

221. Recherches sur la formation et la transformation des esters XXVII¹⁾

Sur la phosphorylation des alcools par les oxydes phosphoniques

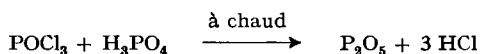
par Emile Cherbuliez, Br. Baehler, F. Hunkeler et J. Rabinowitz

(25 VII 61)

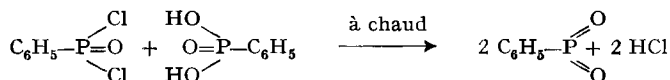
Nous avons déjà vu¹⁾ que les acides polyphosphoniques, traités par un excès d'alcool, conduisent aux esters monoalcoylphosphoniques, tout comme les acides polyphosphoriques donnent naissance, dans les mêmes conditions, aux esters monoalcoylphosphoriques.

Nous nous sommes alors proposé de voir si les oxydes (ou anhydrides) phosphoniques se comportent vis-à-vis des alcools comme le fait le pentoxyde de phosphore.

Nous avons déjà montré²⁾ qu'en chauffant des quantités équimoléculaires d'oxychlorure de phosphore et d'acide phosphorique, on obtient un produit dont la constitution est très proche du pentoxyde de phosphore:



La réaction analogue entre dichlorure d'acide phosphonique et acide phosphonique marche également; elle a déjà été décrite pour le cas de l'oxyde phénylphosphonique, avec l'équation suivante³⁾:



Comme nous le verrons plus loin, nous n'avons jamais isolé un oxyde phénylphosphonique monomère, mais uniquement un dimère ou un trimère, molécules dans lesquelles le phosphore est tétracoordiné vis-à-vis de l'oxygène.

Les auteurs cités n'ayant précisé les conditions opératoires, nous avons mis au point le procédé suivant:

Oxyde phénylphosphonique. 0,1 mole d'acide phénylphosphonique et 0,14 mole de dichlorure phénylphosphonique sont chauffées à reflux 2 h à 200° (température du bain). Ensuite, on distille sous pression réduite, autant que possible, le dichlorure en excès et laisse refroidir. On obtient une masse pâteuse que l'on dissout dans du benzène (env. 200 ml) à chaud. On amorce la cristallisation de l'oxyde et laisse reposer à 5°; on le filtre au bout de quelques jours et abandonne le filtrat à nouveau à 5°, une deuxième fraction d'oxyde y cristallise. On répète ces opérations jusqu'à ce que le filtrat ne donne plus de cristaux (10 à 15 jours au total). Le précipité est séché 2 h au

¹⁾ XXVI^e communication: Helv. 44, 1802 (1961).

²⁾ E. CHERBULIEZ, G. CORDAHI & J. RABINOWITZ, Helv. 42, 590 (1959).

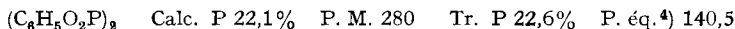
³⁾ A. MICHAELIS & F. ROTHE, Ber. deutsch. chem. Ges. 25, 1748 (1892).

Phosphorylation d'alcools par l'oxyde phénylphosphonique à 100° (1 à 5 moles d'alcool par reste phénylphosphonique) durée de chauffe: 24 h pour les alcools primaires, 48 h pour les alcools secondaires

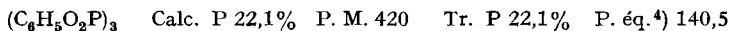
Alcool de départ	Acide obtenu	Sel isolé* formule brute (P. M.)	Rdt** %	Analyses			
				P calc. %	P tr. %	Ba calc. %	Ba tr. %
CH ₃ OH	$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5-\text{P}=\text{O} \\ \\ \text{OCH}_3 \end{array}$	C ₇ H ₈ O ₃ .PBa _{0,5} (239,7)	77	12,9	12,6	28,6	29,0
CH ₃ CH ₂ OH	$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5-\text{P}=\text{O} \\ \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \end{array}$	C ₈ H ₁₀ O ₃ .PBa _{0,5} (253,7)	84	12,2	12,4	27,1	27,1
CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ OH	$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5-\text{P}=\text{O} \\ \\ \text{OC}_3\text{H}_7 \end{array}$	C ₉ H ₁₂ O ₃ .PBa _{0,5} (267,7)	90	11,6	11,5	25,6	25,8
CH ₃ -CHOH-CH ₃	$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5-\text{P}=\text{O} \\ \\ \text{OCH}(\text{CH}_3)_2 \end{array}$	C ₉ H ₁₂ O ₃ .PBa _{0,5} (267,7)	56	11,6	11,8	25,6	25,4
CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ OH	$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5-\text{P}=\text{O} \\ \\ \text{OC}_4\text{H}_9 \end{array}$	C ₁₀ H ₁₄ O ₃ .PBa _{0,5} (281,7)	75	11,0	11,2	24,4	24,2
CH ₃ -CH ₂ -CHOH-CH ₃	$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5-\text{P}=\text{O} \\ \\ \text{O-CH}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5) \end{array}$	C ₁₀ H ₁₄ O ₃ .PBa _{0,5} (281,7)	60	11,0	11,1	24,4	24,2
CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ OH	$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5-\text{P}=\text{O} \\ \\ \text{O-n-C}_5\text{H}_{11} \end{array}$	C ₁₁ H ₁₆ O ₃ .PBa _{0,5} (295,7)	71	10,5	10,4	23,2	23,2

* Aucun de ces produits ne présente d'acidité titrable entre le virage du méthylorange et celui de la phénolphaléine.
 ** Rapporté aux restes phénylphosphoniques mis en œuvre.

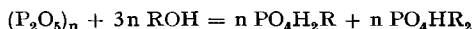
vide à 60°. On obtient 24 g (0,171 mole; 86%) d'oxyde phénylphosphonique, F. 103–105° (F. indiqué³) 100°).



Le précipité d'oxyde phénylphosphonique obtenu par simple filtration retient une certaine quantité de benzène. Pour éliminer complètement ce solvant, il est nécessaire de sécher le produit sous vide. Lorsqu'on effectue cette dernière opération au-dessous de 65°, le produit obtenu a un F. de 103–105° et correspond à un dimère d'après son P. M. de 281 déterminé par cryoscopie dans le camphre. Mais si on augmente la température de séchage, p. ex. 6 h à 90°, on observe souvent que les cristaux d'oxyde phénylphosphonique se dissolvent dans le benzène (ou fondent quelquefois), et le produit obtenu alors, F. 209–212°, correspond à un trimère (P. M. calculé 420, trouvé 407 d'après une cryoscopie dans le camphre). Cette transformation de dimère en trimère s'observe également lorsque l'on chauffe le dimère sec au-dessus de son point de fusion.

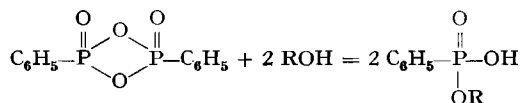


La réaction entre pentoxyde de phosphore et alcool est très complexe⁵); elle aboutit généralement à un mélange dans lequel prédominent les acides mono- et dialcoyl-phosphoriques, selon :



Il y a toutefois production, en petite quantité, de PO_4R_3 et de H_3PO_4 , résultant probablement de l'interaction des divers esters formés.

Par contre, si l'on traite l'oxyde phénylphosphonique par un excès d'alcool, on obtient exclusivement les esters monoalcoyl-phénylphosphoniques avec de bons rendements, selon l'équation suivante formulée pour le dimère :



Sels alcalino-terreux d'acides monoalcoyl-phénylphosphoniques. 0,1 équivalent d'anhydride phénylphosphonique et 0,1 à 0,5 mole d'alcool anhydre sont chauffés à 100° (température du bain) pendant 6 à 48 h. Après refroidissement, on évapore sous vide l'excès d'alcool et reprend le résidu par H_2O . On neutralise cette solution par l'hydroxyde d'un métal alcalino-terreux jusqu'au pH de virage de la phénolphtaléine ($\sim 8,2$). On ajoute alors 1 volume d'alcool et filtre le phénylphosphonate alcalino-terreux ainsi précipité. Le filtrat évaporé à sec donne le monoalcoyl-phénylphosphonate alcalino-terreux qui est, en général, pur d'emblée. Si non, on reprend le résidu sec par de l'acétone et filtre le sel du monoester phosphonique, qui y est insoluble. Les rendements en sels des acides monoalcoylphosphoniques sont très bons si l'on prend soin de travailler avec des produits soigneusement séchés.

Nous avons vérifié systématiquement l'absence d'ester phosphonique secondaire (donc neutre) parmi les produits de réaction: le filtrat neutralisé précédent est débarrassé de l'alcool par distillation et la solution aqueuse résiduelle est extraite par de l'éther. La solution étherée est séchée et évaporée. Le résidu obtenu était toujours négligeable et exempt de P.

Les alcools phosphonylés et les rendements obtenus figurent dans le tableau. Les résultats analytiques ont confirmé que ces esters sont purs. Ici un alcool tertiaire

⁴) Le P. éq. a été déterminé par hydrolyse de l'oxyde phénylphosphonique: a) en milieu alcalin (NaOH en quantité connue), l'oxyde se transforme rapidement en acide pyrophénylphosphonique (et phénylphosphonique); pour la détermination du poids équivalent, il suffit de titrer l'excès de NaOH au méthylorange (une fonction acide titrée par atome de P); b) par chauffage de 1 h au bain-marie en milieu HCl env. 0,5 N, on transforme intégralement l'oxyde en acide phénylphosphonique; on titre alors la 2^e acidité de l'acide phénylphosphonique entre méthylorange et phénolphtaléine.

⁵) E. CHERBULIEZ, J. P. LEBER & M. SCHWARZ, *Helv.* 36, 1189 (1953).

simple (ne possédant pas d'autres groupements fonctionnels dans sa molécule) tel que le triméthylcarbinol se comporte vis-à-vis de l'oxyde de phénylphosphonyle comme vis-à-vis de l'acide polyphosphorique ou pyrophosphorique: il n'y a pas estérification mais déshydratation intramoléculaire.

Par ce procédé, les esters monoalcoylphosphoniques des alcools primaires et secondaires sont obtenus avec d'excellents rendements, dépassant nettement ceux que fournit le procédé aux acides polyphosphoniques.

Nous remercions vivement la CIBA SOCIÉTÉ ANONYME de l'appui qu'elle a bien voulu nous accorder.

SUMMARY

Treated with a primary or secondary alcohol, phenylphosphonic oxide ($C_6H_5PO_2$)_n gives the corresponding phosphonic monoesters in very good yield.

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

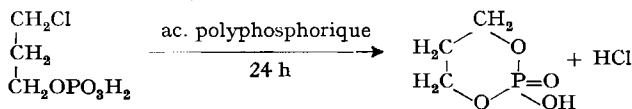
222. Recherches sur la formation et la transformation des esters XXVIII¹⁾

Sur la phosphorylation d'alcools halogénés par l'oxyde phénylphosphonique

par Emile Cherbuliez, Br. Baehler, F. Hunkeler et J. Rabinowitz

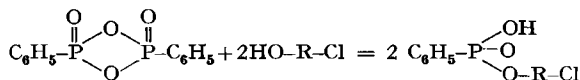
(28 VII 61)

L'action de l'acide polyphosphorique sur les chlorhydrines pendant quelques heures à 100° conduit, avec de bons rendements, aux monoesters, soit les acides chloralcoyl-phosphoriques correspondants²⁾. Mais dans le cas des acides chloro-3-alcoyl-1-phosphoriques on constate que si on prolonge le temps de chauffe, ils sont transformés en esters cycliques hexagonaux stables, avec élimination de HCl³⁾:



Par contre, nous n'avons pas remarqué de phénomène analogue avec le fluoro-3-propanol-1 qui ne donne que l'ester fluoro-3-propyl-1-phosphorique, même si on le chauffe 24 h avec l'acide polyphosphorique.

L'oxyde phénylphosphonique – qui comme l'acide polyphosphorique contient des groupements anhydride d'acide – fournit d'une manière analogue les acides halogénoalcoyl-phénylphosphoniques par réaction sur les halogénohydrines:



¹⁾ XXVII^e communication: Helv. 44, 1812 (1961).

²⁾ E. CHERBULIEZ, H. PROBST & J. RABINOWITZ, Helv. 41, 1693 (1958).

³⁾ E. CHERBULIEZ, H. PROBST & J. RABINOWITZ, Helv. 42, 1377 (1959).