

ECHANGE HALOGENE-METAL SYNTHÈSE DE DICHLOROMETHYLPHOSPHONATES

Ph Savignac, M Dreux, et Ph. Coutrot

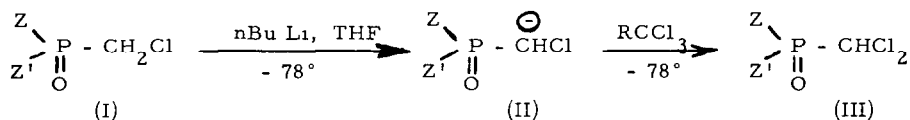
Laboratoire de Synthèse Organique, Equipe de Recherche associée au CNRS

Université Pierre et Marie Curie, Tour 44-45 3° étage

4, place Jussieu 75230 PARIS Cédex 05

(Received in France 13 December 1974; received in UK for publication 20 January 1975)

Les dichlorométhylphosphonates, précurseurs potentiels d'une grande variété de réactifs chimiques, en particulier des dichloroléfines et des acétyléniques correspondants, ne sont pas d'accès facile, aussi les préparations en sont rares et peu développées (1-3). Nous proposons dans cette note une méthode simple et rapide d'obtention de ces produits basée sur le schéma suivant

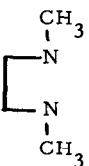
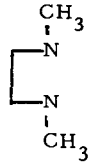
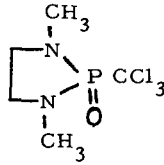


Cette réaction utilise des matières premières phosphorées très aisément accessibles*, son évolution est fonction de la nature des substituants Z et Z'. Elle a été appliquée avec succès à la préparation de dichlorométhylphosphonates diversément substitués sur le phosphore. Les résultats de cette étude sont rassemblés dans le Tableau

Cette étude appelle les commentaires suivants

- 1°/ le sens d'introduction des réactifs est important d'une façon générale l'introduction du produit phosphoré sur le nBuLi conduit toujours à de meilleurs rendements que ceux obtenus en adoptant l'introduction inverse Ce fait est remarquable lorsque Z=Z'=C₂H₅O mais ne l'est plus lorsque le substituant est encombrant Z=Z'=isoC₃H₇O. Ceci suppose une attaque de la forme non métallée (I) par le carbanion (II).
- 2°/ d'autres dérivés polyhalogénés tels que CCl₃COOCH₃ ou CCl₃CO N(CH₃)₂ sont utilisables quoique beaucoup moins pratiques que CCl₄ ou surtout Z₂P(O)CCl₃ qui a le mérite de fournir une quantité double de dérivé dichloré (III) avec des rendements constants
- 3°/ l'évolution de la réaction est contrôlée par la différence d'encombrement entre les substituants liés au phosphore (essais 4 et 5) et par la charge disponible sur l'atome de carbone, la présence du chlore s'est révélée indispensable dans (II) en effet la

transformation de $Z_2 P(O)CH_3$ en $Z_2 P(O) CH_2Cl$ échoue totalement si $Z = C_2H_5O$
 et réussit à 40% si $Z = (CH_3)_2N$

Essais	Z	Z'	R CCl_3	Rdt %
1	C_2H_5O	C_2H_5O	CCl_4	60-90
2	"	"	$(C_2H_5O)_2P(O)CCl_3$	80-86
3	$isoC_3H_7O$	$isoC_3H_7O$	CCl_4	90-95
4	$(CH_3)_2N$	$(CH_3)_2N$	CCl_4	0
5			CCl_4	75
6				85

} $Eb_{0,05} = 80-85^\circ$

} $F = 103^\circ$

REFERENCES

1. GRIFFIN, C. E., Abstr. of Papers 135th Meeting, Am. Chem. Soc., Boston, Mass., 69-0, (1959)
2. G. STURTZ, G. LAVIELLE, H. NORMANT, *Chemiker-Zeitung* 96, 503 (1972)
3. D. SEYFERTH, R. S. MARMOR, *J. Organometal. Chem.* 59, 237 (1973)
4. G. M. KOSOLAPOFF, *J. Am. Chem.* 69 1002 (1947)
5. H. ULRICH, B. TUCKER, A. A. R. SAYIGH, *J. Org. Chem.* 1360 (1967)

*

Les chlorométhylphosphonates de diéthyle et de diisopropyle sont obtenus par condensation des alcools correspondants sur le chlorométhyl-dichlorophosphonate, le trichlorométhylphosphonate de diéthyle est préparé selon (4) et le trichlorométhyl-2 oxo-2 diméthyl-1,3 diazaphospholidine-1, 3, 2 selon (5).