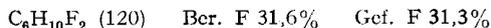


und bei 0° noch eine weitere Stunde gerührt. Es entstand eine Emulsion, die sich allmählich grau und dann braun färbte. Der Fluorwasserstoff wurde abdestilliert, der Rückstand auf Eis gegossen, mit 10-proz. Natriumcarbonat-Lösung neutralisiert, mit Äther extrahiert und getrocknet. Die Destillation ergab: 35,2 g 1,1-Difluorcylohexan vom Sdp. 100–103°; 25,8 g 1-Chlor-1-fluorcylohexan vom Sdp. 103–165°; 2,6 g vom Sdp. 168–175° und 9 g Rückstand. Die erste Fraktion lieferte durch erneute Destillation reines 1,1-Difluorcylohexan bei 100–101°. $n_D^{25} = 1,3916$ (Lit. ¹⁾ Sdp. 100,5°, $n_D^{25} = 1,3906$.



SUMMARY

Reaction of hydrogen fluoride with 1-chloro-cyclohexene in ether solution at 0° C gave 1-fluoro-1-chloro-cyclohexane in 96% yield. The latter, when treated in the presence of cobalt naphthenate with a stream of air, is readily converted to 1-fluoro-cyclohexene.

Technisch-chemisches Laboratorium
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich

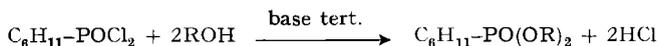
**206. Recherches sur la formation et la transformation des esters XLIII¹⁾
Sur la préparation
de quelques monoesters de l'acide cyclohexanephosphonique**

par **Emile Cherbuliez, M. Gowhari et J. Rabinowitz**

(21 VI 63)

L'acide cyclohexanephosphonique ne se laisse pas (ou guère) estérifier par les alcools; il se comporte donc comme tous les acides du phosphore dans lesquels cet atome est saturé coordinativement (H_3PO_4 , acides phosphoniques^{2) 3)}).

Par contre, le dichlorure cyclohexanephosphonique est transformé par les alcools en diesters correspondants⁴⁾:



Quant aux monoesters, nous avons appliqué avec succès la méthode recourant aux anhydrides (partiels ou complets) d'acides phosphoniques pour leur préparation^{3) 5)}.

L'anhydride (oxyde) cyclohexanephosphonique s'obtient difficilement, avec de mauvais rendements (10–15%), par réaction entre dichlorure et acide libre (la masse réactionnelle reprise par du benzène chaud, du chloroforme chaud ou du dioxanne chaud ne donne aucun précipité après refroidissement; avec l'éther de pétrole, il

¹⁾ XLII^e Communication: *Helv.* **46**, 1448 (1963).

²⁾ E. CHERBULIEZ, G. WEBER & J. RABINOWITZ, *Helv.* **45**, 2665 (1962).

³⁾ E. CHERBULIEZ, BR. BHLER, F. HUNKELER & J. RABINOWITZ, *Helv.* **44**, 1812 (1961).

⁴⁾ A. J. CASTRO & W. E. ELWELL, *J. Amer. chem. Soc.* **72**, 2275 (1950).

⁵⁾ E. CHERBULIEZ, F. HUNKELER & J. RABINOWITZ, *Helv.* **44**, 1802 (1961).

Tableau I. Préparation de monoesters cyclohexanephosphoniques par action d'acide poly-cyclohexanephosphonique sur des alcools

Acide cyclohexane-phosphonique transformé en acide poly-cyclohexane-phosphonique g	Degré de condensation n *	Alcool utilisé (g)	Température °C	Durée de chauffe h	Alcoyl-cyclohexane-phosphonate de Ba obtenu: alcoyl	Rendement ** (%)	Remarques
1,4	~ 2,2	CH ₃ OH (10)	à reflux	24	méthyl	65	Alcoolyse totale des liaisons -P-O-P-
5,0	~ 1,9	CH ₃ CH ₂ CH ₂ OH (15)	100	38	propyl-1	32	Alcoolyse partielle des liaisons -P-O-P-
2,2	~ 2,1	CH ₃ (CH ₂) ₆ CH ₂ OH (5)	110	48	octyl-1	55	Alcoolyse totale des liaisons -P-O-P-
3,2	~ 1,9	ClCH ₂ CH ₂ OH (3)	100	28	chloro-2-éthyl-1	27	Alcoolyse partielle des liaisons -P-O-P-
6,4	~ 1,9	HOCH ₂ CH ₂ OH (7)	100	20	hydroxy-2-éthyl-1	18	Alcoolyse partielle des liaisons -P-O-P-
2,6	~ 1,9	(5)	100	36	hydroxy-2-éthyl-1 de Ca	11	Alcoolyse partielle des liaisons -P-O-P-
5	~ 1,9	HOCH ₂ CH ₂ CH ₂ OH (10)	100	20	hydroxy-3-propyl-1	23	Alcoolyse partielle des liaisons -P-O-P-

*) Le facteur n déterminé par titrage acidimétrique en milieu aqueux (ou par différence de poids) est probablement inférieur à la réalité.

**) Rendement rapporté à l'acide cyclohexanephosphonique de départ.

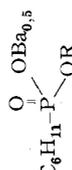


Tableau II. Analyses des monoesters cyclohexanephosphoniques du tableau I:

R	Formule brute	(P. M.)	Analyses					
			P. calc. %	P. tr. %	Ba calc. %	Ba tr. %	Ca calc. %	Ca tr. %
-CH ₃	C ₇ H ₁₄ O ₃ PBa _{0,5}	(245,7)	12,6	12,1	27,8	27,6		
-CH ₂ CH ₂ CH ₃	C ₉ H ₁₈ O ₃ PBa _{0,5}	(273,7)	11,3	11,1	25,1	24,1		
-CH ₂ -(CH ₂) ₆ -CH ₃	C ₁₄ H ₂₈ O ₃ PBa _{0,5}	(343,7)	9,0	9,2	19,9	18,7		
-CH ₂ CH ₂ Cl	C ₈ H ₁₅ O ₃ ClPBa _{0,5}	(294,2)	10,5	10,5	23,4	24,0		12,5
-CH ₂ CH ₂ OH	C ₈ H ₁₆ O ₄ PBa _{0,5}	(275,7)	11,2	11,3	22,4	22,2	8,8	8,5
-CH ₂ CH ₂ OH	C ₈ H ₁₆ O ₄ PCa _{0,5}	(227)	13,6	13,4				
-CH ₂ CH ₂ CH ₂ OH	C ₉ H ₁₈ O ₄ PBa _{0,5}	(289,7)	10,7	10,7	23,7	24,1		

se forme un faible précipité d'oxyde cyclohexanephosphonique impur; ce dernier donne par réaction avec du méthanol anhydre, l'acide monométhyl-cyclohexanephosphonique). Mais les acides poly-cyclohexanephosphoniques se forment très facilement par déshydratation thermique de l'acide cyclohexanephosphonique. C'est avec ces acides polyphosphoniques que nous avons préparé par le procédé habituel toute une série d'acides monoalcoyl-cyclohexanephosphoniques.

a) *Acides poly-cyclohexanephosphoniques*. On introduit 0,05 mole d'acide cyclohexanephosphonique⁶⁾ dans un ballon plongeant dans un bain d'huile dont on porte graduellement la température à 180–190°. Dès que la température atteint 100°, on fait le vide (trompe à eau) et maintient cette température et ce vide 96 à 160 h. Au bout de ce laps de temps, il s'est formé un acide polycyclohexanephosphonique de la formule globale $(C_6H_{11}PO_2)_n + H_2O$ où n varie de 1,9 à 2,2 (le produit avec $n = 2$ correspond à l'acide pyrocyclohexanephosphonique $C_6H_{11}-PO-O-OP-C_6H_{11}$), ce que



l'on constate soit par la perte de poids (perte d'environ 0,025 mole d'eau), soit par un dosage acidimétrique (l'acidité initiale titrable entre méthylorange et phénolphtaléine de l'acide cyclohexanephosphonique a presque entièrement disparu). Les indices de condensation trouvés sont probablement un peu inférieurs à la réalité à cause de l'hydrolyse acide relativement aisée des acides poly-cyclohexanephosphoniques.

b) *Acides monoalcoyl-cyclohexanephosphoniques*. Dans le ballon qui a servi à sa préparation, l'acide polycyclohexanephosphonique obtenu à partir de 0,03 mole d'acide cyclohexanephosphonique est chauffé avec 0,03 à 0,09 mole d'alcool anhydre (excès) 20 à 40 h, à 80–120°. Après refroidissement, on introduit de l'eau dans le ballon (dans le cas d'alcools volatils, on élimine d'abord leur excès dans le vide) et amène la solution (ou le mélange si la masse réactionnelle ne se dissout pas entièrement dans l'eau) au pH 8,2 environ, par le carbonate d'un métal alcalino-terreux d'abord, par l'hydroxyde correspondant ensuite. On ajoute à ce mélange 1 vol. d'alcool afin de précipiter complètement le cyclohexanephosphonate alcalino-terreux, alors que le sel alcalino-terreux du monoester reste en solution. On filtre, lave le précipité à l'alcool et évapore le filtrat à sec sous vide. Le résidu est additionné d'acétone; le monoalcoyl-cyclohexanephosphonate alcalino-terreux reste suspendu dans l'acétone comme précipité solide; le précipité est pur généralement. Pour y déceler la présence éventuelle de cyclohexanephosphonate alcalino-terreux, on titre une prise dissoute dans l'eau (éventuellement en présence d'un léger excès d'acide sulfurique ou d'acide chlorhydrique, dans le cas de monoesters peu solubles): il ne doit pas y avoir d'acidité titrable entre méthylorange et phénolphtaléine. Si le précipité n'est pas pur, on le dissout dans le minimum d'eau, ajoute 1 à 2 vol. d'alcool, filtre et évapore le filtrat à sec sous vide. Le résidu, repris par de l'acétone, fournit alors du monoalcoyl-cyclohexanephosphonate alcalino-terreux pur. Les rendements sont de 20 à 65% par rapport à l'acide cyclohexanephosphonique mis en œuvre (sans tenir compte de l'acide récupéré sous forme de sel alcalino-terreux).

Les alcools traités, les conditions de phosphorylation et les rendements obtenus figurent dans le tableau I, les résultats analytiques sont consignés dans le tableau II.

Les rendements les plus bas sont obtenus avec les glycols, car l'acidité présente dès le début de la réaction favorise probablement l'éthérification intra- ou intermoléculaire de ces produits.

La phosphorylation des alcools (non sensibles aux acides) se fait donc facilement par l'acide polycyclohexanephosphonique et conduit aux monoesters cyclohexanephosphoniques exclusivement.

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

⁶⁾ L'acide cyclohexanephosphonique et son dichlorure ont été préparés selon J. O. CLAYTON & W. L. JENSEN, J. Amer. chem. Soc. 70, 3880 (1948).

SUMMARY

Poly-cyclohexanephosphonic acid is obtained very easily by heating cyclohexanephosphonic acid, under reduced pressure, at 180–190°C, for 96 to 150 hours.

The poly-cyclohexanephosphonic acid thus obtained yields with alcohols the corresponding alkyl cyclohexanephosphonic monoesters $C_6H_{11}PO(OH)(OR)$ exclusively.

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

207. Recherches sur la formation et la transformation des esters XLIV¹⁾

Sur l'action de l'oxyde phénylphosphonique sur des alcools non saturés, des hydroxy-éthers, des alcools cycliques et le phénol

par Emile Cherbuliez, St. Čolak-Antić, A. Gabbai, F. Hunkeler,
M. Gowhari et J. Rabinowitz

(21 VI 63)

Nous avons déjà montré que par action de l'oxyde phénylphosphonique sur différents types d'alcools, on obtenait exclusivement les monoesters phénylphosphoniques correspondants²⁾, selon:



Cette réaction se fait tout aussi bien avec les alcools primaires ou secondaires que tertiaires. Lorsque les alcools à phosphoryler sont sensibles à l'acidité formée en cours de réaction, on pallie cet inconvénient en travaillant en présence d'une base tertiaire. C'est le cas des alcools tertiaires³⁾ et des alcools terpéniques⁴⁾.

Si l'alcool mis en œuvre contient d'autres groupements fonctionnels, ceux-ci sont généralement conservés après phosphorylation. Font exception notamment: le groupement $-CN$ lorsqu'il est porté par le carbone hydroxylé, dans ce cas il y a formation d'un dérivé phosphorylé cyclique pentagonal, qui donne par action de l'eau l'acide α -carbamidoalcoyl-phénylphosphonique correspondant⁵⁾; le groupement ester carboxylique qui, dans certains cas, peut subir une acidolyse par la fonction acide phosphonique de l'ester monoalcoyl-phénylphosphonique formé, ainsi que nous le verrons dans un prochain mémoire.

Nous examinerons ici l'action de l'oxyde phénylphosphonique sur quelques alcools non saturés (primaires et tertiaire), sur quelques hydroxy-éthers, sur un alcool cyclique aliphatique (cyclohexanol), sur un alcool araliphatique (alcool benzylique), sur le phénol et enfin sur des diols cycliques.

¹⁾ XLIII^e Communication: *Helv.* **46**, 1820 (1963).

²⁾ E. CHERBULIEZ, BR. BAEHLER, F. HUNKELER & J. RABINOWITZ, *Helv.* **44**, 1812 (1961).

³⁾ E. CHERBULIEZ, BR. BAEHLER, A. YAZGI & J. RABINOWITZ, *Gazz. chim. ital.* **93**, 146 (1963).

⁴⁾ E. CHERBULIEZ, G. WEBER, A. YAZGI & J. RABINOWITZ, *Helv.* **45**, 2652 (1962).

⁵⁾ E. CHERBULIEZ, F. HUNKELER & J. RABINOWITZ, *Helv.* **45**, 2660 (1962).