

ADDITION PAR CATALYSE REDOX DE TÉLOGÈNES PHOSPHORES SUR DES MONOMÈRES A DEUX DOUBLES LIAISONS NON CONJUGUÉES

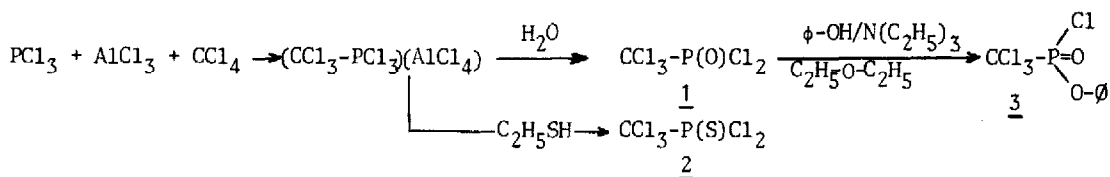
Marcel CORALLO et Yves PIETRASANTA
 Laboratoire de Chimie Appliquée - Ecole Nationale Supérieure de Chimie
 8, rue de l'École Normale - 34075 MONTPELLIER Cédex

(Received in France 10 May 1976; received in UK for publication 18 May 1976)

L'addition par catalyse Redox du tétrachlorure de carbone sur des monomères à deux doubles liaisons non conjuguées nous a permis de préparer des composés de monoaddition du télogène sur chaque liaison éthylénique du monomère (1). Cette méthode de synthèse nous permet de préparer des oligomères téléchéliques à extrémités phosphorées en utilisant comme agent télogène des dichlorures de trichlorométhyl-phosphonyle 1, thionophosphonyle 2, et dérivés tel que le trichlorométhylchlorophosphonate de phényle 3. Seul, le composé 1 a été décrit comme agent télogène par ASSCHER et coll. (2) qui ont effectué la réaction sur des monomères monoéthyléniques.

Cette nouvelle méthode de synthèse de composés diphosphoniques est originale car elle permet d'accéder directement à des tétrachlorures de diphosphonyle, utilisables en polycondensation. Les autres méthodes de synthèse de tels composés sont basées sur l'oxydation d'hydrocarbures par le trichlorure de phosphore (3,4) et surtout sur la transformation des esters correspondants (5,6), eux-mêmes préparés par les réactions de Michaelis-Arbusov (7à9), Michaelis-Becker (10à12) ou par addition d'un dialkylphosphite (13à15) ou d'un tétraalkylpyrophosphate (16,17) sur un phosphonate insaturé.

La réaction est effectuée en solution acétonitrile par catalyse redox au moyen de sels de cuivre de façon à favoriser la monoaddition du télogène sur chaque liaison éthylénique du monomère (18à20). Les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau I. Les différents télogènes utilisés ont été préparés par la réaction de Kinneer et Perren (21):



La réactivité de ces télogènes est plus faible que celle du tétrachlorure de carbone car la liaison phosphoryle complexe le métal et inhibe son action catalytique. Le phénomène est cependant limité par l'utilisation de substituants électronégatifs du phosphore.

.../...

T A B L E A U I : A D D I T I O N D E T E L O G E N E S P H O S P H O R E S S U R D E S M O N O M E R E S
A D E U X D O U B L E S - L I A I S O N S N O N C O N J U G U E E S

MONOMERE	TELOGENE	COMPOSES OBTENUS
Hexadiène-1,5	<u>1</u>	$\text{Cl}_2(\text{O})\text{P}-\text{CCl}_2-\text{CH}_2-\text{CHCl}-(\text{CH}_2)_2-\text{CHCl}-\text{CH}_2-\text{CCl}_2-\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$ <u>4</u>
	<u>2</u>	$\text{Cl}_2(\text{S})\text{P}-\text{CCl}_2-\text{CH}_2-\text{CHCl}-(\text{CH}_2)_2-\text{CHCl}-\text{CH}_2-\text{CCl}_2-\text{P}(\text{S})\text{Cl}_2$ <u>5</u>
	<u>3</u>	$(\emptyset)(\text{Cl})(\text{O})\text{P}-\text{CCl}_2-\text{CH}_2-\text{CHCl}-(\text{CH}_2)_2-\text{CHCl}-\text{CH}_2-\text{CCl}_2-\text{P}(\text{O})(\text{Cl})(\emptyset)$ <u>6</u>
Diméthacrylate d'éthylène glycol	<u>1</u>	$\text{Cl}_2(\text{O})\text{P}-\text{CCl}_2-\text{CH}_2-\text{CCl}(\text{Me})-\text{CO}-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-\text{CO}-\text{CCl}(\text{Me})-\text{CH}_2-\text{CCl}_2-\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$ <u>7</u>
	<u>2</u>	$\text{Cl}_2(\text{S})\text{P}-\text{CCl}_2-\text{CH}_2-\text{CCl}(\text{Me})-\text{CO}-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-\text{CO}-\text{CCl}(\text{Me})-\text{CH}_2-\text{CCl}_2-\text{P}(\text{S})\text{Cl}_2$ <u>8</u>
Méthacrylate d'Allyle	<u>3</u>	$(\emptyset)(\text{Cl})(\text{O})\text{P}-\text{CCl}_2-\text{CH}_2-\text{CCl}(\text{Me})-\text{CO}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CHCl}-\text{CH}_2-\text{CCl}_2-\text{P}(\text{O})(\text{Cl})(\emptyset)$ <u>9</u>

Les télogènes phosphorés se comportent en général de la même façon que le tétrachlorure de carbone (1) vis-à-vis des monomères diéthyléniques.

Une étude systématique des paramètres de la réaction est nécessaire avec chaque monomère, en particulier, pour la détermination de la température et de la durée optimum de la réaction. Les conditions de dilution optimales sont par contre indépendantes de la nature du monomère.

Les composés de diaddition obtenus sont purifiés par cristallisations successives dans le benzène ou l'acétate d'éthyle. Contrairement aux télogènes initiaux, ces composés de diaddition sont stables à l'air.

B I B L I O G R A P H I E

- 1.- M.CORALLO et Y.PIETRASANTA, Tetrahedron (sous presse).
- 2.- H.ROSIN et M.ASSCHER, J.Org.Chem., 1975, 40, 3298.
- 3.- Chemische Werke Hüls Akt-Ges.Ger 961,886 (11-IV-57) (Chem.Abstr.53 11272 d).
- 4.- N.K.BLIZNYUK et coll.USSR 284,784 (25-VIII-74) (Chem.Abstr.81 169627 t).
- 5.- G.M.KOSOLAPOFF et A.D.BROWN, J.Chem.Soc.(C), 1966, 757.
- 6.- L.MAIER, Helv.Chem.Acta, 1965, 48, 133.
- 7.- P.TAVS, Chem.Ber., 1970, 103, 2428.
- 8.- S.V.KRUGLOV, V.M.IGNAT'EV, B.I.IONIN, A.A.PETROV, J.Gen.Chem.USSR 1973, 43, 1470.
- 9.- L.MAIER, Phosphorus, 1973, 2, 229.
- 10.- L.MAIER, Helv.Chem.Acta., 1969, 52, 827.
- 11.- J.A.CADE, J.Chem.Soc., 1959, 2266.
- 12.- A.A.PETROV, F.L.MAKLYAEV et N.K.BLIZNYUK, J.Gen.Chem.USSR, 1960, 30, 1610.
- 13.- L.MAIER, Phosphorus, 1973, 3, 19.
- 14.- A.N.PUDOVIK et N.G.POLOZNOVA, J.Gen.Chem.USSR, 1955, 25, 745.
- 15.- S.V.KRUGLOV, B.I.IONIN et A.A.PETROV, J.Gen.Chem.USSR, 1975, 45, 1014.
- 16.- Z.S.NOVIKOVA, S.N.MASHOSHINA et I.F.IUTSENKO, USSR, 410, 630 (15-VII-74) (Chem.Abstr.81 152417 k).
- 17.- Z.S.NOVIKOVA, S.N.MASHOSHINA et I.F.IUTSENKO, Khim.Primen.fosfororg Soedin, Tr.Konf 5th 1972 (Pub.1974), 86 (Chem.Abstr.83 131693 q).
- 18.- M.ASSCHER et D.VOFSL, J.Chem.Soc., 1968, 947.
- 19.- Y.MORI et J.TSUJI, Tetrahedron, 1973, 29, 227.
- 20.- Y.PIETRASANTA, J.P.RABAT et J.L.VERNET, European Polymer Journal, 1974, 10, 633.
- 21.- Z.M.KINNEAR et E.A.PERREN, J.Chem.Soc., 1952, 3437.