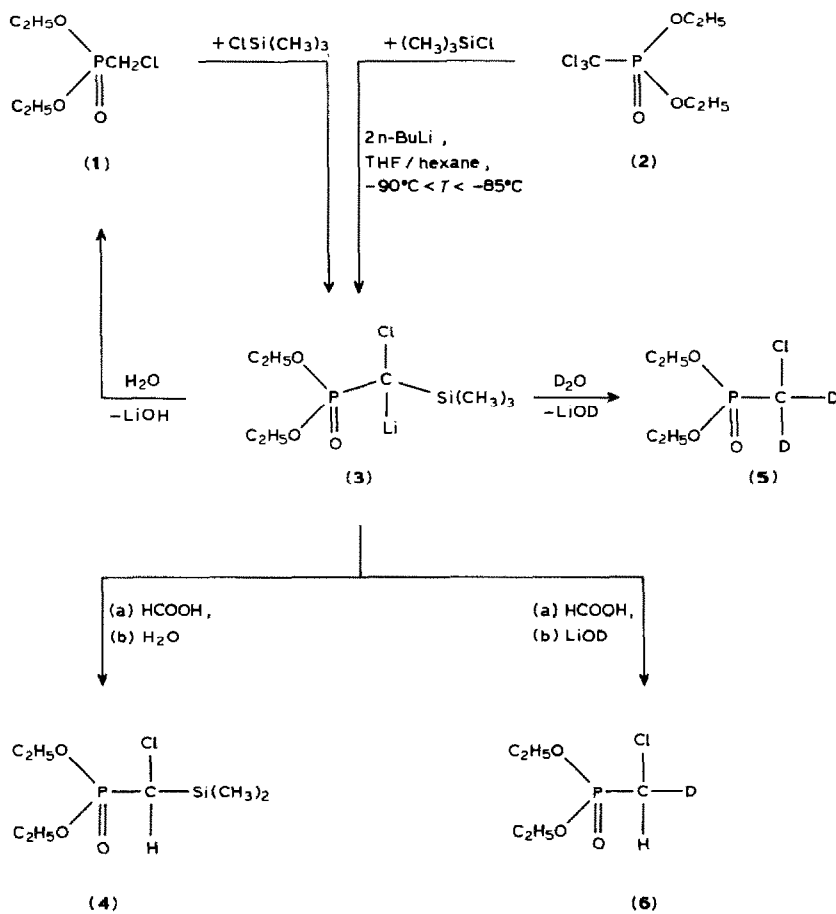


Schéma 1.

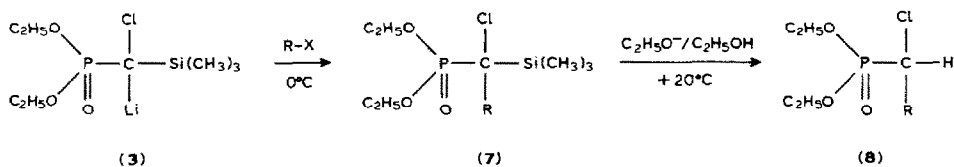


Schéma 2.

Tableau 1

Préparation et RMN  $^{31}\text{P}$  des composés **8**

Produit	RX	Rdt. (%)	RMN $^{31}\text{P}$ $\delta$ (ppm)	
			<b>8</b> ( $\text{CDCl}_3$ )	<b>7</b> (THF)
<b>8a</b>	$\text{CH}_3\text{I}$	91	+18.2	+22.2
<b>8b</b>	$\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$	88	+17.8	+21.4
<b>8c</b>	$n\text{-C}_4\text{H}_9\text{I}$	81	+17.8	+21.5
<b>8d</b>	$\text{BrCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	87	+17.2	+21.0
<b>8e</b>	$\text{BrCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_3$	88	+17.5	+21.2
<b>8f</b>	$\text{BrCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	80	+17.2	+20.0

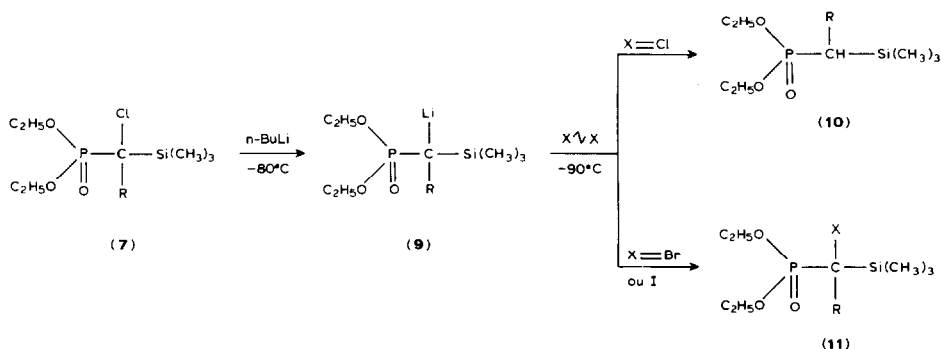


Schéma 3.

Les conditions opératoires sont douces. A 0°C on additionne à **3** un halogénure d'alkyle, iodure, ou bromure activé; la réaction est exothermique et totale en quelques minutes. On élimine le groupe triméthylsilyle en traitant **7** par l'éthylate de lithium ou de sodium, dans l'éthanol. Ce traitement s'effectue soit directement dans le milieu réactionnel, soit après hydrolyse acide et isolement de **7**. Les phosphonates  $\alpha$ -chlorés  $\alpha$ -substitués (**8**) obtenus sont rassemblés dans le Tableau 1.

*Obtention de phosphonates  $\alpha$ -bromés  $\alpha$ -silylés et  $\alpha$ -iodés  $\alpha$ -silylés*

L'obtention quantitative et unique de **7** fournit un intermédiaire utilisable sans isolement ni purification préalable. Traité à basse température par le n-BuLi, **7** conduit par échange halogène-métal à la formation spontanée et quantitative du carbanion **9** stable dont nous avons étudié l'halogénéation par un dihalogéno-1,2-alcane (Schéma 3).

Le dichloro-1,2 éthane conduit uniquement à **10** résultant d'un échange hydrogène-métal. Le dibromo-1,2 éthane conduit au composé  $\alpha$ -bromé (**11**, X = Br) à condition que la remontée en température soit lente afin de favoriser l'échange halogène-métal aux dépens de l'échange hydrogène-métal. Le diodo-1,2 éthane ou l'iode donnent uniquement l'échange halogène-métal avec formation unique du composé  $\alpha$ -iodé (**11**, X = I).

Le traitement à température ambiante du composé  $\alpha$ -bromé  $\alpha$ -silylé (**11**, X = Br) par l'éthylate de sodium dans l'éthanol libère le composé  $\alpha$ -bromé (**12**, X = Br) en

Tableau 2

RMN  $^{31}\text{P}$  des composés **11** (X = Br et X = I)

Produit	R	X	RMN $^{31}\text{P}$ (THF) $\delta$ (ppm)
<b>11a</b>	CH <sub>3</sub>	Br	+ 22.3
<b>11b</b>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Br	+ 21.2
<b>11c</b>	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	Br	+ 21.2
<b>11d</b>	CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	Br	+ 20.8
<b>11e</b>	CH <sub>3</sub>	I	+ 24.6
<b>11f</b>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	I	+ 23.4
<b>11g</b>	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	I	+ 23.6
<b>11h</b>	CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	I	+ 23.0

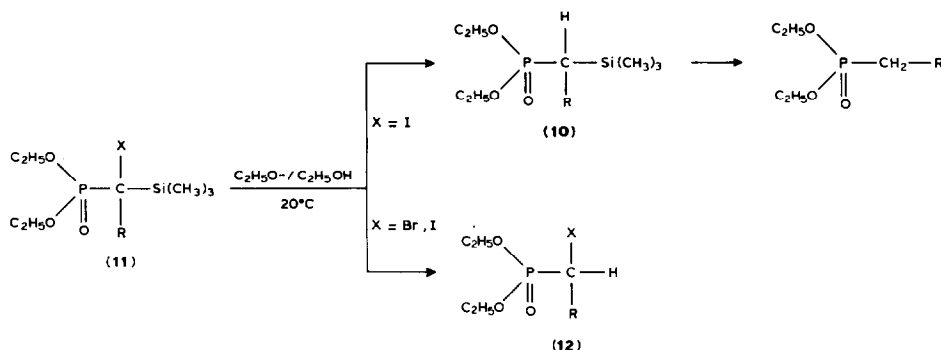


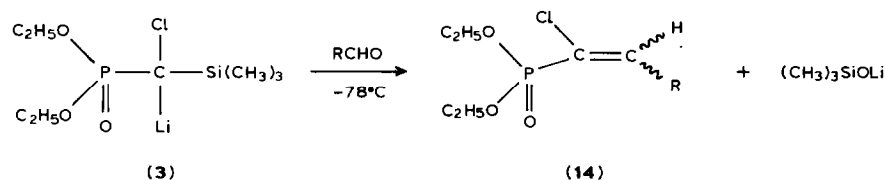
Schéma 4.

éliminant le groupe silyle. Par contre le traitement du composé  $\alpha$ -iodé  $\alpha$ -silylé (**11**,  $\text{X} = \text{I}$ ) libère concurrentement le composé iodé (**12**,  $\text{X} = \text{I}$ ) par élimination du groupe silyle et le composé  $\alpha$ -silylé (**10**) par élimination d'iode, ce dernier éliminant à son tour le groupe silyle (Schéma 4).

Les phosphonates  $\alpha$ -bromés  $\alpha$ -substitués (**12**,  $\text{X} = \text{Br}$ ) obtenus par cette voie sont rassemblés dans le Tableau 3.

#### Condensation de 3 avec un dérivé carbonylé

L'addition d'un aldéhyde aliphatique ou aromatique à une solution de **3** à  $-78^\circ\text{C}$  est exothermique et l'élimination de triméthylsilanol lithié immédiate. Après retour à température ambiante, l'examen du milieu réactionnel par RMN de  $^{31}\text{P}$  révèle l'absence de contrôle stéréochimique [9]. Il y a formation concurrente des deux vinylphosphonates isomères, (*E*)- et (*Z*)-**14**, avec toutefois une proportion de (*Z*) toujours supérieure à (*E*).



(**14a** :  $\text{R} = i\text{-C}_4\text{H}_9$  ; (*Z*) 55% , (*E*) 45% ;

**14b** :  $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$  ; (*Z*) 60% , (*E*) 40% )

Avec les alkylidenediphosphonates  $\alpha$ -chlorés [6], l'isomère (*Z*) est également majoritaire, mais le contrôle stéréochimique nettement meilleur.

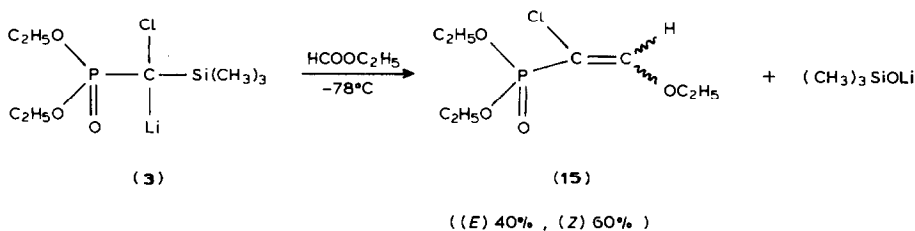
Tableau 3

Préparation et RMN  $^{31}\text{P}$  des composés **12** ( $\text{X} = \text{Br}$ )

Produit	R	Rdt. (%)	RMN $^{31}\text{P}$ ( $\text{CDCl}_3$ ) $\delta$ (ppm)
<b>12a</b>	$\text{CH}_3$	88	+18.2
<b>12b</b>	$\text{C}_2\text{H}_5$	78	+17.4
<b>12c</b>	$n\text{-C}_3\text{H}_7$	80	+17.6
<b>12d</b>	$\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	76	+17.2

Hormis les aldéhydes, nous avons testé deux cétones. L'acétone donne majoritairement le vinylphosphonate attendu accompagné de produit de reprotonation **4**; quant à la cyclopentanone, elle s'énolise totalement pour conduire exclusivement au produit de reprotonation **4**.

D'autres dérivés carbonyles, acétates, carbonates et formiates ont été testés. Seul le formiate réagit totalement pour conduire à un mélange d'éthers d'énols (*E*) et (*Z*) (**15**) en proportions sensiblement équivalentes.



## Conclusion

Ces premiers résultats mettent en évidence l'intérêt des carbanions phosphonates  $\alpha$ -chlorés  $\alpha$ -silylés dont le groupe triméthylsilyle constitue à la fois un élément stabilisant et protecteur. La facilité d'accès à cette espèce carbanionique  $\alpha$ -phosphonylée doit nous permettre d'en développer les propriétés.

## Partie expérimentale

Les spectres de RMN  $^1\text{H}$  sont enregistrés sur spectromètre Bruker WP 80; les abréviations suivantes sont utilisées: s, singulet; d, doublet; t, triplet; q, quadruplet; qi, quintuplet; sex, sextuplet; m, multiplet. Les spectres de RMN  $^{31}\text{P}$  sont enregistrés sur Bruker WP 80; les spectres RMN  $^{13}\text{C}$  sur Bruker AC-200.

### Préparation du *O,O*-diéthyltriméthylsilylchlorométhylphosphonate $\alpha$ -lithié (3)

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 73 ml de *n*-BuLi (1.5 *N*) dans l'hexane (0.11 mol). A  $-20^\circ\text{C}$ , on ajoute 70 ml de THF puis refroidit la solution à  $-90^\circ\text{C}$ . A cette température, on ajoute le *O,O*-diéthyltrichlorométhylphosphonate (**2**) (12.8 g, 0.05 mol) et le chlorotriméthylsilane (6 g, 0.055 mol) dans 25 ml de THF. La réaction est exothermique; on maintient la température entre  $-90$  et  $-85^\circ\text{C}$ . Après addition on agite 15 min avant de réchauffer progressivement. La solution primitivement trouble s'éclaircit et devient limpide vers  $-40^\circ\text{C}$ . Le carbanion **3** est conservé en solution à  $0^\circ\text{C}$  sans dégradation. On procède identiquement avec **1**.

(a) *Hydrolyse de l'anion 3* obtention des phosphonates **1** et **4**. La solution contenant l'anion **3** est réchauffée à  $-50^\circ\text{C}$ . A cette température on additionne 30 ml d'eau; le milieu biphasique est ramené à température ambiante, conservé sous agitation pendant une heure, puis décanté et extrait au  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ( $3 \times 50$  ml). Les phases organiques sont rassemblées, lavées à l'eau et séchées sur sulfate de sodium, puis les solvants chassés sous vide de la trompe à eau. On récupère quasi quanti-

tativement le *O,O*-diéthylchlorométhylphosphonate (**1**) dont les constantes physiques et spectrales ( $^1\text{H}$  et  $^{31}\text{P}$ ) sont identiques à celles d'un échantillon authentique.

A  $-50^\circ\text{C}$  on ajoute à **3** une solution d'acide formique (2.53 g, 0.055 mol) dans le THF (15 ml). Le milieu se trouble instantanément et le formiate de lithium précipite; on réchauffe la solution à température ambiante et ajoute 30 ml d'eau. On décante, extrait à l'éther ( $3 \times 50$  ml), rassemble les phases organiques, lave à l'eau, sèche sur sulfate de sodium, chasse les solvants et distille le liquide incolore obtenu sous vide de la pompe à palettes. Eb.  $78-81^\circ\text{C}/0.4$  mmHg. Rdt. 87%. Le produit est caractérisé par ses spectres  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  et  $^{31}\text{P}$ . RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 0.2 (s, 9H); 1.3 (t, 6H); 3.13 (d, 1H) ( $^2J(\text{PH})$  17.2 Hz); 4.1 (m, 4H). RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm):  $-2.5$  ( $\text{CH}_3$ )<sub>3</sub>; 16.3 ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$ ); 38.6 (d) ( $J(\text{CP})$  135.9 Hz) ( $\text{CHCl}$ ); 77.0 ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$ ).

(b) *Dutérololyse de l'anion 3, obtention des phosphonates 5 et 6.* La solution contenant l'anion **3** est réchauffée à  $-50^\circ\text{C}$ . A cette température on additionne 25 ml d'eau lourde, ramène à température ambiante et conserve sous agitation pendant une heure, puis décante et extrait à l'éther ( $3 \times 50$  ml). Les phases organiques sont rassemblés, séchées sur sulfate de sodium et les solvants chassés. On récupère le *O,O*-diéthylchlorométhylphosphonate bideutérié (**5**) que l'on distille sous vide de la pompe à palettes. Eb.  $84-86^\circ\text{C}/0.9$  mmHg. Rdt. 88%. RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 15.8 ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$ ); 32.26 (dq) ( $J(\text{CP})$  159.5 Hz) ( $\text{CD}_2\text{Cl}$ ); 62.7 ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$ ). RMN  $^{31}\text{P}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) +16.0.

A  $-50^\circ\text{C}$  on ajoute à **3** une solution d'acide formique (2.64 g, 0.0575 mol) dans le THF (15 ml). Le formiate de lithium précipite instantanément; on réchauffe la solution et ajoute de la lithine deutériée en solution dans 25 ml d'eau lourde. On maintient l'agitation à température ambiante pendant une heure puis décante et extrait à l'éther ( $3 \times 50$  ml). Les phases organiques sont rassemblées, séchées sur sulfate de sodium puis les solvants chassés. On récupère le *O,O*-diéthylchlorométhylphosphonate (**6**) que l'on distille. Eb.  $85-87^\circ\text{C}/1$  mmHg. Rdt. 89%. RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 15.8 ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$ ); 32.4 (dt) ( $J(\text{CP})$  159.8 Hz) ( $\text{CHDCI}$ ); 62.7 ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$ ). RMN  $^{31}\text{P}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) +15.9.

(c) *Alkylation de l'anion 3 et désilylation (8).* La solution contenant l'anion **3** est réchauffée à  $0^\circ\text{C}$ . A cette température on additionne l'halogénure d'alkyle (RX), iodiure, ou bromure activé (0.055 mol) dans 15 ml de THF; on enregistre une nette élévation de température. On abandonne à température ambiante sous agitation pendant 1 h, puis hydrolyse par une solution d'HCl dilué ( $\sim 6$  N) jusqu'à pH acide. On décante, extrait au  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ( $3 \times 50$  ml) sèche sur sulfate de sodium et chasse les solvants. Le composé **7** obtenu est mis en solution dans l'éthanol (100 ml) et additionné d'un morceau de lithium ou de sodium métallique. Après 1 h à température ambiante on acidifie par HCl (12 N), concentre et reprend à l'eau (30 ml); on extrait à l'éther ( $3 \times 50$  ml), lave à l'eau, sèche, concentre et distille à la pompe à palettes.

Si l'on ne veut pas isoler le composé tétrasubstitué **7** on ajoute directement à la solution de THF une solution d'éthylate de sodium dans l'éthanol (25 ml) et abandonne sous agitation à température ambiante pendant 2 h; on procède ensuite à l'acidification par HCl dilué.

*O,O*-Diéthylchloro-1 éthylphosphonate (**8a**). Eb.  $74-76^\circ\text{C}/1$  mmHg. RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 1.3 (t, 6H); 1.7 (dd, 3H) ( $^3J(\text{PH})$  16.6 Hz) ( $J(\text{HH})$  7.3 Hz); 3.90 (dq, 1H) ( $^2J(\text{PH})$  9.8 Hz); 4.2 (dq, 4H). RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 15.9

( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$ ); 18.9 ( $\text{CHClCH}_3$ ); 46.3 (d) ( $J$  (CP) 161.7 Hz) ( $\text{CHCl}$ ); 62.8 ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$ ).

*O,O*-Diéthylchloro-1 propylphosphonate (**8b**). Eb. 79–82°C/1 mmHg. RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 1.1 (t, 3H); 1.3 (t, 6H); 1.5–2.3 (m, 2H); 3.7 (dq, 1H) ( $J$ (HH) 3.9 Hz,  $J$ (HH) 9.8 Hz); 4.15 dq, 4H).

*O,O*-Diéthylchloro-1 pentylphosphonate (**8c**). Eb. 92–94°C/1 mmHg. RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 0.7–2.2 (m, 9H); 1.3 (t, 6H); 3.8 (dq, 1H); 4.2 (dq, 4H).

*O,O*-Diéthylchloro-1 butényl-3,4-phosphonate (**8d**). Eb. 86–87°C/1 mmHg. RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 1.3 (t, 6H); 2.3–3.0 (m, 2H); 3.7 (dq, 1H); 4.13 (dq, 4H); 4.9–5.2 (m, 2H); 5.5–6.0 (m, 1H).

*O,O*-Diéthylchloro-1 pentényl-3,4-phosphonate (**8e**). Eb. 93–95°C/1 mmHg. RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 1.3 (t, 6H); 1.6 (m, 3H); 2.2–2.9 (m, 2H); 3.7 (dq, 1H); 4.15 (dq, 4H); 5.3–5.7 (m, 2H).

*O,O*-Diéthylchloro-1 phényl-2 éthylphosphonate (**8f**). Eb. 130–133/0.6 mmHg. RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 1.3 (t, 6H); 2.8–3.6 (m, 3H); 4.1 (m, 4H); 7.1 (m, 5H). RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 15.9 ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$ ); 38.0 ( $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ ); 52.6 (d) ( $J$ (CP) 158 Hz) ( $\text{CHCl}$ ); 63.3 ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$ ); 126–132 ( $\text{C}_6\text{H}_5$ ).

(d) *Phosphonates  $\alpha$ -bromés  $\alpha$ -silylés et  $\alpha$ -iodés  $\alpha$ -silylés (II)*. La solution de THF contenant **7** est refroidie à  $-80^\circ\text{C}$ . A cette température on additionne 36 ml de *n*-BuLi (1.5 *N*) dans l'hexane (0.055 mol); la réaction est peu exothermique; on abandonne 15 min à cette température. On abaisse la température à  $-90^\circ\text{C}$  et additionne (11.2 g, 0.06 mol) de dibromo-1,2 éthane; le réchauffement doit intervenir très lentement, généralement on abandonne la nuit. Le lendemain, on hydrolyse par une solution d'HCl dilué ( $\sim 6$  *N*) jusqu'à pH acide, décante, extrait à l'éther ( $3 \times 50$  ml), sèche sur sulfate de sodium et chasse les solvants.

A la température de  $-90^\circ\text{C}$ , on additionne (9.8 g, 0.055 mol) de diiodo-1,2 éthane; la décoloration est instantanée. On laisse la solution se réchauffer dans la nuit, puis le lendemain hydrolyse par une solution d'HCl dilué ( $\sim 6$  *N*) et traite comme précédemment.

Tous ces intermédiaires **11** sont caractérisés par leurs spectres de RMN  $^{31}\text{P}$  et  $^1\text{H}$ .

(e) *Obtention des composés 12 (X = Br)*. Le composé **11** obtenu est mis en solution dans 100 ml d'éthanol et additionné d'un morceau de sodium; après 30 min à température ambiante on acidifie par HCl (12 *N*), concentre et reprend à l'eau (30 ml); on extrait à l'éther ( $3 \times 50$  ml) lave à l'eau, sèche, concentre et distille à la pompe à palettes.

*O,O*-Diéthylbromo-1 éthylphosphonate (**12a**). Eb. 86–89°C/2 mmHg. RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 1.25 (t, 6H); 1.7 (dd, 3H) ( $^3J$ (PH) 16.6 Hz) ( $J$ (HH) 7.3 Hz); 3.8 (dq, 1H) ( $^2J$ (PH) 9.0 Hz); 4.1 (dq, 4H). RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 16.0 ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$ ); 19.6 ( $\text{CHClCH}_3$ ); 34.5 (d) ( $J$ (CP) 160.0 Hz) ( $\text{CHCl}$ ); 63.1 ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$ ).

*O,O*-Diéthylbromo-1 propylphosphonate (**12b**). Eb. 93–96°C/2 mmHg. RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 1.1 (t, 3H); 1.3 (t, 6H); 1.6–2.3 (m, 2H); 3.65 (dq, 1H); 4.15 (dq, 4H).

*O,O*-diéthylbromo-1 butylphosphonate (**12c**). Eb. 101–103°C/2 mmHg. RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 0.85 (t, 3H); 1.3 (t, 6H); 1.2–2.2 (m, 4H); 3.75 (dq, 1H); 4.15 (dq, t).

*O,O*-diéthylbromo-1 butényl-3,4 phosphonate (**12d**). Eb. 100–102°C/2 mmHg. RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 1.3 (t, 6H); 2.2–3.1 (m, 2H); 3.7 (dq, 1H); 4.15 (dq, 4H); 4.9–5.2 (m, 2H); 5.5–6.1 (m, 1H).



(f) *Oléfination, obtention des vinylphosphonates  $\alpha$ -chlorés (14)*. A la solution de **3** on additionne à  $-78^{\circ}\text{C}$  un aldéhyde aliphatique ou aromatique (0.025 mol) et maintient l'agitation à cette température pendant 30 min. On réchauffe la solution, hydrolyse (30 ml), décante, extrait à l'éther ( $3 \times 50$  ml), sèche et concentre. On obtient un mélange de deux vinylphosphonates isomères (E) et (Z).

*O,O*-Diéthylchloro-1 méthyl-4 pentényl-1,2 phosphonate (**14a**). Eb.  $102\text{--}107^{\circ}\text{C}/1.5$  mmHg. RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 15.8 ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$ ); 21.8 ( $\text{CH}_3$ )<sub>2</sub>; 27.7 (d) ( $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ); 37.5 ( $\text{CH}_2\text{CH}=\text{}$ ); 62.5 ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$ ); 119.0 (d) ( $J(\text{CP})$  104.6 Hz) ( $\text{C}(\text{Cl})$ ); 123.2 (d) ( $J(\text{CP})$  111.5 Hz) ( $\text{C}(\text{Cl})$ ); 145.7 (d) ( $^2J(\text{CP})$  16.9 Hz) ( $=\text{CH}$ ); 149.2 (d) ( $^2J(\text{CP})$  19.4 Hz) ( $=\text{CH}$ ).

*O,O*-Diéthylchloro-1 phényl-2 éthylenyl-1,2 phosphonate (**14b**). Eb.  $145\text{--}148/4$  mmHg. RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 15.9 ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$ ); 62.9 ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$ ); 119.0 (d) ( $J(\text{CP})$  138.9 Hz) ( $\text{C}(\text{Cl})$ ); 123.2 (d) ( $J(\text{CP})$  133.7 Hz) ( $\text{C}(\text{Cl})$ ); 128.8 ( $\text{C}_6\text{H}_5$ ); 141.0 (d) ( $^2J(\text{CP})$  18.7 Hz) ( $=\text{CH}$ ); 144.7 (d) ( $^2J(\text{CP})$  15.7 Hz) ( $=\text{CH}$ ).

(g) *Obtention du O,O-diéthylchloro-1 éthoxy-2 éthylenyl-1,2 phosphonate (15)*. A la solution de **3** on additionne à  $-78^{\circ}\text{C}$  le formiate d'éthyle (4.1 g, 0.055 mol) puis maintient l'agitation à cette température pendant 30 min. On réchauffe la solution, hydrolyse par une solution d'HCl dilué (6 N) jusqu'à pH acide, décante, extrait à l'éther ( $3 \times 50$  ml), sèche, concentre et distille. On obtient **15** en mélange de deux isomères (E) et (Z). Rdt. 90%. Eb.  $104\text{--}109^{\circ}\text{C}/1$  mmHg. RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 1.3 (m, 9H); 4.1 (m, 6H); 6.95 (d, 1H) ( $^3J(\text{PH})$  28.4 Hz); 7.25 (d, 1H) ( $^3J(\text{PH})$  5.6 Hz). RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 14.3 ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}$ ); 15.2 ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OP}$ ); 61.5 ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OP}$ ); 70.2 ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}$ ); 95.0 (d) ( $J(\text{CP})$  223.4 Hz) ( $\text{C}(\text{Cl})$ ); 98.7 (d) ( $J(\text{CP})$  212.1 Hz) ( $\text{C}(\text{Cl})$ ); 156.8 (d) ( $^2J(\text{CP})$  34.3 Hz) ( $=\text{CH}$ ); 157.6 (d) ( $^2J(\text{CP})$  11.1 Hz) ( $=\text{CCH}$ ). RMN  $^{31}\text{P}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) +9.96 (Z); +6.2 (E).

## Bibliographie

- 1 P. Savignac, M. Dreux et P. Coutrot, *Tetrahedron Lett.*, (1975) 609; P. Savignac, J. Petrova, M. Dreux et P. Coutrot, *J. Organomet. Chem.*, 91 (1975) C45; P. Savignac, J. Petrova, M. Dreux et P. Coutrot, *Synthesis*, (1975) 535.
- 2 P. Coutrot et P. Savignac, *Synthesis*, (1978) 34.
- 3 P. Savignac, M. Snoussi et P. Coutrot, *Synth. Comm.*, 8 (1978) 19.
- 4 P. Savignac et P. Coutrot, *Synthesis*, (1978) 682.
- 5 M.P. Teulade, P. Savignac, E.E. Aboujaoude et N. Collignon, *J. Organomet. Chem.*, 287 (1985) 145.
- 6 M.P. Teulade, P. Savignac, E.E. Aboujaoude, S. Liétjé et N. Collignon, *J. Organomet. Chem.*, 304 (1986) 283.
- 7 E.E. Aboujaoude, S. Liétjé, N. Collignon, M.P. Teulade et P. Savignac, *Synthesis*, (1986) 934; P. Savignac, M.P. Teulade et N. Collignon, *J. Organomet. Chem.*, 323 (1987) 135.
- 8 G.M. Kosolapoff, *J. Am. Chem. Soc.*, 69 (1947) 1002.
- 9 F.A. Carey et A.S. Court, *J. Org. Chem.*, 37 (1972) 939; D.J. Ager, *Synthesis*, (1984) 384.