

625

ACADÉMIE DE MONTPELLIER

UNIVERSITÉ DES SCIENCES ET TECHNIQUES DU LANGUEDOC

THÈSE

présentée à l'Université des Sciences et Techniques du Languedoc  
pour obtenir le grade de Docteur d'Etat mention SCIENCES



SYNTHÈSE DE POLYPHOSPHONATES ET POLYPHOSPHONAMIDES

par

Marcel CORALLO

*Ingénieur E.N.S.C.M.*

Soutenue le 18 Mai 1977 devant la Commission d'Examen.

JURY : MM. G. STURTZ                   Président  
          H. CRISTAU  
          H. FIELDING  
          M. MAURIN  
          Y. PIETRASANTA  
          M. RIOU

ACADÉMIE DE MONTPELLIER  
UNIVERSITÉ DES SCIENCES ET TECHNIQUES DU LANGUEDOC

T H E S E

présentée à l'Université des Sciences et Techniques du Languedoc  
pour obtenir le grade de Docteur d'Etat mention SCIENCES



SYNTHÈSE DE POLYPHOSPHONATES ET POLYPHOSPHONAMIDES

COR/127

par

Marcel CORALLO

*Ingenieur E.N.S.C.M.*

Soutenu le 18 Mai 1977 devant la Commission d'Examen.

JURY : MM. G. STURTZ                   Président  
          H. CRISTAU  
          H. FIELDING  
          M. MAURIN  
          Y. PIETRASANTA  
          M. RIOU

UNIVERSITE  
DES SCIENCES ET TECHNIQUES  
DU LANGUEDOC

---

LISTE DES PROFESSEURS  
--o0o--

Président : J. ROUZAUD

Vice-Présidents : B. CHARLES - G. SAUMADE

Doyens Honoraires à l'Université des Sciences et Techniques du Languedoc :

P. MATHIAS  
B. CHARLES  
A. CASADEVALL

Président Honoraire : P. DUMONTET

Professeurs Honoraires de l'Université des Sciences et Techniques du Languedoc :

R. JACQUES	G. DENIZOT	P. CHATELAIN
M. CASTERAS	J. GRANIER	A. M. VERGNOUX
E. CARRIERE	Ch. BOUCHET	E. KAHANE
E. TURRIERE	J. SALVINIEN	P. VIELES
C. CAUQUIL	M. MOUSSERON	

Secrétaire Général : E. SIAU

Professeurs titulaires :

M. J. P. ROIG	-----	Physique
M. G. COUCHET	-----	Mécanique Supérieure
M. J. AVIAS	-----	Géologie
M. R. MAURY (I.P.A.)	-----	Droit

M. J. J. MOREAU	Mécanique rationnelle
M. B. CHARLES	Mathématiques pures
M. R. JOUTY	Physique
M. R. LEGENDRE	Zoologie
M. I. ASSENMACHER	Physiologie animale
M. B. PISTOULET	Physique
M. Ch. ROUMIEU	Analyse supérieure
M. J. ROBIN	Physique
M. A. POTIER	Chimie Minérale
M. R. LAFONT	Physique
M. R. JACQUIER	Chimie
M. J. FALGUEIRETTES	Minéralogie
M. J. REGNIER	Chimie
Mme J. CHARLES	Mathématiques
M. P. CAILLON	Physique
M. J. ROUZAUD	Chimie
M. Ch. SAUVAGE	Botanique
M. H. CHRISTOL (E. N. S. C. M.)	Chimie
Mme G. VERNET	Biologie animale
M. L. CECCHI	Physique
M. H. ANDRILLAT	Astronomie
M. M. SAVELLI	Physique
M. M. MATTAUER	Géologie
M. L. EUZET	Zoologie
M. C. DELOUPY	Physique
M. L. GRAMBAST	Botanique
M. A. BONNET	Botanique
M. G. LAMATY	Chimie
M. R. MARTY	Psychophysiologie
Mme S. ROBIN	Physique
M. R. CORRIU	Chimie
Mme N. PARIS	Physiologie végétale
M. J. ZARYCKI	Sciences des matériaux
M. S. GROMB	Chimie Physique
M. F. SCHUE	Chimie Organique
M. M. MAURIN	Chimie Minérale
M. P. SABATIER	Mathématiques



M. L. THALER	Paléontologie
M. E. GROUBERT	Physique
M. M. ROUZEYRE	Physique
M. Ch. CASTAING	Mathématiques
M. F. PROUST	Géologie
M. J. M. MORETTI	Biochimie
M. J. PARIS	Biologie animale
M. A. GROTHENDIECK	Mathématiques
M. C. DURANTE	Physique
M. G. BOUGNOT	Physique
M. G. LECOY	E.E.A.
M. R. GAUFRES	Chimie
M. J. V. ZANCHETTA	Chimie

Professeurs sans chaire :

M. G. TOURNE	Chimie
M. J. REMY	Géologie
M. P. DEMANGEON	Géologie
Mme H. GUASTALLA	Biologie physico-chimique
M. R. LENEL	Biologie animale
M. A. BASSOMPIERRE	Physique
M. N. ROBY	Mathématiques
M. P. MOLINO	Mathématiques
M. J. LEGRAND	Physiologie animale
M. R. JONARD	Botanique
M. R. CANO (I.U.T.)	Mesures physiques
M. J. P. FILLARD (I.U.T.NIMES)	Génie électrique
M. J. L. IMBACH	Chimie
M. J. D'AUZAC	Physiologie végétale
M. G. BOUIX	Zoologie
M. L. GIRAL	Chimie organique
M. M. AMANIEU (Sciences et Techniques)	Hydrologie et mariculture
M. DENIZOT	Biologie végétale
M. B. BRUN	Chimie Physique
M. J. D. BAYLE	Physiologie animale

M. J. P. QUIGNARD	-----	Biologie animale
M. Ph. VIALLEFONT	-----	Chimie
M. J. GARCIA (I. U. T. NIMES)	-----	Génie mécanique
M. P. LOUIS	-----	Géophysique appliquée
M. M. LEFRANC	-----	Mathématiques
M. G. MASCHERPA	-----	Chimie
M. C. GOUT	-----	Physique
M. J. P. TRILLES	-----	Biologie appliquée
M. F. HALLE	-----	Biologie végétale
M. G. BORDURE	-----	Génie électrique
M. A. DONNADIEU	-----	Physique
M. Cl. BOCQUILLON	-----	Hydrologie
M. A. RAIBAUT	-----	Biologie animale
M. J. P. NOUGIER	-----	Electronique

Professeurs associés :

M. E. AKUTOWICZ	-----	Mathématiques
M. A. MICALI	-----	Mathématiques
M. C. VAGO	-----	Biologie animale
M. L. DAUZIER	-----	Physiologie animale
M. F. WINTERITZ	-----	Chimie organique
M. R. SENOUILLET	-----	Economie et gestion
M. C. MAURIN	-----	Biologie animale
Mme M. VAN CAMPO	-----	Biologie végétale
M. P. GALZY	-----	Biochimie
M. E. VERDIER	-----	Chimie générale
M. E. SERVAT	-----	Géologie
M. K. RUSTAGI	-----	Physique

Maitres de conférences :

M. G. LOUPIAS	-----	Mathématiques
M. R. HAKIM	-----	Mathématiques
M. F. LAPSCHER	-----	Mathématiques
M. L. LASSABATIERE (I. U. T.)	-----	Mesures physiques
M. Y. PIETRASANTA (E. N. S. C. M.)	-----	Chimie appliquée

M.J.CROUZET (Sciences et Techniques)	Biochimie appliquée
M.A.COMMEYRAS	Chimie organique
M.P.MATHIEU	E.E.A.
M.J.L.ROBERT (I.U.T.NIMES)	Génie électrique
Melle M.LEVY (I.U.T.)	Chimie
M.J.LAGARRIGUE (I.U.T.)	Biologie appliquée
M.Cl.DROGUE (Sciences et Techniques)	Hydrogéologie
M.P.GENESTE (E.N.S.C.)	Chimie Physique Appliquée
M.J.CHEFTEL (Sciences et Techniques)	Biochimie appliquée à l'alimentation
M.M.AVEROUS (I.U.T.NIMES)	Génie électrique
M.B.LEMAIRE (Sciences et Techniques)	Mathématiques appliquées Informatique
M.M.VALADIER	Mathématiques
M.O.MAISONNEUVE (I.U.T.)	Informatique
M.J.P.BARD	Géologie
M.A.SANS	Psychophysologie
M.Y.ESCOUFIER	Informatique
M.L.COT (E.N.S.C.M.)	Chimie
M.R.BRUNEL	Physique
M.C.BENOIT	Physique
M.P.DELORD	Physique
M.P.JOUANNA (I.U.T.NIMES)	Génie civil
M.M.GODRON	Ecologie végétale
M.R.BEN AIM	Génie chimique et traitement des eaux
M.P.BESANCON	Physiologie de la nutrition appliquée à l'alimentation
M.J.PETRISSANS	Chimie
M.J.Y.GAL	Chimie analytique appliquée
M.Ph.JEANTEUR	Biochimie
M.H.GIBERT (Sciences et Techniques)	Génie alimentaire
M.A.LIEGEOIS	Automatique
M.B.TARODO DE LA FUENTE	Biochimie appliquée et techniques des matières alimentaires
M.A.PAVIA	Chimie
M.Y.NOUAZE	Mathématiques

Maitres de conférences associés :

M. I. FREIBERGS----- Informatique

Chargés d'enseignements :

M. B. FILLIATRE ----- Informatique

M. J. FERRIE----- Informatique

M. P. HINZELIN----- Génie civil

Chargé des fonctions de maître de conférences :

M. G. SAUMADE (I.U.T.)----- G.E.A. (Economie  
des entreprises)

Chargés de cours :

M. J. GUIN (I.P.A.)

M. M. MOUTON (I.U.T.)



[-] Mauricette et Florence

[-] mes parents et à Isabelle

[-] mes beaux parents

[-] tous mes amis

[T-] Monsieur le Professeur Georges STURTZ  
Professeur à l'Université de Bretagne Occidentale  
Président du Groupement de Recherches Coordonnées  
sur le Phosphore.

[T-] Monsieur le Professeur Yves PIETRASANTA  
Professeur à l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier

[T-] Monsieur Marcel RIOU  
de la Direction des Recherches de RHONE POULENC

[T-] Monsieur Henri CRISTAU  
Maître de Recherche au Centre National de la Recherche Scientifique

[T-] Monsieur Harold FIELDING  
de la Direction Recherche et Développement d'Imperial  
Chemical Industries

[T-] Monsieur le Professeur Maurice MAURIN  
Professeur à l'Université des Sciences et Techniques du Languedoc

--oOo--

*[T-] VANT [T] ROPOS*

*--oOo--*

*Monsieur le Professeur STURTZ a bien voulu s'intéresser à ce travail. Je l'en remercie vivement et je suis très sensible à l'honneur qu'il me fait en acceptant de présider le jury de cette thèse.*

*Ce travail a été réalisé au laboratoire de Chimie Appliquée de l'E.N.S.C.M., sous la direction du Professeur PIETRASANTA. Je tiens à remercier de tout mon coeur mon maître pour son attention quotidienne à mon égard, les nombreux conseils qu'il m'a prodigués et les responsabilités qu'il m'a confiées, tant dans le domaine de la Recherche que de l'Enseignement. Son enthousiasme dans le travail, sa curiosité scientifique et sa conception moderne des relations humaines basés sur la franchise et la confiance mutuelle, resteront pour moi un exemple.*

*Monsieur RIOU est à l'origine de cette recherche et a toujours été très attentif à son évolution. Les nombreux échanges que nous avons eu m'ont permis de bénéficier de sa très grande expérience professionnelle et d'apprécier ses qualités scientifiques et humaines. Je suis très heureux et fier de sa présence dans ce jury et je le prie de croire à ma sincère gratitude.*

*Je remercie Monsieur CRISTAU, Maître de Recherche au C.N.R.S. d'avoir aimablement accepté de juger cette thèse. Les excellentes relations que nous avons depuis plusieurs années m'ont été très précieuses. Qu'il trouve ici l'expression de ma sympathie.*

*Le Docteur FIELDING a bien voulu accepter de se joindre à mon jury. Qu'il me permette de lui témoigner ma reconnaissance pour l'honneur qu'il me fait, ainsi que pour l'aide trouvée dans son oeuvre scientifique.*

*.../...*



Que Monsieur Professeur MAURIN veuille bien trouver ici l'assurance de mon respect et de ma reconnaissance pour sa présence dans ce jury et pour l'enseignement qu'il m'a dispensé à l'E.N.S.C.M.

Je remercie également la D.G.R.S.T. pour l'aide financière qu'elle nous a apportée (contrat n° 72.7.0768 et 74.0306).

Je remercie enfin tous ceux qui ont facilité la réalisation de ce travail :

Mes collègues du laboratoire de Chimie Appliquée  
Monsieur Georges NABIAS et tout le service de microanalyse  
du C.N.R.S.

Madame Colette LAFFITE, responsable du service de Spectroscopie de l'E.N.S.C.M.

Monsieur Gérard MASSON pour tous les travaux de verrerie  
qu'il a toujours effectués avec gentillesse et compétence.

Mes amis du Service Technique

Monsieur Lucien GUIRAUD du service de spectrométrie de masse  
de l'U.S.T.L.

Madame Liliane PRADEL qui a réalisé la dactylographie de  
ce travail avec beaucoup de soin et de patience.

--oOo--

# INTRODUCTION

--oOo--

Ce travail présente la synthèse de nouveaux polymères phosphorés. Les deux phases principales de cette étude sont :

- la préparation de nouveaux monomères diphosphoniques
- la polycondensation de diols et diamines avec ces nouveaux monomères.

Nous nous proposons ici, de définir les différentes étapes de nos travaux.

## 1.- SYNTHÈSE DE NOUVEAUX MONOMÈRES DIPHOSPHONIQUES PAR TÉLOMÉRISE

Nous appliquons la réaction de télomérisation par catalyse Redox à des taxogènes renfermant deux liaisons éthyléniques non conjuguées, et des télogènes phosphorés, de façon à obtenir des télomères diphosphoniques par formation du composé d'addition 2:1 du télogène sur chaque liaison éthylénique du taxogène. L'originalité de cette étude, en ce qui concerne la réaction de télomérisation, est double. En effet, l'utilisation de taxogènes diéthyléniques n'a pas été réalisée de façon systématique jusqu'ici, et, par ailleurs, les télogènes phosphorés choisis conduisent à des composés nouveaux. Il est donc nécessaire d'étudier successivement :

- la réaction de télomérisation de taxogènes diéthyléniques avec un agent télogène classique, le tétrachlorure de carbone (Chapitre I) ;
- la réaction de télomérisation avec des télogènes phosphorés. Nous présentons dans le chapitre II la télomérisation de taxogènes mono et diéthyléniques avec différents télogènes phosphorés et nous étudions l'influence des substituants de l'atome de phosphore sur la réactivité du télogène.

.../...

## 2.- SYNTHÈSE DE POLYPHOSPHONATES ET POLYPHOSPHONAMIDES

L'intérêt de cette synthèse réside principalement dans l'utilisation de monomères diphosphoniques, polycondensés avec des diols et diamines, mais surtout, dans le fait que l'on ne fait réagir qu'une seule liaison P-Cl de chaque fonction phosphonique. La réactivité particulière de la fonction dichlorure de phosphonyle  $\alpha$ - $\alpha$  dichlorés a cependant nécessité une étude préalable sur modèles des diverses réactions de condensation mises en jeu.

Nous effectuons donc tout d'abord l'étude sur modèle des diverses réactions de condensation dans le but de déterminer la méthode de synthèse la plus performante et de préciser les conditions opératoires des réactions (Chapitre III).

Enfin, dans le chapitre IV, nous étudions la polycondensation, en solution, de diols et diamines avec les monomères diphosphoniques.

--00000--

## 2.- SYNTHÈSE DE POLYPHOSPHONATES ET POLYPHOSPHONAMIDES

L'intérêt de cette synthèse réside principalement dans l'utilisation de monomères diphosphoniques, polycondensés avec des diols et diamines, mais surtout, dans le fait que l'on ne fait réagir qu'une seule liaison P-Cl de chaque fonction phosphonique. La réactivité particulière de la fonction dichlorure de phosphonyle  $\alpha$ - $\alpha$  dichlorés a cependant nécessité une étude préalable sur modèles des diverses réactions de condensation mises en jeu.

Nous effectuons donc tout d'abord l'étude sur modèle des diverses réactions de condensation dans le but de déterminer la méthode de synthèse la plus performante et de préciser les conditions opératoires des réactions (Chapitre III).

Enfin, dans le chapitre IV, nous étudions la polycondensation, en solution, de diols et diamines avec les monomères diphosphoniques.

--oo0oo--

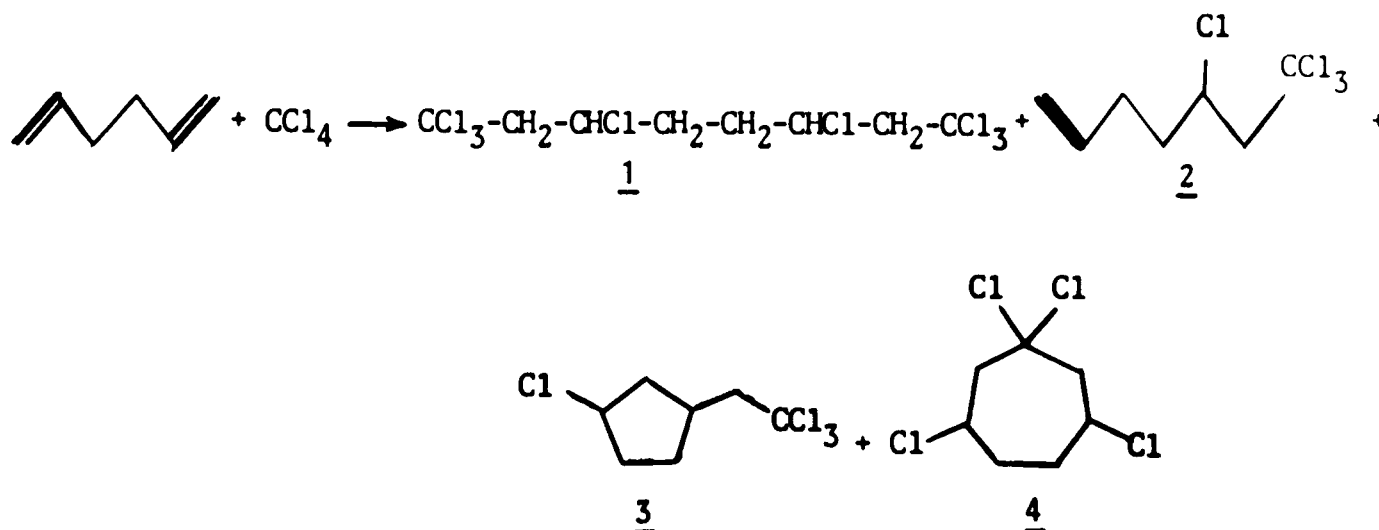


Pour réaliser la synthèse des composés d'addition (II), nous avons préféré mettre en oeuvre la réaction de télomérisation par catalyse Redox. L'avantage de ce type d'amorçage sur les autres, qu'ils soient thermiques, radicalaires, ou par rayonnements UV et  $\gamma$ , est qu'il permet une meilleure orientation de la réaction vers de faibles degrés de polymérisation (5,6). En particulier, l'utilisation de sels de cuivre oriente sélectivement la réaction vers la formation du composé de monoaddition du télogène sur la double liaison du taxogène (5a15). Le mécanisme de la réaction proposé par VOFSI (9) a été repris par ZVEZDIN et coll. (16) ; ces auteurs insistent sur l'importance de la coordination autour du métal et sur le caractère concerté du mécanisme.

Nous avons donc étudié de manière systématique le comportement de divers monomères diéthyléniques au cours de la réaction de télomérisation avec le tétrachlorure de carbone, catalysée par les sels de cuivre. Nous avons en particulier, isolé et identifié dans chaque cas tous les télomères d'ordre 1. Les télomères d'ordre supérieur, formés dans des proportions très faibles compte tenu du système catalytique utilisé, n'ont pas été étudiés.

### RESULTATS ET DISCUSSION

Nous avons envisagé comme premier monomère un hydrocarbure dioléfinique, l'hexadiène 1-5. La réaction de l'hexadiène 1-5 avec le tétrachlorure de carbone conduit à un mélange de plusieurs composés, résultant principalement de la diaddition 1, mais aussi de la monoaddition 2 et de réactions de cyclisation 3 et 4 :



Les composés cyclopentaniques 1 et 2 sont ceux normalement attendus. Le composé cyclopentanique 3 résulte du réarrangement d'un intermédiaire réactionnel. La formation du produit 4 peut s'expliquer par cyclisation du composé de monoaddition 2 : tout se passe comme s'il y avait addition d'une extrémité de la molécule jouant le rôle de télogène sur l'autre extrémité contenant la double liaison et jouant le rôle de taxogène. Il s'agirait donc d'une réaction de télomérisation intramoléculaire.

Il existe également divers autres produits secondaires dont le principal est le composé oléfinique 5  $\text{CCl}_3\text{-CH=CH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CHCl-CH}_2\text{-CCl}_3$  résultant de la monodéshydrochloration du composé 1.

La réaction précédente est effectuée à  $120^\circ\text{C}$  pendant 20 heures en utilisant comme catalyseur, soit le chlorure cuivreux anhydre, soit le chlorure cuivrique avec chlorhydrate de triéthylamine comme co-catalyseur. C'est le premier système catalytique qui conduit aux taux de transformation les plus élevés, les produits formés restant dans les mêmes proportions respectives. Bien que l'hexadiène 1-5 soit un monomère donnant de nombreuses réactions de réarrangement (17), il est possible de contrôler sa réactivité vis-à-vis du tétrachlorure de carbone dans les conditions de catalyse Redox. Ainsi on peut orienter la synthèse vers la formation du composé 1 par rapport aux composés 2, 3 et 4 en faisant varier le rapport initial  $r_0$  des quantités relatives de taxogène et de télogène : lorsque  $r_0=1$  les composés de monoaddition représentent 40% des produits formés et lorsque  $r_0=0,5$ , on en obtient 10%.

Nous avons ensuite étudié la réaction du tétrachlorure de carbone sur le *divinylbenzène*. Nous disposions en réalité comme réactif d'un mélange équimoléculaire de divinylbenzène et d'éthylvinylbenzène, chaque produit comportant lui même en mélange les isomères méta et para. La réaction se fait de façon pratiquement quantitative ; on obtient en effet respectivement le composé de monoaddition sur l'éthylvinylbenzène :  $\text{CCl}_3\text{-CH}_2\text{-CHCl-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_2\text{-CH}_3$  6, et celui de diaddition sur le divinylbenzène :  $\text{CCl}_3\text{-CH}_2\text{-CHCl-C}_6\text{H}_4\text{-CHCl-CH}_2\text{-CCl}_3$  7. Ces produits ont pu être isolés. La structure rigide du divinylbenzène empêche ici la formation de produits cycliques.

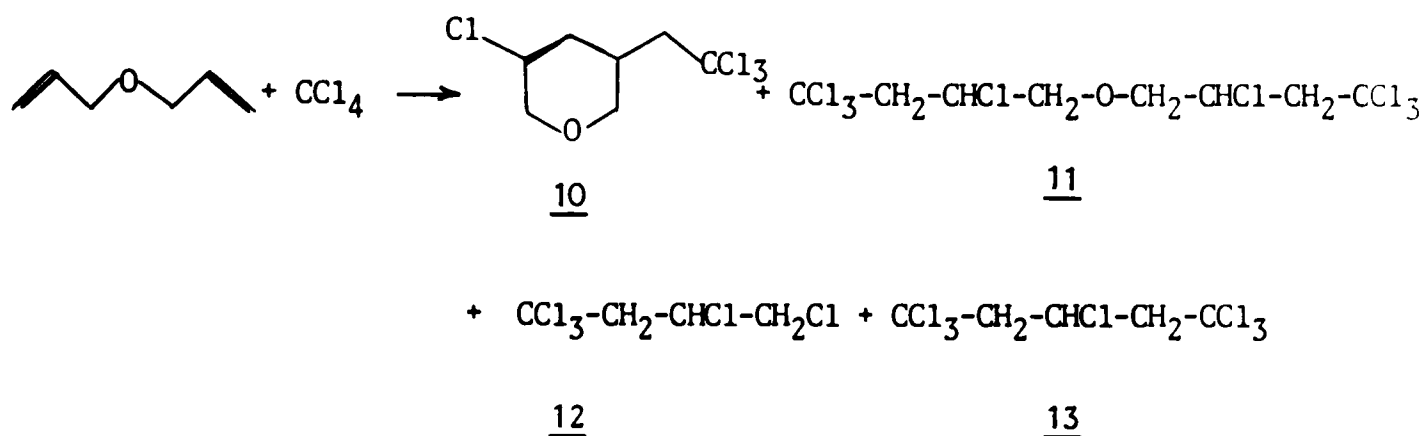
.../...



Dans la série des *monomères di vinyliques*, nous avons ensuite mis en oeuvre l'adipate de divinyle et le diéthylèneglycol divinyléther. Le premier monomère donne des réactions de dégradation dans les conditions de la réaction. Le second conduit à un polymère réticulé 8 sans réaction de télomérisation. Ces essais confirment la mauvaise réactivité des liaisons éthyléniques portant un hétéroatome, par exemple un atome d'oxygène, dans la réaction de télomérisation par catalyse Redox aux sels de cuivre. Cette réaction n'a en effet jamais été décrite à notre connaissance. Il est préférable d'utiliser pour ce type de monomères, dont nous n'avons pas poursuivi l'étude compte tenu de la faible réactivité, un système catalytique à base de sels de fer, qui nécessite un seuil de température moins élevé (18).

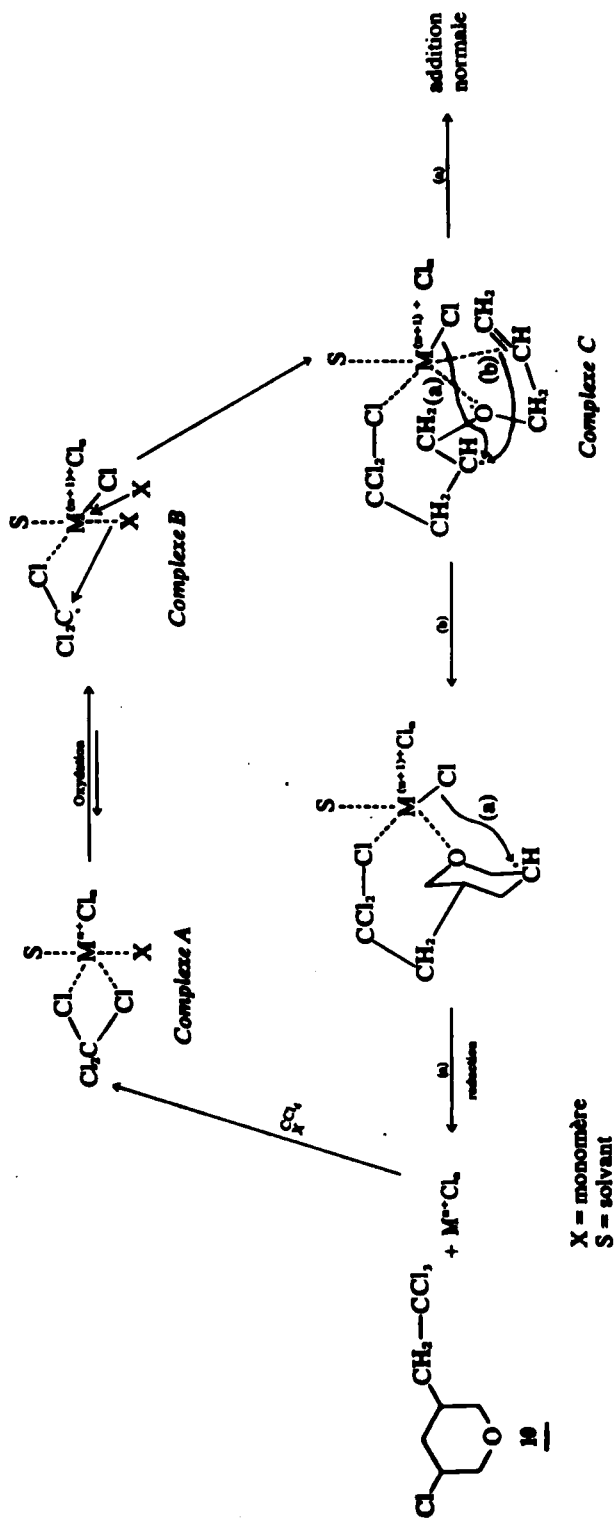
Les *monomères diallyliques* étudiés se répartissent en deux catégories : d'une part, ceux qui renferment deux doubles liaisons situées en  $\beta$  d'un hétéroatome et d'autre part, des diesters de l'alcool allylique.

Le *diallylether* donne avec  $\text{CCl}_4$  un mélange de plusieurs composés :



Le produit principal de la réaction est le composé 10. Un autre composé de monoaddition cyclique 9, qui n'a pas pu être isolé à l'état pur, se forme dans des proportions très faibles. La formation préférentielle du composé de monoaddition 10 est expliquée dans la figure I à partir du mé-

.../...



**FIGURE I : MECANISME DE FORMATION DE 10**

canisme de ZVEZDIN et considérant en outre que l'effet donneur de l'atome d'oxygène favorise une stéréochimie particulière à l'intérieur de la sphère de coordination (complexe C).

Le transfert d'un atome de chlore sur le radical (réaction (a)) est défavorisé au profit de l'addition de la deuxième liaison éthylénique du monomère sur le radical (réaction (b)). La réaction de transfert s'effectue alors sur le nouveau radical formé pour donner le composé 10. Le mécanisme de cyclisation permet également d'expliquer la formation du composé 3 à partir de l'hexadiène 1-5 ; cependant, dans ce dernier cas l'absence d'un hétéroatome favorisant la coordination de la deuxième liaison éthylénique, diminue la probabilité d'existence de ce processus et le pourcentage de monoadduct cyclique est alors très faible .

Le pourcentage de composé de diaddition 11 par rapport au composé de monoaddition 10 est indépendant du rapport  $r_0$ , mais augmente sensiblement par dilution du mélange réactionnel ; ainsi, ce pourcentage passe de 6 à 15% lorsque le rapport  $R = (\text{solvant})/(\text{télogène})$  passe de 1,2 à 2.

Nous n'avons cependant pas pu améliorer ce résultat et obtenir sélectivement le composé de diaddition 11.

Les autres produits de la réaction 12 et 13, mis en évidence par C.P.V. ne se forment qu'à l'état de traces. Leur formation est cependant caractéristique des monomères allyliques (Figure II). Nous pouvons également signaler la présence d'acétate de tétrachloro-2,4,4,4 butyle, formé à partir d'acétate d'allyle contenu dans le monomère.

Le deuxième monomère diallylique envisagé est le *diallylthioéther* qui donne la réaction suivante :

.../...



l'éther éthylique un monomère de formule brute  $(C_7H_{10}Cl_4N)_n$  15. Plusieurs réactions simultanées ont donc eu lieu : une réaction de télomérisation entre le monomère et le tétrachlorure de carbone ; une réaction de déshydrogénation de la fonction amine (des liaisons imines sont mises en évidence par spectroscopie infra-rouge) ; une réaction de polymérisation amorcée par un radical  $\cdot CCl_3$  formé, soit à partir du système catalytique, soit par décomposition du complexe amine-tétrachlorure de carbone. Cette dernière réaction est en effet décrite par BIASSELLE et coll. (23) dans le cas du complexe n-butylamine-tétrachlorure de carbone :  $RNH_2-CCl_4 \rightarrow RNH_2^{\oplus}Cl^{\ominus} + \cdot CCl_3$

Cette réaction de polymérisation sera favorisée du fait que le catalyseur, coordonné par la fonction amine, ne pourra pas donner de réaction de transfert d'atome de Cl. Compte tenu de ces nombreuses réactions parasites, l'utilisation de la diallylamine est à rejeter pour la synthèse de composés de diaddition du type (II).

Nous constatons donc que les monomères renfermant un hétéroatome en  $\beta$  des liaisons éthyléniques conduisent très difficilement à des composés de diaddition avec le tétrachlorure de carbone par catalyse Redox.

*Les diesters allyliques* donnent par contre le produit recherché sans réaction de dégradation. Ainsi le succinate de diallyle donne le composé de diaddition  $CCl_3-CH_2-CHCl-CH_2-O-CO-CH_2-CH_2-COO-CH_2-CHCl-CH_2-CCl_3$  16 ; Le composé de monoaddition  $CH_2=CH-CH_2-O-CO-CH_2-CH_2-CO-O-CH_2-CHCl-CH_2-CCl_3$  17 peut également être isolé lorsque le rapport  $r_0$  est supérieur à 1.

De même, le maléate de diallyle donne préférentiellement le composé de diaddition  $CCl_3-CH_2-CHCl-CH_2-O-CO-CH=CH-CO-O-CH_2-CHCl-CH_2-CCl_3$  18 ; il est intéressant de noter, dans ce cas, la mauvaise réactivité de la double liaison située à l'intérieur de la chaîne, qui montre que la réaction est très sensible aux gênes stériques.

.../...

Le *phtalate de diallyle* donne une réaction de dégradation avec formation prépondérante d'anhydride phtalique 19 à partir d'un intermédiaire réactionnel ; en effet, un essai à blanc, sans télogène, ne provoque pas la formation de 19.

Nous pouvons cependant conclure de ces études que la présence d'une fonction carboxylique en  $\beta$  d'une liaison éthylénique modifie peu la réactivité de cette liaison vis-à-vis du tétrachlorure de carbone.

La dernière série des monomères étudiés est celle des composés *diacryliques et diméthacryliques*. D'après FREIDLINA et CHUKOVSKAYA (5) les liaisons acryliques ne donnent pas de réactions d'addition ou de télomérisation avec des télogènes trichlorométhylés si l'on utilise un procédé d'amorçage radicalaire pur (péroxydes, composés azoïques). L'étude bibliographique confirme qu'aucune réaction de ce type n'a été décrite. La catalyse aux sels de cuivre nous a cependant permis de préparer les composés d'addition 2:1 du tétrachlorure de carbone sur les monomères diacryliques et diméthacryliques avec de très bons rendements. Ainsi, le diacrylate de butanediol et les diméthacrylates d'éthylène glycol et de tétraéthylène glycol conduisent respectivement aux composés d'addition suivants :  $\text{CCl}_3\text{-CH}_2\text{-CHCl-CO-O-(CH}_2\text{)}_4\text{-O-CO-CHCl-CH}_2\text{-CCl}_3$  20 ;  $\text{CCl}_3\text{-CH}_2\text{-CCl(CH}_3\text{)-CO-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-CO-CCl(CH}_3\text{)-CH}_2\text{-CCl}_3$  21 ;  $\text{CCl}_3\text{-CH}_2\text{-CCl(CH}_3\text{)-CO-O-(CH}_2\text{-CH}_2\text{-O)}_4\text{-CO-CCl(CH}_3\text{)-CH}_2\text{-CCl}_3$  22.

Les quantités de composés de monoaddition obtenues avec ces monomères sont très faibles. La vitesse d'addition du tétrachlorure de carbone sur ce type de liaison éthylénique est donc plus grande que dans le cas des liaisons allyliques. Ceci a été vérifié en effectuant la réaction sur le méthacrylate d'allyle. Ce dernier monomère donne principalement le composé de diaddition  $\text{CCl}_3\text{-CH}_2\text{-CCl(CH}_3\text{)-CO-O-CH}_2\text{-CHCl-CH}_2\text{-CCl}_3$  23 ; le composé de monoaddition sur la double liaison acrylique  $\text{CCl}_3\text{-CH}_2\text{-CCl(CH}_3\text{)-CO-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{=CH}_2$  24 est isolé en quantité importante (15%) ; les composés de dégradation 12 et 13, déjà observés avec les autres monomères allyliques, ainsi que des télomères d'ordre supérieur sont également mis en évidence.

.../...

## C O N C L U S I O N


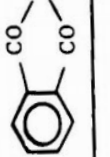
L'ensemble des résultats obtenus est résumé dans la figure III. Cette étude nous a permis d'établir les conditions nécessaires, concernant la formule des monomères diéthyléniques, pour obtenir les composés de diaddition du tétrachlorure de carbone, lorsqu'on effectue la réaction de télomérisation par catalyse aux sels de cuivre :

- la proximité des deux liaisons éthyléniques est à éviter. Cela peut être réalisé en particulier par la présence de groupements qui augmentent la rigidité de la molécule (noyaux aromatiques, fonctions carboxyliques)
- afin de limiter les réactions de cyclisation, de dégradation de chaîne ou de polymérisation, il est préférable que le monomère ne comporte pas d'hétéroatomes susceptibles de se coordonner avec le catalyseur.





FIGURE III : TELOMERISATION DE MONOMERES DIETHYLENIQUES AVEC CCl<sub>4</sub>

M O N O M E R E	P R O D U I T P R I N C I P A L
HEXADIENE-1,5 DIVINYLBENZENE	$\text{CCl}_3\text{-CH}_2\text{-CHCl-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CHCl-CH}_2\text{-CCl}_3$ $\text{CCl}_3\text{-CH}_2\text{-CHCl-CH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CHCl-CH}_2\text{-CCl}_3 \text{ (o,m,p)}$
DIALLYLETHER	
DIALLYLTHIOETHER	$\text{CCl}_3\text{-CH}_2\text{-CHCl-CH}_2\text{-CCl}_3$
DIALLYLAMINE	POLYMERISATION
SUCCINATE DE DIALLYLE	$\text{CCl}_3\text{-CH}_2\text{-CHCl-CH}_2\text{-O-CO-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CO-O-CH}_2\text{-CHCl-CH}_2\text{-CCl}_3$
MALEATE DE DIALLYLE	$\text{CCl}_3\text{-CH}_2\text{-CHCl-CH}_2\text{-O-CO-CH=CH-CO-O-CH}_2\text{-CHCl-CH}_2\text{-CCl}_3$
PHTALATE DE DIALLYLE	
ADIPATE DE DIVINYLE	DEGRADATION
DIETHYLENE GLYCOL DIVINYLETHER	POLYMERISATION
DIACRYLATE DE BUTANEDIOL	$\text{CCl}_3\text{-CH}_2\text{-CHCl-CO-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-CO-CHCl-CH}_2\text{-CCl}_3$
DIMETHACRYLATE D'ETHYLENE GLYCOL	$\text{CCl}_3\text{-CH}_2\text{-CHCl(CH}_3\text{)-CO-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-CO-CCl(CH}_3\text{)-CH}_2\text{-CCl}_3$
DIMETHACRYLATE DE TETRAETHYLENE GLYCOL	$\text{CCl}_3\text{-CH}_2\text{-CHCl(CH}_3\text{)-CO-(O-CH}_2\text{-CH}_2\text{)}_4\text{-O-CO-CCl(CH}_3\text{)-CH}_2\text{-CCl}_3$
METHACRYLATE D'ALLYLE	$\text{CCl}_3\text{-CH}_2\text{-CCl(CH}_3\text{)-CO-O-CH}_2\text{-CHCl-CH}_2\text{-CCl}_3$

## PARTIE EXPERIMENTALE

--oOo--

Les analyses ont été effectuées au service central de microanalyse du C.N.R.S. division de Montpellier E.N.S.C.M. Les points de fusion non corrigés ont été déterminés en capillaire à l'aide de l'appareil du Dr. TOTTOLI. Les spectres de masse ont été réalisés avec un appareil CEC 21 100C à double focalisation ou un appareil JEOL (JMFD 100). Le courant d'ionisation est de 100 ou 300 $\mu$ A et l'énergie d'ionisation 70 ou 75eV. La température de la source varie selon le produit à analyser. Nous donnons les valeurs m/e des pics. La masse de tous les fragments contenant n atomes de chlore a été calculée à partir de  $^{35}\text{Cl}$  après vérification de l'allure caractéristique des n + 1 pics donnés par ce fragment. La chromatographie en phase vapeur a été réalisée sur un appareil PERKIN-ELMER F30. Les colonnes utilisées ont les caractéristiques suivantes : L=1m,  $\phi=1/8$ ", phase stationnaire : graisse de silicone OV1 ou OV17 (25%) sur chromosorb G. Le gaz vecteur est l'azote (débit 30cm<sup>3</sup>/mm). La programmation de température est de 20°/mm entre 60° et 290°. Les chromatographies sur colonne sont effectuées sur support de silice (0,02-0,5mm). Les spectres RMN ont été enregistrés sur un spectrographe VARIAN A-60. La référence interne est le TMS : les déplacements chimiques sont exprimés en ppm et les constantes de couplage en Hz. Tous les télomères présentent un système AX pour la partie -CHCl-CH<sub>2</sub>-CCl<sub>3</sub> ; la résolution de ces systèmes a montré que les constantes  $J_{AX}$  et  $J_{BX}$  sont du même signe dans tous les cas.

D'une façon générale, la réaction de télomérisation est effectuée dans des tubes de CARIUS en verre Pyrex ( $\phi=23$ mm L=260mm). Ils sont placés dans un autoclave "PROLABO" à agitation par balancement et à régulation de température. Les systèmes catalytiques utilisés sont constitués soit par le chlorure cuivreux (système A) soit par le chlorure cuivrique en présence de chlorhydrate de triéthylamine (système B). Le solvant est l'acétonitrile. Les conditions stoechiométriques sont définies par les grandeurs :  $r_0 = 2(\text{monomère})/(\text{télomère})$ ,  $R = (\text{solvant})/(\text{télomère})$ ,  $C = (\text{catalyseur})/(\text{télomère}) = 10^{-2}$ . Les valeurs de  $r_0$ , R, ainsi que la température et la durée de la réaction sont précisées dans chaque cas. Lorsque la réaction est terminée, le mélange réactionnel est lavé avec une solution d'acide chlorhydrique à 10%, puis une solution saturée de carbonate de sodium, puis à l'eau. Les produits sont ensuite séparés et purifiés par distillation, chromatographie solide-liquide ou recristallisation.

--oOo--

TELOMERISATION DE L'HEXADIENE 1-5 avec CCl<sub>4</sub>

La réaction est effectuée à 120°C pendant 20h avec les deux systèmes catalytiques et pour différentes valeurs de  $r_0$  comprises entre 0,5 et 1 et de R entre 2 et 4. Après traitement, nous obtenons par distillation une fraction légère (Eb<sup>1mm</sup>=80°C) constituée du mélange des produits 2,3,4 et 5, séparés ultérieurement par chromatographie sur colonne. La fraction lourde (Eb<sup>1mm</sup>=145°C) est constitué du composé 1.

= Octachloro-1,1,1,3,6,8,8,8,octane (1)

Eb<sup>1mm</sup>=145°C ; F=68°C(éther de pétrole) ; C.C.M.(éther de pétrole) Réf:0.2 (Trouvé : C,24.62 ; H,2.62 ; Cl,72.89.Calc.pour C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>Cl<sub>8</sub> : C,24.62 ; H,2.36 ; Cl,72.82). RMN(CDCl<sub>3</sub>) : massif complexe centré à  $\delta$  2.25 (4H), système ABX (6H) à  $\delta$  3.25,3.42,4.43,  $J_{AB}=16$ ,  $J_{AX}=J_{BX}=5$ . Spectre de masse : (M-Cl)<sup>+</sup> 351(0.1), 315(1), 279(0.5), 254(5), 243(17), 219(20), 207(13), 183(17), 171(10), 147(25), 135(10), 123(25), 117(15), 111(60), 109(100), 107(2), 99(10), 87(21), 75(36), 51(20), 41(20), 39(20).

= Tétrachloro-5,7,7,7,heptène-1 (2)

CCM(éther de pétrole) Rf:0.8 (Trouvé : C,36.21 ; H,4.26 ; Cl,59.98.Calc.pour C<sub>7</sub>H<sub>10</sub>Cl<sub>4</sub> : C,36.63 ; H,4.27 ; Cl,60.20). RMN(CCl<sub>4</sub>): multiplet non résolu entre  $\delta$  3.9 et 5.7 (3H), massif centré à  $\delta$  2.15 (4H), système ABX (3H) à  $\delta$  3.3, 3.13 et 4.25,  $J_{AB}=15,5$ ,  $J_{AX}=J_{BX}=5$ . Spectre de masse : M<sup>+</sup>.234(3), 199(7), 163(20), 127(40), 109(27), 102(27), 91(33), 81(30), 78(33), 68(63), 55(100), 41(63), 39(60).

= Chloro-1, trichloro-2,2,2-éthyl -4, cyclopentane (3) et  
tétrachloro-1,1,3,6-cycloheptane (4)

CCM(éther de pétrole) Rf:0.6. Composés isolés en mélange et identifiés par spectrométrie de masse. (Trouvé : C,36.03 ; H,4.29 ; Cl, 59.75.Calc.pour C<sub>7</sub>H<sub>10</sub>Cl<sub>4</sub> : C,36.63 ; H,4.27 ; Cl,60.20). Spectre de masse : pics attribués à 3 : M<sup>+</sup>. 234(0,3), 117(9)1 Cl, 81(43), 67(9). Pics attribués à 4 : 234(0,3), 199(16), 163(100), 127(42), 91(45). Autres pics : 185(1), 149(15), 113(15), 77(21).

TELOMERISATION DU DIVINYLBENZENE avec  $CCl_4$ 

La réaction est effectuée avec le système catalytique A à 150°C pendant 7h ( $r_0=0,9$  et  $R=3,9$ ). Les produits 6 et 7 sont isolés par distillation.

= Di(tétrachloro-1,3,3,3-propyl)benzène (7)

$E_b^{0,1mm}=155^\circ C$ . (Trouvé : C,32.6 ; H,2.38 ; Cl,65.10. Calc. pour  $C_{12}H_{10}Cl_8$  : C,32.9 ; H,2.3 ; Cl,64.8). RMN( $CCl_4$ ) : massif centré à  $\delta$  7.41 (4H), système ABX (6H) à  $\delta$  3.57,3.48,5.26,  $J_{AB}=15,5, J_{AX}=5.33, J_{BX}=6.67$ .

= Tétrachloro-1,3,3,3-propyl -éthyl ,benzène (6)

$E_b^{0,1mm}=125^\circ C$ . RMN( $CCl_4$ ) : triplet à 1.24 (3H)  $J=7.5$ , quadruplet à  $\delta$  2.66 (2H)  $J=7.5$ , massif centré à  $\delta$  7.18 (4H), triplet à  $\delta$  5.2 (1H)  $J=5.5$ , doublet à  $\delta$  3.52 (2H)  $J=5.5$  (seul adduct ne présentant pas de système ABX).

TELOMERISATION DU DIALLYLEETHER avec  $CCl_4$ 

La réaction est effectuée avec le système catalytique A à 120°C pendant 20-24h et pour différentes valeurs de  $r_0$  comprises entre 0,5 et 1 et de R entre 2 et 4. Les produits sont séparés sur colonne de silice en éluant avec un mélange éther-éther de pétrole 10-90.

= Chloro-2 trichloro-2,2,2-éthyl -4,tétrahydropyranne (10)

CCM(éther-éther de pétrole 10-90) Rf:0.45. (Trouvé : C,33.40 ; H,4.03 ; Cl,56.39. Calc. pour  $C_7H_{10}Cl_4$  : C,33.37 ; H,4.00 ; Cl,56.28). RMN( $CCl_4$ ) : multiplets à  $\delta$  2.85(4H),  $\delta$  3.5-3.9 (5H),  $\delta$  4.05 (1H). Spectre de masse :  $M^+$  250(4), 249(8), 233(2), 220(5), 215(18), 214(6), 213(10), 185(22), 184(20), 179(15), 157(18), 149(42), 143(10), 135(28), 124(48), 121(1), 118(66), 117(30), 113(50), 109(50), 101(48), 96(48), 89(72), 88(64), 85(20), 83(5), 79(100), 77(68), 75(62), 69(68), 67(50), 63(36), 61(36), 55(46), 53(68), 49(36), 41(68), 39(72), 29(60), 27(46).

= Di-tétrachloro-2,4,4,4-butyl -éther (11)

CCM(éther-éther de pétrole 10-90) Rf:0.9. (Trouvé : C,24.33 ; H,2.45 ; Cl,69.94. Calc. pour  $C_8H_{10}Cl_8O$  : C,23.68 ; H,2.48 ; Cl,69.89). RMN( $CDCl_3$ ) :

système ABX et XMN à  $\delta$  3.13 (1H), 3.40 (1H), 4.37 (1H), 3.76 (1H), 3.86 (1H),  $J_{AX}=3.57$ ,  $J_{BX}=6.43$ ,  $J_{AB}=16$ ,  $J_{MX}=3.1$ ,  $J_{NX}=8.4$ ,  $J_{MN}=11$ . Spectre de masse : (M-HCl)<sup>+</sup> 366(1), 330(1), 249(2), 223(12), 213(5), 193(24), 187(74), 157(100), 139(17), 121(71), 117(38), 109(43), 97(55), 87(36), 85(48), 83(33), 75(28), 63(24), 61(38), 51(40), 49(28), 41(24), 39(28), 29(19), 27(24).

TELOMERISATION DU DIALLYLETHIOETHER avec CCl<sub>4</sub>

La réaction est effectuée avec le système catalytique A à 130° pendant 22h ( $r_o=1$ ,  $R=1.3$ ). Les produits de la réaction sont isolés par chromatographie sur silice en éluant tout d'abord avec de l'éther de pétrole, pour séparer 12 et 13, puis avec de l'éther éthylique pour obtenir 14 et des produits lourds. Les taux de transformation du monomère en 12,13 et 14 sont respectivement de 3,50 et 5%.

÷ Heptachloro-1,1,1,3,5,5,5 pentane (13)

CCM(éther de pétrole) Rf:0.4. (Trouvé : C,19.41 ; H,1.89 ; Cl,79.28. Calc. pour C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Cl<sub>7</sub> : C,19.17 ; H,1.61 ; Cl,79.22). RMN(CCl<sub>4</sub>) : système (AB)<sub>2</sub>X à  $\delta$  3.32 (2H), 3.42 (2H), 4.71 (1H),  $J_{AB}=16$ ,  $J_{AX}=3.65$ ,  $J_{BX}=7.85$ . Spectre de masse : (M-Cl)<sup>+</sup> 275(7), 239(8), 203(10), 193(2), 179(13), 167(4), 157(9), 143(100), 131(7), 121(16), 117(18), 109(24), 97(10), 96(13), 83(38), 82(5), 73(12), 61(16), 49(10).

÷ Pentachloro-1,1,1,3,4 butane (12)

CCM(éther de pétrole) Rf:0.45. RMN(CCl<sub>4</sub>) : systèmes ABX et XMN à  $\delta$  3.18 (1H), 3.49 (1H), 4.5 (1H), 3.75 (1H), 3.92 (1H),  $J_{AB}=16$ ,  $J_{AX}=3$ ,  $J_{BX}=7$ ,  $J_{MN}=12$ ,  $J_{MX}=3.7$ ,  $J_{NX}=8.3$ . Spectre de masse : (M-Cl)<sup>+</sup> 193(58), 179(5), 157(100), 143(36), 121(28), 117(17), 111(18), 109(18), 107(4), 96(40), 83(33), 75(16), 61(23), 49(20).

÷ Di-tétrachloro-4,4,4,2 butyl thioether (14)

CCM(éther de pétrole) Rf:0.1. Ce composé est isolé en présence d'une impureté de formule brute C<sub>11</sub>H<sub>5</sub>Cl<sub>9</sub>S<sub>2</sub>, identifié en spectrométrie de masse (m/e=526 (9Cl)) et dont la structure supposée est CCl<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-CHCl-CH<sub>2</sub>-S-CH<sub>2</sub>-CHCl-CH<sub>2</sub>-S-CH<sub>2</sub>-CHCl-CH<sub>2</sub>-CCl<sub>3</sub>. La structure de 14 a été établie par spectrométrie de

masse (fragmentation identique à celle de l'homologue oxygéné 11). Spectre de masse :  $(M-Cl)^+$  383(5), 347(3), 333(30), 323(10), 311(5), 301(30), 275(5), 265(60), 251(40), 249(40), 239(10), 229(15), 216(70), 213(55), 203(25), 193(15), 181(90), 167(88), 157(75), 143(65), 140(50), 131(60), 121(70), 117(30), 109(75), 105(60), 95(60), 91(50), 85(60), 75(95), 73(95), 59(55), 49(10), 45(100), 41(90), 27(30).

REACTION DE LA DIALLYLAMINE avec  $CCl_4$

Une réaction très exothermique est observée lorsque les réactifs sont mis en contact. Le mélange est maintenu à l'ébullition pendant 40h ( $r=1$ ,  $R=1,3$ , système catalytique A). Un polymère brun brillant (15) est obtenu par précipitation dans l'éther ( $F=90-130^\circ C$ ). Trouvé : C,33.83 ; H,3.92 ; N,5.4 ; Cl,52.66. Calc.pour  $C_7H_{10}Cl_4N$  : C,33.6 ; H,4.00 ; N,5.6 ; Cl,56.71. RMN( $CDCl_3$ ) massif non résolu entre  $\delta$  2.5-5.5. IR (KBr) $cm^{-1}$  : 3400, 1920, 1675, 1510, 1400-1460, 780, 750, 700.

TELOMERISATION DU SUCCINATE DE DIALLYLE avec  $CCl_4$

La réaction est effectuée avec le système catalytique A à  $130^\circ C$  pendant 22h ( $r=1$ ,  $R=1,3$ ). Les produits sont séparés par chromatographie sur colonne (éluant éther-éther de pétrole 10-90). On obtient respectivement les produits 12, 13, 17 et 16, avec des taux de transformation du monomère de 4,4,10 et 60%.

= Succinate de di-tétrachloro-2,4,4,4 butyle (16)

CCM(éther - éther de pétrole 30-70) Rf:0.65. (Trouvé : C,28.51 ; H,2.90 ; Cl,55.89. Calc.pour  $C_{12}H_{14}Cl_8O_4$  : C,28.49 ; H,2.79 ; Cl,56.07). RMN ( $CCl_4$ ), singulet à  $\delta$  2.65 (2H), système ABXY<sub>2</sub> à  $\delta$  3.19,3.27, 4.25, 4.45,  $J_{AB}=10.5$   $J_{AX}=2.74$ ,  $J_{BX}=5.26$ ,  $J_{XY}=9$ ,  $J_{AY}\approx J_{BY}\approx 1$ ).

TELOMERISATION DU MALEATE DE DIALLYLE avec  $CCl_4$

La réaction est effectuée avec le système catalytique A à  $130^\circ C$  pendant 22h ( $r=1$ ,  $R=1,3$ ). Le composé de diaddition 18 formé avec un taux de transformation du monomère de 55% est purifié par chromatographie sur colonne (éluant éther-éther de pétrole 10-90).

÷ Maléate de di-tétrachloro-2,4,4,4 butyle (18)

CCM(éther) Rf:0.6.(Trouvé : C,29.20 ; H,2.37 ; Calc.pour  $C_{12}H_{12}Cl_8O_4$  : C,28.6 ; H,2.40). RMN( $CCl_4$ ), massif centré à  $\delta$  3.25 (2H), massif centré à  $\delta$  4.5 (3H), singulet à  $\delta$  6.9 (1H). Spectre de masse 500(0.2), 465(0.5), 429(1), 307(1), 291(22), 275(10), 253(10), 238(10), 193(40), 157(100), 143(90), 135(20), 121(65), 117(40), 109(65), 98(75), 85(66), 83(55), 73(78), 61(70), 50(50), 48(50), 41(99).

REACTION DU PHTALATE DE DIALLYLE avec  $CCl_4$

La réaction est effectuée à  $130^\circ C$  pendant 22h avec le système catalytique A ( $R=2$ ,  $r=0.5-1$ ). La formation de plusieurs composés volatiles est mise en évidence par CPV, ainsi que l'anhydride phtalique  $F=130^\circ C$ (éther éthylique) (Trouvé : C,24.69 ; H,2.72 ; Calc.C,64.86 ; H,2.70). Un essai à blanc sans télé-gène ne provoque pas la dégradation du phtalate de diallyle.

TELOMERISATION DU DIACRYLATE DE BUTANE DIOL avec  $CCl_4$

Préparation du monomère : un mélange de 9g (0,1m) de butane diol 1-4, 21.6g (0,3m) d'acide acrylique, 2g d'acide paratoluène sulfonique, 2g de cuivre en poudre, dans 50ml de benzène, est porté à reflux en absence de lumière. La réaction est arrêtée après obtention de 3,6g (0,2m) d'eau dans le séparateur (4h). La télomérisation est effectuée sur le mélange brut obtenu après distillation du benzène et de l'acide acrylique en excès sur colonne chargée de lamelles de cuivre. La réaction est faite avec le système catalytique B à  $110^\circ C$  pendant 22h ( $r=1$ ,  $R=1,3$ ). Le composé de diaddition est purifié par chromatographie sur colonne (éluant éther-éther de pétrole 50-50).

÷ Di-tétrachloro-2,4,4,4 butanoate de butane diol (20)

CCM(éther-éther de pétrole 40-60) Rf:0.95. RMN( $CCl_3$ ), multiplets centrés à  $\delta$  1.8 (2H) et 4.26 (2H) ; système ABX à  $\delta$  3.21,3.76,4.60 (3H),  $J_{AB}=15$ ,  $J_{AX}=8,2$ ,  $J_{BX}=3,8$ . Spectre de masse :  $(M-C_4H_3Cl_4O_2)^+$  279(9), 251(6), 245(1), 243(1), 217(7), 215(2), 207(15), 189(6), 179(6), 173(50), 171(25), 153(27), 143(60), 137(12), 125(11), 117(24), 109(100), 91(40), 85(9), 83(12), 73(10), 63(5), 55(66).



TELOMERISATION DU DIMETHACRYLATE D'ETHYLENE GLYCOL avec  $CCl_4$

La réaction est effectuée avec le système catalytique B à 110°C pendant 24h (r=1, R=2).

= Di tétrachloro-2,4,4,4 méthyl-2 butanoate d'éthylène glycol (21)

F=85°C (éther éthylique). (Trouvé : C,28.25 ; H,2.65 ; Cl,56.14. Calc. pour  $C_{12}H_{14}Cl_8O_4$  : C,28.49 ; H,2.79 ; Cl,56.07). RMN( $CDCl_3$ ) : singulet à  $\delta$  2.03 (3H), singulet à  $\delta$  4.46 (2H), système AB (2H) à  $\delta$  3.47, 4.01,  $J_{AB}=14.5$ . Spectre de masse :  $(M-C_5H_5Cl_4O_2)^+$  265(20), 251(2), 239(0.1), 229(8), 22(40), 203(5), 193(48), 185(14), 167(8), 157(16), 149(8), 131(4), 123(40), 121(14), 117(18), 113(8), 97(100), 85(22), 74(26), 63(38), 59(30), 51(20), 45(34), 43(25), 41(25).

TELOMERISATION DU DIMETHACRYLATE DE TETRAETHYLENE GLYCOL avec  $CCl_4$

La réaction est effectuée avec le système catalytique B à 90°C pendant 48h (r=1, R=3,8). Le composé de diaddition 22 est purifié par chromatographie sur colonne (éluant-éther-éther de pétrole 50\_50).

= Di tétrachloro-2,4,4,4, méthyl -2 butanoate de tétraéthylène glycol (22)

CCM(éther-éther de pétrole 50-50) Rf:0.5. (Trouvé : C,34.58 ; H,4.39 ; Cl,43.84. Calc. pour  $C_{18}H_{26}Cl_8O_7$  : C,33.89 ; H,4.11 ; Cl,44.45). RMN ( $CDCl_3$ ), singulet à  $\delta$  2.02 (3H), singulet à  $\delta$  3.65 (4H), système AB (2H) à  $\delta$  3.5,4.03,  $J_{AB}=15.5$ , multiplets centrés à  $\delta$  3.72 (2H) et  $\delta$  4.38 (2H). Spectre de masse :  $M^+$  634(0.2), 517(0.3), 473(0.3), 397(4), 383(1.5), 353(3), 339(0.5), 318(3), 309(2), 295(0.6), 265(100), 229(40), 221(4), 193(10), 183(9), 157(7), 147(13), 134(17), 121(12), 113(21), 97(33), 87(42), 73(20), 69(22), 63(15), 58(10), 51(10), 45(33), 43(28), 41(20).

TELOMERISATION DU METHACRYLATE D'ALLYLE avec  $CCl_4$

La réaction est effectuée avec le système catalytique A à 130°C pendant 22h (r=1, R=1,3). Les produits sont séparés par chromatographie

sur colonne. Les taux de transformation du monomère en composés 12, 13, 23 et 24 sont respectivement de 3, 1, 50 et 15%.

.- Tétrachloro-2,4,4,4 méthyl-2 butanoate de  
tétrachloro-2,4,4,4 butyle (23)

CCM(éther-éther de pétrole 20-80) Rf:7.5 RMN(CCl<sub>4</sub>) : singulet à  $\delta$  2.03 (3H), système AB à  $\delta$  3.45, 4.05,  $J_{AB}=15$ , massifs centrés à 3.31 (2H) et 4.45 (3H). Spectre de masse :  $M^+$  430(0.1), 394(0.1), 359(2.5), 323(0.3), 313(3), 287(0.5), 277(1), 251(1.5), 239(3.5), 221(26), 203(6), 193(26), 185(11), 179(1), 167(11), 157(60), 143(8), 131(11), 123(60), 121(60), 117(30), 109(20), 101(25), 97(100), 85(41), 61(33), 51(38), 41(40).

--oOo--

## BIBLIOGRAPHIE

--oOo--

- 1.- S.MURAHASHI, S.NOSAKURA et K.YASUFUKU, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 1965, 38(12), 2082 (CA, 64, 11324c).
- 2.- W.S.FREIDLANDER, *Am. chem. Soc. Meeting Abstr (Spring 1958)*, 18-N, p.133.
- 3.- M.F.SHOSTAKOVSKII, A.V.BOGDANOVA, *Bull. Acad. Sci. USSR*, 1958, 756.
- 4.- N.V.KRUGLOVA et R.KH.FREIDLINA, *Bull. Acad. Sci. USSR*, 1973, 22, 220.
- 5.- R.KHFREIDLINA et E.TS.CHUKOVSKAYA, *Synthesis*, 1974, 477.
- 6.- M.ASSCHER, *Thèse Weizmann Institute of REHOVOTH*, 1967.
- 7.- M.ASSCHER et D.VOFSI, *J. Chem. Soc.*, 1963, 1887.
- 8.- M.ASSCHER et D.VOFSI, *J. Chem. Soc.*, 1963, 3921.
- 9.- M.ASSCHER et D.VOFSI, *J. Chem. Soc.*, 1964, 4962.
- 10.- M.ASSCHER et D.VOFSI, *J. Chem. Soc.*, 1968, 947.
- 11.- Y.PIETRASANTA, J.P.RABAT et J.L.VERNET, *European Polymer Journal*, 1974, 10, 633.
- 12.- B.BOUTEVIN et Y.PIETRASANTA, *Tetrahedron Letters*, 1973, 12, 887.
- 13.- B.BOUTEVIN, Y.PIETRASANTA et A.SIDERIS, *C.R. Acad. Sc.* 1975, 281, 405.
- 14.- S.MURAI, N.SONODA et S.TSUTSUMI, *J. Org. chem.*, 1964, 29, 2104.
- 15.- Y.MORI et J.TSUJI, *Tetrahedron*, 1973, 29(6), 827.
- 16.- V.L.ZVEZDIN, G.A.DOMRACHEV, Yu A SANGALOV et coll., *Zh. Org. Khim.*, 1972, 8, 2452.
- 17.- M.J.GÖLDSTEIN et M.R.DECAMP, *J. amer. chem. Soc.*, 1974, 96, 7356.
- 18.- A.SIDERIS, *Thèse de spécialité, Montpellier*, 1975.
- 19.- R.A.KAMYSHOVA, E.C.CHUKOUSKAYA et R.KH.FREIDLINA, *Bull. Acad. Sci. USSR*, 1973, 22, 1782.
- 20.- B.A.ENGLIN, R.D.ISMAILOV et R.KH.FREIDLINA, *Bull. Acad. Sci. USSR*, 1972, 21, 1282.
- 21.- R.KH.FREIDLINA, R.D.ISMAILOV et B.A.ENGLIN, *Bull. Acad. Sci. USSR*, 1972, 21, 2251.
- 22.- W.J.LAUTENBERGER, E.N.JONES et J.G.MILLER, *J. amer. chem. Soc.*, 1968, 90, 1110.
- 23.- G.I.BIASSELLE et J.G.MILLER, *J. amer. chem. Soc.*, 1974, 96, 3813.

--oOo--

xxx ..... xxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxx  
II H A P I T R E II  
xxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxx

TELOMERISATION PAR CATALYSE REDOX  
ADDITION DE TELOGENES PHOSPHORES SUR DES COMPOSES  
POSSEDANT DEUX DOUBLES LIAISONS NON CONJUGUEES

--oOo--

INTRODUCTION

Les principales méthodes permettant d'accéder à des tétrachlorures d'alkyldiphosphonyle sont basées sur l'oxydation d'hydrocarbures par le trichlorure de phosphore(1,2), et surtout sur la transformation des esters ou acides correspondants, par le pentachlorure de phosphore (3 à 6). Ces méthodes ne sont pas quantitatives et les tétrachlorures d'alkyldiphosphonyles obtenus sont difficiles à isoler. Les diesters utilisés pour ces synthèses sont préparés par réactions de MICHAELIS-ARBUSOV (7 à 9), MICHAELIS-BECKER (5,10,11), ou par addition d'un phosphite de dialkyle (12 à 14) ou d'un pyrophosphate tétraalkyle (15,16) sur un phosphonate insaturé.

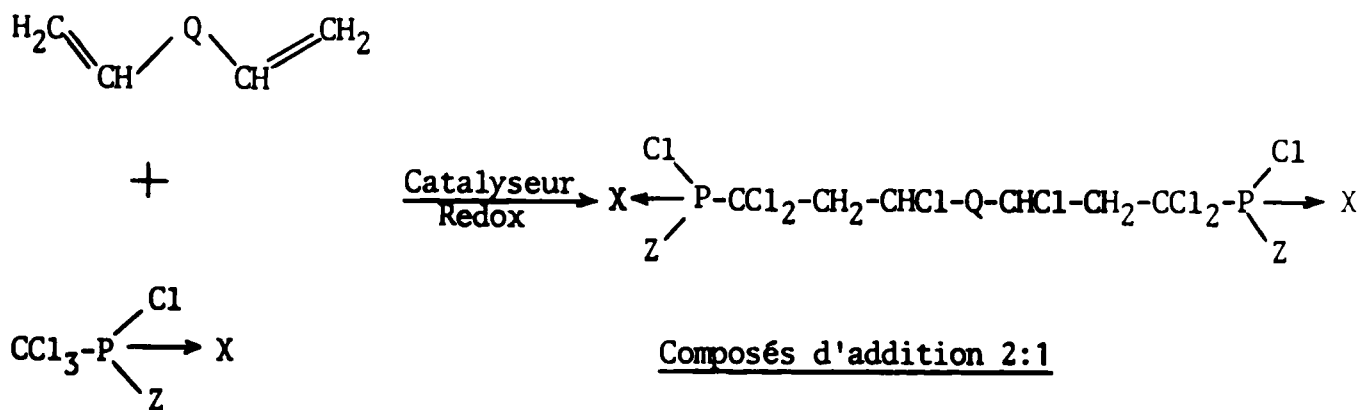
Nous avons choisi d'utiliser la réaction de télomérisation pour réaliser cette synthèse. L'étude de la télomérisation par catalyse Redox avec un agent télogène classique, le tétrachlorure de carbone, nous a permis de sélectionner un certain nombre de monomères à deux doubles liaisons non conjuguées, pouvant donner des composés d'addition du télogène sur chaque double liaison(17).

\* Ce chapitre a fait l'objet d'une publication :

M. CORALLO et V. PIETRASANTA, *Phosphorus and Sulfur*, sous presse .

Nous avons obtenu dans certains cas des composés cycliques, en accord avec des études analogues telles que celles effectuées par BRACE sur l'heptadiène 1-6 (18), mais nous nous sommes intéressés essentiellement aux produits d'addition non cyclisés. Afin de préparer des composés téléchéliques à extrémités phosphorés nous utilisons à présent comme télogènes les dichlorures de trichlorométhylphosphonyle 1, de trichlorométhylthionophosphonyle 2 et leurs dérivés tels que les trichlorométhylchlorophosphonates de phényle 3 et d'éthyle 4. Seul le composé 1,  $\text{CCl}_3\text{-P(O)Cl}_2$ , a été décrit comme agent télogène vis-à-vis de taxogènes monoéthyléniques par ASSCHER et coll.(19,20).

Les réactions étudiées peuvent être décrites par l'équation générale suivante, Q étant une chaîne comportant des noyaux aromatiques ou diverses fonctions ou hétéroatomes :



- |          |                                    |
|----------|------------------------------------|
| <u>1</u> | X = O, Z = Cl                      |
| <u>2</u> | X = S, Z = Cl                      |
| <u>3</u> | X = O, Z = $\text{OC}_6\text{H}_5$ |
| <u>4</u> | X = O, Z = $\text{OC}_2\text{H}_5$ |

Cette méthode de synthèse de composés diphosponiques est originale ; elle permet d'accéder directement à des composés utilisables dans les réactions de polycondensation.

.../...

## R ESULTAT ET DISCUSSION

Les télogènes sont préparés à partir d'un complexe trichlorométhyl-tétrachlorophosphorane-chlorure d'aluminium. Le télogène 1 est obtenu par hydrolyse de ce complexe (21). Le composé 2 est préparé soit en traitant ce même complexe avec un excès d'éthanethiol, soit par la méthode de PONOMARENKO et coll. (22) qui donne un meilleur rendement. Dans ces mises en oeuvre, l'utilisation de chlorure de potassium parfois préconisée (23,24), ne semble pas justifiée. Les télogènes 3 et 4 sont obtenus par monoestérification du composé 1.

La télomérisation de monomères simples avec ces différents télogènes phosphorés à tout d'abord été étudiée. Les monomères mis en oeuvre sont l'acrylonitrile, le styrène, le chlorure de vinylidène, le dichloroéthylène et le chlorure d'allyle. On prépare ainsi respectivement les composés de monoaddition 5 et 11 avec des rendements variant en général entre 40 et 70% (cf. Tableau I).

TABLEAU I : ADDITION DE TELOGENES PHOSPHORES SUR DES MONOMERES MONOETHYLENIQUES

MONOMERE	TELOGENE	COMPOSES D'ADDITION		Rdt %
$\begin{array}{c} \text{CH}=\text{CH}_2 \\   \\ \text{CN} \end{array}$	<u>1</u>	$\text{NC}-\text{CHCl}-\text{CH}_2-\text{CCl}_2-\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$	<u>5</u>	65
	<u>2</u>	$\text{NC}-\text{CHCl}-\text{CH}_2-\text{CCl}_2-\text{P}(\text{S})\text{Cl}_2$	<u>6</u>	55
	<u>3</u>	$\text{NC}-\text{CHCl}-\text{CH}_2-\text{CCl}_2-\text{P}(\text{O})(\text{Cl})(\alpha_{\text{C}_6\text{H}_5})$	<u>7</u>	70
$\begin{array}{c} \text{CH}=\text{CH}_2 \\   \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	<u>1</u>	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CHCl}-\text{CH}_2-\text{CCl}_2-\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$	<u>8</u>	60
	<u>4</u>	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CHCl}-\text{CH}_2-\text{CCl}_2-\text{P}(\text{O})(\text{Cl})(\alpha_{\text{C}_6\text{H}_5})$	<u>9</u>	10
$\text{Cl}_2\text{C}=\text{CH}_2$	<u>1</u>	$\text{Cl}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CCl}_2-\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$	<u>10</u>	60
$\text{CHCl}=\text{CHCl}$	<u>1,2</u>	Absence d'addition		
$\text{ClCH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$	<u>2</u>	$\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CHCl}-\text{CH}_2-\text{CCl}_2-\text{P}(\text{S})\text{Cl}_2$	<u>11</u>	40

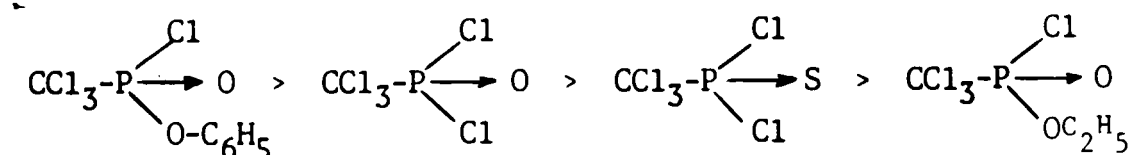
.../...

### Réactivité DES COMPOSES DIETHYLENIQUES vis-à-vis des télégènes phosphorés

Les composés diéthyléniques permettant la synthèse de composés di-phosphoniques, par addition de télégènes phosphorés, doivent répondre à un critère essentiel : les deux liaisons éthyléniques se situent en bout de chaîne et sont indépendantes. Nous avons en effet remarqué qu'en télomérisation par catalyse Redox, les doubles liaisons 1-2 disubstituées sont peu réactives, et que les monomères à deux doubles liaisons conjuguées conduisent à des composés d'addition 1-4. Quel que soit le télégène phosphoré utilisé, les monomères les plus réactifs sont les hydrocarbures diooléfiniques et les composés diméthacryliques qui donnent respectivement des rendements d'addition de 20 à 40% et 20 à 70% (cf. Tableau II). Ces résultats confirment dans l'ensemble ceux obtenus avec  $\text{CCl}_4$  (17). On observe cependant quelques différences. Ainsi le divinylbenzène et le succinate de diallyle ne réagissent pas avec les télégènes phosphorés. En effet, les conditions plus drastiques qui doivent être employées dans ce dernier cas conduisent à la polymérisation ou à la dégradation des monomères.

### Réactivité DES TELEGENES PHOSPHORES

L'ordre de réactivité des télégènes phosphorés est le suivant :



Ces résultats sont en accord avec les résultats antérieurs sur la réactivité des télégènes (25 à 28). On peut noter la très faible réactivité du trichlorométhylchlorophosphonate d'éthyle. On sait en effet que les composés de ce type sont susceptibles de donner des réactions d'alkylation, donc, qu'ils peuvent donner des produits secondaires (29 à 31).

.../...

TABLEAU II : ADDITION DE TELOGENES PHOSPHORES SUR DES MONOMERES A DEUX DOUBLES LIAISONS NON CONJUGUEES.

MONOMERE	TELOGENE-	COMPOSES OBTENUS	Rdt %
Pentadiène-1,4	<u>1</u>	$\text{Cl}_2(\text{O})\text{P}-\text{CCl}_2-\text{CH}_2-\text{CHCl}-\text{CH}_2-\text{CHCl}-\text{CH}_2-\text{CCl}_2-\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$	<u>12</u> 20
Hexadiène-1,5	<u>1</u>	$\text{Cl}_2(\text{O})\text{P}-\text{CCl}_2-\text{CH}_2-\text{CHCl}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CHCl}-\text{CH}_2-\text{CCl}_2-\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$	<u>13</u> 40
	<u>2</u>	$\text{Cl}_2(\text{S})\text{P}-\text{CCl}_2-\text{CH}_2-\text{CHCl}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CHCl}-\text{CH}_2-\text{CCl}_2-\text{P}(\text{S})\text{Cl}_2$	<u>14</u> 20
	<u>3</u>	$(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})(\text{Cl})(\text{O})\text{P}-\text{CCl}_2-\text{CH}_2-\text{CHCl}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CHCl}-\text{CH}_2-\text{CCl}_2-\text{P}(\text{O})(\text{Cl})(\text{OC}_6\text{H}_5)$	<u>15</u> 40
Divinylbenzène	<u>1,2</u>	Polymérisation	
Diéthylène glycol divinyl éther	<u>1</u>	Polymérisation	
Diméthacrylate d'éthylène glycol	<u>1</u>	$\text{Cl}_2(\text{O})\text{P}-\text{CCl}_2-\text{CH}_2-\text{CCl}(\text{Me})-\text{CO}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-\text{CCl}(\text{Me})-\text{CH}_2-\text{CCl}_2-\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$	<u>16</u> 60
	<u>2</u>	$\text{Cl}_2(\text{S})\text{P}-\text{CCl}_2-\text{CH}_2-\text{CCl}(\text{Me})-\text{CO}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-\text{CCl}(\text{Me})-\text{CH}_2-\text{CCl}_2-\text{P}(\text{S})\text{Cl}_2$	<u>17</u> 20
	<u>3</u>	$(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})(\text{Cl})(\text{O})\text{P}-\text{CCl}_2-\text{CH}_2-\text{CCl}(\text{Me})-\text{CO}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-\text{CCl}(\text{Me})-\text{CH}_2-\text{CCl}_2-\text{P}(\text{O})(\text{Cl})(\text{OC}_6\text{H}_5)$	<u>18</u> 70
Diméthacrylate de tétraéthylène glycol	<u>1,2</u>	Dégradation du monomère	
Succinate de diallyle	<u>1</u>	Polymérisation et addition	
Méthacrylate d'allyle	<u>3</u>	$(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})(\text{Cl})(\text{O})\text{P}-\text{CCl}_2-\text{CH}_2-\text{CCl}(\text{Me})-\text{CO}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CHCl}-\text{CH}_2-\text{CCl}_2-\text{P}(\text{O})(\text{Cl})(\text{OC}_6\text{H}_5)$	<u>19</u> 10



Nous avons donc utilisé préférentiellement les télégènes 1, 2 et 3. Nous n'avons pas expérimenté les composés phosphiniques et oxydes de phosphines tertiaires, a priori moins réactifs, compte tenu de leurs meilleures propriétés complexantes (32). Les composés phosphoraniques, et en particulier le trichloro-phosphorane  $\text{CCl}_3\text{-PCl}_4$ , dont les propriétés complexantes sont plus faibles, présente par contre une faible stabilité thermique (33).

#### MISE AU POINT de la réaction d'addition

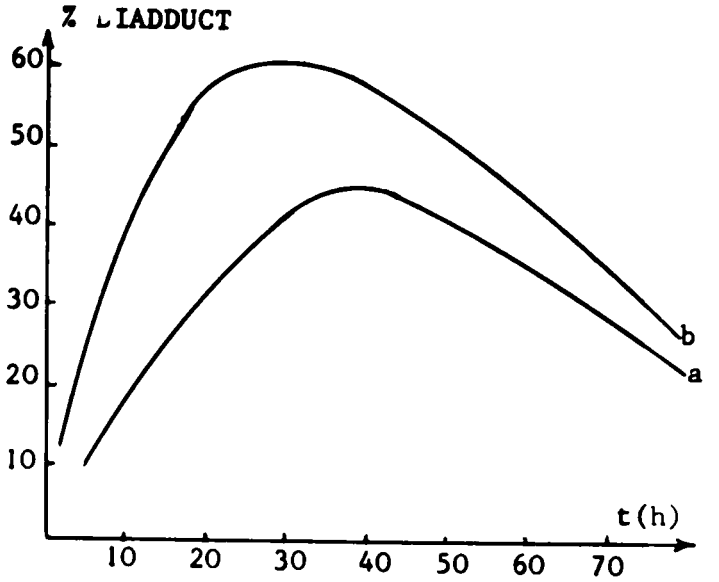
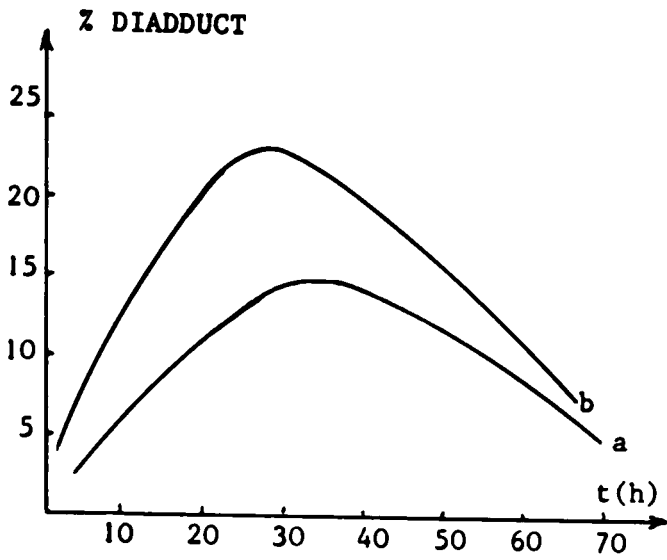
La réaction exige un contrôle précis des conditions opératoires pour conduire au composé de diaddition recherché. Elle est effectuée dans l'acétonitrile ou le chlorure de méthylène. Le catalyseur redox utilisé est un sel de cuivre qui favorise la monoaddition du télégène sur chaque double liaison du monomère (34 à 36). D'une manière générale, le système catalytique chlorure cuivrique anhydre-chlorure de triéthylammonium, donne de meilleurs résultats que le chlorure cuivreux. Un excès de catalyseur est défavorable à la réaction. Les paramètres étudiés de façon systématique afin de déterminer les conditions optimales sont, outre la température et la durée de la réaction, les rapports :

$$r_o = \frac{2(\text{monomère})}{(\text{télégène})}, \quad R = \frac{(\text{solvant})}{(\text{télégène})}, \quad C = \frac{(\text{catalyseur})}{(\text{télégène})} = 10^{-2}$$

Les figures 1 et 2 décrivent l'influence de la durée de la réaction à diverses températures sur le rendement de télomérisation de l'hexadiène 1-5 et du diméthacrylate d'éthylène glycol avec le télégène 1. Le maximum observé montre que le composé de diaddition se dégrade après un certain temps, fonction des conditions de la réaction. On constate également que la réaction est favorisée par une augmentation de température. Elle ne se produit pas au dessous de 90°C. Au dessus de 160°C la dégradation des produits est très rapide.

Le rapport  $r_o$  a peu d'influence sur le rendement en composé de diaddition, dans la mesure où un léger excès de télégène est utilisé (figure 3).

.../...



INFLUENCE DE LA DUREE DE REACTION ET DE LA TEMPERATURE

Fig.1 : Addition de 1 sur l'hexadiène-1,5  
( $R=3,8$ ,  $r_o=1$ ).

a)  $T=100^{\circ}\text{C}$  ; b)  $T=140^{\circ}\text{C}$

Fig.2 : Addition de 1 sur le diméthacrylate d'éthylène glycol  
( $R=2$  ;  $r_o=1$ )

a)  $T=120^{\circ}\text{C}$  ; b)  $T=140^{\circ}\text{C}$

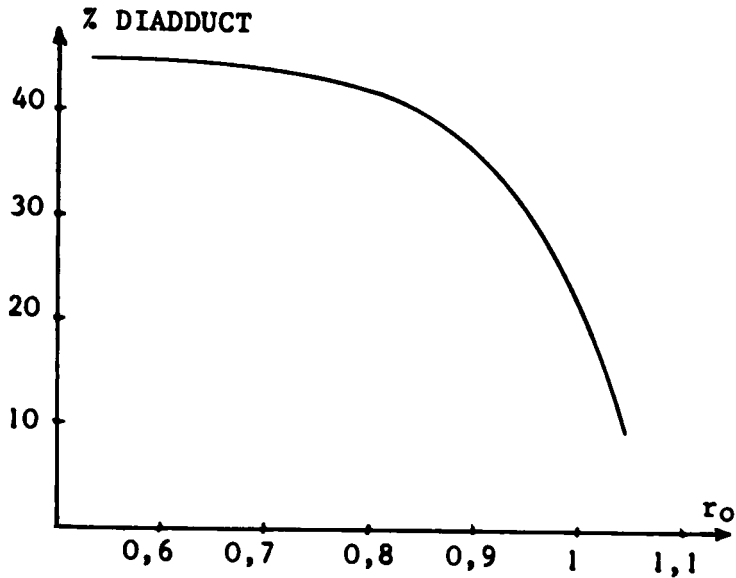


Fig.3 : INFLUENCE DU RAPPORT  $r_o$   
Addition de 1 sur l'hexadiène-1,5  
( $T=140^{\circ}\text{C}$  ;  $R=2$  ;  $t=30\text{h}$ )

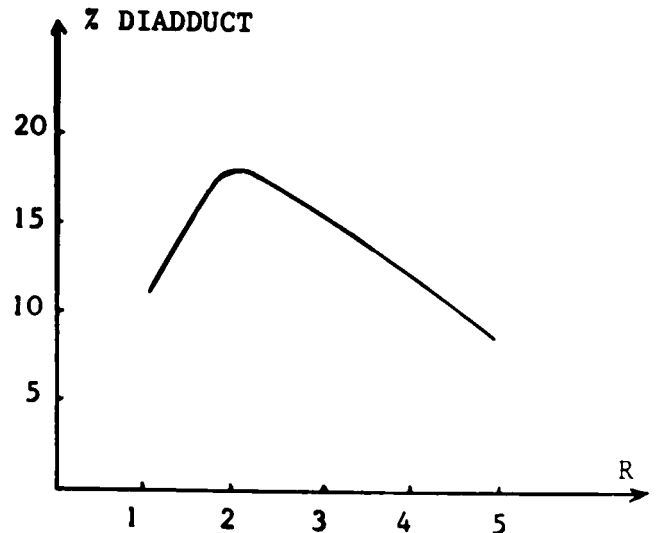


Fig.4 : INFLUENCE DU RAPPORT R  
Addition de 1 sur l'hexadiène-1,5  
( $T=130^{\circ}\text{C}$  ;  $t=25\text{h}$ )

n'a pu être différenciée des vibrations de valence C-Cl nombreuses dans la région 700-800 $\text{cm}^{-1}$ .

Les spectres RMN montrent que la plupart des composés d'addition donnent un système ABXP pour la partie  $-\overset{X}{\text{CHCl}}-\overset{AB}{\text{CH}_2}-\text{CCl}_2-\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$ . La résolution de ces systèmes a montré que les constantes de couplage  $J_{AX}$  et  $J_{BX}$  sont du même signe dans tous les cas

TABLEAU IV : VIBRATIONS CARACTERISTIQUES DES COMPOSES D'ADDITION PREPARES

PRODUITS (R=groupement alkyle)	$\nu_{\text{P}\rightarrow\text{O}}$ $\text{cm}^{-1}$	$\nu_{\text{P}\rightarrow\text{C}}$ $\text{cm}^{-1}$	$\nu_{\text{P}-\text{Cl}}$ $\text{cm}^{-1}$	$\nu_{\text{P}-\text{O}-\text{Ar}}$ $\text{cm}^{-1}$
$\text{R}-\text{CCl}_2-\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$	1275-1285	-	$\nu_{\text{sym}} = 575-605$ (2 bandes) $\nu_{\text{asym}} = 520-550$ (2 bandes)	-
$\text{R}-\text{CCl}_2-\text{P}(\text{O})(\text{Cl})(\text{OC}_6\text{H}_5)$	1285-1290	-	575-580	$\nu_{\text{C}-\text{O}(\text{P})}$ 1180-1190 1155-1165 $\nu_{\text{P}-\text{O}(\text{C})}$ 950-965
$\text{R}-\text{CCl}_2-\text{P}(\text{S})\text{Cl}_2$	-	725-740	$\nu_{\text{sym}} = 540-550$ $\nu_{\text{asym}} = 480-500$	-

La spectrométrie de masse des composés de diaddition permet de confirmer leur structure. Tous les produits donnent des séries de fragments formés par déshydrochloration de tout ou partie de la molécule. On observe par ailleurs différents types de réarrangements suivant la nature des produits : les composés diphosphoniques 12, 13 et 16 donnent un réarrangement du fragment  $(\text{M}-\text{Cl})^+$  avec migration de l'atome d'oxygène phosphorique sur l'atome de carbone en  $\alpha$  du phosphore, et d'un atome de chlore sur le phosphore (38). Cet échange est suivi d'une double élimination de  $\text{PCl}_3$ . Ce type de fragmentation est très important et conduit parfois au pic de base du spectrogramme. Il permet en outre d'expliquer la présence des fragments  $\text{COCl}^+$  ( $m/e=63$ ),  $\text{PCl}_2^+$  ( $m/e=101$ ). Le composé 15 donne un réarrangement analogue mais d'intensité plus faible, avec dans ce cas élimination de  $\text{Cl}_2\text{POC}_6\text{H}_5$ . Avec les

composés dithionophosphoniques 14 et 17 la migration de l'atome de soufre sur le carbone en  $\alpha$  du phosphore est moins importante que celle de l'oxygène des composés diphosphoniques. On observe par contre un autre type de réarrangement avec migration d'un atome de chlore sur le phosphore, et d'hydrogène sur le soufre, qui conduit, par rupture de la liaison C-P à la formation du fragment  $Cl_3PSH^+$  ( $m/e=169$ ).

## CONCLUSION

*La réaction de télomérisation par catalyse redox de monomères diéthyléniques non conjugués, avec des agents télogènes phosphorés renfermant le groupement trichlorométhyle, nous a permis de réaliser la synthèse directe de nouveaux composés diphosphoniques. Les conditions optimales des réactions des télogènes phosphorés étudiés ont été déterminées.*

ARTIE XPÉRIMENTALE

--oOo--

*Les analyses ont été effectuées au service central de microanalyse du C.N.R.S. division Montpellier E.N.S.C.M. Les points de fusion non corrigés ont été déterminés en capillaire à l'aide de l'appareil du Dr. TOTTOLI. Les spectres de masse ont été réalisés avec un appareil CEC 21 100C à double focalisation ou un appareil JEOL (JMFD 100). Le courant d'ionisation est de 100 ou 300 $\mu$ A et l'énergie d'ionisation 70 ou 75eV. La température de la source varie selon le produit à analyser. Nous donnons les valeurs m/e des pics. La masse de tous les fragments contenant n atomes de chlore a été calculée à partir de  $^{35}\text{Cl}$  après vérification de l'allure caractéristique des n + 1 pics donnés par ce fragment. La chromatographie en phase vapeur a été réalisée sur un appareil PERKIN ELMER F 30. Les colonnes utilisées ont les caractéristiques suivantes : L=1m,  $\varnothing=1/8''$ , phase stationnaire : graisse de silicone OV1 ou OV17 (25%) sur chromosorb G. Le gaz vecteur est l'azote (débit 30cm<sup>3</sup>/mm). La programmation de température est de 20°/mn entre 60° et 290°, après une minute à 60°C. Les spectres RMN ont été enregistrés sur un spectrographe VARIAN A 60. La référence interne est le TMS ; les déplacements chimiques sont exprimés en ppm et les constantes de couplage en Hz. Les spectres infra-rouge ont été enregistrés sur un spectrophotomètre BECKMANN ACCULAB 6. La position des bandes est donnée en cm<sup>-1</sup> avec une incertitude de 3cm<sup>-1</sup>. Les lettres FF, F, m et f signifient respectivement, intensité très forte, forte, moyenne et faible.*

*D'une façon générale la réaction de télomérisation est effectuée dans des tubes de CARIUS en verre Pyrex ( $\varnothing=23\text{mm}$  L=260mm) scellés sous vide. Ils sont placés dans un autoclave "PROLABO" à agitation par balancement et à régulation de température. Le système catalytique utilisé est constitué par le chlorure cuivrique en présence de chlorure de triéthylammonium. Le solvant est l'acétonitrile ou le dichlorométhane. Les valeurs de  $r_0$ , R, ainsi que la température et la durée de la réaction sont précisées dans chaque cas. Lorsque le produit de la réaction est purifié par cristallisation, le mélange réactionnel est préalablement traité par le noir animal.*

--oOo--

DICHLORURE DE TRICHLOROMETHYLPHOSPHONYLE 1

133,3g (1m) de chlorure d'aluminium, 137,4g (1m) de trichlorure de phosphore et 186g (1,2m) de tétrachlorure de carbone, sont mélangés dans un réacteur de 2ℓ. jusqu'à la prise en masse du complexe. On refroidit une demi-heure à 0° puis on ajoute un litre de dichlorométhane et 140ml (7,5m) d'eau. L'hydrolyse est réalisée à -15° pendant une demi-heure. Ensuite on filtre le chlorure d'aluminium hexahydraté et distille le solvant très lentement. Le résidu, séché sous vide, est constitué par 175g de dichlorure de trichlorométhylphosphonyle (Rdt : 75%) qui s'altère à l'air. Sublimation<sup>20mm</sup> : 90°, F = 156° (Trouvé : C,5.15 ; Cl,73 ; P,12.78 ; Calc. pour CCl<sub>5</sub>PO : C,5.08 ; Cl,75.03 ; P,13.11). I.R. (CHCl<sub>3</sub>) : 1298F, 850m, 600F, 547F, 445f. Masse : M-Cl<sup>+</sup> 199(6), 164 (7,5), 152(1,5), 136(1,5), 117(100), 101(32), 82(23), 69(11), 66(9), 63(17), 47(45), 35(10).

DICHLORURE DE TRICHLOROMETHYLTHIONOPHOSPHONYLE 2

Une mole du complexe trichlorométhyltétrachlorophosphorane-trichlorure d'aluminium décrit précédemment, est mis en suspension dans un litre de dichlorométhane puis traité par 1,6 mole d'éthanethiol à 5°C. Le mélange réactionnel est chauffé une demi-heure à 50°C, puis refroidi à -15°C et hydrolysé à cette température par 6 moles d'eau. Le chlorure d'aluminium hexahydraté est filtré et le solvant est évaporé lentement. Le dichlorure de trichlorométhylthionophosphonyle 2 est purifié par recristallisation dans l'acétonitrile (Rdt : 60%). F<sub>acétonitrile</sub> = 120°C, (Trouvé : C,5.14 ; Cl,70.18 ; P,11.81 ; Calc. pour CCl<sub>5</sub>PS : C,4.76 ; Cl,70.26 ; P,12.28). I.R. (KBr) : 825f, 795m, 770F, 735FF, 590f, 545F, 490F. Masse : M<sup>+</sup> 250(25), 215(1), 183(3), 148(1), 133(25), 117(100), 101(20), 98(8), 82(14), 79(42), 66(14), 63(30), 47(17).

TRICHLOROMETHYLCHLOROPHOSPHONATE DE PHENYLE 3

A une solution de 80 ml d'éther anhydre contenant 0,1m de dichlorure de phosphonyle 1, on additionne 0,1m de phénol en solution dans 20ml d'éther, puis 0,1m de triéthylamine en maintenant la température à -10°C.

Le composé 3 est distillé après filtration du chlorure de triéthylammonium formé et évaporation du solvant (Rdt : 80%). Eb<sup>1mm</sup> = 140°C. C.P.V. : 1 pic à 8min 15sec. (Trouvé : C,28.9 ; H,2.10 ; P,10.62 ; Calc. pour C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>Cl<sub>4</sub>PO<sub>2</sub> :

C,28.6 ; H,1.71 ; P,10.88). I.R. ( $\text{CCl}_4$ ) : 3030f, 1600m, 1490F, 1305F, 1190FF, 1165F, 1030m, 965FF, 875m, 690m, 590F, 500m. R.M.N. ( $\text{CDCl}_3$ ) : singulet à  $\delta$  7.33.

TRICHLOROMETHYLCHLOROPHOSPHONATE D'ETHYLE 4

Même mode opératoire que précédemment en utilisant l'éthanol à la place du phénol. C.P.V. : 1 pic à 7min 45sec.  $\text{Eb}^{0,1\text{mm}} = 65^\circ\text{C}$ . I.R. ( $\text{CS}_2$ ) : 2980f, 1292F, 1020FF, 970m, 870f, 785m, 765F, 570mF, 510f. R.M.N. ( $\text{CCl}_4$ ) : quadruplet (J=7) dédoublé (J=10) à  $\delta$  4.59 ; triplet (J=7) dédoublé (J très faible) à  $\delta$  1.53.

DICHLORURE DE TRICHLORO-1,1,3 CYANO-3 PROPYLPHOSPHONYLE 5

Monomère : acrylonitrile, télogène 1,  $r_0=1$ , solvant : acétonitrile, R=2,  $120^\circ$ , 20h. Le produit 5 est isolé par distillation avec un rendement de 65%.  $\text{Eb}^{5\text{mm}} = 149^\circ$ . Trouvé : C,16.57 ; H,1.10 ; Cl,60.4 ; P,10.82 ; N,4.90 ; Calc. pour  $\text{C}_4\text{H}_3\text{Cl}_5\text{NPO}$  : C,16.6 ; H,1.05 ; Cl,61.27 ; P,10.71 ; N,4.84. I.R. ( $\text{CS}_2$ ) : 2960f, 1285F, 1020m, 1005m, 885f, 842m, 785F, 602m, 580F, 533m, 521m, 496f. R.M.N. ( $\text{CCl}_4$ ) : système ABX à  $\delta = 5.09$  (1H),  $\delta = 3.44$  et  $3.2$  (2H),  $J_{AB} = 15$ ,  $J_{AX} = 8.3$ ,  $J_{BX} = 4.7$ ,  $J_{AP} = 9$ ,  $J_{BP} = 8$ ,  $J_{XP} = 2$ .

DICHLORURE DE TRICHLORO-1,1,3 CYANO-3 PROPYLTHIONOPHOSPHONYLE 6

Monomère : acrylonitrile, télogène 2,  $r_0=1$ , solvant : dichlorométhane, R=4.7,  $130^\circ$ , 24h. Le produit 6 est isolé par distillation avec un rendement de 55%.  $\text{Eb}^{20} = 150^\circ$ . F =  $45^\circ$ . C.P.V. : 1 pic à 7min 45 sec. Trouvé : C,16.03 ; H,1.09 ; Cl,57.87 ; N,4.61 ; P,10.00. Calc. pour  $\text{C}_4\text{H}_3\text{Cl}_5\text{NPS}$  : C,15.73 ; H,0.99 ; Cl,58.07 ; N,4.59 ; P,10.14. I.R. (KBr) : 2970f, 1020m, 1010m, 840f, 750F, 725F, 540F, 480F. R.M.N. ( $\text{CDCl}_3$ ) : système ABX à  $\delta = 5.06$  (1H),  $\delta = 3.49$  et  $3.29$  (2H),  $J_{AB} = 15$ ,  $J_{AX} = 7.6$ ,  $J_{BX} = 5.4$ ,  $J_{AP}=8$ ,  $J_{BP} = 9$ ,  $J_{XP} = 2$ . Masse :  $M^+$  303 (5), 216(20), 170(37), 134(50), 133(45), 103(50), 83(20), 79(15), 74(35), 63(100), 61(30), 58(20), 49(35).

TRICHLORO-1,1,3 CYANO-3 PROPYLCHLOROPHOSPHONATE DE PHENYLE 7

Monomère : acrylonitrile, télogène 3,  $r_0 = 1$ , solvant : acétonitrile, R = 2,  $130^\circ$ , 40h. Le produit 7 est isolé par distillation avec une certaine dégradation compte tenu de sa faible stabilité thermique. (Rdt : 70%).  $\text{Eb}^{0,08} = 175^\circ\text{C}$ . I.R. ( $\text{CHCl}_3$ ) : 3050m, 2960m, 1590f, 1485m, 1400f, 1290m, 1180F, 1160F,

1060f, 1020m, 955F, 860t, 780f, <sup>760f</sup>580m, 500m. R.M.N. ( $\text{CDCl}_3$ ) système ABX à  $\delta = 3.44$  et  $3.19$  (2H),  $\delta = 5.10$  (1H) ;  $J_{AB} = 15$ ,  $J_{AX} = 8$ ,  $J_{BX} = 4,5$ ,  $J_{AP} = 9,5$ ,  $J_{BP} = 8,5$ ,  $J_{XP} = 1$  ; singulet à  $\delta = 7.37$  (5H).

DICHLORURE DE TRICHLORO-1,1,3 PHENYL-3 PROPYLPHOSPHONYLE 8

Monomère : styrène, télogène 1 ;  $r_0 = 1$  ; solvant : acétonitrile,  $R = 3$ ,  $110^\circ$ , 4h. Le composé 8 est isolé par distillation moléculaire à  $90^\circ\text{C}$ . sous  $10^{-3}$  torr. (Rdt : 60%). C.P.V. : 1 pic à 9min. 15sec.  $F = 30^\circ\text{C}$ . (Trouvé : C,31.49 ; H,2.31 ; Cl,51.9 ; P,9.18 ; Calc. pour  $\text{C}_8\text{H}_8\text{Cl}_5\text{PO}$  : C,31.76 ; H,2.37 ; Cl,52.08 ; P,9.10). I.R. ( $\text{CS}_2$ ) : 3070f, 3035f, 2960f, 1505f, 1285F, 1200f, 1000f, 970m, 870f, 765m, 720m, 695m, 590m, 575m, 560m, 530m, 520m. R.M.N. ( $\text{CCl}_4$ ) : massif centré à  $\delta = 7.37$  (5H) ; triplet ( $J=6$ ) , dédoublé ( $J=1,5$ ) à  $\delta = 5.42$  (1H) ; doublet ( $J = 6$ ) , dédoublé ( $J = 9$ ) à  $\delta = 3.32$  (2H). Masse :  $M^+$  338(60), 303(1), 268(1), 221(7), 199(18), 185(30), 149(70), 139(28), 125(100), 117(75), 103(30), 115(75), 89(45), 77(20), 62(35), 51(20), 47(55).

TRICHLORO-1,1,3 PHENYL-3 PROPYLCHLOROPHOSPHONATE D'ETHYLE 9

Monomère : styrène ; télogène 4,  $r_0 = 1$  ; solvant : acétonitrile,  $R = 3$ ,  $110^\circ$ , 4h. 9 est isolé par distillation moléculaire à  $100^\circ\text{C}$  sous  $10^{-3}$  torr. (Rdt : 10%). C.P.V. : 1 pic à 9min. 45sec. (Trouvé : C,37.59 ; H,3.71 ; Cl,40.65 ; P,8.83 ; Calc. pour  $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{Cl}_4\text{PO}_2$  : C,37.7 ; H,3.7 ; Cl,40.6 ; P,8.87). I.R. ( $\text{CS}_2$ ) : 3020m, 2990f, 1277FF, 1205f, 1160f, 1025FF, 970F, 760m, 730m, 690F, 675F. R.M.N. ( $\text{CCl}_4$ ) : massif centré à  $\delta = 7.33$  (5H) ; triplet ( $J = 6$ ) , dédoublé ( $J = 1$ ) à  $\delta = 5.43$  (1H) ; doublet ( $J = 6$ ) , dédoublé ( $J = 9$ ) à  $\delta = 3.25$  (2H) ; quadruplet ( $J = 7$ ) , dédoublé ( $J = 10$ ) à  $\delta = 4.42$  (2H) ; triplet ( $J = 7$ ) ; dédoublé ( $J = 0,5$ ) à  $\delta = 1.45$  (3H).

DICHLORURE DE PENTACHLORO-1,1,3,3,3 PROPYLPHOSPHONYLE 10

Monomère : chlorure de vinylidène ; télogène 1 ;  $r_0 = 1$  ; solvant : acétonitrile,  $R = 2$  ;  $140^\circ$ , 24h. 10 est isolé par distillation malgré une réticulation rapide à haute température.  $\text{Eb}^{20} = 103^\circ\text{C}$ . C.P.V. : 1 pic à 7min. 15sec. (Rdt : 60%). (Trouvé : C,11.09 ; H,0.87 ; Cl,72.78 ; P,9.44 ; Calc. pour  $\text{C}_3\text{H}_2\text{Cl}_5\text{PO}$  : C,10.81 ; H,0.60 ; Cl,74.48 ; P,9.30). R.M.N. ( $\text{CCl}_4$ ) : doublet centré à  $\delta = 3.95$  ( $J = 7$ ).



DICHLORURE DE TETRACHLORO-1,1,3,4 BUTYLTHIONOPHOSPHONYLE 11

Monomère : chlorure d'allyle ; télogène :  $\underline{2}$ ,  $r_o = 1$  ; solvant : acétonitrile,  $R = 5.8$ ,  $115^\circ$ , 21h. 11 est obtenu par extraction dans l'éther de pétrole. (Rdt : 40%). C.P.V. : 1 pic à 8min. 15sec. R.M.N. ( $\text{CDCl}_3$ ) : 2 systèmes ABX et MNX indépendants (proton X commun) à  $\delta = 4.7$  (1H),  $\delta = 4$  et  $3.85$  (2H) et  $\delta = 3.41$  et  $3.06$  (2H).  $J_{MP} = J_{NP} = 1$ ,  $J_{AP} = J_{BP} = 8$ ,  $J_{MX} = 4.3$ ,  $J_{NX} = 7.7$ ,  $J_{AX} = 3.7$ ,  $J_{BX} = 6.8$ ,  $J_{PX} = 2$ .

TETRACHLORURE DE METHYLENE-3,3' HEXACHLORO-1,1,1',1',3,3' DIPROPYLPHOSPHONYLE 12

Monomère : pentadiène-1-4 ; télogène  $\underline{1}$  ;  $r_o = 1$  ; solvant : acétonitrile,  $R = 2$  ;  $140^\circ$ , 16h. 12 est purifié par cristallisation dans l'éther éthylique. (Rdt : 15%). F éther éthylique =  $105^\circ\text{C}$ . (Trouvé : C,15.47 ; H,1.84 ; Cl,62.7 ; P,11.32 ; Calc. pour  $\text{C}_7\text{H}_8\text{Cl}_{10}\text{P}_2\text{O}_2$  : C,15.53 ; H,1.47 ; Cl,65.61 ; P,11.46). R.M.N. ( $\text{CDCl}_3$ ) : système ABX à  $\delta = 4.85$  (2H) et  $\delta = 3.19$  et  $2.99$  (4H) ;  $J_{AB} = 15,5$ ,  $J_{AX} = J_{BX} = 5,5$ ,  $J_{AP} = J_{BP} = 8$ ,  $J_{XP} = 1,5$  ; doublet ( $J = 8$ ) dédoublé ( $J = 5,5$ ) à  $\delta = 2.49$  (2H). Masse :  $\text{M}-\text{Cl}^+$  501(0,1), 465(0,1), 429(0,1), 383(0,1), 347(15), 337(0,5), 311(6), 301(15), 275(2), 265(3), 239(4), 229(100), 200(30), 193(8), 183(75), 169(25), 159(8), 157(5), 143(30), 133(15), 117(42), 109(60), 101(33), 99(30), 83(60), 73(45), 63(27), 61(47), 51(60), 47(90).

TETRACHLORURE D'ETHYLENE-3,3' HEXACHLORO-1,1,1',1',3,3' DIPROPYLPHOSPHONYLE 13

Monomère : hexadiène-1,5 ; télogène  $\underline{1}$  ;  $r_o = 0,9$  ; solvant : acétonitrile ;  $R = 2$  ;  $104^\circ$ , 30h. 13 est purifié par cristallisation dans l'acétate d'éthyle. (Rdt : 40%). F  $\text{AcOEt}$  =  $138^\circ\text{C}$ . (Trouvé : C,17.22 ; Cl,61.68 ; P,11.19 ; Calc. pour  $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{Cl}_{10}\text{P}_2\text{O}_2$  : C,17.32 ; Cl,63.91 ; P,11.17). I.R. (KBr) : 1620f, 1440f, 1405f, 1278F, 1205f, 1000f, 945m, 840f, 715m, 605F, 595F, 550m, 540F. R.M.N. ( $\text{CDCl}_3$ ) : système ABX à  $\delta = 4.59$  (2H),  $\delta = 3.17$  et  $3.05$  (4H),  $J_{AB} = 15,5$ ,  $J_{AX} = J_{BX} = 5,5$ ,  $J_{AP} = J_{BP} = 8$  ; massif non résolu à  $\delta = 2.3$  (4H). Masse :  $\text{M}^+$  550(8), 515(2), 479(0,5), 443(0,5), 397(2), 361(16), 351(2), 315(30), 289(6), 243(18), 207(100), 200(95), 183(20), 178(6), 177(15), 171(15), 161(40), 157(8), 147(36), 143(26), 135(10), 123(12), 117(15), 109(15), 101(12), 99(8), 87(8), 83(7), 75(10), 73(5), 65(4), 63(4), 61(5), 51(4), 47(2).

TETRACHLORURE D'ETHYLENE-3,3' HEXACHLORO-1,1,1',3,3' DIPROPYLTHIONOPHOSPHONYLE 14

Monomère : hexadiène-1,5 ; télogène 2 ;  $r_0 = 0,9$  ; solvant : dichlorométhane ; R = 2, 140°C, 23h. 14 est purifié par cristallisation dans l'acétate d'éthyle. (Rdt : 21%).  $F_{\text{ACOEt}} = 174^\circ\text{C}$ . (Trouvé : C,16.54 ; H,1.75 ; P,10.53 ; Calc. pour  $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{Cl}_{10}\text{P}_2\text{S}_2$  : C,16.38 ; H,1.72 ; P,10.56). I.R. (KBr) : 2960F, 2920f, 1445m, 1410f, 1313f, 1255f, 1210f, 1070ff, 1030ff, 1005f, 948F, 820m, 730FF, 710m, 620m, 610f, 550F, 528m, 500F, 460m. Masse :  $M^+$  582(3), 547(5), 511(10), 475(1), 449(5), 413(25), 377(25), 376(25), 367(5), 343(5), 331(5), 315(5), 291(2,5), 279(8), 278(7), 276(7), 267(5,5), 243(40), 242(40), 216(45), 207(20), 197(14), 183(25), 169(15), 156(15), 147(50), 143(55), 133(45), 123(30), 111(20), 109(100), 101(50), 99(10), 98(10), 87(40), 83(30), 75(50), 71(10), 65(25), 63(40), 61(30), 58(25), 53(30), 51(35), 43(45), 41(45), 39(45), 36(90).

ETHYLENE-3,3' HEXACHLORO-1,1,1',1',3,3' DIPROPYLCHLOROPHOSPHONATE DE PHENYLE 15

Monomère : hexadiène-1,5 ; télogène 3 ;  $r_0 = 1$  ; solvant acétonitrile ; R = 2,3, 140°, 15h. Le brut réactionnel est mis en solution dans l'acétone et traité au noir animal. Le composé de diaddition 15 est isolé par précipitation dans une solution d'acide chlorhydrique 1N (Rdt : 32%).  $F = 139^\circ\text{C}$ . (Trouvé : C,35.94 ; Cl,41.91 ; P,9.29 ; Calc. pour  $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{Cl}_8\text{P}_2\text{O}_4$  : C,35.86 ; Cl,42.43 ; P,9.24). I.R. (KBr) : 3040f, 2945f, 2905f, 1590m, 1490F, 1320f, 1305m, 1282F, 1255f, 1185F, 1165F, 1075f, 1030m, 965F, 940F, 915f, 857f, 770m, 745f, 720f, 690f, 635f, 605f, 575F, 485m. R.M.N. ( $\text{DMSO-d}_6$ ) : singulet à  $\delta = 7.37$  (10H), massifs non résolus à  $\delta = 4.60$  (2H),  $\delta = 2.96$  (4H),  $\delta = 2.13$  (4H). Masse :  $M^+$  : 666(8), 631(7), 595(5), 573(5), 559(5), 537(5), 523(5), 501(4), 409(20), 373(20), 347(5), 337(5), 311(5), 301(5), 265(5), 258(20), 237(16), 221(5), 207(11), 199(9), 175(15), 159(28), 147(20), 125(16), 109(28), 94(6), 77(100), 65(50), 51(48), 47(16), 39(40).

TETRACHLORURE D'ETHYLENE DIOXY DICARBONYL-3,3' HEXACHLORO-1,1,1',1',3,3' DIBUTYL-PHOSPHONYLE 16

Monomère : diméthacrylate d'éthylène glycol ; télogène 1 ;  $r_0 = 1$  ; solvant : acétonitrile ; R = 2, 140°, 24h. 16 est purifié par cristallisation dans l'acétate d'éthyle (Rdt : 60%).  $F_{\text{AcoEt}} = 127^\circ\text{C}$ . (Trouvé : C,21.78 ; H,2.30 ; Cl,52.05 ; P,9.10 ; Calc. pour  $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{Cl}_{10}\text{P}_2\text{O}_6$  : C,21.49 ; H,2.10 ; Cl,52.56 ; P,9.24). I.R. (KBr) : 2975m, 2965f, 2950f, 1740FF, 1485f, 1450m, 1420f, 1390m,

1345m, 1310m, 1280F, 1215FF, 1190m, 1165f, 1.30FF, 1105F, 1075m, 1050f, 1020f, 1005f, 950f, 910f, 877m, 850m, 775m, 715m, 685m, 600F, 575F, 530F, 520F, 410m, 385f. R.M.N. ( $\text{CDCl}_3$ ) : singulet à  $\delta = 4.48$  (4H) ; système AB à  $\delta = 3.79$  et  $3.22$  (4H) ;  $J_{AB} = 15$ ,  $J_{AP} = 10.75$ ,  $J_{BP} = 4.75$  ; singulet à  $\delta = 2.1$  (6H). Masse :  $(\text{M-C}_5\text{H}_5\text{Cl}_5\text{PO}_3)^+$  : 347(9), 303(25), 275(11), 262(7), 200(30), 183(7), 167(20), 157(84), 149(12), 139(8), 131(5), 123(22), 121(16), 117(20), 112(27), 105(27), 98(13), 77(20), 75(10), 73(10), 69(100), 63(60), 57(20), 55(25), 51(30), 47(20), 45(16), 43(35), 41(76).

TETRACHLORURE D'ETHYLENE DIOXYDICARBONYL-3,3' HEXACHLORO-1,1,1',1',3,3' DIBUTYL-  
THIONOPHOSPHONYLE 17

Monomère : diméthacrylate d'éthylène glycol ; télogène 2 ;  $r_0 = 1$  ; solvant acétonitrile ;  $R = 8$  ;  $125^\circ$ , 22h. 17 est purifié par cristallisation dans l'acétate d'éthyle (Rdt : 20%).  $F_{\text{AcOEt}} = 117^\circ$ . (Trouvé : C,20.91 ; H,2.21 ; Cl,50.38 ; P,8.70 ; Calc. pour  $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{Cl}_{10}\text{P}_2\text{O}_4\text{S}_2$  : C,20.49 ; H,2.01 ; Cl,50.45 ; P,8.82). I.R. (KBr) : 2960f, 2930f, 1740 multiple F, 1460m, 1420f, 1385m, 1345m, 1310m, 1260f, 1210F, 1120F, 1105F, 1070m, 1055f, 1025f, 1000m, 945m, 908m, 865f, 840f, 762m, 735F, 710m, 675f, 540F, 480F. R.M.N. ( $\text{CDCl}_3$ ) : singulet à  $\delta = 4.46$  (4H) ; système AB à  $\delta = 3.92$  et  $3.25$  (4H) ;  $J_{AB} = 15$ ,  $J_{AP} = 12,3$ ,  $J_{BP} = 3,7$  ; singulet à  $\delta = 2.13$  (6H). Masse :  $\text{M}^+$  698(30), 663(10), 627(4), 363(80), 327(90), 319(85), 291(40), 283(25), 255(20), 247(20), 229(95), 219(17), 193(80), 191(85), 185(30), 183(83), 169(45), 157(100), 155(50), 147(76), 133(90), 121(80), 119(80), 113(76), 101(80), 99(55), 97(50), 92(33), 90(30), 89(66), 87(64), 85(80), 83(53), 79(40), 75(83), 73(80), 69(80), 61(50), 59(40), 58(40), 53(30), 51(40), 45(70), 41(60).

ETHYLENE DIOXYDICARBONYL-3,3' HEXACHLORO-1,1,1',1',3,3' DIBUTYLCHLOROPHOSPHONATE  
DE PHENYLE 18

Monomère : diméthacrylate d'éthylène glycol ; télogène 4 ;  $r_0 = 0,9$  ; solvant : acétonitrile ;  $R = 2$  ;  $130^\circ$ , 45h. 18 est isolé par cristallisation dans un mélange éther-éther de pétrole 40/60.  $F = 130^\circ$  (Rdt : 83%). (Trouvé : C,36.65 ; H,3.25 ; P, 7.88 ; Calc. pour  $\text{C}_{24}\text{H}_{24}\text{Cl}_8\text{P}_2\text{O}_8$  : C,36.67 ; H,3.08 ; P,7.88). I.R. (KBr) : 2980f, 2960f, 1740FF, 1590m, 1490m, 1460f, 1380f, 1345f, 1285F, 1210F, 1190F, 1165F, 1125F, 1105m, 1075f, 1025f, 955FF, 875f, 770m, 685m, 580m, 550m, 460f. R.M.N. ( $\text{DMSO-d}_6$ ) : singulet à  $\delta = 7.27$  (10H), singulet à  $\delta = 4.42$  (4H) ; système AB à  $\delta = 3.67$  et  $3.1$  (4H) ;  $J_{AB} = 16$  ;  $J_{AP} = 6.1$  ;  $J_{BP} = 3.9$  ;

singulet à  $\delta = 2.07$  (6H). Masse : M-(Cl, HCl, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) : 634(1.4), 405(20), 369(4), 361(12), 347(16), 342(6), 333(8), 319(10), 299(22), 274(10), 261(5), 258(8), 243(5), 237(11), 221(12), 201(11), 183(34), 175(6), 169(10), 165(12), 157(56), 149(72), 140(10), 125(10), 121(16), 113(38), 105(14), 103(8), 101(4), 94(80), 90(16), 87(25), 77(100), 69(36), 65(37), 63(32), 51(32), 47(16), 43(20), 41(30), 39(34), 36(54).

CARBOXY-3,4' HEXACHLORO-1,1,1',3,3' DIBUTYLCHLOROPHOSPHONATE DE PHENYLE 19

Monomère : diméthacrylate d'éthylène glycol ; télogène 3 ;  $r_0 = 0,9$  ; solvant : acétonitrile ; R = 2 ; 130°, 45h. 19 est isolé par chromatographie solide-liquide : support silice 0.05-0.2, éluant éther-éther de pétrole 20/80 (on constate une légère dégradation du produit sur la colonne. (Rdt : 10%). C.C.M. : éther-éther de pétrole : Rf = 0.2. I.R. (CHCl<sub>3</sub>) : 3010m, 1755F, 1595m, 1495m, 1460f, 1290F, 1190F, 1165F, 1130m, 1080f, 1040f, 960FF, 680m, 578F, 490m. R.M.N. (CDCl<sub>3</sub>) : singulet à  $\delta = 7.37$  (10H) ; multiplet centré à  $\delta = 4.6$  (2H + 1H) ; système AB à  $\delta = 3.9$  et  $3.25$  (2H) ;  $J_{AB} = 15$ ,  $J_{AP} = 9.2$ ,  $J_{BP} = 3.8$  ; massif non résolu centré à  $\delta = 3.2$  (2H) ; singulet à  $\delta = 2.17$  (3H).

## BIBLIOGRAPHIE

--oOo--

- 1.- Chemische Werke Hüls Akt. Ges, Ger 961, 886 (11-IV-57).
- 2.- N.K.BLIZNYUK, USSR 284, 784 (25-VIII-74).
- 3.- G.M.KOSOLAPOFF, A.D. BROWN, J. Chem. Soc. (C), 1966, 757.
- 4.- L.MAIER, Helv. Chem. Acta, 1965, 48, 133.
- 5.- K.A.PETROV, F.L MAKLYANEV, N.K.BLIZNYUK, J. Gen. Chem. (USSR), 1960, 30, 1610.
- 6.- J.J.RICHARD, K.E.BURKE, J.W. O'LAUGHLIN, C.V.BANKS, J. amer.chem. Soc., 1961, 83, 1722.
- 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. Chim. Acta, 1969, 52, 827.
- 11.- J.A.CADE, J. Chem. Soc., 1959, 2266.
- 12.- L.MAIER, Phosphorus, 1973, 3, 19.
- 13.- A.N. PUDOVICK et N.G. POLOZNOVA, J. Gen. Chem. (USSR), 1955, 25, 745.
- 14.- S.V. KRUGLOV, B.I. IONIN, A.A. PETROV, J. Gen. Chem. (USSR), 1975, 45, 1014.
- 15.- Z.S. NOVIKOVA, S.N. MASHOSHINA, I.F. IUTSENKO, Khim. Primen. Fosfororg Soedin, Tr. Konf 5<sup>th</sup>, 1972 (Pub 1974), 86 (Chem. Abstr. 83, 131693q).
- 16.- Z.S. NOVIKOVA, S.N. MASHOSHINA, I.F. IUTSENKO, USSR, 410630 (15-VII-74).
- 17.- M. CORALLO et V. PIETRASANTA, Tetrahedron, 1976, 32, 2295.
- 18.- N.O. BRACE, J. Org. Chem., 1967, 32, 2711.
- 19.- M. ASSCHER et H. ROSIN, J. Org. Chem., 1975, 40, 3298.
- 20.- M. ASSCHER et H. ROSIN, Fr. 72 09144 (16-III-76).
- 21.- Z.M. KINNEAR et E.A. PERREN, J. Chem. Soc., 1952, 3437.
- 22.- F.I. PONOMARENKO, S.Z. IVIN et K.V. KARAVANOV, J. Gen. Chem. (USSR), 1969, 39, 359.
- 23.- L.E. DMITRIEVA, S.Z. IVIN et K.V. KARAVANOV, Khim. Org. Soedin Fosfora, Akad. Nauk. SSSR, Otd. Olshch. Tekh. Khim. 1967, 155 (Chem. Abstr. 68, 114709x).
- 24.- O.N. GRISHINA et L.M. KOSOVA, J. Gen. Chem. (USSR), 1975, 45, 276.
- 25.- V.L. ZVEZDIN, G.A. DOMRACHEV, Yu. A. SANGALOV, Zh. org. Khim., 1972, 8, 2452.
- 26.- G. RIGAL, Thèse Doctorat d'Etat, Montpellier 1976, n° CNRS A013219.
- 27.- V. PIETRASANTA, J.P. RABAT, J.L. VERNET, European Polymer Journal, 1974, 10, 639
- 28.- L.L. BURGER, J. Phys. Chem., 1958, 62, 590.

- 29.- A.W. FRANK, *J. Org. Chem.*, 1964, 29, 3706.
- 30.- A. Ya. YAKUBOVICH, V.A. GINSBURG, *J. Gen. Chem. (USSR)*, 1954, 24, 1455.
- 31.- K. BRANDT, W. WALCZYK, Z. JEDLINSKI, *J. organometallic Chem.*, 1974, 70, 309.
- 32.- L.L. BURGER, *Nucl. Sci. Eng.*, 1963, 16, 428.
- 33.- A. Ya. YAKUBOVICH, V.A. GINSBURG, *Dokl. Akad. Nauk. SSSR*, 1952, 82, 273.
- 34.- M. ASSCHER et D. VOFSI, *J. Chem. Soc.*, 1968, 947.
- 35.- Y. MORI, J. TSUJI, *Tetrahedron*, 1973, 29, 227.
- 36.- Y. PIETRASANTA, J.P. RABAT, J.L. VERNET, *European Polymer Journal*, 1974, 10, 633.
- 37.- L.C. THOMAS "Interprétation of the Infrared Spectra of Organophosphorus Compounds", 1974, p. 33.
- 38.- G. SCHMIDTBERG, G. HAGELE, G. BAUER, *Org. Mass Spectrom.*, 1974, 9, 844.

--o0o--

XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX  
I I H A P I T R E I I I  
XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX

ETUDE DE LA REACTION DE DICHLORURES D'ALKYLPHOSPHONYLE  
 $\alpha$ -CHLÔRES AVEC LES ALCOOLS ET LES AMINES

--oOo--

I I N T R O D U C T I O N /

Les réactions d'estérification et d'amidification de dichlorures d'alkylphosphonyles et de tétrachlorures d'alkyldiphosphonyles dans lesquels un groupement dichlorométhylène est lié à l'atome de phosphore (1) sont étudiées, comme réactions modèles, dans le but de déterminer les conditions opératoires optimales de la polycondensation de ces composés avec des diols et diamines. L'utilisation du dichlorure de trichlorométhylphosphonyle,  $\text{CCl}_3\text{-P(O)Cl}_2$  1, comme modèle, nous a permis de mettre au point l'estérification, par étapes, de la fonction  $\text{-P(O)Cl}_2$  et de synthétiser plusieurs phosphonates et phosphonamides nouveaux.

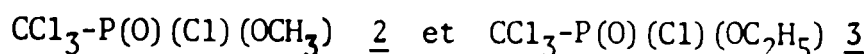
D'autres auteurs ont étudié l'estérification totale du composé 1 par l'éthanol (2 à 4) et le phénol (5). Le trichlorométhylphosphonate de diéthyle est cependant plus facile à préparer en effectuant la réaction de MICHAELIS-ARBUZOV sur le tétrachlorure de carbone (6,7). L'amidification totale du composé 1 a également été étudiée avec l'aniline (2,4).

Les réactions d'estérification, par étapes, du composé 1 (4,8) sont par contre peu connues, et les résultats publiés sont trop fragmentaires pour servir de support à l'étude plus générale de la polycondensation que nous envisageons ensuite de réaliser.

.../...

RESULTAT ET DISCUSSION /1°) Etude des réactions de monoestérification et monoamidificationa) Réactivité du dichlorure de trichlorométhylphosphonyle 1

L'addition, en quantité stoechiométrique du méthanol ou de l'éthanol sur le composé 1 permet de préparer, à la température ambiante, et avec un rendement élevé les monoesters correspondants :



La chromatographie en phase vapeur (C.P.V.) montre que le diester ne se forme pas. Cette réaction est plus rapide dans les solvants chlorés tels que le chlorure de méthylène ou le chloroforme, que dans le benzène.

Par contre, l'estérification des tétrachlorures d'alkyldiphosponyles (1) tels que  $\text{Cl}_2(\text{O})\text{P-CCl}_2\text{-CH}_2\text{-CHCl-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CHCl-CH}_2\text{-CCl}_2\text{-P(O)Cl}_2$  4 et  $\text{Cl}_2(\text{O})\text{P-CCl}_2\text{-CH}_2\text{-CCl(CH}_3\text{)-CO-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-CO-CCl(CH}_3\text{)-CH}_2\text{-CCl}_2\text{-P(O)Cl}_2$  5 par l'éthanol se fait avec un rendement relativement faible. Celui-ci, calculé à partir des spectres de RMN, est de 25% après 24 heures de réaction dans le chlorure de méthylène à l'ébullition. Si la réaction est effectuée dans le benzène, pendant le même temps, le rendement est pratiquement nul. Nous avons donc été amenés à rechercher d'autres conditions opératoires pour rendre ces réactions quantitatives.

La réaction des alcoolates (9) avec le composé 1 ne conduit pas aux esters attendus mais donne essentiellement des produits de dégradation. Ces résultats peuvent être expliqués par la faible stabilité de la liaison C-P en milieu fortement basique (10,11).

Nous avons donc effectué la réaction en présence d'une amine tertiaire, la triéthylamine. Celle-ci favorise l'attaque nucléophile de l'alcool (12), puis intervient comme agent fixateur de l'acide chlorhydrique dégagé. Cette méthode permet donc d'améliorer le rendement de l'estérification, tout en évitant les réactions secondaires provoquées par la présence d'acide chlorhydrique libéré

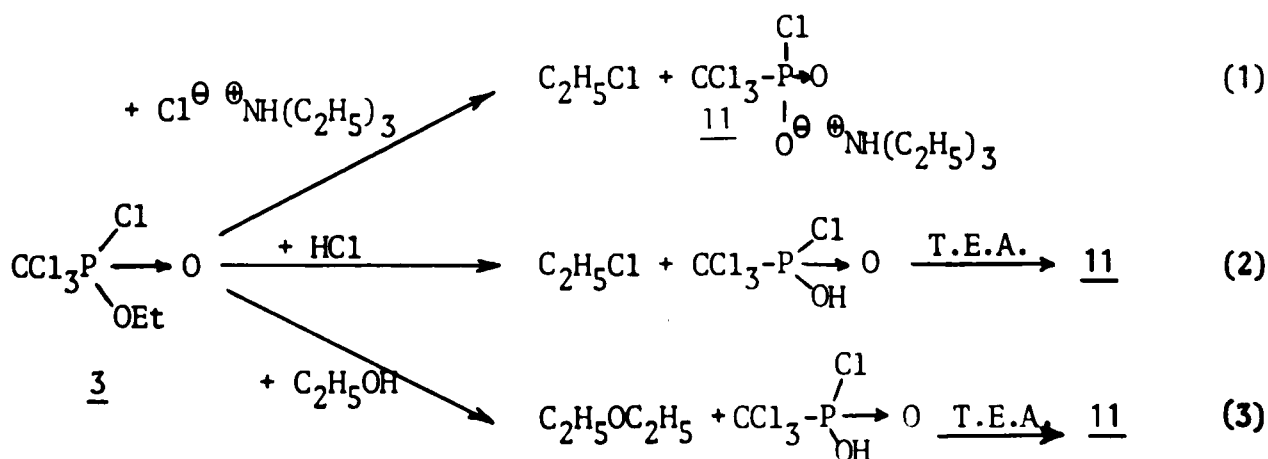


dans le milieu. Nous avons ainsi préparé plusieurs trichlorométhyl-chlorophosphonates et chlorophosphonamides (Tableau I) avec des rendements quantitatifs.

TABLEAU I : SYNTHÈSE DE COMPOSÉS DU TYPE  $\text{CCl}_3\text{-P}\begin{matrix} \text{Cl} \\ \nearrow \\ \text{O} \\ \searrow \\ \text{Z} \end{matrix}$

REACTIF	TEMPERATURE DE LA REACTION °C	PRODUITS (nature de Z)
Méthanol	-20°	$\text{CH}_3\text{-O-}$ <u>1</u>
Ethanol	-20°	$\text{C}_2\text{H}_5\text{O-}$ <u>3</u>
Méthoxy-2 éthanol	-20°	$\text{CH}_3\text{-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O}$ <u>6</u>
Phénol	-5°	$\text{C}_6\text{H}_5\text{O-}$ <u>7</u>
N,N-diéthylamine	-20°	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N-}$ <u>8</u>
Aniline	-5°	$\text{C}_6\text{H}_5\text{-NH-}$ <u>9</u>
Ethanethiol	-10°	$\text{C}_2\text{H}_5\text{S-}$ <u>10</u>

La monoestérification est effectuée dans l'éther éthylique de sorte que le chlorure de triéthylammonium précipite. La température de réaction est comprise entre -20 et -5°C et la concentration doit être faible. Si la réaction est effectuée à température plus élevée que celle indiquée, on observe la formation de quantités croissantes de diester. De plus, dans le cas des phosphonates 2, 3 et 6, une élévation de température provoque la formation de trichlorométhyl-phosphonate de triéthylammonium :  $\text{CCl}_3\text{-P(O)(Cl) O}^\ominus \text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  11. Ainsi, le rendement en sel 11 peut atteindre 30% à 40° et 90% à 80°C. La formation du sel 11 peut s'expliquer par les réactions d'alkylation des ions chlorures et de l'alcool présent dans le milieu, par le monoester formé :



Les réactions (1) et (2) sont démontrées par la formation de chlorure d'éthyle lorsque la réaction est effectuée à température relativement élevée.

La réaction (3) est également possible. On le vérifie en faisant agir l'éthanol sur le composé 3 en l'absence de triéthylamine : il se forme l'acide trichlorométhylphosphonique dont on précipite le sel d'anilinium 12 par addition d'une solution étherée d'aniline.

Diverses réactions de ce type avec le trichlorométhylphosphonate de diéthyle (2,4,13,14,15), montrent que les trichlorométhylchlorophosphonates d'alkyle ont également de bonnes propriétés alkylantes. Celles-ci peuvent être attribuées au fort effet inductif<sup>-1</sup> des substituants du phosphore. Nous n'avons par contre pas mis en évidence de réactions d'alkylation de la triéthylamine vraisemblablement à cause de la présence de proton dans le mélange réactionnel. En effet, la formation de phosphonate de tétraalkylammonium n'est décrite qu'en milieu aprotique, que ce soit avec le trichlorométhylphosphonate de diéthyle ou l'aryltrichlorométhylphosphinate d'éthyle (16).

Nous avons testé également la réaction du dichlorure de trichlorométhylthionophosphonyle  $\text{CCl}_3\text{-P(S)Cl}_2$  13 avec l'éthanol en présence de triéthylamine, quelques essais ont permis de montrer la formation de quantités importantes de sel  $\text{CCl}_3\text{-P(S)(Cl)(O}^\ominus\text{NH(C}_2\text{H}_5\text{)}_3\text{)}^\oplus$  14. Par contre la réaction de 13 avec le phénol conduit au thionophosphonate  $\text{CCl}_3\text{-P(S)(Cl)(OC}_6\text{H}_5\text{)}$  15 avec un rendement élevé (90%). La température minimale de 5-10°C nécessaire pour effectuer cette estérification avec un bon rendement montre cependant que le composé 13 est moins réactif que le dichlorure de trichlorométhylphosphonyle 1.

La monoamidification du composé 1 peut être effectuée soit avec une quantité stoechiométrique d'amine réactive et d'amine tertiaire, soit avec une quantité double d'amine réactive. La sélectivité de la condensation est directement liée aux conditions de température (Tableau I). Avec la diéthylamine, l'élévation de température permet la formation simultanée de mono et de diamide.

Avec l'aniline, la formation de diamide n'est pas observée, mais une augmentation de la température de réaction diminue cependant le rendement en composé 9. Ce phénomène peut être expliqué par la formation d'imide ou de polyphosphonamide.

.../...

b) Réactivité des dichlorures d'alkylphosphonyle  
 $\alpha,\alpha$ -dichlorés

La réactivité des dichlorures d'alkylphosphonyle  $\alpha,\alpha$ -dichlorés simples est comparable à celle du composé 1. Ainsi, nous préparons le chlorophosphonate  $C_6H_5-CHCl-CH_2-CCl_2-P(O)(Cl)(OC_2H_5)$  16 par estérification du dichlorure de phosphonyle correspondant, avec un rendement de 95%.

c) Réactivité des tétrachlorures d'alkylphosphonyle

La monoestérification sélective des deux fonctions phosphoniques des tétrachlorures d'alkyldiphosphonyle 4 et 5 est, par contre, plus difficile à réaliser de façon quantitative. En effet, la faible solubilité à froid de ces réactifs, dans la plupart des solvants organiques, impose des températures de réaction telles que la formation simultanée de phosphonates de triéthylammonium ne peut être évitée (Tableau II).

TABLEAU II : REACTIVITE DU TETRACHLORURE D'ALKYDIPHOSPHONYLE 5

ALCOOL	SOLVANT	TEMPERATURE	RENDEMENT d'ESTERIFICA- TION %	RENDEMENT DE SALIFICATION %
$C_2H_5OH$	$CH_2Cl_2$	$30^\circ$	50	50
$C_2H_5OH$	$C_6H_6$	$50^\circ$	20	80
$C_6H_5OH$	$CH_3-CO-C_2H_5$	$60^\circ$	60	40
$C_6H_5OH$	$CH_3-CO-C_2H_5$	$30^\circ$	90	10

Le rendement de la réaction d'estérification est directement lié à la température de la réaction et à la nature du réactif hydroxylé. Les meilleurs résultats sont obtenus lors de la réaction du phénol en solution dans la méthyléthylcétone. Ainsi, le composé 5 conduit aux composés de formule  $(RO)(Cl)(O)P-CCl_2-CH_2-CCl(CH_3)-CO-O-CH_2-CH_2-O-CO-CCl(CH_3)-CH_2-CCl_2-P(O)(Cl)(OR)$  (avec  $R=C_2H_5$  17 ou  $R=C_6H_5$  18). De même, le composé 4 permet de préparer le

diester  $(C_6H_5-O)(Cl)(O)P-CCl_2-CH_2-CHCl-CH_2-CH_2-CHCl-CH_2-CCl_2-P(O)(Cl)(OC_6H_5)$  19. Ces esters sont partiellement transformés en sels de triéthylammonium. Cependant aucune autre réaction secondaire n'est mise en évidence.

2°) Estérification totale de la fonction  $-P(O)Cl_2$

Nous avons également étudié la réaction d'estérification totale à partir du monoester, en solution avec et sans fixateur d'acide chlorhydrique, et en masse. Lorsque la réaction est effectuée en masse et en solution sans amine tertiaire, l'estérification est très lente et nécessite une température élevée. Elle s'accompagne en outre de réactions de dégradation avec formation de l'acide chlorophosphonique correspondant. La réaction en solution en présence de triéthylamine nous a permis de préparer plusieurs diesters (Tableau III). Cette réaction doit être effectuée à faible température ( $0^\circ C$ ), notamment avec les alcools aliphatiques, de façon à limiter la formation de phosphonates de triéthylammonium.

TABLEAU III : ESTERIFICATION DE TRICHLOROMETHYLCHLOROPHOSPHONATES

REACTIF	ALCOOL	PRODUIT	Rdt %
<u>3</u>	Ethanol	$CCl_3-P(O)(OC_2H_5)_2$	<u>20</u> 95
<u>7</u>	Phénol	$CCl_3-P(O)(OC_6H_5)_2$	<u>21</u> 90
<u>7</u>	Ethanol	$CCl_3-P(O)(OC_6H_5)(OC_2H_5)$	<u>22</u> 95
<u>3</u>	Butanediol	$\left. \begin{array}{c} \begin{array}{c} O & O \\ \uparrow & \uparrow \\ CCl_3-P-O-(CH_2)_n-O-P-CCl_3 \\   &   \\ OC_2H_5 & OC_2H_5 \end{array} \end{array} \right\} \begin{array}{l} n=4 \\ n=6 \end{array}$	<u>23</u> 60
<u>3</u>	Hexanediol		<u>24</u> 60
<u>3</u>	Bisphénol A	$\begin{array}{c} O & & CH_3 & & O \\ \uparrow & &   & & \uparrow \\ CCl_3-P-O- & \text{C}_6\text{H}_4 & -C- & \text{C}_6\text{H}_4 & -O-P-CCl_3 \\   & &   & &   \\ OC_2H_5 & & CH_3 & & OC_2H_5 \end{array}$	<u>25</u> 80

L'étude de la réactivité des diols sur les monoesters constitue une étude modèle pour la synthèse ultérieure de polyphosphonates. Le bisphénol A est plus réactif que les diols aliphatiques. En effet, ces derniers donnent en même temps des esters cycliques de formule générale  $CCl_3-P(O)(OC_2H_5)-O-(CH_2)_n$  26. En outre, la cinétique de la réaction est plus lente avec les diols aliphatiques qu'aromatiques, des esters intermédiaires du type  $CCl_3-P(O)(OC_2H_5)-O-(CH_2)_n-OH$  27 sont alors isolés

en quantités importantes (20 à 30%). Les autres produits secondaires de la réaction sont attribués à la formation de phosphonates de triéthylammonium par rupture des liaisons P-O-C selon le mécanisme décrit.

Par ailleurs, en ce qui concerne les propriétés des composés obtenus, nous avons montré que les esters aromatiques résistent mieux à l'hydrolyse que les esters aliphatiques. Ainsi, le composé 21 est totalement hydrolysé après cinq heures dans l'eau à l'ébullition, tandis que le composé 23 est récupéré à 90% après un traitement analogue. Ce résultat est intéressant pour prévoir la stabilité, vis-à-vis de l'eau, des polyphosphonates que nous préparerons ultérieurement.

Cette étude nous permet donc de constater que les réactions d'esté-  
rification des fonctions dichlorures de phosphonyle  $\alpha$ -chlorés sont difficiles à effectuer de manière quantitative, compte tenu des réactions d'alkylation engendrées par les chlorophosphonates  $\alpha$ -chlorés. Ces réactions secondaires sont cependant plus importantes dans les conditions d'estérification totale qu'au cours des réactions de monoestérification.

Cette étude constitue donc une étude modèle des différentes réactions de polycondensation envisageables à partir de tétrachlorures d'alkyldiphosponyles. Nous en déduisons en particulier que la synthèse la plus efficace de polyphosphonates en solution doit être envisagée directement à partir de tétrachlorures d'alkyldiphosponyles et de diols aromatiques, et que la réaction doit être effectuée en présence d'une quantité stoechiométrique d'amine tertiaire, à la température la plus faible possible de façon à limiter les réactions secondaires.

## CONCLUSION

*Nous avons mis au point les conditions opératoires permettant d'effectuer l'estérification, par étapes, de dichlorures de phosphonyle  $\alpha$ -chlorés. Cette étude nous a permis de montrer la réactivité particulière des chlorophosphonates  $\alpha$ -chlorés qui peuvent intervenir comme agents d'alkylation de substrats nucléophiles.*

## PARTIE EXPERIMENTALE

--oOo--

Les analyses ont été effectuées au service central de microanalyse du C.N.R.S., division Montpellier - E.N.S.C.M. Les points de fusion non corrigés ont été déterminés en capillaire à l'aide de l'appareil du Dr. TOTTOLI. Les spectres de masse ont été réalisés avec un appareil JEOL (JMFD 100). Le courant d'ionisation est de 100 $\mu$ A et l'énergie d'ionisation de 75eV. La température de la source est variable selon le produit analysé. La masse des fragments contenant n atomes de chlore a été calculée à partir de  $^{35}\text{Cl}$  après vérification de l'allure caractéristique des n + 1 pics donnés par ce fragment. La chromatographie en phase vapeur a été effectuée sur un appareil PERKIN-ELMER F 30. Les colonnes ont les caractéristiques suivantes : L=1m,  $\varnothing=1/8$ ", phase stationnaire : graisse de silicone SE 30 OV1 ou OV17 (25%) sur chromosorb G. Le gaz vecteur est l'azote (débit 30ml/min). La programmation de température est de 20°/min entre 60° et 290°C après une minute à 60°C. Les spectres RMN ont été enregistrés sur un spectrographe VARIAN A 60. La référence interne est le T.M.S., les déplacements chimiques sont exprimés en 10 $^{-6}$  et les constantes de couplage en Hz. Les spectres infra-rouges ont été enregistrés sur un spectrophotomètre BECKMANN ACCULAB 6. La position des bandes est donnée en cm $^{-1}$  avec une incertitude de 3cm $^{-1}$ . Les lettres FF, F, f, m, signifient respectivement, intensité très forte, forte, faible et moyenne. Toutes les réactions sont effectuées sous azote avec des réactifs et solvants anhydres. La triéthylamine est distillée sur sodium avant utilisation.

--oOo--

MONOESTERIFICATION ET AMIDIFICATION DE LA FONCTION DICHLORURE DE PHOSPHONYLE

Dans un réacteur de 250ml muni d'un réfrigérant, d'un système d'agitation et d'une ampoule à brome, on introduit 0,1 mole de dichlorure d'alkylphosphonyle, 80ml de solvant et 0,1 mole d'alcool ou d'amine.

On ajoute ensuite 0,1 mole de triéthylamine dans 20ml de solvant, en maintenant le mélange réactionnel à la température désirée (Tableau I,II). On maintient ensuite sous agitation pendant deux heures. Le chlorure de triéthylammonium est filtré et le produit de la réaction est distillé après évaporation du solvant. Lorsqu'il y a formation de phosphonate de triéthylammonium 11, ce sel est isolé par cristallisation, après concentration du filtrat.

▸ Trichlorométhylchlorophosphonate de méthyle 2

Produit hygroscopique  $F=58^{\circ}\text{C}$ .  $Eb^{5\text{mm}}=90^{\circ}\text{C}$ . C.P.V. (SE30) : 5mm.  
(Trouvé : C,9.96 ; H,1.67 ; Cl,56.54 ; P,13.36 ; Calc. pour  $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}_4\text{PO}_2\text{-H}_2\text{O}$  : C,9.61 ; H,2.02 ; Cl,56.76 ; P,12.40). IR( $\text{CHCl}_3$ ) : 3005m, 2975f, 2925f, 1450f, 1290F, 1210m, 1040F, 865m, 575F, 515m. Spectre de masse :  $M_1^+$  229(2), 213(3), 195(30), 191(10), 177(5), 164(6), 160(3), 132(100), 121(40), 117(70), 113(50), 109(40), 101(50), 97(70), 93(30), 83(35), 82(55), 79(30), 63(40), 49(30), 47(50), 36(25), 35(15), 31(30), 18(35), 15(20).

▸ Trichlorométhylchlorophosphonate d'éthyle 3

$Eb^{0,1\text{mm}}=65^{\circ}\text{C}$ . C.P.V.(SE30) : 6mm15s. IR( $\text{CS}_2$ ) : 2980f, 1292F, 1020FF, 970m, 870f, 785m, 765F, 570F, 510m. RMN( $\text{CCl}_4$ ) : quadruplet (J=7) dédoublé (J=10), centré à 4.59 ; triplet (J=7) dédoublé (J=1) à 1.53.

▸ Trichlorométhyl chlorophosphonate de méthoxy-2 éthyle 6

CPV(SE30) : 7mn50s. (Trouvé : C,17.25 ; H,2.47 ; Cl,51.74 ; P,11.13. Calc. pour  $\text{C}_4\text{H}_7\text{Cl}_4\text{PO}_3$  : C,17.41 ; H,2.56 ; Cl,51.40 ; P,11.23). RMN( $\text{CDCl}_3$ ) : massif centré à 4.6(2H), massif centré à 3.75(2H), singulet à 3.45(3H). Masse :  $M^+$  274(0,1), 244(32), 239(1), 238(1), 217(10), 208(1), 181(0,6), 164(1), 157(14), 131(17), 117(11), 113(3), 101(5), 98(3), 91(1), 83(3), 82(8), 63(4), 58(48), 47(17), 45(100), 43(12), 36(3), 31(6), 29(20).

† Trichlorométhylchlorophosphate de phényle 7

$E_b^{1mm} = 140^\circ C$ . CPV(OV17) : 8mn15s. (Trouvé : C,28.9 ; H,2.10 ; P,10.62. Calc. pour  $C_7H_5Cl_4PO_2$  : C,28.6 ; H,1.71 ; P,10.88). IR( $CCl_4$ ) : 3030f, 1600m, 1490f, 1305f, 1190ff, 1165f, 1030m, 965ff, 875m, 690m, 590f, 500m. RMN ( $CDCl_3$ ) : singulet à 7.33. Masse : 292(45), 257(1.5), 221(10), 210(45), 194(35), 175(90), 159(40), 147(10), 139(10), 117(10), 111(10), 100(15), 93(15), 82(10), 77(100), 65(45), 63(15), 51(35), 47(25), 45(40), 39(40).

† Trichlorométhylchlorophosphonamide de N,N diéthyle 8

CPV(SE30) : 8mn15s. Le composé 8 est isolé par chromatographie sur colonne (support silice 0.05-0.2 ; éluant éther éthylique). CCM(éther) :  $R_f = 0.95$ . IR( $CS_2$ ) : 2980m, 2960m, 2940f, 1385m, 1370f, 1355f, 1275f, 1205m, 1160m, 1105f, 1060f, 1028f, 960m, 923f, 848f, 790m, 765f, 683m, 555f, 510m, 490m, 455f. RMN ( $CDCl_3$ ) : quadruplet ( $J=7$ ), dédoublé ( $J=12.5$ ) à 3.53(2H), triplet ( $J=7$ ) à 1.26(3H). Masse :  $M^+$  271(6), 256(11), 236(2), 228(4), 208(1), 164(2), 154(100), 146(1), 138(3), 131(2), 126(8), 117(6), 110(3), 104(3), 101(2), 98(3), 94(1.5), 90(2), 83(3), 82(3), 76(2), 74(2), 72(3), 56(8), 47(6), 44(8), 42(14), 36(1), 35(0.5), 29(16), 28(9), 27(10).

† Trichlorométhylchlorophosphonamide de N,phényle 9

$F = 119$ (éther éthylique). CPV(SE30) : 10mn. (Trouvé : C,28.81 ; H,2.14 ; Cl,48.19 ; N,4.92 ; P,10.62. Calc. pour  $C_7H_6Cl_4PNO$  : C,28.70 ; H,2.07 ; Cl,48.41 ; N,4.78 ; P,10.57). IR(KBr) : 3400f, 3065f, 1600m, 1500m, 1480m, 1405m, 1272m, 1265m, 1250f, 1220m, 1030f, 970m, 962m, 855f, 780m, 765m, 755m, 693m, 625f, 610f, 555m, 505m. RMN( $CDCl_3$ ) : singulet à 7.28(5H), doublet ( $J=14$ ) à 6.72(1H). Masse :  $M^+$  291(31), 257(0.5), 256(0.3), 220(2), 209(1.5), 193(1), 184(10), 174(100), 156(3), 138(31), 127(1), 122(10), 117(10), 101(4), 92(88), 82(8), 77(16), 65(50), 63(10), 51(9), 47(20), 39(23).

† Trichlorométhylchlorophosphonothiolate d'éthyle 10

La réaction de l'éthanethiol sur le composé 1 donne plusieurs produits. Le composé 10 est difficile à isoler par distillation compte tenu des réactions de dismutation thiolo-thiono.  $E_b^{0,5mm} = 110^\circ C$ . CPV : 1 pic majoritaire à 9mn. Masse :  $M^+$  260(5), 225(2), 199(1.5), 143(15), 126(10), 117(70), 115(35), 109(2), 101(25), 99(10), 83(35), 82(50), 79(40), 63(25), 61(10), 59(10), 47(90), 45(30), 35(15), 29(100), 27(55).



† Trichlorométhylchlorothionophosphate de phényle 15

A partir de 0,06 mole de composé 13 dans 50ml d'éther anhydre, traitées par 0,06mole de phénol puis 0,06 mole de triéthylamine, en maintenant la température à 5°C, on obtient après distillation 16,7g de composé 15. Rendement 90%.  $E_b^{0,2mm} = 115^\circ C$ . (Trouvé : C,26.68 ; H,1.95 ; P,10.05. Calc. pour  $C_7H_5Cl_4PSO$  : C,27.12 ; H,1.62 ; P,9.99). CPV(OV17) : 9mn45s. IR( $CHCl_3$ ) : 3060f, 3000f, 1940f, 1870f, 1780f, 1720f, 1600m, 1490m, 1400f, 1190F, 1160F, 1075f, 1030f, 1010f, 950F, 910f, 860f, 690m, 670m, 570f, 530m, 490f, 450f. RMN( $CDCl_3$ ) : un signal à 7.33. Masse :  $M^+$  308(28), 273(1), 237(8), 191(100), 155(60), 117(30), 109(68), 101(8), 93(10), 77(90), 65(44), 63(40), 51(40), 47(20), 45(20), 39(2), 31(10).

† Phényl-3 trichloro-1,1,3 propylchlorophosphate d'éthyle 16

A partir de 6,8g (0,02mole) de dichlorure de phényl-3 trichloro-1,1,3 propylphosphonyle et 0,72g d'éthanol, nous obtenons 6,6g de composé 16 (Rendement 95%). CPV : 9mn45s. (Trouvé : C,37.6 ; H,3.7 ; Cl,40.7 ; P,8.88. Calc. pour  $C_{11}H_{13}Cl_4PO_2$  : C,37.7 ; H,3.7 ; Cl,40.6 ; P,8.87). IR( $CS_2$ ) : 3020m, 2990f, 1270FF, 1205f, 1160f, 1025FF, 970F, 760m, 730m, 690F, 675F. RMN( $CCl_3$ ) : massif centré à 7.33(5H), triplet (J=6), dédoublé (J=1) à 5.43(1H), doublet (J=6), dédoublé (J=9) à 3.25(2H), quadruplet (J=7), dédoublé (J=10) à 4.42(2H), triplet (J=7), dédoublé (J=0.5) à 1.45(3H).

† Ethylène dioxydicarbonyl-3,3' hexachloro-1,1,1',1',3,3' dibutylchlorophosphate d'éthyle 17

La réaction conduit au composé 17 partiellement ionisé sous forme de sel de triéthylammonium. Le pourcentage d'extrémité salifiée est mesuré à partir du spectrogramme RMN par le rapport de l'intensité des signaux du groupement ester et du groupement triéthylammonium. RMN( $CDCl_3$ ) : singulet à 4.45(4H), système AB entre 3 et 4(4H), singulet à 2.1(6H), extrémité  $-P(O)(Cl)(OC_2H_5)$  : triplet (J=7), dédoublé (J<1) à 1.5(3H), quadruplet (J=7), dédoublé (L=10) à 4.54(2H), extrémité  $p(O)(Cl)O^{\ominus} NH(C_2H_5)_3^{\oplus}$  triplet (J=7) à 1.38(3H), quadruplet (J=7), dédoublé (J=5) à 3.18(2H).

.../...

≠ Ethylène dioxydicarbonyle-3,3' hexachloro-1,1,1',1',3,3' dibutylchlorophosphonate de phényle 18

Par estérification, 18 (cf (1)) est obtenu sous forme partiellement ionisée (sel de triéthylammonium) que l'on dose par RMN. RMN(CDCl<sub>3</sub>) : singulet à 4.45(4H), système AB entre 3 et 4(4H), singulet à 2.1(6H), extrémité P-O-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> : singulet à 7.3, extrémité ammonium : triplet (J=7) à 1.38(3H), quadruplet (J=7), dédoublé (J=5) à 3.18(2H).

≠ Ethylène-3,3' hexachloro-1,1,1',1',3,3' dipropylchlorophosphonate de phényle 19

Par estérification 19 est obtenu sous forme partiellement ionisée (sel de triéthylammonium). On dose par RMN. RMN(CDCl<sub>3</sub>) : massifs non résolus à 4.60(2H), 3(4H), 2,1(4H), extrémité P-O-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> : singulet à 7.4, extrémité ammonium triplet (J=7) à 1.38(3H), quadriplet (J=7), dédoublé (J=5) à 3.18(2H).

ESTERIFICATION TOTALE DE LA FONCTION PHOSPHONIQUE

Dans un réacteur de 250ml muni d'un réfrigérant, d'un système d'agitation et d'une ampoule à brome, on introduit 0,1 mole de composé 3 (ou 7), 100ml de solvant, 0,1 mole d'alcool ou 0,05 mole de diol, puis une solution de 0,1 mole de triéthylamine dans 50ml d'éther éthylique en maintenant la température à 0°C. L'agitation est ensuite maintenue pendant deux heures à température ambiante et le chlorure de triéthylammonium est filtré. Les produits de la réaction sont isolés par chromatographie solide-liquide sur support de silice.

≠ Trichlorométhylphosphonate de diéthyle 20

CCM(éluant : éther éthylique) : Rf=0,85. CPV(colonne SE30) : 7mm. RMN(CDCl<sub>3</sub>) : quadruplet (J=7), dédoublé (J=7.5) à 4.46(2H), triplet (J=7), dédoublé (J=1) à 1.44(3H). Masse : M<sup>+</sup> 254(3), 239(3), 227(9), 225(4), 219(3), 211(4), 209(5), 199(5), 191(9), 164(4), 163(4), 157(5), 146(5), 137(100), 117(14), 109(90), 91(30), 83(60), 81(80), 78(50), 65(25), 63(12), 52(22), 51(21), 50(20), 47(22), 45(14), 43(10), 39(13), 36(13), 35(5), 29(32), 28(26), 27(16).

.../...

▮ Trichlorméthylphosphonate de diphenyle 21

$E_b^{O,1mm} = 158^\circ C$ .  $F = 54^\circ C$ . CPV(OV17) : 10mn30s. (Trouvé : C,45.19 ; H,3.05 ; P,8.60. Calc. pour  $C_{13}H_{10}Cl_3PO_3$  : C,44.42 ; H,2.87 ; P,8.81). IR(KBr) : 3060f, 2370f, 1580m, 1490m, 1295F, 1150-1210F, 1070m, 1030m, 1010m, 970F, 915f, 885f, 770F, 690m, 595m, 510f, 485f. RMN( $CCl_4$ ) : un singulet à 7.33. Masse :  $M^+$  350(30), 325(6), 315(1), 269(3), 251(1), 243(8), 233(100), 221(3), 215(42), 191(2), 187(5), 175(1), 168(9), 159(9), 152(4), 140(21), 117(7), 109(5), 105(3), 94(30), 77(60), 66(10), 65(42), 63(10), 51(30), 47(20), 39(40).

▮ Trichlorométhylphosphonate d'éthyle et de phenyle 22

CPV(OV17) : 8mn45s. IR( $CHCl_3$ ) : 2980m, 2910f, 1590m, 1490F, 1280F, 1190F, 1160m, 1035F, 975m, 955F, 685f, 585mf, 510m. RMN( $CDCl_3$ ) : 1 massif à 7.32 (5H), un quadruplet (J=7), dédoublé (J=9) à 4.5(2H), un triplet (J=7), dédoublé (J=1), à 1.53(3H). Masse :  $M^+$  302(15), 274(2), 251(0.5), 231(1.5), 221(2), 203(10), 185(94), 167(24), 157(96), 140(3), 139(7), 129(8), 121(26), 117(11), 104(5), 101(3), 94(30), 83(16), 77(100), 65(48), 63(15), 51(33), 50(13), 47(26), 39(40), 29(30), 27(22).

▮ Butylène dioxy ditrichlorométhylphosphonate d'éthyle 23

CCM(éther éthylique) :  $R_f = 0.65$ . (Trouvé : C,24.24 ; H,3.62 ; Cl,41.40 ; P,12.05. Calc. pour  $C_{10}H_{18}Cl_6P_2O_6$  : C,23.60 ; H,3.57 ; Cl,41.80 ; P,12.17). IR( $CHCl_3$ ) : 2905m, 2960f, 2950f, 2930f, 1475f, 1445f, 1395f, 1380f, 1280F, 1220m, 1170f, 1040FF, 560m. RMN( $CDCl_3$ ) : multiplet centré à 4.46(8H), massif non résolu à 1.93(4H), triplet (J=7), dédoublé (J=1) à 1.43 (6H).

▮ Hexylène dioxyditrichlorométhylphosphonate d'éthyle 24

CCM(éther éthylique) :  $R_f = 0.7$ . (Trouvé : C,26.54 ; H,4.23 ; Cl,39.70 ; P,11.62. Calc. pour  $C_{12}H_{22}Cl_6P_2O_6$  : C,26.84 ; H,4.13 ; Cl,39.61 ; P,11.54). IR ( $CHCl_3$ ) : 2995m, 2970m, 2930f, 1480f, 1460f, 1445f, 1395f, 1380f, 1280F, 1220m, 1170f, 1040FF, 560m. RMN( $CDCl_3$ ) : quadruplet (J=7), dédoublé (J=7) à 4.47(4H), triplet (J=6.5), dédoublé (J=7) à 4.39(4H), massif centré à 1.6(8H), triplet (J=7) dédoublé (J=1) à 1.43(6H).

.../...

= Dioxy-4,4' diphényl-2,2 propane ditrichlorométhylphosphonate d'éthyle 25

CCM(éther éthylique) :  $R_f=0.6$ . (Trouvé : C,39.41 ; H,3.95 ; Cl,32.31 ; P,9.36. Calc. pour  $C_{21}H_{24}Cl_6P_2O_6$  : C,38.98 ; H,3.74 ; Cl,32.87 ; P,9.57). IR ( $CHCl_3$ ) : 3000m, 2985m, 2960f, 2930f, 1600f, 1500m, 1445f, 1410f, 1395f, 1370f, 1285F, 1200m, 1170F, 1040F, 1020m, 985F, 960F, 840F, 550m large. RMN( $CDCl_3$ ) : singulet à 7.24<sup>1225m</sup>(8H), quadruplet (J=7), dédoublé (J=8) à 4.55(4H), singulet à 1.67(6H), triplet (J=7), dédoublé (J=1) à 1.42(6H).

= Trichlorométhylphosphonate cyclique de butylène 26

F=152°C. RMN( $CDCl_3$ ) : massif centré à 4.5(4H), multiplet centré à 2.08(4H). Masse :  $M^+$  252(0.3), 217(1.6), 199(0.3), 182(0.4), 164(1), 154(10), 135(80), 117(5), 109(2), 101(0.5), 97(1), 93(1), 89(0.8), 83(5), 82(4), 81(3), 77(4), 71(11), 65(4), 63(2), 55(100), 54(24), 47(16), 42(12), 41(20), 39(10), 29(10), 28(3), 27(10).

= Trichlorométhylphosphonate d'éthyle et d'hydroxy-6 hexyle 27

CCM(éther éthylique).  $R_f=0.40$ . (Trouvé : C,33.25 ; H,5.53 ; Cl,32.46 ; p,9.58. Calc. pour  $C_9H_{18}Cl_3PO_4$  : C,32.99 ; H,5.53 ; Cl,32.46 ; P,9.45). IR( $CHCl_3$ ) : 3600f, 3350large, 2960f, 2920F, 2850f, 1600f, 1450f, 1380f, 1250Flarge, 1030FFlarge, 540mlarge. RMN( $CDCl_3$ ) : quadruplet (J=7), dédoublé (J=7) à 4.47(2H), triplet (J=6.5), dédoublé (J=7) à 4.39(2H), massif centré à 3.65(2H), singulet à 2.35(1H), massif non résolu à 1.60(8H), triplet (J=7), dédoublé (J=1) à 1.43(3H).

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

--oOo--

- 1.- M.CORALLO et V.PIETRASANTA, *Tetrahedron Letters*, 1976, 26, 2251.
- 2.- A.Ya. YAKUBOVICH et V.A.GINSBURG, *Zh. Obshch. Khim.*, 1954, 24, 1465.
- 3.- A.D.MYANNIK, E.S.SHEPELEVA et P.I.SANIN, *Neftekhimya*, 1964, 4(6), 899.
- 4.- K.C.KENNARD et C.S.HAMILTON, *J.amer.chem.Soc.*, 1955, 77, 1156.
- 5.- K.BERLIN, L.CHANCE, *Chem.Eng.Data*, 1970, 15(4), 579.
- 6.- J.I.CADOGAN et W.R.FOSTER, *J.Chem.Soc.*, 1961, 3076.
- 7.- S.NAKASATO et K.HIGUCHI, *J.amer.Obshch.chem.Soc.* 1970, 47(8), 283.
- 8.- R.C.MORRIS et J.L.WANWINKLE, U.S. 2.815.361(3.12.57) (Chem.Abstr.52 P 5465c).
- 9.- A.Ya.YAKUBOVICH et V.A.GINSBURG, *Zh.Obshch.Khim.*, 1952, 22, 1534.
- 10.- I.S.BENGELSDORFF et L.B.BARRON, *J.amer.chem.Soc.*, 1955, 77, 2869 et 6611.
- 11.- A.Ya.YAKUBOVICH et V.A.GINSBURG, *Zh.Obshch.Khim.*, 1950, 24, 2250.
- 12.- V.V.KORSHAK, A.P.KRESHKOV, S.V.VINOGRADOVA, L.I.KOMAROVA et coll., *Polym.Sci. USSR*, 1972, 14, 1684 et 3016.
- 13.- A.W.FRANK, *J.Org.Chem.*, 1964, 29, 3706.
- 14.- C.E.GRIFFIN, *Chem & Ind (London)*, 1958, 415.
- 15.- A.Ya.YAKUBOVICH et V.A.GINSBURG, *Dokl.Akad.Nauk.SSSR*, 1952, 82, 273.
- 16.- F.M.KARRASOVA, G.Kh.KAMAI, *J.Org.Chem.USSR*, 1967, 37, 2532.

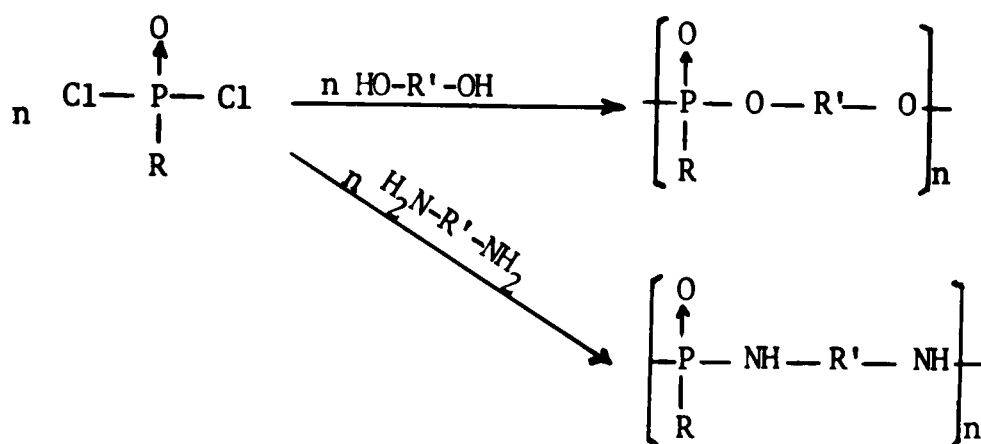
--oOo--

XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX  
 I I H A P I T R E I V  
 XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX

SYNTHÈSE DE POLYPHOSPHONATES ET POLYPHOSPHONAMIDES  
 À PARTIR DE MONOMÈRES DIPHOSPHONIQUES.  
 POLYCONDENSATION EN SOLUTION

INTRODUCTION

Les polyphosphonates et polyphosphonamides sont préparés par polycondensation de diols et de diamines avec les dichlorures de phosphonyle aliphatiques ou aromatiques (TABLEAU I).



R, R' = groupements alkyles ou aryles.

**TABLEAU I** : Synthèse de polyphosphonates et polyphosphonamides<sup>a,b</sup>.  
Références bibliographiques.

diamine ou diol monomère phosphoré	diol aliphatique	diol aromatique	diamine aromatique	diamine aliphatique
Ar-P(O)Cl <sub>2</sub> Ar=groupe aryle	1 à 8	4,9 à 21	21 à 27	21,22 26 à 28
R-P(O)Cl <sub>2</sub> R=groupe alkyle	2,7, 8 29, 30	30 à 33	27	27,34
R <sub>x</sub> -P(O)Cl <sub>2</sub> R <sub>x</sub> =groupe alkyle halogéné	3, 35	-	-	22,34

- a. Ces polymères sont aussi préparés par transestérification<sup>(36,37)</sup> et transamidification<sup>(38,39)</sup>.
- b. Les résultats antérieurs sont présentés dans la revue de SANDER et Coll.<sup>(40)</sup>.

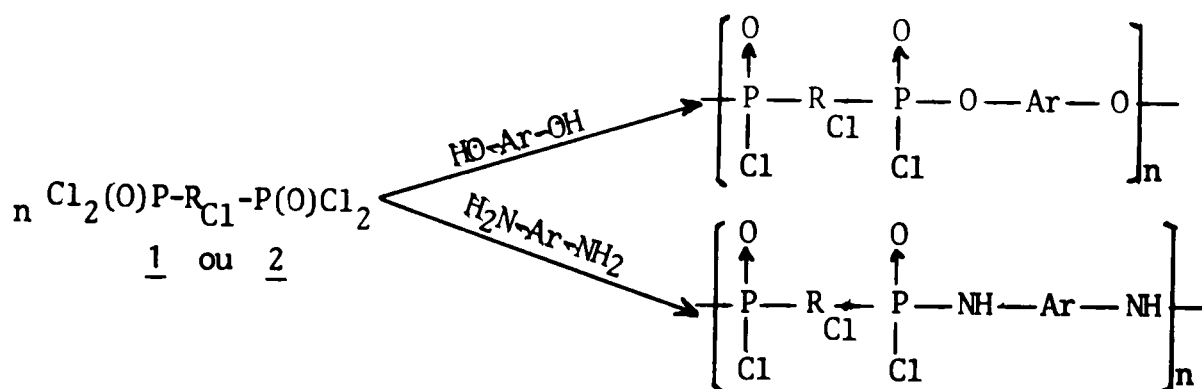
Les réactions mis en oeuvre sur de tels composés, sont généralement effectuées en solution ou par polycondensation interfaciale. Les masses moléculaires des polymères sont rarement précisées. Certains auteurs donnent cependant des valeurs viscosimétriques qui permettent de comparer les résultats obtenus au cours des différentes méthodes de synthèse.

En ce qui concerne les polyphosphonates les masses moléculaires les plus élevées sont obtenues par polycondensation interfaciale avec des diols aromatiques.

Dans le cas des polyphosphonamides, avec des diamines aliphatiques ou aromatiques, les résultats sont comparables quelle que soit la méthode de polycondensation.

D'une manière générale les auteurs expliquent les faibles masses moléculaires obtenues par la faible réactivité de la seconde liaison P-Cl lorsque la première est intervenue dans la réaction.

Cette constatation nous a amené à effectuer la synthèse de nouveaux monomères phosphorés difonctionnels : les tétrachlorures d'alkyldiphosponyles<sup>(41)</sup>. La réaction de télomérisation mis en oeuvre pour effectuer cette synthèse conduit à des composés possédant des atomes de chlore sur le carbone situé en  $\alpha$  du phosphore. Nous avons préparé en particulier les composés  $\text{Cl}_2(\text{O})\text{P}-\text{CCl}_2-\text{CH}_2-\text{CHCl}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CHCl}-\text{CH}_2-\text{CCl}_2-\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$  1 et  $\text{Cl}_2(\text{O})\text{P}-\text{CCl}_2-\text{CH}_2-\text{CCl}(\text{CH}_3)-\text{CO}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-\text{CCl}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{CCl}_2-\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$  2. Une étude sur modèles<sup>(42)</sup> des réactions de condensation d'alcools et d'amines sur ce type de composés nous a amené à nous limiter, dans un premier temps à l'étude des réactions de polycondensation en solution, avec des diols et diamines aromatiques. Les polycondensations effectuées sont donc représentées par le schéma général.



## RESULTATS ET DISCUSSION /

### 1°) Synthèse de polyphosphonates

La polycondensation de 1 et 2 avec le dihydroxy-4,4' diphényl-2,2 propane (bisphénol A) nous a permis de préparer les deux séries de polymères 3 et 4 (TABLEAU II). Dans les conditions mises en oeuvre, les masses moléculaires moyennes les plus élevées obtenues sont de l'ordre de 6000 pour les polyphosphonates 3 et de 4000 pour les polymères 4. Ces masses moléculaires sont plus élevées que celles des polymères préparés en solution à partir de monomères monophosponiques, mais plus faibles que celles des polyphosphonates préparés par polycondensation interfaciale.



Polymères	MOTIF	ELEMENTAIRE
<u>3</u>	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \uparrow \\ -\text{P}-\text{CCl}_2-\text{CH}_2-\text{CHCl}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CHCl}-\text{CH}_2-\text{CCl}_2-\text{P}-\text{O}- \\   \qquad \qquad \qquad   \\ \text{Cl} \qquad \qquad \qquad \text{Cl} \end{array}$	
<u>4</u>	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \uparrow \\ -\text{P}-\text{CCl}_2-\text{CH}_2-\text{CCl}-\text{CO}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-\text{CCl}-\text{CH}_2-\text{CCl}_2-\text{P}-\text{O}- \\   \qquad \qquad \qquad   \\ \text{Cl} \qquad \qquad \qquad \text{Cl} \end{array}$	
<u>5</u>	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \uparrow \\ -\text{P}-\text{CCl}_2-\text{CH}_2-\text{CHCl}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CHCl}-\text{CH}_2-\text{CCl}_2-\text{P}-\text{NH}- \\   \qquad \qquad \qquad   \\ \text{Cl} \qquad \qquad \qquad \text{Cl} \end{array}$	
<u>6</u>	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \uparrow \\ -\text{P}-\text{CCl}_2-\text{CH}_2-\text{CCl}-\text{CO}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-\text{CCl}-\text{CH}_2-\text{CCl}_2-\text{P}-\text{NH}- \\   \qquad \qquad \qquad   \\ \text{Cl} \qquad \qquad \qquad \text{Cl} \end{array}$	
<u>7</u>	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \uparrow \\ -\text{P}-\text{CCl}_2-\text{CH}_2-\text{CHCl}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CHCl}-\text{CH}_2-\text{CCl}_2-\text{P}-\text{O}-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}- \\   \qquad \qquad \qquad   \\ \text{Cl} \qquad \qquad \qquad \text{Cl} \end{array}$	
<u>8</u>	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \uparrow \\ -\text{P}-\text{CCl}_2-\text{CH}_2-\text{CCl}-\text{CO}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-\text{CCl}-\text{CH}_2-\text{CCl}_2-\text{P}-\text{NH}- \\   \qquad \qquad \qquad   \\ \text{Cl} \qquad \qquad \qquad \text{Cl} \end{array}$	

TABLEAU II - STRUCTURE DES POLYPHOSPHONATES ET POLYPHOSPHONAMIDES

Ces comparaisons ont pu être établies à partir des résultats viscosimétriques. L'avantage de la méthode décrite est cependant de permettre une réticulation des polycondensats à partir des liaisons P-Cl qui subsistent dans la chaîne. En effet, quelques essais effectués en solution et en masse ont montré les possibilités de réticulation des chaînes. Les polymères obtenus sont alors totalement insolubles et infusibles.

a) Mise au point de la réaction

Les meilleurs résultats sont obtenus en solution dans la méthyléthylcétone, à la température la plus basse possible compte-tenu de la solubilité des réactifs. L'addition de triéthylamine pour fixer l'acide chlorhydrique dégagé au cours de la réaction est effectuée très lentement de façon à maintenir le pH du mélange réactionnel entre 4 et 7. En effet, si le milieu est trop acide le polymère est dégradé par l'acide chlorhydrique libre ; de même, un excès de triéthylamine limite le développement des chaînes par formation de phosphonate de triéthylammonium. Cette réaction secondaire a été mise en évidence au cours de l'étude sur modèle <sup>42)</sup>.

Les extrémités de chaîne du polycondensat sont donc principalement constituées par trois types de fonction :

- dichlorure de phosphonyle (-P(O)Cl<sub>2</sub>) ; caractérisé en spectrophotométrie I.R.
- chlorophosphonate de triéthylammonium : 
$$- \overset{\text{O}}{\underset{\text{Cl}}{\text{P}}} - \text{O}^- \text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5)_3^+ \text{ (I)}$$
, étudié en I.R. et R.M.N.
- phénol - C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-OH : mis en évidence par R.M.N.

Le dosage de cette dernière fonction nous permet d'accéder à la masse moléculaire moyenne en nombre  $\bar{M}_n$  des différents échantillons de polymère préparé.

b) Etude R.M.N. des polyphosphonates - Détermination de  $\bar{M}_n$

L'étude R.M.N. des polymères permet de vérifier leur structure (fig. 1 et 2). De plus, compte-tenu des degrés de polymérisation relativement faibles des polymères obtenus, la R.M.N. permet d'enregistrer les signaux des protons situés sur une fonction terminale. Le rapport des intensités de ces



signaux et de ceux des protons du motif élémentaire, permet d'accéder à la masse moléculaire moyenne de l'échantillon, à condition d'utiliser les signaux d'une fonction terminale présente en moyenne à une des extrémités de chaque molécule. L'analyse des spectres (fig. 1 et 2) montre que les protons aromatiques des groupements phénols terminaux ( $\delta'$ ), et les protons méthyliques des fonctions triéthylammonium ( $\omega$ ) sortent à des champs différents de ceux des autres protons du polycondensat, et permettent ce calcul. En notant respectivement  $i_{\delta'}$ ,  $i_{\omega}$  et  $i_m$  l'intensité du signal correspondant à un proton de la fonction aromatique terminale, de la fonction ammonium et du motif élémentaire, le calcul du degré de polymérisation moyen en nombre ( $n$ ) peut se faire de deux façons :

- à partir des signaux de la fonction phénol  $n = i_m/i_{\delta'}$  (1)

- à partir des signaux de la fonction triéthylammonium  $n = i_m/i_{\omega}$  (2)

Nous avons montré par viscosimétrie et tonométrie que seule l'équation (1) conduit à des résultats homogènes. En effet, après mesure de la viscosité intrinsèque ( $\eta$ ), et du rapport  $\frac{V}{C_0}$  pour différents échantillons de polymères, nous constatons que les fonctions  $\text{Log}(\eta) = f(\text{Log } \bar{M}_n)$  et  $\bar{M}_n = f\left(\frac{1}{(V/C)_0}\right)$  ne sont linéaires (fig. 3 et 4) qu'à condition d'utiliser les résultats de l'équation(1) pour le calcul de  $\bar{M}_n$  pour chaque échantillon. Ces résultats montrent que la fonctionnalité des molécules vis à vis de la fonction phénol est en moyenne de un, alors qu'elle est variable et en général inférieure à un, vis à vis de la fonction phosphonate de triéthyl ammonium. La réaction secondaire conduisant à la formation de ce sel n'est donc pas la seule réaction limitant le développement des chaînes. Un autre facteur important est le faible degré d'avancement de la réaction qui reste en général inférieur à 0.9 ; ceci peut être expliqué par différents phénomènes :

- viscosité du milieu (présence de polymère et de chlorure de triéthylammonium) qui diminue la cinétique de la condensation ;
- stoechiométrie de la réaction ;
- précipitation du polymère.

La figure 3 montre également qu'une corrélation du type Mark-Houwink ( $(\eta) = k M^a$ ) peut être établie, et permet de calculer les paramètres de cette équation pour des mesures viscosimétriques effectuées dans le diméthylformamide à 30°C :  $k = 0,135$   $a = 0,54$ . Cette corrélation, établie dans un domaine restreint ( $2000 < M < 6000$ ) pourrait sans doute s'appliquer à des polymères de masses plus élevées et permettre la détermination de la masse à partir de  $(\eta)$  dans le cas des polycondensats de haut degré de polymérisation pour lesquels le dosage R.M.N. de la fonction phénolique terminale est impossible.

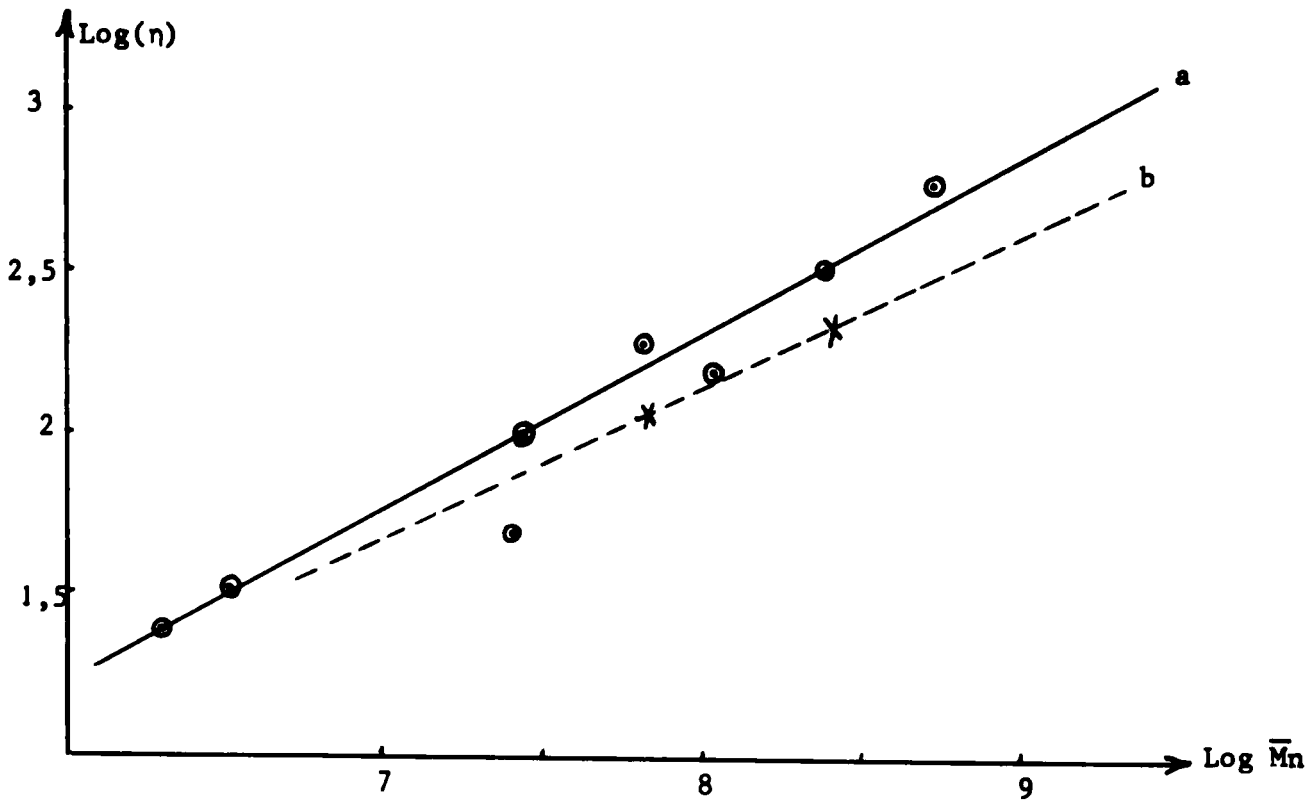


Fig. 3 - VISCOSIMETRIE - Polyphosphonates  
 a) dans D.M.F. à 30°C.  
 b) dans solvant  $\theta$  à 30°C.

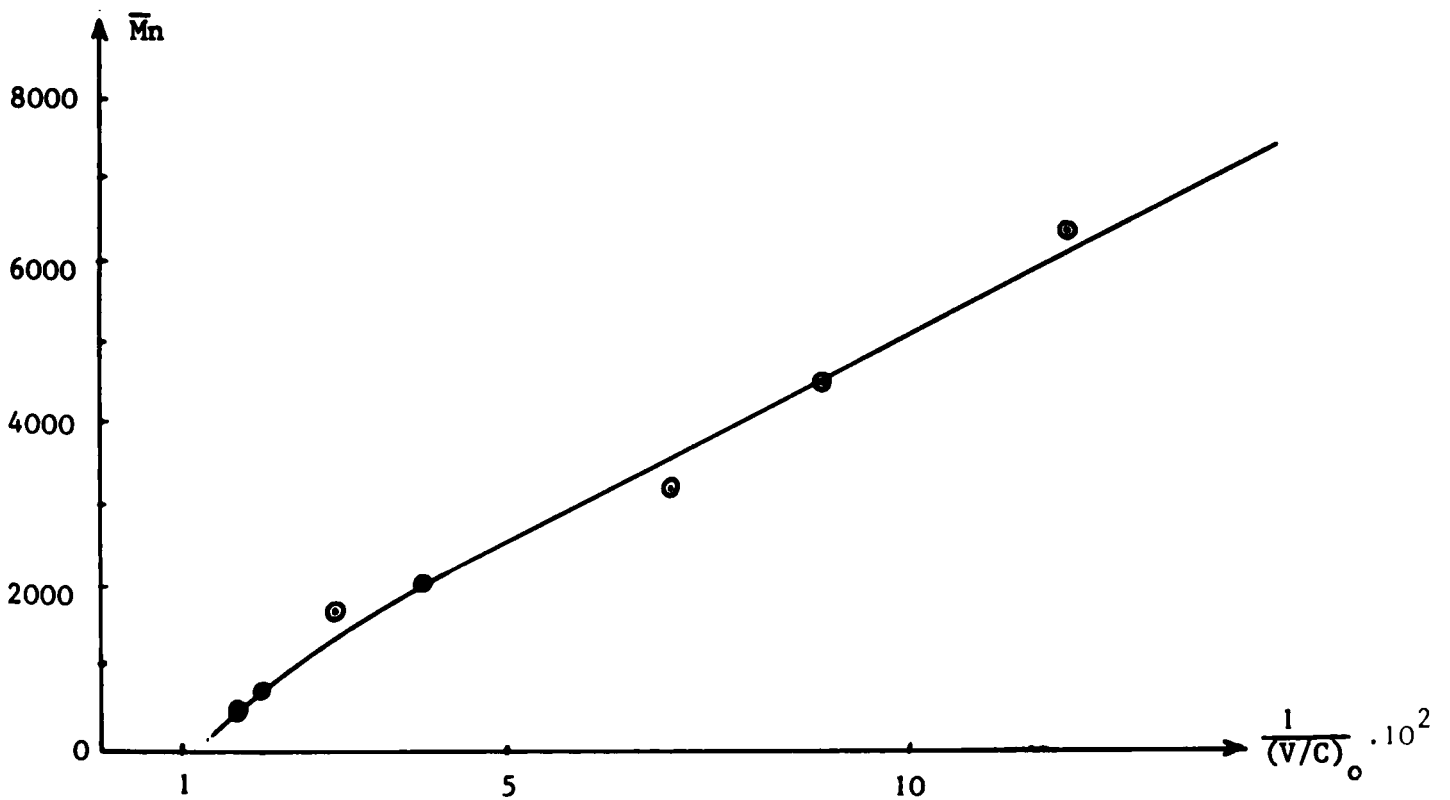


Fig. 4 - TONOMETRIE - Polyphosphonates  
 (solvant Méthyléthylcétone - 35°C).

La figure 4 permet en outre, de déterminer le coefficient K du tonomètre utilisé pour des mesures effectuées à 35°C dans la méthyléthyl cétone :  $K = 48000$ . Compte-tenu de la précision de cette méthode, il nous semble cependant difficile de l'utiliser pour la détermination de  $\bar{M}_n$  d'échantillons de degré de polymérisation supérieur à 10.

c) Spectrophotométrie Infra-Rouge des polyphosphonates

L'étude I.R. des polyphosphonates et des molécules modèles permet de déterminer avec précision les fréquences caractéristiques de l'enchaînement (TABLEAU III). L'attribution de ces fréquences est en accord avec les résultats de THOMAS<sup>(43)</sup>. Nous constatons cependant un déplacement hypsochrome des bandes caractéristiques généralement décrites, qui est dû à la présence de substituants électronégatifs sur l'atome de phosphore.

TABLEAU III : Caractérisation des polyphosphonates par infra-rouge.

Vibrateur	Liaisons faisant intervenir l'atome de phosphore			
	P → O	(P)-O-Ar	P-O-(Ar)	P-Cl
$\nu_{\text{cm}^{-1}}$	1260 - 1280 calc.=1302	1190 - 1200 1155 - 1170	955 - 970	550 - 580
Vibrateur	Autres bandes caractéristiques			
	C=C noyau aromatique	Ar - H	Extrémité (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> N <sup>+</sup> - H	
$\nu_{\text{cm}^{-1}}$	1510	840	2500-2700 (large)	

Les polymères réticulés sont caractérisés par la présence d'une bande supplémentaire à 760  $\text{cm}^{-1}$ , et par des effets hyperchrome sur la bande P-O-(Ar) et hypochrome sur la bande P-Cl.

2°) Synthèse de polyphosphonamides

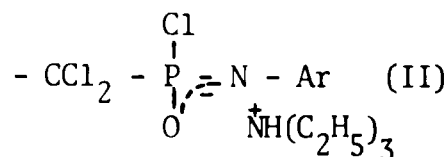
La polycondensation de 1 et 2 avec le diamino-4,4' diphénylméthane

(benzidine) nous a permis de préparer les séries de polyphosphonamides 5 et 6 (TABLEAU II). Les masses moléculaires moyennes obtenues sont de l'ordre de 5000 à 10000 et des fractions de masse beaucoup plus élevée ont pu être isolées. Les masses moléculaires sont plus importantes que celles des polymères obtenus à partir de monomères monophosphoniques par polycondensation en solution, et sensiblement du même ordre de grandeur que celles des polyphosphonamides préparés par polycondensation interfaciale.

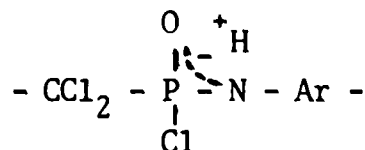
Quelques essais de polycondensation des monomères diposphoniques avec des diamines non aromatiques ont également permis de préparer les polyphosphonamides 7 et 8 (TABLEAU II). Les masses obtenues dans ces conditions sont cependant peu importantes d'après les résultats des mesures viscosimétriques.

a) Mise au point de la réaction

Les meilleurs résultats sont obtenus en solution dans le chloroforme, à la température la plus faible possible compte-tenu de la solubilité des réactifs. L'acide chlorhydrique dégagé par la réaction est fixé sous forme de chlorure de triéthylammonium, par addition de triéthylamine. L'utilisation d'un excès de triéthylamine favorise la réaction et permet une meilleure solubilisation du polymère. En effet nous constatons après élimination du chlorure de triéthylammonium par lavage de la solution chloroformique à l'eau, que le polymère reste soluble dans cette solution si un excès de triéthylamine a été utilisé au cours de la réaction. Cette solubilité disparaît après lavage de la solution organique par une solution normale d'acide chlorhydrique. Cette solubilisation du polymère par la triéthylamine en excès peut donc être attribuée à la formation partielle, le long de la chaîne, de sels du type :



La formation de ce polysel s'explique par l'acidité de la fonction phosphonamide, due à la forte électronégativité des substituants du phosphore<sup>(44)</sup>. La présence de ces substituants permet donc d'écrire la fonction phosphonamide sous une forme totalement ionique :



Lorsque la triéthylamine n'est pas utilisée en excès, nous constatons que des masses moléculaires faibles sont obtenues, et que le polymère précipite rapidement dans le chloroforme.

b) Etude R.M.N. - Détermination de  $\bar{M}_n$

L'étude R.M.N. des polyphosphonamides permet de vérifier leur structure (fig. 5 et 6). Dans le cas des polymères du type 6 nous constatons en général une légère modification au niveau de la fonction carboxylique, qui se traduit par un signal supplémentaire de faible intensité des protons du type  $\beta$  (fig. 6). Cette modification vérifiée par spectrophotométrie I.R. est attribuée à untransamidification partielle de la fonction carboxylique.

La détermination de la masse moléculaire d'un échantillon peut se faire à partir du spectrogramme R.M.N. par dosage de l'extrémité aromatique dont les protons résonnent à des champs différents de ceux des protons des motifs élémentaires (fig. 5 et 6). Les résultats obtenus sont d'autant moins précis que le degré de polymérisation de l'échantillon considéré est élevé. Nous obtenons cependant une bonne corrélation entre les masses moléculaires ainsi calculées et la viscosité intrinsèque de l'échantillon (fig. 7). Cette corrélation nous permet de vérifier d'une part que la fonctionnalité du polymère vis à vis du groupement  $-C_6H_4-NH_2$  est de un, et d'autre part que la relation  $(\eta) = f(\bar{M}_n)$  peut s'écrire sous la forme  $(\eta) = k \bar{M}_n^a$ . Les paramètres de cette équation, pour des mesures effectuées dans le méthanol à 30°C, sont :  $k = 0,157$  et  $a = 0,504$ .

Remarque : Le caractère polyélectrolite du polymère est vérifié en viscosimétrie ; En effet, les courbes  $\eta_{red} = f(C)$  tracées pour calculer  $(\eta)$  ont une pente négative caractéristique.



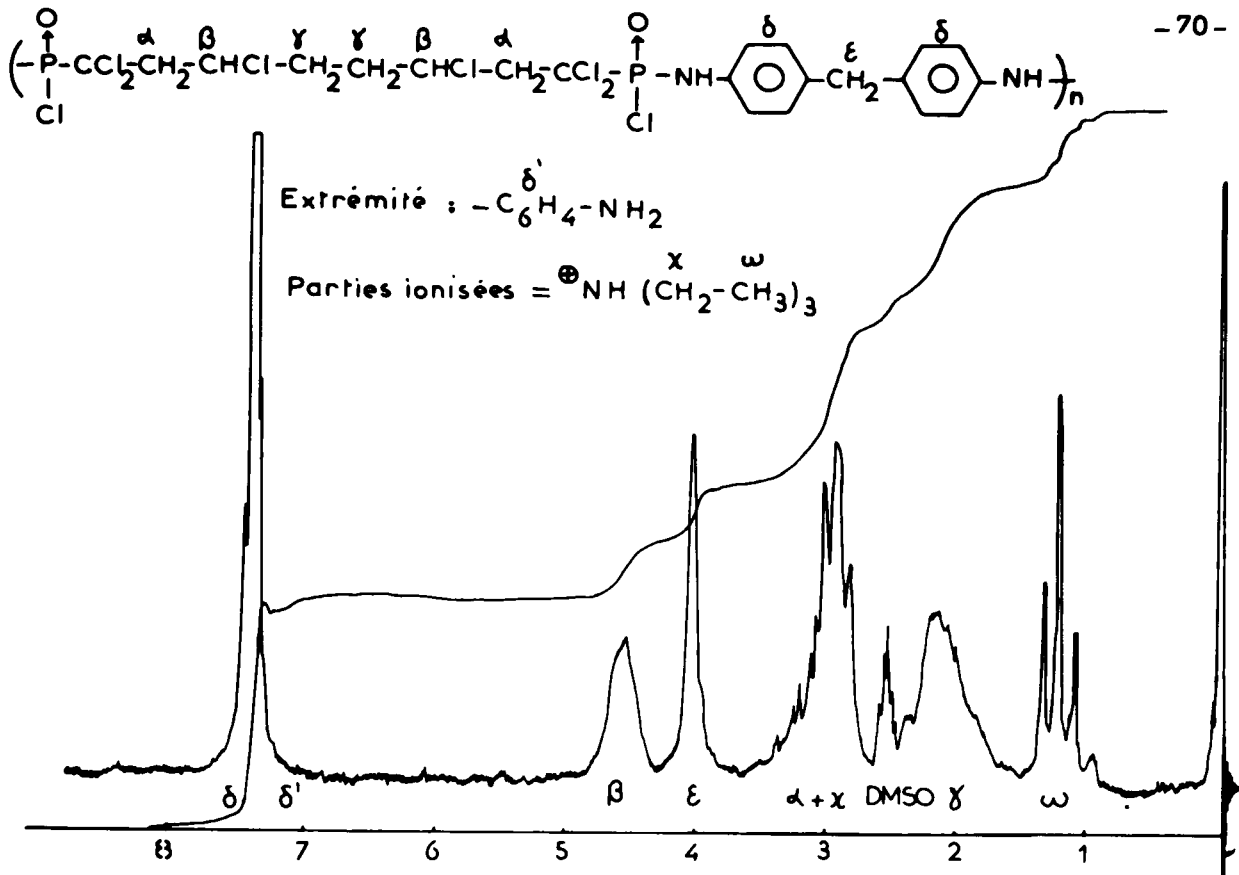


FIG 5 - R.M.N POLYPHOSPHAMINE 5.

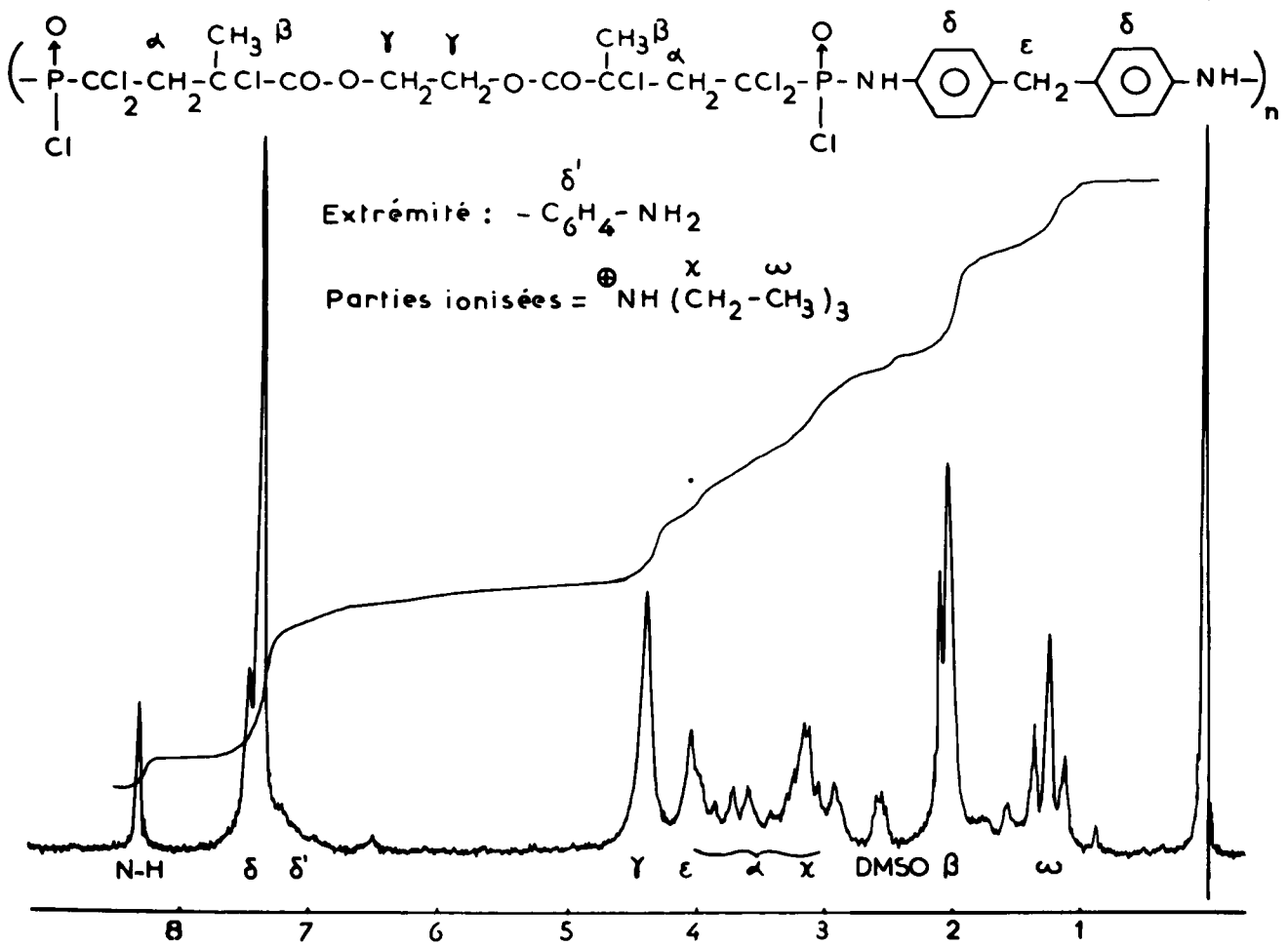


FIG 6 - R.M.N POLYPHOSPHAMINE 6

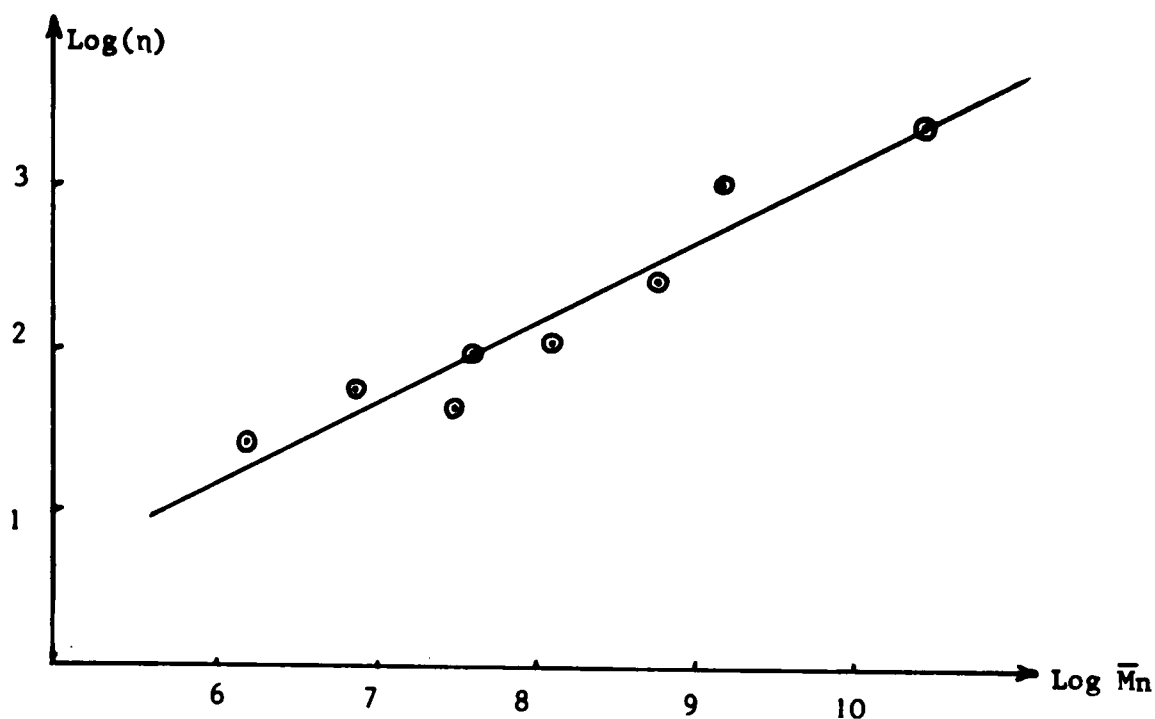


Fig. 7 - VISCOSIMETRIE - Polyphosphonamides  
(dans le méthanol à 30°C).

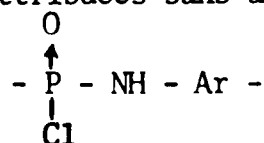
c) Spectrophotométrie Infra-Rouge des polyphosphonamides

L'étude infra-rouge des polyphosphonamides et des molécules modèles permet de déterminer plusieurs bandes caractéristiques de l'enchaînement (TABLEAU IV).

TABLEAU IV : Bandes caractéristiques des polyphosphonamides préparés.

Bandes	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)
$\nu_{\text{cm}^{-1}}$	3420 3350 en solution	1510f	1310f couverte par (4)	1250-1270	1080-1100	950-970f	815f	760-770f	540- 550m

Les bandes (1), (4) et (9) peuvent être attribuées sans ambiguïté aux vibrations de valence N-H, P=O et P-Cl du groupement



De même, par analogie avec les spectrogrammes des polyphosphonates, la bande (2) est attribuée aux vibrations C = C des noyaux aromatiques, et la bande (7) est caractéristique des vibrations Ar-H d'un noyau aromatique para-disubstitué.

Les fréquences caractéristiques des vibreurs P-N et N-Ar sont plus difficiles à déterminer car elles sont très sensibles aux substituants du phosphore et de l'azote. Certains auteurs<sup>(43,45)</sup> décrivent la fréquence P-N entre 920 - 970  $\text{cm}^{-1}$  et N-C entre 1275-1310  $\text{cm}^{-1}$ . D'autres auteurs<sup>(46 à 48)</sup> décrivent P-N entre 650-790  $\text{cm}^{-1}$  et N-C dans la région 900-1300  $\text{cm}^{-1}$ . En ce qui nous concerne, compte-tenu de l'analogie des structures P-O-Ar et P-NH-Ar, et des résultats spécifiques aux composés aromatiques<sup>(43)</sup> nous attribuons les bandes(3) et (6) respectivement aux vibrations Ar-NH-(P) et P-NH(Ar) de l'enchaînement.

Enfin les dernières bandes (5) et (8) nous semblent caractéristiques des parties ionisées des polymères (sel du type II). Il apparaît en particulier, en accord avec les résultats de KHARRASOVA et Coll.<sup>(49)</sup> que la bande (5) peut être attribuée au groupement  $\text{P-O}^-$  ; par contre la bande (8) présente dans tous les spectres des phosphinates et phosphonates d'ammonium n'a pas pu être attribuée.

Propriétés des polymères préparés : Le tableau V décrit quelques propriétés physiques des polymères obtenus, en fonction de la longueur de la chaîne. Les possibilités d'application de ces polymères sont nombreuses en particulier dans le domaine de l'ignifugation des plastiques et des textiles.

## CONCLUSION

Des polyphosphonates et polyphosphonamides sont préparés en solution à partir de tétrachlorures d'alkyldiphosponyles. La présence de groupement électronégatifs sur l'atome de phosphore induit cependant des réactions secondaires qui défavorisent le développement des chaînes. Le choix de conditions de réactions bien adaptées permet de limiter ces réactions secondaires, et d'obtenir, à partir de monomères diphosphoniques préparés par télomérisation, des polymères de masse moléculaire plus élevée que ceux obtenus en solution, à partir de monomères conventionnels.

**TABLEAU V** : Propriétés des polyphosphonates et polyphosphonamides

Nature du Polymère		$\bar{M}_n$	(n) ml/g (a)	Fusion	Solubilité (b)
P O L Y P H O S P H O N A T E S	<u>3</u>	1800	10	100-140°	M.E.C. D.M.S.O. D.M.F.
	<u>3</u>	4300	12,5	100-150°	
	<u>4</u>	1700	7,3	80-140°	
	<u>4</u>	3050	9	90-140°	
	<u>3</u>	faiblement réticulé	-	150-170°	-
	<u>3</u>	fortement réticulé	-	décomposition à partir de 350°	-
P O L Y P H O S P H O N A M I D E S	<u>5</u>	9500	21	90-115°	Méthanol D.M.S.O. D.M.F.
	<u>5</u>	34000	29	90-160°	
	<u>6</u>	1750	5	90-170°	
	<u>6</u>	6300	11	70-170°	
	<u>7</u>	-	8	170-220°	
	<u>8</u>	-	6,5	220-250°	

a) température = 30°C ; solvant : D.M.F. (polyphosphonate), méthanol (polyphosphonamide).

b) M.E.C. = méthyléthylcétone ; D.M.F. = Diméthylformamide ; D.M.S.O. = Diméthylsulfoxyde.

reflux pendant 15 à 20 heures.

Le polymère est obtenu principalement après lavage de la solution chloroformique à l'eau par précipitation dans une solution aqueuse d'acide chlorhydrique 1N. Une partie importante du polymère de 20 à 30%, reste cependant en solution dans le chloroforme et est récupérée après évaporation du solvant.

--oOo--

## BIBLIOGRAPHIE

--oOo--

- 1.- C.E.CARRAHER et P.BILLION, Makromol. Chem. 1969,128,143.
- 2.- F.TSUGUO, S.MASAMI et M.KYSICHI, Japan 72 17,908 (Chem. Abstr. 78 84891 n)
- 3.- V.N.SHAROV, A.L.KLEBANSKII, Vysokomol. Soedin Ser. A 1973, 15, 2453.
- 4.- F.MILLICH et C.E.CARRAHER, J. Polym. Sci. A1, 1969, 7, 2669.
- 5.- G.DESSITTER et G.VIVANT (Rhône-Poulenc S.A.) Ger-Offen, 2,409,625 (5 IX 74)  
(Chem. Abstr. 82 32405 w).
- 6.- A.RIO et G.VIVANT (Rhône-Poulenc S.A.) Fr. demande 2,201,311 (26 IV 74)  
(Chem. Abstr. 82 59081 y).
- 7.- A.M.READER US 3,932,566 (13 I 76) (Chem. Abstr. 84 106 322 f).
- 8.- O.KAZUO et U. HIROSHI, Japan-Kokai 76 28,855 (11 III 76) (Chem. Abstr. 85  
7160 r).
- 9.- U. YASUKAZU, M. YOSHIARU Japan-Kokai 74, 78,800 (30 VII 74) (Chem. Abstr. 82  
73 657 x).
- 10.- Y. KATO, Yu. MASAI, T. HONGO et N. FUKUI, Japan-Kokai 72 43,041 (Chem. Abstr.  
78 125335 e).
- 11.- Y. KATO, Yu. MASAI, T. HONGO et N. FUKUI, Japan-Kokai 72 39,300 (Chem. Abstr.  
78 160327 a).
- 12.- H. YASUDA, Yu. MASAI, Y. KATO, Japan-Kokai 73 61,725 (23 VIII 73) (Chem. Abstr.  
80 28258 r).
- 13.- H. YASUDA, Yu. MASAI, Y. KATO, Japan-Kokai 73 61,724 (29 VIII 73) (Chem. Abstr.  
80 16250 u).
- 14.- Y. KATO, Yu. MASAI, T. HONGO et N. FUKUI, Japan-Kokai 73 16,000 (28 II 73)  
(Chem. Abstr. 79 20197 d).
- 15.- F.MILLICH et C.E.CARRAHER, J. Polym. Sci. A1, 1970, 8, 163.
- 16.- T. HONGO, Yu. MASAI, Y. KATO, Japan-Kokai 74 22,452 (27 II 74) (Chem. Abstr. 81,  
122569 k).
- 17.- Y. URA, Y. MORI, US 3,919,363 (11 XI 75) (Chem. Abstr. 84 60206 r).
- 18.- N. KOTO, K. KONDO, N. OKADA, Ger. Offen 2,461,658 (6 XI 75) (Chem. Abstr. 84  
60 204 p).
- 19.- Y. KATO, T. HONGO, Japan-Kokai 75 118,022 (16 IX 75) (Chem. Abstr. 84 61005 m).
- 20.- O. KAZUO, I. JUNJI, Japan-Kokai 75, 148,459 (28 XI 75) (Chem. Abstr. 84 181504 v).
- 21.- T. OGAWA, T. NISHIMATSU, Y. MINOURA, Makromol. Chem. 1968, 114, 275.
- 22.- C.E.CARRAHER, D. WINTHERS, F. MILLICH, J. Polym. Sci. A1, 1969, 7, 2763.

- 23.- E.BLOECKER, P.ECKHARDT, GerOffen 2,062,774 (Chem. Abstr. 77 127227 z).
- 24.- M.L.NIELSEN, G.F.DERBEL US 3,227,685 (4 I 66) (Chem. Abstr. 64 9843 f).
- 25.- M.L.NIELSEN, D.M.HARRIS US 3,290,258 (Chem. Abstr. 66 29365 w).
- 26.- W.MAEDER Swiss 436,732 (15 XI 67) (Chem. Abstr. 68 115394 c).
- 27.- S.KONYA, M.YOKOYAMA, Kogyo Kagaku Zasshi 1968, 71, 610 (Chem. Abstr. 69, 27953 z).
- 28.- C.E.CARRAHER, D.WINTHERS, J. Polym. Scie. A1, 1969, 7, 2147.
- 29.- M.F.SOROKIN et I.MANOVICIU Mat. Plast. 1965, 2(5), 266 (Chem. Abstr. 64 12808 e).
- 30.- M.F.SOROKIN et I.MONOVICIU, Vysokomol. Soedin, 1966, 8(3), 444.
- 31.- D.ISRAILOV et L.A.RODIVILOVA, Vysokomol. Soedin 1966, 8(8), 1414.
- 32.- M.F.SOROKIN et I.MANOVICIU Mat. Plast. 1966, 3(3), 136 (Chem. Abstr. 65 17131 c).
- 33.- K.MURAYAMA, R.YAMATERA, Japan Kokai 72 39,154 (Chem. Abstr. 78 137817 b).
- 34.- C.E.CARRAHER et D.POSEY J. Polym. Scie. A1, 1969, 7, 2436.
- 35.- K.NAWADA, K.TSUNAWAKI, O.YAMASHAKAE, Japan 72 13,386 (22 IV 72) (Chem. Abstr. 77, 153171 w).
- 36.- K.MATSUTANI, T.TSUKAMOTO, Japan 74 21,295 (31 IV 74) (Chem. Abstr. 82 99992 c).
- 37.- P.HOFMANN, P.ROHRINGER, Swiss 572, 505 (13 II 76) (Chem. Abstr. 84 165684 y).
- 38.- V.V.KORSHAK, E.S.KRONGAUZ et A.M.BERLIN, Izv. Akad. Nauk. SSSR 1962, 8, 1412.
- 39.- R.GREENLEY, M.NIELSEN et L.PARTS, J.Org.Chem. 1964, 29, 1009.
- 40.- M.SANDER et E.STEININGER, J. Makromol. Scie. C1, 1967, 1.
- 41.- M.CORALLO et V.PIETRASANTA, Tétrahedron Letters 1976, 26, 2251. Phosphorus and Sulfur, sous presse.
- 42.- M.CORALLO, Thèse Chapitre III.
- 43.- L.C.THOMAS. Interprétation of the infrared spectra of organophosphorus compounds.
- 44.- K.C. KENNARD et C.S.HAMILTON. J. amer. chem. Soc. 1955, 77, 1156.
- 45.- L.J.BELLAMY et L.BEECHER. J. Chem. Soc. 1952, 1701.
- 46.- C.LAFFITE Thèse d'Etat, Montpellier 1965, n° d'ordre CNRS : 401.
- 47.- C.N. RAO "Chemical applications of infrared spectroscopy" p. 294.
- 48.- D.E.CORBRIDGE. J. appl. Chem. 1956, 6, 456.
- 49.- F.M. KHARRASOVA, G.Kh. KAMAI, R.B.SULTANOVA et R.R. SHAGIDULLIN, J. Gen. chem. USSR 1967, 37, 2410.

## CONCLUSION

--oOo--

Nous avons étudié la télomérisation de taxogènes diéthyléniques avec un agent télogène classique, le tétrachlorure de carbone. Cette étude nous a permis de décrire le comportement de plusieurs taxogènes contenant deux doubles liaisons non conjuguées et de déterminer les molécules et les conditions les plus favorables à la formation de composé d'addition 2:1.

La réaction des taxogènes diéthyléniques les plus réactifs avec des télogènes phosphorés tels que  $\text{Cl}_3\text{C-P(O)Cl}_2$  ou  $\text{CCl}_3\text{-P(O)(OR)}_2$ , nous a permis de préparer une série de nouveaux composés diphosphoniques et en particulier des tétrachlorures d'alkyldiphosphonyle.

Les réactions de condensation d'alcools et d'amines sur ces nouveaux monomères diphosphoniques ont été mises au point sur modèle. Cette étude nous a permis en outre de préparer de nouveaux esters de l'acide trichlorométhylphosphonique et de mettre en évidence le pouvoir alkylant de ces composés.

La polycondensation de diols et diamines avec les tétrachlorures d'alkyldiphosphonyle dans les conditions déterminées par l'étude modèle, nous a amenés à synthétiser des polyphosphonates et polyphosphonamides linéaires, possédant deux atomes de phosphore par motif élémentaire. Les masses moléculaires obtenues sont relativement élevées, compte tenu des méthodes de polycondensation en solution mises en oeuvre.

--oOo--



Echange 81/1054 Univ. de Montpellier.