

264. Recherches sur la formation et la transformation des esters XXXV¹⁾ Sur les esters phosphoriques primaires du type C(hal)₃-CHR-OPO₃H₂

par Emile Cherbuliez, A. Gabbai, H. Probst, A. Yazgi et J. Rabinowitz

(7 VII 62)

En vue de l'étude de l'influence du groupement -CX₃ (X = halogène) sur la vitesse de scission de la fonction monoester phosphorique, nous avons préparé quelques monoesters phosphoriques d'alcools trihalogénés C(hal)₃-CHROH, et notamment d'alcools trifluorés, trichlorés et tribromés.

A. *Phosphorylation*. Notre méthode générale de phosphorylation des alcools par les acides polyphosphoriques²⁾ a pu être appliquée avec succès aux alcools α-trihalogénés primaires et secondaires utilisés.

Le seul alcool tertiaire de ce type qui a été examiné, l'alcool trichlorobutylique tertiaire («acétone-chloroforme»), n'a pas pu être phosphorylé par cette méthode. Contrairement au groupe -CN, la présence d'un groupe -CCl₃ sur le C tertiaire ne favorise guère la phosphorylation. Ceci pourrait s'expliquer par le fait qu'un groupe -CN (électropositif) rend le C tertiaire électronégatif, ce qui diminue la tendance de formation d'un ion carbonium qui se stabiliserait ensuite par perte d'un proton et formation d'un dérivé non saturé, par opposition au groupe -CCl₃ (électronégatif) qui a un effet contraire prononcé et qui de ce fait favorise la déshydratation de l'alcool tertiaire sous l'effet de l'acide polyphosphorique.

0,1 mole d'alcool trihalogéné et 0,11 mole d'acide pyrophosphorique (ou la quantité correspondante par le nombre de liaisons -P-O-P- d'acide polyphosphorique) sont chauffées 16 h à 90° (température du bain), sous bonne agitation. Après refroidissement, on reprend la masse réactionnelle par 0,5 l d'eau au minimum (il se forme dans certains cas un précipité) et neutralise le mélange par le carbonate d'un métal alcalino-terreux d'abord et par l'hydroxyde correspondant ensuite, jusqu'au pH de virage de la phénolphthaléine. Le volume final doit être de 1 litre env., les sels alcalino-terreux des monoesters phosphoriques d'alcools trihalogénés (sauf ceux d'alcools trifluorés) étant relativement peu solubles. On filtre le précipité de phosphate et polyphosphates alcalino-terreux, concentre le filtrat sous vide à 500 ml env., filtre si nécessaire et précipite le sel alcalino-terreux du monoester trihalogénoalcoyl-phosphorique par addition d'un volume d'alcool. Quelques fois, ce précipité retient un peu d'alcool de départ. On le traite alors par de l'acétone à reflux pendant 10 min, laisse refroidir et filtre. On obtient les sels alcalino-terreux des monoesters trihalogénoalcoyl-phosphoriques avec des rendements de 30 à 50%. Les alcools traités, les rendements obtenus ainsi que les résultats analytiques figurent dans le tableau I.

Pour transformer les sels alcalino-terreux en sels sodiques, on ajoute à la suspension du sel alcalino-terreux dans H₂O, sous bonne agitation, la quantité calculée de sulfate de Na anhydre et poursuit l'agitation jusqu'à disparition de l'ion sulfate et de l'ion baryum dans la solution (env. 1 h). On filtre et évapore le filtrat à sec sous vide, le résidu étant trihalogénoalcoyl-phosphate de Na pur.

B. *Etude de la scission des monoesters trihalogénoalcoyl-phosphoriques*. Comme précédemment, nous avons étudié les vitesses de scission des acides trihalogéno-méthylalcoyl-phosphoriques en solution 0,1M en ester, à 100° C et aux pH suivants: 0 (HCl 1N), 4,5 et 14 (NaOH 1N). Dans ces conditions, la scission se fait selon une cinétique du premier ordre.

¹⁾ XXXIV^e Communication: Gazz. chim. ital., sous presse.

²⁾ V. p. ex. E. CHERBULIEZ & J. RABINOWITZ, Helv. 39, 1844 (1956).

Tableau I. Phosphorylation d'alcools à groupe C(hal)₃ par les acides polyphosphoriques

| Alcool de départ | Rdt en monoester % | Sel du monoester obtenu | Analyses | | | | | | P. M. tr. | P. M. calc. |
|--|--------------------|--|------------|----------|-----------|---------|---------------|-------------|-----------|-------------|
| | | | Halcalc. % | Haltr. % | P calc. % | P tr. % | Cationcalc. % | Cationtr. % | | |
| CCl ₃ -CH ₂ OH | 30,5 | CCl ₃ -CH ₂ OPO ₃ Ba, 2H ₂ O | 26,5 | 25,2 | 7,8 | 7,2 | 34,2 | 34,2 | 400,9 | 400 |
| CBr ₃ -CH ₂ OH | 34,5 | CBr ₃ -CH ₂ OPO ₃ Ba | | | 6,3 | 6,1 | 27,0 | 25,6 | 498,1 | 501 |
| | 18,8 | CBr ₃ -CH ₂ OPO ₃ Ca | 54,0 | 55,0 | 7,8 | 8,2 | 10,0 | 9,8 | 401 | 408 |
| | 27,9* | CBr ₃ -CH ₂ OPO ₃ Na ₂ , 2H ₂ O | | | 7,0 | 6,5 | | | 443 | 447 |
| CF ₃ -CH ₂ OH | 79,0 | CF ₃ -CH ₂ OPO ₃ Ba, 2H ₂ O | 16,3 | 17,1 | 8,8 | 8,8 | 39,0 | 36,8 | 351,4 | 340 |
| | 48,5 | CF ₃ -CH ₂ OPO ₃ Ca, 2H ₂ O | | | 13,1 | 12,7 | 16,9 | 16,6 | 236 | 236 |
| CCl ₃ -CHOH-CH ₃ | 30,0 | CCl ₃ -CH(OPO ₃ Ba)-CH ₃ , 2H ₂ O | 37,1 | 36,1 | 10,8 | 10,7 | 33,2 | 33,0 | 414,9 | 413 |
| | 28,6* | CCl ₃ -CH(OPO ₃ Na ₂)-CH ₃ | | | | | | | 287,5 | 290 |

*) préparé par l'intermédiaire du sel de Ba, rendement rapporté à l'alcool de départ

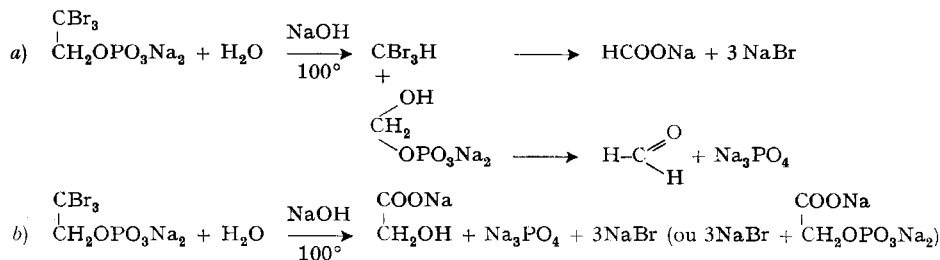
Tableau II. Temps de demi-scission (t_{1/2}) de la fonction monoester phosphorique à 100°, en solution 0,1 M en ester, des esters (β, β, β, -trihalogéno-alcyl)-phosphoriques

| Ester | Milieu | | | Remarques |
|--|-----------------------------------|-----------------------------------|------------------------------------|--|
| | HCl 1N t _{1/2} ester (h) | pH 4,5 t _{1/2} ester (h) | NaOH 1N t _{1/2} ester (h) | |
| CF ₃ CH ₂ OPO ₃ H ₂ | 10 | 4,5 | > 1000 | Pas de F scindable à ces 3 pH |
| CCl ₃ CH ₂ OPO ₃ H ₂ | 10 | 4 | ≤ 150 | à pH 0 (HCl 1N), 8% du Cl sont hydrolysés en 20 h; à pH 4,5, 4% du Cl sont scindés en 5 h; en milieu NaOH 1N, 50% du Cl sont scindés en 72 h (et 33% du P en 98 h) |
| | 14 | 3,5 | ≤ 15 | à pH 14 (NaOH 1N), 85% du Br sont minéralisés en 30 h, au bout de ce même temps 75% du P sont scindés; ensuite la scission du P ne progresse que très lentement |
| CCl ₃ -CHOPO ₃ H ₂ -CH ₃ | 34 | 4 | ≤ 300 | à pH 4,5, 3% du Cl sont scindés en 6 h; en milieu NaOH 1N, en 130 h, 52% du Cl et 16,8% du P sont minéralisés |

Nous avons suivi aussi bien la scission de la fonction ester phosphorique que celle de la fonction halogénée (temps de demi-scission $t_{1/2}$, v. tableau II). Les $t_{1/2}$ en milieu NaOH 1N des acides trichloréthyl-phosphoriques et trichlorisopropylphosphoriques sont extrapolés au temps zéro, étant donné que la scission du groupe C(hal)₃ est plus rapide que celle de la fonction monoester phosphorique.

On constate qu'avec l'augmentation du poids atomique de l'halogène, la vitesse de scission de la fonction ester phosphorique voisine du groupe -C(hal)₃ augmente considérablement. Sans discuter déjà les mécanismes de cette scission alcaline, nous voulons souligner ici uniquement le fait qu'il ne saurait s'agir d'une scission par β -élimination de H...OPO₃⁻ pour les esters trihalogénoéthyls (en effet, il n'y a pas d'hydrogène sur le C β); par extension, nous admettons qu'il en est de même pour le dérivé du trichloro-1,1,1-propanol-2.

Quant à l'élimination de l'halogène en milieu alcalin, on peut écarter l'idée d'une scission de la chaîne carbonique selon *a*), scission qui serait analogue à celle que subit si facilement le groupement C(hal)₃-CO-; il doit s'agir d'une hydrolyse selon *b*).



En effet, dès que l'halogène est minéralisé, la vitesse de libération de l'acide phosphorique tombe pratiquement à zéro, comme c'était à prévoir pour la scission selon *b*) (formation d'esters phosphoriques d'acides α -hydroxycarboxyliques, qui sont stables en milieu alcalin). La scission selon *a*) aurait conduit à un monoester phosphorique d'un groupement acétalique, instable à n'importe quel pH, ce qui est incompatible avec le ralentissement progressif de la minéralisation du phosphore; en outre, une scission selon *a*) aurait abouti à la formation d'acide formique. Or, la recherche de cet acide dans la liqueur d'hydrolyse alcaline a toujours donné un résultat négatif (une prise de la liqueur est réduite par de la poudre de magnésium en milieu HCl, on ajoute une solution sulfurique d'acide chromotopique; il n'y a pas eu de coloration violette, qu'aurait provoquée le formol formé par réduction de HCOOH dans ces conditions). Le mécanisme de la scission est encore à l'étude.

Les auteurs remercient sincèrement la CIBA SOCIÉTÉ ANONYME, à Bâle, de l'aide qu'elle a bien voulu leur accorder pour ce travail.

SUMMARY

Polyphosphoric acid reacts with trifluoroethanol, tribromoethanol and 1,1,1-trichloroisopropanol to yield the corresponding phosphoric monoesters.

These phosphoric monoesters are dephosphorylated in alkaline medium, probably by real hydrolysis.

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