

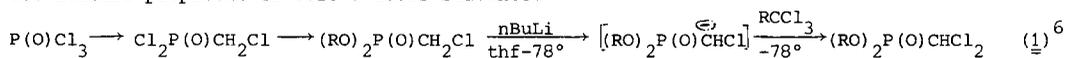
SYNTHESES DIRECTES D'ESTERS ET AMIDES DE DICHLOROMETHYLPHOSPHONYLE

Jean-Claude Elkaïm et Jean G. Riess

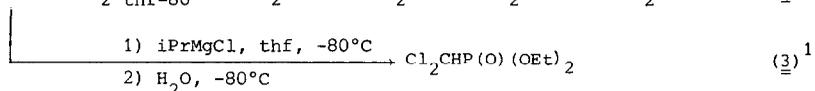
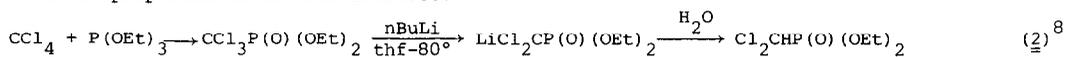
Laboratoire de Chimie Minérale Moléculaire, Equipe de Recherche Associée au CNRS,  
Institut de Mathématiques et Sciences Physiques, Université de Nice,  
Parc Valrose, 06034 NICE CEDEX, France

(Received in France 18 July 1975; received in UK for publication 27 October 1975)

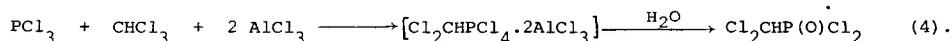
Les carbanions  $\alpha$ -phosphorylés<sup>1</sup> formés à partir d'esters ou d'amides phosphoniques sont des réactifs de synthèse particulièrement intéressants. Citons par exemple la synthèse d'oléfines par la réaction de Horner-Wittig<sup>2</sup>, la synthèse d'alcools par condensation avec des groupes carbonylés<sup>3</sup>, la préparation d'époxydes par cyclisation intramoléculaire<sup>4</sup>, la formation de dérivés cyclopropaniques à partir d'oxiranes<sup>5</sup>. Une publication récente<sup>6</sup> attire plus précisément l'attention sur l'intérêt des dichlorométhylphosphonates comme précurseurs potentiels d'une large variété de réactifs, en particulier des gem-dichloro oléfines et des alcynes correspondants. Cependant, comme le notent les auteurs, les dichlorométhylphosphonates ne sont pas d'accès facile; leurs préparations sont rares et malaisées: ils figurent en effet parmi les rares esters phosphoniques que l'on ne peut pas atteindre par la réaction de Michaelis-Arbuzov.<sup>7</sup> Ces auteurs proposent la voie d'accès suivante:



D'autres préparations ont été décrites:



Or dès 1952, Kinnear et Perren<sup>9</sup> décrivaient la synthèse directe du chlorure de dichlorométhylphosphonyle à partir des réactifs commerciaux "primaires"  $PCl_3$  et  $CHCl_3$ :



Nous avons voulu vérifier si le motif  $Cl_2CHP$  résistait à quelques réactifs tels que alcools, amines secondaires, trifluorure d'antimoine, attaquant soit directement les liaisons P-Cl du complexe aluminique intermédiaire (méthode  $\lambda$ ), soit celles du chlorure de dichloromé-

thylphosphonyle (méthode B). Comme tel est le cas (tableau I) nous disposons donc d'une voie beaucoup plus commode et générale que les voies (1) à (3) pour accéder à toute une gamme de composés du type  $\text{Cl}_2\text{CHP(O)Z}_2$  avec  $\text{Z} = \text{F}, \text{OH}, \text{OR}, \text{NR}_2$  etc... La méthode A permet de préparer en particulier les esters de dichlorométhylphosphonyle à partir de  $\text{PCl}_3$  en une seule étape. La méthode B permet d'accéder aisément à des composés qui n'ont pas pu être obtenus par la méthode (1) lorsque, par exemple, le groupe Z est trop encombrant (ex.:  $\text{Z} = \text{NMe}_2$ )<sup>6</sup>.

Tableau I : DERIVES  $\text{Cl}_2\text{CHP(O)Z}_2$  de l'ACIDE DICHLOROMETHYLPHOSPHONIQUE

Z	Méthode de Préparation	Rendement	Eb ou F	$\nu(\text{P=O})$ ( $\text{CCl}_4$ , $\text{cm}^{-1}$ )	$\delta(\text{CHCl}_2)$ ( $\text{CCl}_4$ , $\text{ppm}$ )
$\text{OCH}_3^*$	A § $[\text{Cl}_2\text{CHPCl}_4 \cdot 2\text{AlCl}_3] + 9 \text{CH}_3\text{OH}$	77%	Eb <sub>12</sub> = 120°	1280	6.32
$\text{OC}_2\text{H}_5^1$	" " + 9 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	71%	Eb <sub>20</sub> = 105°	1270	6.00
$\text{OCH}_2\text{CCl}_3^*$	" " + 9 $\text{CCl}_3\text{CH}_2\text{OH}$	92%	{ F = 59° Eb <sub>0,4</sub> = 120°	1295	6.25
$\text{OCH}_2\text{CF}_3^*$	" " + 9 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$	83%	Eb <sub>12</sub> = 104°	1300	6.10
$\text{Cl}^9$	- " + $\text{H}_2\text{O}$	70%	Eb <sub>10</sub> = 86°	1290	6.45
$\text{OH}^{10}$	- " + $\text{H}_2\text{O}$ (excès)	95%	F = 123°	1130	5.60
$\text{F}^{11}$	B † $\text{Cl}_2\text{CHP(O)Cl}_2 + \text{SbF}_3$ (10% excès)	80%	Eb <sub>12</sub> = 37°	1310	6.40
$\text{N}(\text{CH}_3)_2$	" " + 5 $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$	95%	F = 95°	1230	6.27

Les produits marqués \* sont décrits pour la première fois; leurs analyses sont satisfaisantes.

§ Dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , à -10°C pour  $\text{Z} = \text{OCH}_3, \text{OC}_2\text{H}_5$  et 20°C pour  $\text{Z} = \text{OCH}_2\text{CCl}_3, \text{OCH}_2\text{CF}_3$ .

† Les rendements par rapport à  $\text{PCl}_3$  sont de 56% ( $\text{Z} = \text{F}$ ) et 67% ( $\text{Z} = \text{N}(\text{CH}_3)_2$ ).

#### REFERENCES

- G. Sturtz, G. Lavielle et H. Normant, *Chem. Zeit.*, **96** (1972) 503
- L. Horner, H. Hoffmann et H.G. Wippel, *Chem. Ber.*, **91** (1958) 61 et ref. citées dans 1.
- E.J. Corey et G.T. Kwiatkowski, *J. Amer. Chem. Soc.*, **90** (1968) 6818
- R.H. Churi et C.E. Griffin, *J. Amer. Chem. Soc.*, **88** (1966) 1824
- W.S. Wadworth et W.D. Emmons, *J. Amer. Chem. Soc.*, **83** (1961) 1733; G. Sturtz, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1964) 2349
- Ph. Savignac, M. Dreux et Ph. Coutrot, *Tet. Lett.*, **9** (1975) 609
- R.G. Harvey et E.R. de Sombre dans *Topics in Phosphorus Chemistry*, Vol. 1, p. 70 (1964)
- D. Seyferth et R.S. Marmor, *J. Organometal. Chem.*, **59** (1973) 237
- A.M. Kinnear et E.A. Perren, *J. Chem. Soc.*, 3437 (1952).
- P.C. Croft et G.M. Kosolapoff, *J. Am. Chem. Soc.*, **75** (1953) 5738
- mentionné dans Zh. M. Ivanova, S.K. Mikhailik et G.I. Derkach, *Zh. Obshch Khim.* **38** (1968) 1334; C.A. **69** (1969) 1068524.