

SUMMARY

The electronic absorption spectra of the azulonium cation (II), the 1,2-benzoazulonium cation (VII), the 5,6-benzoazulonium cation (IX), the cations obtained from 4,5-benzoazulene and the heptalenium cation (V) have been interpreted on the basis of a «*molecules in molecules*» model. The longwave bands of the spectra quoted are shown to be essentially charge-transfer bands, the position of which is indicative of an effective electron affinity of the tropylium cation of $-6,4$ eV and of $-6,2$ eV for the benzotropylium cation.

Due to the absence of a COULOMB-term in the energy of the pure transfer states, the position of the longwave band of the above cations does not depend on the dielectric constant of the solvent. The short wave bands are mostly of the locally excited type.

The calculations indicate that the heptalenium cation is nonplanar, the *cis*-butadiene part of the molecule being twisted out of the plane of the tropylium moiety.

Organisch-chem. Laboratorium der
Eidg. Technischen Hochschule, Zürich

298. Note sur la phosphorylation d'alcools supérieurs¹⁾

par **Emile Cherbuliez, F. Hunkeler, G. Weber et J. Rabinowitz**

(7 VII 62)

En traitant les alcools primaires et secondaires simples (ne possédant pas d'autres groupements fonctionnels dans leurs molécules) par les acides polyphosphoriques, on obtient les monoesters alcoylphosphoriques correspondants^{2) 3)}; mais le rendement de la phosphorylation diminue à mesure que la chaîne carbonée s'allonge, et l'isolement de ces monoesters d'alcools supérieurs devient de plus en plus difficile³⁾.

Nous avons déjà décrit la phosphorylation des alcools simples inférieurs (jusqu'en C₆) par l'oxyde phénylphosphonique; cette méthode conduit exclusivement, avec de bons rendements, aux monoesters phénylphosphoniques correspondants⁴⁾. Nous l'avons appliquée avec le même succès à divers alcools supérieurs (en C₈, C₁₀, C₁₁ et C₁₆). Les sels alcalino-terreux des monoesters obtenus n'étant plus solubles dans l'eau, nous avons mis au point une nouvelle méthode de leur isolement.

0,02 mole d'alcool supérieur et 0,02 éq. d'oxyde phénylphosphonique sont chauffés 24 à 65 h à des températures voisines de 100° (température du bain). Au bout de quelques heures, le mélange devient homogène. Après refroidissement, on reprend la masse réactionnelle par de l'éther et ajoute 4 éq. de triéthylamine. Le phénylphosphonate de triéthylamine est insoluble dans l'éther, alors que le sel du monoester y est soluble. Après filtration, on chasse l'éther et l'excès de triéthylamine

¹⁾ Cette note constitue la XXXVI^e communication de la série: Recherches sur la formation et la transformation des esters; XXXV^e communication. Helv. 45, 2282 (1962).

²⁾ V. p. ex.: E. CHERBULIEZ & H. WENIGER, Helv. 29, 2006 (1946).

³⁾ V. p. ex.: E. CHERBULIEZ & J. RABINOWITZ, Helv. 39, 1844 (1956).

⁴⁾ E. CHERBULIEZ, BR. BAEHLER, F. HUNKELER & J. RABINOWITZ, Helv. 44, 1812 (1961).

Phosphonylation d'alcools supérieurs par l'oxyde phénylphosphonique
(1 éq. d'oxyde par mole d'alcool)

Alcool de départ	Temp. °C	Durée de chauffe h	Monoester obtenu (P. M.)	Rdt %	Analyses					
					F _{calc.} %	F _{tr.} %	P _{calc.} %	P _{tr.} %	Ba _{calc.} %	Ba _{tr.} %
CH ₃ -(CH ₂) ₆ -CH ₂ OH	95	24	$\begin{array}{c} \text{OBa}_{0,5} \\ \diagup \\ \text{C}_6\text{H}_5-\text{P}=\text{O} \\ \diagdown \\ \text{OCH}_2-(\text{CH}_2)_6-\text{CH}_3 \end{array}$ C ₁₄ H ₂₂ O ₃ PBa _{0,5} (338)	55			9,2	9,2	20,3	20,1
CH ₃ -(CH ₂) ₈ -CH ₂ OH	80	65	$\begin{array}{c} \text{OBa}_{0,5} \\ \diagup \\ \text{C}_6\text{H}_5-\text{P}=\text{O} \\ \diagdown \\ \text{OCH}_2-(\text{CH}_2)_8-\text{CH}_3 \end{array}$ C ₁₆ H ₂₆ O ₃ PBa _{0,5} (366)	23*)			8,5	8,0	18,8	18,5
CHF ₂ -(CF ₂) ₉ -CH ₂ OH	100	48	$\begin{array}{c} \text{OBa}_{0,5} \\ \diagup \\ \text{C}_6\text{H}_5-\text{P}=\text{O} \\ \diagdown \\ \text{OCH}_2-(\text{CF}_2)_9-\text{CHF}_2 \end{array}$ C ₁₇ H ₈ O ₃ F ₂₀ PBa _{0,5} (740,9)	55	51,3	51,2	4,2	4,2	9,3	9,3
CH ₃ -(CH ₂) ₁₄ -CH ₂ OH	110	48	$\begin{array}{c} \text{OBa}_{0,5} \\ \diagup \\ \text{C}_6\text{H}_5-\text{P}=\text{O} \\ \diagdown \\ \text{OCH}_2-(\text{CH}_2)_{14}-\text{CH}_3 \end{array}$ C ₂₂ H ₃₈ O ₃ PBa _{0,5} (450)	57			6,9	6,8	15,3	15,5
*) sans récupération du sel barytique de l'ester, resté en solution après précipitation par BaCl ₂										

par distillation sous vide et reprend le résidu par 100 ml d'éther. La solution étherée est traitée par une solution aqueuse de chlorure de Ba; il se forme un précipité gélatineux que l'on filtre. Ce précipité est lavé soigneusement à l'eau (pour éliminer toute trace de chlorure de Ba), puis à l'acétone et à l'éther (pour éliminer toute trace d'alcool n'ayant pas réagi et qui serait encore retenu par le précipité). On sèche le précipité sous vide sur P₂O₅. On obtient ainsi les sels barytiques des monoesters phénylphosphoniques d'alcools supérieurs, avec des rendements de l'ordre de 50%. On peut encore récupérer un peu de produit en traitant le filtrat précédent par un peu d'eau de baryte; il se forme alors un précipité que l'on traite comme précédemment.

Les alcools traités, les rendements obtenus et les résultats analytiques figurent dans le tableau.

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

SUMMARY

Long chain alcohols (C₈ to C₁₆) are easily phosphonylated by means of phenylphosphonic oxide. A novel procedure for the isolation of the baryum salts of these phenylphosphonic monoesters is described.

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