

248. Recherches sur la formation et la transformation des esters XVIII¹⁾

Sur la phosphorylation d'alcools tertiaires et sur la vitesse d'hydrolyse des esters mono-t-alcoylphosphoriques

par Emile Cherbuliez, Cl. Gandillon, A. de Picciotto et J. Rabinowitz

(21 VIII 59)

A. Phosphorylation d'alcools tertiaires

Dans la littérature, on trouve peu d'exemples de phosphorylation de groupements –OH alcooliques tertiaires. En effet, si l'on soumet des alcools tertiaires simples (ne possédant pas d'autres groupements fonctionnels dans leur molécule que le groupe –OH tertiaire) tels que le triméthylcarbinol, etc., à l'action d'agents phosphorylants tels que l'acide polyphosphorique, etc., ces alcools sont déshydratés et l'on n'obtient pratiquement pas de dérivés phosphorylés²⁾.

Selon KOSOLAPOFF³⁾ on obtient le phosphite tri-t-butylique en traitant l'alcool butylique tertiaire par le trichlorure de phosphore en présence d'une base tertiaire (diméthylaniline); cet ester est peu stable et se décompose facilement en isobutylène. YOUNG⁴⁾ en répétant cette opération a isolé le t-butane-phosphonate di-t-butylique et non pas le phosphite tri-t-butylique décrit par KOSOLAPOFF. Par contre, aucun autre ester phosphorique d'un alcool tertiaire simple n'a été décrit.

MEYER, BOLEN & STAKELUM⁵⁾ ont réussi à phosphoryler l'acide citrique en traitant d'abord le citrate d'éthyle par le chlorure de l'acide diphenylphosphorique en présence de pyridine (cette opération donne 30% de diphenylphosphocitrate triéthyl-lique brut); le produit phosphorylé obtenu est soumis ensuite à une hydrogénation catalytique pour éliminer les groupements phényles, et enfin à une hydrolyse en milieu alcalin à 0°, qui a pour effet la scission des groupements esters carboxyliques, les groupements esters phosphoriques n'étant presque pas attaqués (les auteurs n'indiquent pas le rendement de ces 2 dernières opérations). Ils obtiennent ainsi un sel calcique de l'acide phosphocitrique qui n'est pas très pur. WOLD & BALLOU⁶⁾ ont obtenu l'acide DL-hydroxy-3-phosphoryloxy-2-isobutyrique à partir du dérivé phosphorylé, préparé d'une manière analogue à partir d'un ester de l'acide DL-dihydroxy-2,3-isobutyrique benzoylé sur l'hydroxyle primaire. Ces esters phosphoriques sont facilement hydrolysés en milieu sulfurique 0,1-n.⁵⁾ et à pH 7⁶⁾ (en présence de tampon).

Nous avons réussi à phosphoryler l'acide α -hydroxy-isobutyrique en utilisant la méthode de phosphorylation des hydroxyacides que nous avons déjà décrite⁷⁾.

1) XVII: Helv. **42**, 1377 (1959).

2) CL. GANDILLON, thèse de doctorat n° 1225, Genève 1956.

3) G. M. KOSOLAPOFF, J. Amer. chem. Soc. **74**, 4953 (1952).

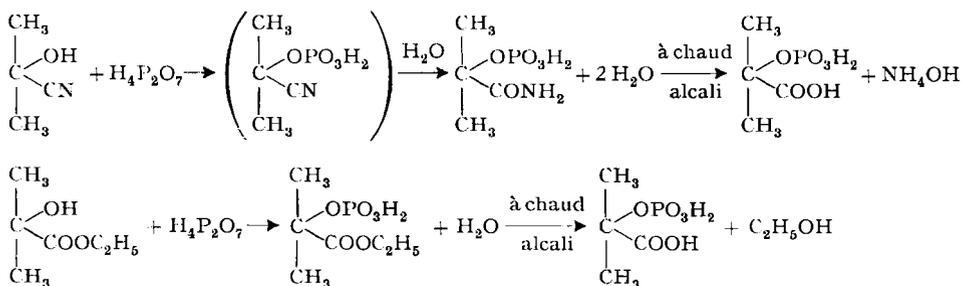
4) R. W. YOUNG, J. Amer. chem. Soc. **75**, 4620 (1953).

5) J. MEYER, R. J. BOLEN & I. J. STAKELUM, J. Amer. chem. Soc. **81**, 2094 (1959).

6) F. WOLD & C. E. BALLOU, J. Amer. chem. Soc. **81**, 2368 (1959).

7) E. CHERBULIEZ & J. RABINOWITZ, Helv. **39**, 1461 (1956).

En traitant l' α -hydroxy-isobutyronitrile ou l' α -hydroxy-isobutyrate d'éthyle par de l'acide polyphosphorique on obtient les dérivés phosphorylés correspondants; les groupements $-\text{CN}$ (ou $-\text{CONH}_2$ résultant en cours de réaction d'une hydratation du groupe nitrile) et $-\text{COOC}_2\text{H}_5$ se trouvant en position α par rapport à la fonction ester phosphorique, cette dernière est stable en milieu alcalin⁸⁾ (contrairement aux esters possédant un groupement $-\text{CN}$, $-\text{CONH}_2$, $-\text{COOR}$ ou $-\text{COOH}$ en β par rapport à la fonction ester phosphorique qui sont très rapidement déphosphorylés en milieu alcalin). Par conséquent, par hydrolyse alcaline de ces derniers produits phosphorylés, on peut transformer les groupements $-\text{CN}$, $-\text{CONH}_2$ ou $-\text{COOR}$ en groupement $-\text{COOH}$ sans altérer la fonction ester phosphorique. Au cours du traitement successif par l'acide polyphosphorique et par l'eau, le groupement nitrile est parfois transformé en amide, ce qu'on ne peut déceler par la simple analyse centésimale que lorsque les dérivés à fonction nitrile n'ont pas d'eau de cristallisation. Le spectre IR. donne par contre une indication parfaitement concluante. La transformation d'un nitrile en amide ou acide à l'aide d'acide polyphosphorique a déjà été observée⁹⁾. Nous reviendrons sur cette action «hydratante» qui peut accompagner la phosphorylation lors du traitement des hydroxynitriles par l'acide polyphosphorique. Il n'est d'ailleurs pas nécessaire d'isoler les produits intermédiaires; on peut donc obtenir les dérivés phosphorylés des hydroxy-acides (ici l'acide α -hydroxyisobutyrique) en une seule étape.



Il semble donc qu'un alcool tertiaire est beaucoup plus difficilement déshydraté lorsque le C tertiaire hydroxylé porte un groupe $-\text{COOH}$, $-\text{CN}$, $-\text{CONH}_2$ ou $-\text{COOR}$; ces alcools se laissent dès lors phosphoryler par l'acide polyphosphorique ou par d'autres agents phosphorylants. Dans un prochain mémoire nous examinerons la question de savoir si des alcools tertiaires portant d'autres groupements fonctionnels que $-\text{COOH}$ (et dérivés) sur le C tertiaire hydroxylé, se laissent phosphoryler.

Par contre, nos essais de phosphorylation du citrate d'éthyle n'ont pas donné les résultats escomptés. En effet, lorsqu'on traite le citrate d'éthyle par l'acide polyphosphorique, sous bonne agitation pour rendre le mélange homogène, on obtient surtout de l'acide éthylphosphorique et très peu de phosphocitrate d'éthyle même si on conduit cette opération à température ordinaire. Il ressort du tableau I que la quantité d'acide éthylphosphorique obtenue est plus importante lorsqu'on augmente la quantité d'acide polyphosphorique, la température et la durée de chauffe. Il semble

⁸⁾ E. CHERBULIEZ & J. RABINOWITZ, *Helv.* **39**, 1844 (1956).

⁹⁾ P. ex. C. BERGER & S. C. G. OLIVIER, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas*, **46**, 600 (1927); S. C. G. OLIVIER, *ibid.* **48**, 568 (1929).

donc que la présence de groupements carboxyles ou carbonyles en β et γ par rapport à la fonction ester carboxylique, augmenterait la vitesse d'acidolyse de cette dernière fonction par l'acide polyphosphorique. Nous reviendrons sur cette question dans notre prochain mémoire.

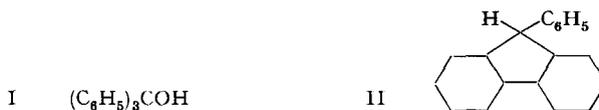
Tableau I. *Etude de la réaction entre citrate d'éthyle et acide polyphosphorique*

Citrate d'éthyle utilisé, en mmoles	Acide poly-phosphorique utilisé, exprimé en mmoles d'acide pyrophosphorique	Temp. °C	Durée de chauffe h	Rendement en acide éthyl-phosphorique		Remarques
				m-moles	%	
100	100	100	20	6	6	Eventuellement 5 à 10% de phosphocitrate d'éthyle
100	200	100	48	51	51	Eventuellement 5 à 10% de phosphocitrate d'éthyle
55	200	60	48	15	28	Eventuellement 5 à 10% de phosphocitrate d'éthyle
30	30	28	24	0,9	3	Eventuellement 5 à 10% de phosphocitrate d'éthyle
30**	30	28	24	0,9	3	Eventuellement 5 à 10% de phosphocitrate d'éthyle

*) Le rendement est rapporté à l'acidolyse d'un seul groupement ester carboxylique et non pas des 3.
**) Cette réaction a été effectuée en présence d'éther.

Action des acides polyphosphoriques sur les alcools tertiaires

I. *Alcools tertiaires simples.* – 1° Nous avons chauffé du *triphénylcarbinol* (I) avec de l'acide polyphosphorique à des températures variables allant jusqu'à 150° et durant des temps variables. Traité de la manière habituelle (reprise dans de l'eau et neutralisation par la baryte), le produit de réaction n'a jamais fourni un dérivé phosphorylé. A côté de produit de départ éventuellement récupérable, nous n'avons isolé qu'un produit cristallisé: le phénylfluorène II,



dont la formation à partir de I sous l'influence de l'acide orthophosphorique (ou sulfurique conc.) a déjà été observée il y a longtemps¹⁰).

2° *Triméthylcarbinol.* Là encore le seul produit de réaction observable a été l'isobutylène; s'il se forme de l'acide triméthylmethyl-phosphorique, il ne subsiste qu'en quantités minimes, même si on travaille avec un acide polyphosphorique de degré de condensation (n) supérieur – qui réagit avec les alcools primaires déjà à la température ordinaire – et à la température ordinaire.

On introduit 4,822 g d'acide polyphosphorique ($n_{\text{moyen}} = 4,5$) dans du triméthylcarbinol (volume total 100 ml) et secoue le tout à la température ordinaire. Après 1 h 1/2 le mélange est devenu homogène. Une prise de 6 ml versée dans de l'eau donne les chiffres suivants aux titrages acidimétriques successifs au méthylorange (acidité primaire), à la thymolphthaléine (acidité secondaire) et au nitrate d'Ag selon BRUNISHOLZ¹¹) (3^e acidité de l'acide orthophosphorique): mé

¹⁰) A. KLIEGL, Ber. deutsch. chem. Ges. **38**, 287 (1905).

¹¹) G. BRUNISHOLZ, Helv. **30**, 2028 (1947).

33,0 ml; th 32,6 ml; Ag 3,5 ml 0,1-n. Le degré de condensation de l'acide polyphosphorique est donc pratiquement tombé à 2 (acide pyrophosphorique), la quantité d'acide orthophosphorique trouvée ne dépasse guère le taux présent dans l'acide polyphosphorique mis en œuvre (Ag: 2,5 ml 0,1-n. pour une quantité neutralisant 33 ml NaOH 0,1-n. au méthylorange).

Le mélange réactionnel a été additionné de 300 ml d'eau, et le tout, neutralisé à l'aide de CO_3Ca et de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ au rouge de la phénolphtaléine. Le filtrat et les eaux de lavage de l'abondant précipité réunis ont été évaporés sous vide: résidu 86 mg composé essentiellement de carbonate de Ca puisqu'il consomme au méthylorange 8,8 ml HCl 0,1-n., et seulement 0,7 ml NaOH 0,1-n. pour revenir à pH 8,5 (phénolphtaléine). La solution est ramenée au virage du méthylorange par 0,7 ml HCl 0,1-n. La teneur en triméthylmethyl-phosphate de calcium (p. m. 192 s'il n'y pas d'eau de cristallisation) est donc au maximum de 0,07 millimole soit 13 mg.

Le résultat a été analogue lorsqu'on a neutralisé le milieu réactionnel par trituration avec du carbonate de calcium jusqu'à neutralité au méthylorange, avant d'ajouter l'eau. Le sel calcique du dérivé phosphorylé n'aurait pas non plus pu échapper à son isolement selon le procédé indiqué, en raison d'une très faible solubilité: le précipité de sels calciques obtenu à partir de 3,16 g d'acide polyphosphorique n'a pas dégagé de gaz (butylène) par chauffe de 1 h à 220°, traitement thermique qui aurait décomposé le sel d'un acide t-butylphosphorique.

D'ailleurs lorsqu'on chauffe un mélange d'acide polyphosphorique et de triméthylcarbinol, le dégagement de butylène devient visible à des températures de 80–100°. Nous en avons profité pour suivre la cinétique de déshydratation du carbinol en hydrocarbure non saturé, ceci pour vérifier si l'action de l'acide polyphosphorique était comparable, dans son mécanisme, avec celle de l'acide orthophosphorique qui provoque également, lorsqu'il est présent en concentration suffisante, cette transformation.

Dans une jaquette chauffée par les vapeurs d'un mélange azeotropique eau-propanol-1 (Eb. 88°) plongeait une éprouvette surmontée d'un réfrigérant ascendant avec tube de dégagement relié à un cylindre gradué servant de gazomètre. Un essai à blanc indique le volume de gaz dégagé par la dilatation thermique. Pour les essais, l'éprouvette chargée d'un mélange triméthylcarbinol – acide phosphorique (ou pyrophosphorique) contenant à côté de quantités variables des acides toujours 25 ml d'alcool, est plongée dans l'appareil chauffé au préalable. Résultats voir tableau II.

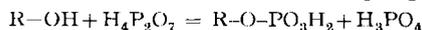
Tableau II. *Vitesse de décomposition du triméthylcarbinol respectivement par H_3PO_4 et $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$*

Acide utilisé	Acide, concentration en poids	Fr. molaire acide	Fr. molaire alcool	Vitesse de dég. de C_4H_8 en ml/min	Vitesses calculées par rapport à la plus petite vitesse mesurée	
					$v = K_1 \cdot [\text{Ac.}] \cdot [\text{Alc.}]$	$v = K_2 \cdot [\text{Ac.}]^4 \cdot [\text{Alc.}]$
H_3PO_4	5%	0,038	0,962	minime	0,07	0,009
	10%	0,077	0,923	0,139	0,139	0,139
	20%	0,159	0,841	2,5	0,26	2,5
	40%	0,355	0,645	55,6	0,42	53
$\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$	5%	0,022	0,978	0,347	0,347	0,347
	20%	0,094	0,906	1,31	1,34	77

Les vitesses de déshydratation par les deux acides sont très différentes, par leur valeur et par leur variation en fonction de la concentration. Pour l'acide pyrophosphorique, les vitesses des deux essais sont dans le rapport correspondant à l'expression $v = K_1 \cdot [\text{fr. mol.}_{\text{ac.}}] \cdot [\text{fr. mol.}_{\text{alc.}}]$, loi que l'action de H_3PO_4 ne suit absolument pas. Ce dernier acide semble intervenir par un mécanisme compliqué; les vitesses trouvées suivent à peu près la loi

$$v = K_2 \cdot [\text{fr. mol.}_{\text{ac.}}]^4 \cdot [\text{fr. mol.}_{\text{alc.}}].$$

(voir dernière colonne du tableau II). L'acide pyrophosphorique (réaction proportionnelle à la concentration) semble donc agir par l'intermédiaire d'un ester phosphorique selon:



Cette réaction lente serait suivie de la décomposition de cet ester, catalysée par l'acide phosphorique ou pyrophosphorique. Dans le cas de l'acide orthophosphorique, la proportionnalité de la

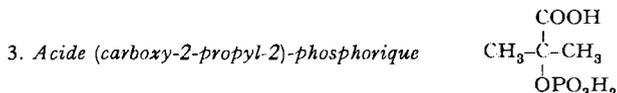
vitesse de décomposition à une puissance plus élevée de l'acide est compatible avec l'hypothèse qu'il se forme d'abord entre plusieurs molécules de H_3PO_4 un acide polyphosphorique (réaction relativement lente), intervenant ensuite selon le mécanisme indiqué plus haut. A ce type de déshydratation se superposent sans doute encore d'autres réactions où l'alcool est déshydraté sous l'action directe soit des protons soit des molécules d'acide phosphorique, sans passage par un ester phosphorique.

II. *Alcools tertiaires substitués.* – 1. *Phosphorylation de l'α-hydroxy-isobutyronitrile* (ou cyanhydrine de l'acétone). A 40 g d'acide polyphosphorique de degré de condensation $n = 3$ contenus dans un ballon on ajoute petit à petit 17 g d'α-hydroxy-isobutyronitrile en agitant avec une baguette de verre; le mélange s'échauffe et il est indispensable de refroidir soigneusement; sinon on obtient essentiellement des produits de polymérisation de cette cyanhydrine. Après que la totalité de la cyanhydrine a été introduite, et le mélange, parfaitement homogénéisé, on plonge le ballon pendant 24 h dans un bain maintenu à 55°. Après refroidissement, on reprend la masse réactionnelle dans de l'eau, extrait à l'éther les produits organiques provenant de polymérisation ou d'hydrolyse de la cyanhydrine et neutralise la solution aqueuse par du carbonate alcalino-terreux d'abord et par l'hydroxyde correspondant ensuite jusqu'au pH de virage de la phénolphthaléine. On filtre les phosphate et polyphosphates alcalino-terreux précipités et concentre le filtrat, par distillation sous pression réduite, à 300 ml environ. On y précipite le sel alcalino-terreux de l'acide (carbamido-2-propyl-2)-phosphorique par adjonction de 3 volumes d'alcool. Après filtration, on sèche le produit à l'étuve. Rendement: 13%. Spectre IR.: bande nette à 1665 cm^{-1} (amide), pas de bande dans la région de 2300 cm^{-1} (absence de $-CN$).

$C_4H_8O_5NPCa, 2 H_2O$ Calculé N 5,5 P 12,1 Ca 15,6% P. M. 257
 Trouvé „ 5,4 „ 11,9 „ 16,1% „ 261¹²⁾

2. *Phosphorylation de l'α-hydroxy-isobutyrate d'éthyle*. 4,5 g d'α-hydroxy-isobutyrate d'éthyle (0,034 mole) et 7,5 g d'acide polyphosphorique ($n = 3$) sont chauffés à 90° pendant 6 h. Il n'y a aucun avantage à chauffer plus longtemps, tout au contraire; on évite ainsi en même temps les risques d'acidolyse de la fonction ester carboxylique par l'acide polyphosphorique. Après refroidissement, on reprend la masse réactionnelle par de l'eau, extrait à l'éther l'α-hydroxy-isobutyrate d'éthyle qui n'a pas réagi (1,9 g) et isole de la solution aqueuse l'ester phosphorique de l'α-hydroxy-isobutyrate d'éthyle de la même façon que pour isoler l'acide carbamido-2-propyl-2-phosphorique décrit sous 1. On obtient ainsi le sel barytique de l'acide phosphoryloxy-2-isobutyrate d'éthyle avec un rendement de 13% si l'on tient compte de l'α-hydroxy-isobutyrate d'éthyle récupéré.

$C_8H_{11}O_8PBa, H_2O$ Calculé P 8,5 Ba 37,6% P. M. 365,3
 Trouvé „ 8,4 „ 38,3% „ 361,0¹²⁾



a) *Par hydrolyse des acides (carbamido-2-propyl-2)-phosphorique et phosphoryloxy-2-isobutyrate d'éthyle*. 0,01 mole de sel dibarytique de l'acide (carbamido-2-propyl-2)-phosphorique ou du phosphoryloxy-2-isobutyrate d'éthyle est dissoute dans 300 ml d'eau; on ajoute 10 g de baryte cristallisée et chauffe le tout 1 h 30 à ébullition (à l'abri de CO_2 afin d'éviter la précipitation de carbonate de baryum); les groupements $-CONH_2$ et $-COOC_2H_5$ sont pratiquement hydrolysés au bout de ce laps de temps. Le sel tribarytique (il en est de même pour les autres sels alcalino-terreux) de l'acide (carboxy-2-propyl-2)-phosphorique est peu soluble dans l'eau et moins soluble à chaud qu'à froid. Il précipite donc au fur et à mesure de sa formation et il ne reste plus qu'à le filtrer à chaud à la fin de l'opération. Le produit obtenu est pur d'enblée et le rendement est presque quantitatif.

$C_4H_8O_8PBa_{1,5}$ (388) Calculé P 8,0 Ba 53,3% Trouvé P 7,8 Ba 52,0%

b) *Par phosphorylation de la cyanhydrine de l'acétone ou de l'α-hydroxy-isobutyrate d'éthyle sans isolement des produits intermédiaires*. 42,5 g de cyanhydrine de l'acétone (0,5 mole) et 100 g d'acide polyphosphorique de degré de condensation $n = 3$ environ sont chauffés 20 h à 50°, avec les précautions décrites sous 1. Après refroidissement, on reprend par l'eau, extrait à l'éther les

¹²⁾ Déterminé par titrage acidimétrique entre méthylorange et phénolphthaléine.

Tableau III. Temps de demi-hydrolyse en h, en solution 0,1-m., à 100°, de quelques esters phosphoriques d'alcools tertiaires

Ester	Formule	HCl n.	Milieu pH 4,5	NaOH n.	Remarques
(carbamido-2-propyl-2)-phosphorique	$\begin{array}{c} \text{OPO}_3\text{H}_2 \\ \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CONH}_2 \end{array}$	3,5	0,5	~ 1000	En présence d'une quantité équimoléculaire d'ions Ca ⁺⁺ , la vitesse d'hydrolyse en milieu HCl n'est pas modifiée
(carboxy-2-propyl-2)-phosphorique	$\begin{array}{c} \text{OPO}_3\text{H}_2 \\ \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{COOH} \end{array}$	4	0,58	1000	
phosphocitrique	$\begin{array}{c} \text{OPO}_3\text{H}_2 \\ \\ \text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_2-\text{COOH} \\ \\ \text{COOH} \end{array}$				Sel calcique en solution 0,1-n. en H ₂ SO ₄ , t _{1/2} = 0,5 h environ. Chiffre donné par MEYER ⁶⁾
(carboxy-2-hydroxy-3-propyl-2)-phosphorique	$\begin{array}{c} \text{OPO}_3\text{H}_2 \\ \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{COOH} \end{array}$		0,16		La vitesse d'hydrolyse est sensiblement la même entre les pH 2,5 à 7*)
éthylphosphorique	CH ₃ -CH ₂ -OPO ₃ H ₂	46	31	20000	Chiffres tirés d'un précéd. mémoire ⁸⁾
phosphoénolpyruvique	$\begin{array}{c} \text{OPO}_3\text{H}_2 \\ \\ \text{CH}_2=\text{C}-\text{COOH} \end{array}$	0,16		1000	Chiffres tirés d'un précédént mémoire ⁷⁾
p-carboxyphényl-phosphorique	$\begin{array}{c} \text{HOOC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OPO}_3\text{H}_2 \end{array}$	0,75		500	Chiffres tirés d'un précédént mémoire ¹⁸⁾
colaminephosphorique	H ₂ N-CH ₂ -CH ₂ -OPO ₃ H ₂	30	7	20000	Chiffres tirés d'un précéd. mémoire ⁸⁾
(amino-1-propyl-2)-phosphorique	$\begin{array}{c} \text{OPO}_3\text{H}_2 \\ \\ \text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_3 \end{array}$	36	6	20000	Chiffres tirés d'un précédént mémoire ¹⁸⁾

*) Ces indications sont tirées de la courbe de WOLD & BALLOU⁶⁾. A pH2, t_{1/2} = 0,80 h env., alors qu'à pH 0 (milieu H₂SO₄ n.) t_{1/2} = 20 h. Il nous paraît surprenant que cet ester s'hydrolyse si lentement en milieu H₂SO₄ n.; nous nous demandons s'il ne s'agirait pas d'une erreur ou d'une extrapolation.

produits organiques non phosphorylés, comme sous 1, et neutralise la solution aqueuse par BaCO_3 , d'abord et Ba(OH)_2 ensuite jusqu'à obtention d'une solution fortement alcaline (et non pas seulement au pH de virage de la phénolphtaléine). On filtre pour se débarrasser des phosphate et polyphosphates de Ba précipités. Si le pH du filtrat ne dépasse pas 12, on ajoute encore de la baryte et porte la solution (2 l environ) à ébullition, dans une atmosphère exempte de CO_2 , pendant 3 h. Comme nous l'avons déjà mentionné sous 3a), le sel tribarytique de l'acide (carboxy-2-propyl-2)-phosphorique est peu soluble à chaud et précipite au fur et à mesure de sa formation. On le filtre à chaud et obtient ainsi 23 g de produit pur. On peut encore récupérer 4 g de produit en procédant comme suit: on traite les eaux-mères par du CO_2 jusqu'au pH de virage de la phénolphtaléine afin d'éliminer l'excès de baryte, et filtre; on concentre le filtrat par distillation sous vide et précipite le sel barytique de l'ester phosphorique par addition de 1 volume d'alcool. Rendement: 14%.

$\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6\text{P}\text{Ba}_{1,5}$ (388) Calculé P 8,0 Ba 53,3% Trouvé P 7,9 Ba 52,9%

B. Etude de la vitesse d'hydrolyse d'esters monoalcoylphosphoriques d'alcools tertiaires

Pour étudier la vitesse d'hydrolyse des esters monoalcoylphosphoriques d'alcools tertiaires que nous venons de décrire, nous avons chauffé des solutions 0,1-m. en ester, à 100° et aux 3 pH suivants: 0 (HCl n.), 4,5 et 14 (NaOH n.); le mode opératoire est décrit dans un précédent mémoire⁸). Dans ces conditions l'hydrolyse suit une cinétique du 1^{er} ordre. La question de savoir si en milieu alcalin il y a hydrolyse ou β -élimination avec formation de dérivés non saturés n'a pas été examinée.

Dans le tableau III nous indiquons les temps de demi-hydrolyse ($t_{1/2}$) de chaque ester aux différents pH, et à titre de comparaison les $t_{1/2}$ de quelques esters phosphoriques d'alcools primaires et secondaires, d'énols et de phénols.

Il ressort de ce tableau que les esters phosphoriques d'alcools tertiaires sont stables en milieu alcalin (il en est de même de la plupart des esters monoalcoylphosphoriques) et très labiles à des pH inférieurs à 7, avec un maximum d'hydrolysabilité à des pH voisins de 4,5.

En résumant nos résultats acquis jusqu'à présent, on peut dire ceci:

Tous les esters phosphoriques, qu'ils proviennent d'alcools primaires, secondaires, tertiaires, d'énols ou de phénols, sont rapidement hydrolysés (ou déphosphorylés) en milieu alcalin lorsqu'ils possèdent un groupement $-\text{CN}$, $-\text{CONH}_2$, $-\text{COOH}$ ou $-\text{COOR}$ en position β par rapport au C porteur de la liaison ester phosphorique. Cette labilité de la fonction ester phosphorique en milieu alcalin subsiste, quoique plus faible mais de façon tout à fait nette, lorsqu'on remplace le groupe $-\text{COOH}$ par un groupe $-\text{SO}_3\text{H}$.

En conclusion, nous pouvons dire que les esters monoalcoylphosphoriques des alcools tertiaires, tout au moins en ce qui concerne leurs vitesses d'hydrolyse, ressemblent beaucoup plus aux dérivés phosphorylés d'énols ou de phénols (très labiles à des pH acides) qu'aux esters phosphoriques d'alcools primaires ou secondaires (beaucoup moins labiles à des pH acides). C'est donc plutôt l'absence d'hydrogène sur le carbone porteur de la fonction ester phosphorique que la présence d'une double liaison qui semble déterminer la labilité aux pH inférieurs à 7.

SUMMARY

Simple tertiary alcohols are dehydrated, and not phosphorylated, by polyphosphoric acid. However tertiary alcohols bearing a $-\text{COOR}$, or $-\text{CN}$, or $-\text{CONH}_2$ group on the hydroxylated carbon are phosphorylated by this reagent to an extent of about 15%.

¹³ E. CHERBULIEZ, H. PROBST, J. RABINOWITZ & S. SANDRIN, *Helv.* **41**, 1163 (1958).

These phosphoric esters of tertiary alcohols are very easily hydrolysed in acid medium ($\text{pH} < 7$) (much faster than phosphoric esters of primary or secondary alcohols), they behave therefore more like phosphoric esters of enols or phenols.

Laboratoires de Chimie organique et pharmaceutique
de l'Université de Genève

Bei der Redaktion eingelaufene Bücher:

(Die Redaktion verpflichtet sich nicht zur Besprechung der eingegangenen Werke)

Livres reçus par la Rédaction:

(La rédaction ne s'engage pas à publier des analyses des ouvrages qui lui sont soumis)

Some Problems in Chemical Kinetics and Reactivity. Volume II. By N. N. SEMENOV, translated from the Russian by MICHEL BOUDART. 330 p., 15×23 cm. PRINCETON UNIVERSITY PRESS, Princeton, New Jersey, 1959. Price \$4.50.

Transactions of the Plenary Sessions. Proceedings of the Fourth International Congress of Biochemistry, Vienna. I.U.B. Symposium Series. Volume 16. By W. AUERSWALD and O. HOFFMANN-OSTENHOF, Volume XIV. 299 p., 15×23 cm. PERGAMON PRESS LTD., 5 Fitzroy Square, London W. 1. PERGAMON PRESS S.A.R.L., 24, rue des Ecoles, Paris Ve. PERGAMON PRESS, INC., 122 East 55th Street, New York 22, N.Y., 1959.

Polymers and Resins. Their Chemistry and Chemical Engineering. By BRAGE GOLDING, Ph.D., Director of Research, LILY VARNISH COMPANY, Visiting Professor of Engineering, Purdue University. 744 p., $16 \times 23,5$ cm. D. VAN NOSTRAND COMPANY, INC., Publishers, 126 Alexander Street, Princeton, N. J., 1959. Price \$15.-.

A Ciba Foundation Symposium on The Biosynthesis of Terpenes and Sterols. Edited by Dr. G. F. W. WOLSTENHOLME, O.B.E., M. A., M. B., B. Ch., and MAEVE O'CONNOR, B. A. 311 p., 14×21 cm, with 102 illustrations. J. & A. CHURCHILL LTD., 104 Gloucester Place, London W. 1, 1959. Price: 45s.

Heterocyclic Chemistry. An Introduction. By ADRIEN ALBERT, Ph. D., D. Sc., F. R. I. C., Professor of Medical Chemistry in the Australian National University, Canberra. 424 p., $14,5 \times 22$ cm. University of London, THE ATHLONE PRESS, 2 Gower Street, London W.C. 1, 1959. Price: 45s.

Organic Chemical Reagents. Monograph No. 37. Zincon Reagent for Zinc and Mercury Metal Indicator. By EILEEN A. JOHNSON, B. Sc., F. R. I. C., and W. JABLONSKI. 6 p., 14×22 cm. HOPKIN & WILLIAMS LTD., Chadwell Heath, Essex, England, 1959.

Yokohama Medical Bulletin, Founded by I. TAKAKI. Vol. 9, Nr. 5, 67 p., Nr. 6, 83 p., $18,5 \times 26$ cm. YOKOHAMA UNIVERSITY SCHOOL OF MEDICINE, Yokohama, Japan, October-December 1958.

Nomenclature of Chemical Compounds. Edited by Coordination Committee of Documentation and Library Services, Committee on Nomenclature and Editorial Board of the Journal of Japanese Chemistry. KENZO HIRAYAMA, DOROTHY U. MIZOGUCHI, YUICHI YAMAMOTO. 368 p., $18,5 \times 25,5$ cm. NANKÔDÔ PUBLISHING Co., Haruki-Cho, Bunkyo-Ku, Tokyo, Japan, 1957. Price: \$4.-.
