RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication : **2 498 190**
(A n'utiliser que pour les commandes de reproduction).

A1

# DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

(21) **N° 81 00855**

(54) **Compositions activées de (thio) phosphinites alcalins, procédé pour les fabriquer et leur application aux réactions de condensation.**

(51) Classification internationale (Int. Cl. ³). C 07 F 9/53.

(22) Date de dépôt ..... 19 janvier 1981.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée :

(41) Date de la mise à la disposition du public de la demande ..... B.O.P.I. — « Listes » n° 29 du 23-7-1982.

(71) Déposant : SOCIETE NATIONALE DES POUDRES ET EXPLOSIFS, société anonyme, résidant en France.

(72) Invention de : Wilfrid Bergeret, Sylvie Boileau, Jean-Claude Gautier et Serge Raynal.

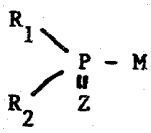
(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire :

Compositions activées de (thio)phosphinites alcalins, procédé pour les fabriquer et leur application aux réactions de condensation

L'invention concerne les (thio)phosphinites alcalins, leur synthèse et leur utilisation.

Les (thio)phosphinites alcalins sont des composés de formule générale :



dans laquelle $R_1$ et $R_2$ sont des groupes hydrocarbyle, dans laquelle M est un métal alcalin et Z est un atome de soufre (thiophosphinite) ou d'oxygène (phosphinite).

Horner et coll. dans Chemische Berichte 94, pages 1317-1322, (1961) indiquent qu'il est possible d'obtenir un phosphinite alcalin à partir d'un oxyde de phosphine tertiaire et de l'hydrure du métal alcalin correspondant :

$$R_1R_2R_3PO + MH \longrightarrow R_1R_2POM + R_3H$$

Cette réaction doit être effectuée entre 200 et 300°C suivant l'hydrure utilisé et peut être explosive, au dire même des auteurs.

Petrov et coll., Zh.Obshch.Khim.30, p.1964, (1960), ont proposé une

voie de synthèse utilisant un dihydrocarbyl phosphonite alcalin comme produit de départ :

$$(RO)_2\ PONa + 2\ R'MgX \longrightarrow R'R'PONa + 2\ ROMgX$$

D'autres procédés font appel à une matière première souhaitable, à savoir un oxyde ou un sulfure de phosphine secondaire.

Emoto et coll., Bulletin of the Chemical Society of Japan, Volume 47 (10), p. 2449-2452, (1974) utilisent ainsi l'action d'un organo-lithium sur une telle matière première :

$$Ph_2PZH + n\text{-}Bu\text{-}Li \longrightarrow Ph_2PZLi + C_4H_{10} \text{ avec } Z = S \text{ ou } O.$$

Ce procédé à l'inconvénient d'impliquer l'utilisation d'un organo-lithium à raison d'une mole par mole de produit à préparer et l'organo-lithium est une matière coûteuse, exigeant le respect de certaines précautions d'emploi et notamment un milieu anhydre.

Une autre voie consiste à passer par l'alcalin à l'état métallique, comme cela a été décrit par Osipenko et coll., Zh.Obsh.Khim., Vol.47, n°11, pp. 2620-2621, (1977) :

$$Bu_2POH + 2K \longrightarrow Bu_2POK + KOH$$

Ce procédé à quant à lui l'inconvénient d'impliquer des temps de réaction longs et des excès en fait considérable de métal alcalin à l'état métallique, produit coûteux, dangereusement sensible à l'humidité et perdu pour moitié sous la forme d'un simple hydroxyde.

Il vient donc de ce qui précède qu'il existe encore un besoin en un procédé de préparation de phosphinite alcalin à partir d'oxyde ou de sulfure de phosphine secondaire qui fasse appel à une matière première abordable et peu dangereuse et qui conduisent avec un bon rendement au produit souhaité, avec une durée de réaction courte.

C'est ce besoin non satisfait que l'invention vise à satisfaire en apportant de surcroît l'avantage considérable de conduire à des compositions de (thio)phosphinites alcalins présentant une réactivité accrue par rapport au (thio)phosphinite alcalin ordinaire.

L'un des aspects de l'invention est donc un procédé de synthèse de phosphinite alcalin de formule $R_1R_2PZM$ où $R_1$ et $R_2$ sont identiques, différents ou reliés entre eux et sont des groupes hydrocarbyle et où M est un métal alcalin et Z est un atome de soufre ou d'oxygène à partir de l'oxyde ou du sulfure de phosphine secondaire de formule $R_1R_2HPZ$ où $R_1$, $R_2$ et Z ont les mêmes significations que précédemment, caractérisé en ce qu'on fait réagir ledit oxyde ou sulfure de phosphine secondaire sur un amidure alcalin de formule $MNH_2$ où M à la signification précédente.

Selon une première variante préférée du procédé selon l'invention on utilise un amidure alcalin sous la forme exaltée d'une base complexe : c'est à dire sous la forme d'une association moléculaire avec un hydroxylate du même métal alcalin obtenu par action dudit amidure sur un composé organique hydroxylé, comme décrit dans les brevets français 2 352 834 et 2 410 005. Selon une seconde variante préférée du procédé selon l'invention on utilise un amidure alcalin sous la forme exaltée d'une base saline : c'est à dire sous la forme d'une association moléculaire avec un sel alcalin dont le cation est choisi dans le groupe formé par K,Li et Na, et l'anion choisi dans le groupe formé par les anions SCN, OCN, CN et $NO_2$, dans un rapport molaire amidure/sel associé au moins égal 1, comme décrit dans le brevet français 2 430 428.

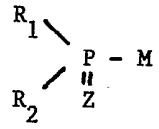
Selon une autre variante du procédé selon l'invention on réalise la réaction à l'aide d'une association moléculaire de l'amidure alcalin avec un composé organo-alcalin, de préférence choisi dans le groupe constitué par les alkyl- et les phényl-alcalins et plus particulièrement constitué par ceux des composés organo-alcalins précédents qui contiennent un alcalin différent de celui de l'amidure, et de 1 à 10

atomes de carbone. Selon cette variante on utilise de préférence environ une mole de composé organo-alcalin par mole d'amidure alcalin.

D'une manière générale le procédé selon l'invention est applicable à la synthèse des (thio)phosphinites de tous les métaux alcalins stables mais trouve surtout son intérêt dans la synthèse des (thio)phosphinites de lithium, de sodium et de potassium.

La proportion d'amidure alcalin à utiliser par rapport à l'oxyde ou au sulfure de phosphine secondaire en vue d'obtenir le meilleur rendement, est comprise entre la stoechiométrie, soit un rapport molaire 1 : 1 et le rapport molaire 20 : 1, les rapports préférés étant compris entre 2 : 1 et 8 : 1. Lorsque l'amidure alcalin n'est pas utilisé sous une forme exaltée on utilise avantageusement au moins 2 moles d'amidure par mole de fonction oxyde ou sulfure de phosphine secondaire. Lorsque l'amidure alcalin est utilisé sous une forme exaltée, on peut employer une mole d'amidure exalté par mole de fonction oxyde ou sulfure de phosphine secondaire, mais on aura avantage, pour obtenir un (thio)phosphinite alcalin activé à utiliser au moins 2 moles dudit amidure exalté par mole de fonction oxyde ou sulfure de phosphine secondaire.

Les oxydes et les sulfures de phosphines secondaires susceptibles d'être utilisés dans le procédé selon l'invention sont, comme il a été dit ceux de formule



dans laquelle $R_1$ et $R_2$ sont des groupes hydrocarbyle et Z est un atome d'oxygène ou de soufre. Les oxydes et les sulfures de phosphines secondaires les plus couramment utilisés afin de synthèse de thiophosphinites alcalins sont utilisables dans le cadre de la pré-

sente invention. Le procédé selon l'invention donne ainsi d'excellents résultats aussi bien dans celles des molécules précédentes où $R_1$ et $R_2$ sont des groupes alkyles linéaires ou ramifiés de $C_1$ à $C_{18}$, de préférence de $C_2$ à $C_{14}$, des groupes aryles de $C_6$ à $C_{12}$, des groupes aralkyles de $C_7$ à $C_{14}$, des groupes alkaryles de $C_7$ à $C_{14}$, des groupes alkényles de $C_3$ à $C_{14}$, ou des groupes des types précédents porteurs de substituants non sensibles à l'action des bases fortes, activant ou désactivant le caractère acide du proton porté par le phosphine ou bien encore $R_1$ et $R_2$, pris ensemble, forment une chaîne polyméthylène de $C_4$ à $C_9$ ou une chaine hydrocarbonée comportant au moins une insaturation éthylénique, de $C_4$ à $C_9$. On peut citer notamment comme oxyde ou sulfure de phosphine secondaire, l'oxyde ou le sulfure de diéthylphosphine, de dioctylphosphine, de diphénylphosphine ou de di(cyano-2 éthyl) phosphine. Des molécules portant plusieurs fonctions -RPZH peuvent naturellement être aussi utilisées.

Le procédé selon l'invention peut s'effectuer à une température comprise entre - 20 et 70°C, de préférence entre 15 et 50°C. Bien que le procédé puisse s'effectuer en l'absence de solvant dans les cas où, dans les plages de températures citées, l'oxyde ou le sulfure de phosphine secondaire est liquide, il est préférable d'utiliser un milieu solvant constitué d'un solvant ou d'un mélange de solvants polaires ou non, inertes aux bases fortes c'est à dire, notamment, aprotique. Comme solvant utilisable on peut citer les hydrocarbures aliphatiques, tel que l'hexane, les hydrocarbures aromatiques tel que le toluène ou les xylènes, et les éthers et les polyéthers tel que le tétrahydrofuranne et les glymes. Pour les raisons indiquées plus haut l'usage de certains solvants halogénés tel que le dichlorométhane, le chloroforme ou $CCl_4$ doit être de préférence évité.

Bien que la réaction doive être effectuée en milieu anhydre, il y a lieu de noter qu'on peut s'accomoder de la présence d'humidité du fait que l'amidure alcalin mis en oeuvre dans le procédé détruit les traces d'humidité nuisibles sans fournir de sous-produits gênants. Il y a lieu toutefois, dans ce dernier cas, d'employer une quantité

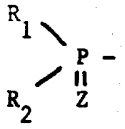
supplémentaire d'amidure alcalin par rapport aux prescriptions préférentielles exposées plus haut. Quant à la présence d'une agitation elle n'est pas nuisible et est même avantageuse dans l'hypothèse d'un fort excès d'amidure alcalin afin de favoriser la réaction au niveau de l'interface entre la phase solide (amidure non dissous) et la phase liquide (milieu réactionnel organique).

Comme il a été annoncé plus haut l'invention concerne également une composition activée à base de (thio)phosphinite alcalin. Cette composition est caractérisée en ce qu'elle contient dans un solvant organique un (thio)phosphinite alcalin et de 0,3 à 10, de préférence de 1 à 3 moles d'amidure du métal alcalin, par rapport au (thio)phosphinite alcalin.

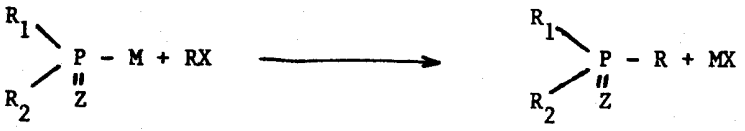
De préférence une telle composition est en outre telle que le (thio)-phosphinite alcalin dérivé du procédé selon l'invention c'est à dire de l'action d'un oxyde ou d'un sulfure de phosphine secondaire sur un amidure alcalin.

Il est bien entendu que la composition préférée de l'invention peut comprendre en plus du solvant, du (thio)phosphinite alcalin et de l'amidure alcalin, des substances secondaires résultant de la réaction achevée ou incomplète de l'oxyde ou du sulfure de phosphine secondaire sur l'amidure alcalin, éventuellement exalté sous forme d'association moléculaire à base de composé organique hydroxylé ou de composé organo-alcalin. De telles substances secondaires dont la présence n'est pas nuisible à l'intérêt pratique des compositions selon l'invention sont notamment de l'ammoniac, des hydroxydes alcalins, du composé organo-alcalin , des hydroxylates alcalins ou des sels associés utilisés pour former une base saline et de l'oxyde ou du sulfure de phosphine secondaire.

Les compositions trouvent leur application dans les réactions de condensation en chimie organique, c'est à dire dans les réactions consistant à fixer un groupe



sur un radical organique avec élimination d'un composé alcalin selon l'équation générale :



où Z = O ou S, où M est un métal alcalin et où RX un composé de condensation choisi dans le groupe constitué par les halogénures aliphatiques primaires, les halogénures aromatiques, les aldéhydes, les cétones, les dialkylcarboxamides, micro ou macromoléculaires, pour donner un composé dans lequel R est respectivement un groupe aliphatique primaire, un groupe aromatique, un groupe -CR'HOH où R' = alkyl ou H, un groupe -CR'R"OH où R' et R" sont des groupes alkyles ou un groupe -COR' où R' est un groupe alkyle, la réaction pouvant se dérouler en deux étapes, la seconde étape étant une simple hydrolyse, le composé alcalin éliminé étant un halogénure alcalin, un hydroxyde alcalin ou encore un hydrure alcalin.

D'une manière générale les réactions auxquelles s'appliquent les compositions activées selon l'invention sont celles dont sont capables les (thio)phosphinites alcalins et les organo-alcalins en général.

Les compositions activées selon l'invention sont également d'une grande efficacité en tant qu'amorceurs de polymérisation anionique en masse ou en solution des monomères présentant au moins une insaturation éthylénique et des monomères hétérocycliques. Elles permettent d'obtenir des polymères comportant au moins une terminaison du type $-R_1R_2PZ$.

L'invention sera mieux comprise et appréciée à l'aide des exemples

non limitatifs suivants.

Exemple 1 :

Dans un réacteur de 250 ml, on place 4 g d'amidure de sodium et 50 ml de THF. On porte à 40°C le mélange hétérogène obtenu et, tout en agitant, on coule dans le réacteur 9 g d'oxyde de dioctyl phosphine, en l'espace de 30 minutes. Pendant la coulée on observe un léger dégagement d'ammoniac.

On obtient à la fin de l'introduction un mélange ne présentant plus de bande P - H à 2360$cm^{-1}$ en Spectrométrie Infra-Rouge.

La proportion molaire des réactifs était dans cet exemple de 3 moles d'amidure par mole d'oxyde de phosphine.

Exemple 2 :

Dans un réacteur de 250 ml, on introduit 100 mmoles d'amidure de sodium en suspension dans le THF (30ml), sous balayage d'argon. Le mélange est porté à 40°C et le butanol tertiaire (3,3 mmoles) est introduit lentement en contrôlant la surpression due au dégagement de $NH_3$ après 30 minutes d'agitation, le DOPO (dioctyl phosphine oxyde) (3,3 mmoles) en solution dans le THF 150 ml est ajouté au mélange réactionnel et l'on constate un dégagement de $NH_3$ qui cesse assez rapidement. Le mélange est maintenu à 40°C pendant 3 heures après quoi la solution est filtrée sur verre fritté n°3 et introduite dans un tube de RMN qu'on scelle sous vide.

Le spectre RMN de $^{31}P$ du mélange obtenu ne montre qu'un pic correspondant à un déplacement chimique à 98ppm (référence $H_3PO_4$ à 85%).

Ce spectre est en accord avec celui du dioctyl phosphinite de sodium.

Exemple 3 :

On a réalisé la synthèse de dioctylphosphinite de sodium par le procédé classique au sodium métallique. Pour cela on a placé 3,3 mmoles de DOPO en solution dans 50 ml de THF sur un film de sodium et on a laissé agir pendant 48 heures à température ambiante.

La solution obtenue à été filtrée sur verre fritté n°3 puis introduite dans un tube de RMN qu'on a scellé sous vide.

Le spectre RMN montre ici non seulement un pic correspondant à un déplacement chimique de 99,8ppm attribuable à du dioctylphosphinite de sodium, mais encore un pic à 30,7ppm correspondant à de l'oxyde de dioctylphosphine non métallé.

Cette exemple montre que le procédé selon l'invention dans ses variantes des exemples 1 et 2 permet une réaction beaucoup plus complète et rapide qu'avec le procédé classique.

Exemples 4 et 5 :

Une solution obtenue selon le mode opératoire de l'exemple 1 a été utilisée pour amorcer la polymérisation dans le THF de méthacrylate de méthyle d'une part, d'oxyde d'éthylène, d'autre part.

Dans les deux cas on a obtenu des polymères de haut poids moléculaire ($\overline{Mn}$>100000) on s'est placé à 20°C (48 heures), avec des solutions de 30 mmoles/litre de dioctyl phosphinite de sodium et de 1,7 mole/litre de monomère dans le cas de l'oxyde d'éthylène et à 0°C (30 minutes), avec des solutions de 55 mmoles/litre de dioctyl phophinite de sodium et de 1,4 mole/litre de monomère, avec le méthacrylate de méthyle.

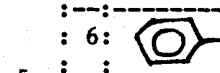
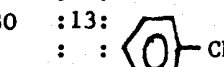
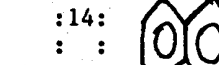
Exemples 6 à 14 : Synthèse d'oxydes de phosphines tertiaires

Dans un réacteur de 250 ml muni d'un agitateur on a préparé la base complexe $NaNH_2$/t Bu ONa de manière classique en plaçant dans le réacteur 100 mmoles de $NaNH_2$, 35 mmoles d'alcool t-butylique et 30 ml de tétrahydrofuranne. Le mélange hétérogène a été chauffé pendant 30 minutes à 40°C, tout en agitant puis on a maintenu ledit mélange encore 30 minutes à cette même température après quoi on a coulé 33 mmoles de dioctylphosphine oxyde (DOPO) en solution dans 50 ml de THF sur ledit mélange. Au bout de deux heures après le début de l'introduction, la réaction est achevée et la présence de phosphinite de

sodium ainsi que la disparition du DOPO sont constatées par spectre I.R.

On a ensuite la composition selon l'invention en faisant réagir divers composés organiques halogénés dans des fractions de la solution du phosphinite alcalin obtenu lors de la première étape. La proportion molaire phosphinite alcalin/fonction dérivé halogéné était respectivement de 1 pour les exemples 6 à 14.

Les résultats obtenus sont groupés dans le tableau suivant :

| EX N° | Dérivé halogéné | Produit obtenu (et rendement en %) | Observations |
|---|---|---|---|
| 6 |  |  (>50) (a) | F=41-42°C (litt.42-43°C)<br>Analyse par RMN $^{13}C$. |
| 7 | $n\text{-}C_8H_{17}Cl$ | $(C_8H_{17})_3PO$ (>60) (a) | F=51°C (litt.51-51,5°C)<br>Analyse par RMN $^{13}C$. |
| 8 | $Cl(CH_2CH_2O)_3Bu$ | $(Oc)_2P(CH_2CH_2O)_2P(Oc)_2$ (45) (a) | F=152°C (litt.152-152,50°C)<br>Analyse par spectre de masse |
| 9 | $Br(CH_2)_3Br$ | $(Oct)_2P(CH_2)_3P(Oct)_2$ (>65) (a) | F=91°C (litt.145-150°C) (b)<br>Analyse par spectre de masse<br>Analyse par RMN $^{13}C$.<br>Analyse élémentaire :<br>C H O P<br>Tr. 70,93 12,14 5,07 10,47<br>Th. 71,43 12,59 5,44 10,54 |
| 10 | $Br(CH_2)_4Br$ | $(Oct)_2P(CH_2)_4P(Oct)_2$ (80) | (c) |
| 11 | $Br(CH_2)_5Br$ | $(Oct)_2P(CH_2)_5P(Oct)_2$ (82) | (c) |
| 12 | $Br(CH_2)_6Br$ | $(Oct)_2P(CH_2)_6P(Oct)_2$ (78) | (c) |
| 13 |  |  (>50) (a) | F=55°C. Confirmation par RMN $^{13}C$. |
| 14 |  |  (75) | (d) |

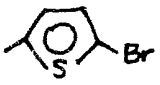
(a) en produit non recristallisé

(b) la valeur de la littérature est mise en question du fait de la cohérence des spectres avec les analyses spectrales et élémentaires

(c) structure confirmée à la fois par spectre de masse et RMN $^{13}C$.

(d) on a obtenu 25 % du dérivé α-naphtyl et 75 % du dérivé β-naphtyl, séparés par chromatographie sur colonne d'alumine.

Le même processus a été appliqué au chloro-2 propane, au bromo-2 propane, au bromo-butane, au chlorure de t-butyle ainsi qu'au bromure de cyclohexyle (exemples 15 à 20). Aucune réaction n'a été observée de sorte que l'utilisation des (thio)phosphinites alcalins n'est essentiellement possible qu'avec les dérivés halogénés aromatiques ou les dérivés aliphatiques ou araliphatiques où au moins un atome d'halogène est portée par un carbone primaire. Ainsi le processus a été appliqué avec succès sur Br $CH_2Br$ et

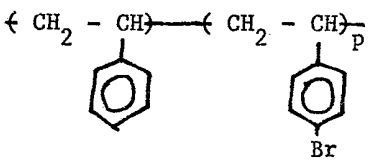


avec lesquels on a toutefois obtenu des produits entièrement phosphorés attendus en mélange avec des produits monosubstitués, ceci s'expliquant par le maintien du rapport DOPO/X sus-mentionné (exemples 21 et 22).

Par ailleurs le processus s'est révélé applicable avec les sulfures de phosphines secondaires, notamment $Ph_2PS$, les rendements étant moins bons et et les mélanges étant plus facilement obtenus qu'avec les oxydes, toutes conditions égales par ailleurs.

Exemples 23 à 26 : Synthèse de polystyrènes porteurs de groupes dioctylphosphine oxyde.

On a repris le mode opératoire des exemples précédents, en utilisant comme dérivé halogéné, des polystyrènes bromés de formule :



Le polymère A contenait 12,48 % en poids de Br, soit p = 18,5 % et possédait une $M_n$ = 133 000 (par osmométrie).

Le polymère B contenant 18,8 % en poids, soit p = 30 %, et possédant une $M_n$ = 50 000 (par chromatographie par perméation de gel).

Le polymère C, de masse $M_n$ = 184 000 (osm.) comprenait 77,43 % de C, 6,58 % de H et 14,06 % en poids de Br, soit p = 21,2 %.

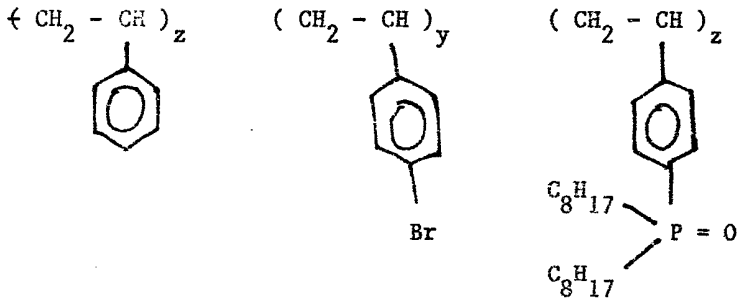
Le polymère D, de masse $M_n$ = 130 000 (osm.) comprenait 66,84 % de C, 5,42 % de H, 27,24 % de Br, soit p = 48,4 %.

Ces polymères sont obtenus par bromation dans $CCl_4$ en présence de $FeCl_3$ anhydre de polystyrène lui-même obtenu par polymérisation anionique du monomère amorcé par le naphtalène-sodium, dans le THF, à basse température.

On a fait réagir sur des solutions des polymères A et D dans le THF, une solution de phosphinite alcalin obtenu selon le même processus qu'aux exemples 6 à 14 : on a indiqué pour chaque essai le temps de réaction respecté et le rapport équivalent DOPO/équivalent Br.

On a obtenu des polystyrène bromés et greffés par des groupes oxyde de dioctylphosphine en solution dans le THF. Les polymères ont été récupérés par précipitation dans le méthanol ce qui a éliminé l'excès de DOPO présent.

Ces polymères qui sont solubles dans le THF, le toluène et le chloroforme ont pour formule :




Les caractéristiques des polymères obtenus sont groupés dans le tableau suivant :

| EX N° | Rapport Molaire DOPO/Br | Durée (h) | Mn (osm.) | % C | % H | % O | % P | % Br | % y | % z |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 23 | 14 | 4 | 187000 | - | - | - | 3,25 | 2,52 | 4,5 | 15,8 |
| 24 | 6 | 4 | - | - | - | - | 4,54 | 1,50 | 3,3 | 26,0 |
| 25 | 6 | 4 | 265000 | 83,99 | 8,94 | 2,25 | 3,47 | 1,56 | 3,0 | 17,1 |
| 26 | 1,2 | 4 | 140000 | 69,09 | 6,04 | | 0,85 | 23,13 | 43,1 | 4,1 |

Les exemples 23 à 26 ont été effectués respectivement à l'aide des polymères A, B, C et D. On a pu montrer par RMN qu'une faible partie (moins de 30 % du total) des groupes dioctylphosphine oxyde, étaient fixés en position méta des groupes phényle.

On voit que l'élévation du taux de substitution du Br par les groupes phosphorés est favorisée par une élévation de l'excès d'oxyde de phosphine secondaire. On peut faire varier ce taux facilement de 10 à 90 % d'après les exemples précédents.

Exemples 27 et 28 : Synthèse de polymères réticulés porteurs de groupes DEPO et DOPO

On a appliqué le mode opératoire des exemples 23 à 26 (mais à 50°C) à

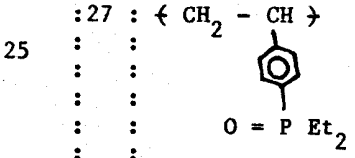
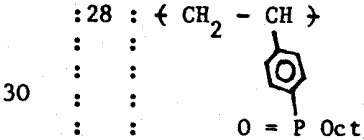
un polystyrène bromé macroporeux commercialisé par la société ALDRICH sous le nom de Brominated macroporous Polystyrene. Cette résine réticulée à l'aide de 3 % de divinylbenzène contient de 3 à 4,5 milliéquivalents Br par gramme.

On a fait gonfler 10 g de cette résine dans 100 ml de THF pendant 24 heures avant d'appliquer le procédé selon l'invention.

On a utilisé un rapport oxyde de phosphine secondaire/halogénure à 6 sur la base de 4,5 m.éq. Br par g de résine.

On a utilisé respectivement l'oxyde de diéthylphosphine (DEPO) et l'oxyde de dioctylphosphine (DOPO) dans les essais 27 et 28. Les temps de réaction sont de 4 heures.

On a obtenu des polystyrènes, réticulés porteurs de groupes p-bromophényle résiduels et de groupes dialkylphosphine oxyde en position para de groupes phényle. Les caractéristiques chimiques de ces polymères figurent dans le tableau suivant :

| EX N° | Motif phosphoré | Br % en poids | P % en poids | m.éq.P par g de résine | Taux de substitution |
|---|---|---|---|---|---|
| 27 |  | 27,93 | 1,78 | 0,57 | 6,0 % |
| 28 |  | 23,86 | 1,65 | 0,53 | 6,5 % |

Les taux de substitution obtenus, bien que faibles, n'en sont pas moins remarquables du fait qu'il était extrêmement difficile jusqu'à présent d'obtenir une amorce de substitution à l'aide de méthodes classiques, dans le cas de polymères aussi réticulés que ceux uti-

lisés dans les deux exxais 27 et 28.

Exemple 29 :

Dans un réacteur de 250 ml, on a placé 4 g d'amidure de sodium et 50 ml de THF. Le milieu obtenu ayant été porté à 40°C on a coulé dans le réacteur agité, 9 g de DOPO en l'espace de 30 minutes.

La température étant maintenue à 40°C, on a coulé en 30 minutes sur le mélange ainsi obtenu 16,5 mM de dibromo-1,4 butane, soit un rapport équ. DOPO/ équ. Br de 1. On a laissé la réaction s'achever une demi-heure à 40°C et on a précipité le mélange réactionnel dans l'eau. La phase organique a été extraite dans 100 ml de chloroforme et on a recueilli après évaporation 9,3 g de produit brut (rendement 94 %). On a recristallisé le produit dans l'hexane et recueilli 6,8 g de produit (rendement 69 %) présentant un point de fusion de 95°C. Le produit a été identifié par ses spectres I.R. et RMN comme répondant à la formule $(Oct)_2PO(CH_2)_4PO(Oct)_2$.

Exemples 30 et 31 :

L'exemple précédent montre que dans le THF, l'amidure de sodium seul est aussi réactif vis à vis de l'oxyde de phosphine secondaire que l'amidure exalté sous forme de base complexe (cf.exemple 10).

Dans un solvant peu polaire, sensiblement moins polaire que le THF, on a réalisé une étude cinétique comparative de la réaction du DOPO sur le chlorure d'octyle en présence d'amidure seul d'une part, d'amidure exalté sous forme de base complexe, d'autre part.

Les quantités initiales sont celles de l'exemple 6 ( 33 mmoles d'amidure de sodium dans les deux cas, 33 mmoles de monoéthyl éther de diéthylène glycol) et le solvant était le toluène.

Le chlorure d'octyle était présent à raison d'un excès de 15 % en mole par rapport au DOPO. La réaction a été suivie en chromatographie en phase gazeuse. Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau

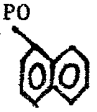
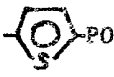
suivant :

| Ex n° | Réactif | Taux de conversion (en %) après 0,5h | 1,0h | 1,5h | 2,0h | 2,5h |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 30 | $NaNH_2$ seul | 6 | 11 | 15 | 20 | 28 |
| 31 | $NaNH_2$/Et2ONa | 9 | 40 | 59 | 78 | 82 |

On voit que l'utilisation d'amidure exalté permet d'accélérer la réaction lorsque celle-ci est pratiqué dans un solvant peu polaire.

Exemples 32 à 39 :

On a utilisé ici de l'amidure de sodium exalté à l'aide de composé organo-alcalin. On a pour cela d'abord préparé l'association amidure alcalin-organo alcalin dans 50 ml de solvant (THF ou toluène, voir tableau), à température ordinaire, en introduisant dans un réacteur de 250 ml, 25 mmoles d'amidure de sodium et 23 mmoles de butyl-lithium (exemples 32 à 37) ou 25 mmoles de méthyl-lithium (exemple 38) ou 25 mmoles de phényl-lithium (exemple 39). On a ensuite coulé immédiatement dans le mélange obtenu, en dix minutes et sous agitation, 20 mmoles d'oxyde de phosphine secondaire (oxyde de diphényl phosphine pour les exemples 32 à 37 et oxyde de dioctyl phosphine pour les exemples 38 et 39). L'addition étant terminée, on a laissé le mélange pendant encore 2 heures sous agitation à 20°C. Au mélange réactionnel obtenu, on a ajouté en 2 heures, sous agitation et toujours à 20°C, le dérivé organique halogéné indiqué dans le tableau (10 mmoles). Les résultats obtenus sont rapportés dans le tableau suivant :

| Ex | Dérivé halogéné | Solvant | Produit obtenu | Caractérisation |
|---|---|---|---|---|
| 32 | $Br-CH_2-Br$ | THF | $Ph_2POCH_2POPh_2$ | par SM (a) |
| 33 | $Br(CH_2)_3Br$ | THF | $Ph_2PO(CH_2)_3POPh_2$ | par SM (a) |
| 34 | $Br(CH_2)_4Br$ | THF | $Ph_2PO(CH_2)_4POPh_2$ | par SM (a) |
| 35 | $Br(CH_2)_5Br$ | THF | $Ph_2PO(CH_2)_5POPh_2$ | par RMN (b) |
| 36 | $Br(CH_2)_6Br$ | THF | $Ph_2PO(CH_2)_6POPh_2$ | par RMN (b) |
| 37 |  | $PhCH_3$ | $Ph_2PO$  et $Ph_2PO$  | par RMN (b) et SM (a) |
| 39 |  | $PhCH_3$ | $Oct_2PO$  $POOct_2$ | par RMN (b) et SM (a) |
| 40 | $Br(CH_2)_6Br$ | $PhCH_3$ | $Oct_2PO(CH_2)_6POOct_2$ | par RMN (b) et SM (a) |

(a)Analyse par Spectre de Masse, constatation d'obtention des pics attendus.

b) Analyse par Résonance Magnétique Nucléaire de $^{13}C$.

Exemples 41 et 42 :

On a placé dans un réacteur de 250 ml, 100 mmoles d'amidure de sodium et 50 mmoles de thiocyanate de sodium dans 30 ml de toluène. On a agité le mélange pendant 2 h à 40°C, après quoi on a ajouté au milieu obtenu une solution de 35 mmoles de DOPO dans 60 ml de toluène. Le mélange réactionnel a été agité pendant 2 h à 40°C. On a alors obtenu une composition contenant du dioctyl phosphinite de sodium, ne présentant pas de bande P-H en Infra-Rouge (pas d'oxyde de phosphine

résiduel).

A cette composition on a ajouté 33 mmoles d'équivalent brome de Br $(CH_2)_4$ Br et on a laissé réagir pendant 1 h à 40°C.

Le milieu réactionnel obtenu a été précipité dans l'eau et la phase organique extraite au chloroforme puis séchée par $MgSO_4$. Après évaporation du solvant puis recristallisation dans l'hexane, on a obtenu 6,3 g de di(dioctyl phosphine oxyde)-1,4 butane, soit un rendement de 65% en produit purifié (point de fusion 99-99,5°C).

On a obtenu un résultat comparable en remplaçant KSCN par $NaNO_2$ (le rendement est légèrement moindre).

Revendications

1. Procédé de synthèse de phosphinite alcalin de formule $R_1R_2PZM$ où $R_1$ et $R_2$ sont identiques, différents ou reliés entre eux et sont des groupes hydrocarbyle et où M est un métal alcalin et Z est un atome de soufre ou d'oxygène à partir de l'oxyde ou du sulfure de phosphine secondaire de formule $R_1R_2HPZ$ où $R_1$, $R_2$ et Z ont les mêmes significations que précédemment, caractérisé en ce qu'on fait réagir ledit oxyde ou sulfure de phosphine secondaire sur un amidure alcalin de formule $MNH_2$ où M à la signification précédente.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que $R_1$ et $R_2$ sont des groupes alkyles linéaires ou ramifiés de $C_1$ à $C_{18}$, de préférence de $C_2$ à $C_{14}$, des groupes aryles de $C_6$ à $C_{12}$, des groupes aralkyles de $C_7$ à $C_{14}$, des groupes alkaryles de $C_7$ à $C_{14}$, des groupes alkényles de $C_3$ à $C_{14}$, ou des groupes des types précédents porteurs de substituants non sensibles à l'action des bases fortes, activant ou désactivant le caractère acide du proton porté par le phosphine ou bien encore $R_1$ et $R_2$, pris ensemble, forment une chaîne polyméthylène de $C_4$ à $C_9$ ou une chaine hydrocarbonée comportant au moins une insaturation éthylénique, de $C_4$ à $C_9$.

3. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que M est choisi dans le groupe constitué par le lithium, le sodium et le potassium.

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'on effectue la réaction en présence d'un milieu solvant constitué d'un solvant ou d'un mélange de solvants polaire ou non, inerte aux bases fortes.

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce qu'on utilise un amidure alcalin sous la forme exaltée d'une base complexe.

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce qu'on utilise un amidure alcalin sous la forme exaltée d'une base saline.

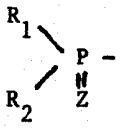
7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce qu'on réalise la réaction à l'aide d'une association de l'amidure alcalin avec un composé organo-alcalin choisi dans le groupe constitué par les alkyl- et les phényl-alcalins.

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'on utilise un rapport molaire amidure/oxyde ou sulfure de phosphine secondaire compris entre 1 : 1 et 20 : 1, de préférence entre 2 : 1 et 8 : 1.

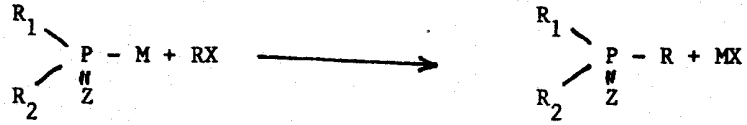
9. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'on effectue la réaction entre - 20 et + 70°C, de préférence entre 15 et 50°C.

10. Composition activée à base de (thio)phosphinite alcalin caractérisée en ce qu'elle contient dans un solvant organique un (thio)-phosphinite alcalin et de 0,3 à 10, de préférence de 1 à 3 moles d'amidure du métal alcalin, par rapport au (thio)phosphinite alcalin.

11. Application de la composition selon la revendication 10, aux réactions consistant à fixer un groupe



sur un radical organique avec élimination d'un composé alcalin selon l'équation générale :



où Z = O ou S, où M est un métal alcalin et où RX un composé de condensation choisi dans le groupe constitué par les halogénures aliphatiques primaires, les halogénures aromatiques, les aldéhydes, les cétones, les dialkylcarboxamides, micro ou macromoléculaires, pour donner un composé dans lequel R est respectivement un groupe aliphatique primaire, un groupe aromatique, un groupe -CR'HOH où R' = alkyl ou H, un groupe -CR'R"OH où R' et R" sont des groupes alkyles ou un groupe -COR' où R' est un groupe alkyle, la réaction pouvant se dérouler en deux étapes, la seconde étape étant une simple hydrolyse, le composé alcalin éliminé étant un halogénure alcalin, un hydroxyde alcalin ou encore un hydrure alcalin.