

275. Note sur les anhydrides et monoesters méthanephosphoniques et dodécane phosphoniques¹⁾

par Emile Cherbuliez, G. Weber et J. Rabinowitz

(8 VII 63)

Nous avons préparé les anhydrides (oxydes) respectivement méthanephosphonique et dodécane phosphonique en chauffant les acides correspondants avec leur dichlorure, selon un procédé général connu depuis longtemps²⁾:



A partir de ces anhydrides, qui sont de nouveau des polymères $(\text{R}-\text{PO}_2)_n$, nous avons obtenu, par réaction avec des alcools $\text{R}'\text{OH}$, les monoesters $\text{R}-\text{PO}(\text{OR}')\text{OH}$ ³⁾.

A. *Anhydrides alcanephosphoniques.* – a) *Anhydride (ou oxyde) méthanephosphonique:* L'acide méthanephosphonique⁴⁾ obtenu par condensation du dibutylphosphite sodique avec l'iode de méthyle, suivie d'hydrolyse n'était pas pur. Nous l'avons purifié en le transformant par PCl_5 en dichlorure (distillable) et en hydrolysant ce dernier.

17,7 g (0,185 mole) d'acide méthanephosphonique et 29,4 g (0,22 mole) de dichlorure méthanephosphonique⁵⁾ sont chauffés 3 h à 140°. On met alors le vide (pompe à eau) pendant 15 min afin d'éliminer le gaz chlorhydrique encore retenu et, autant que possible, l'excès de dichlorure. Après refroidissement, on traite le résidu pâteux par 200 ml de chloroforme anhydre et chauffe à reflux jusqu'à dissolution complète du résidu. A ce moment, on introduit 2 à 3 g de noir animal, continue le chauffage pendant quelques minutes, et filtre à chaud. La solution abandonnée plusieurs jours à -20° laisse déposer une première fraction d'oxyde méthanephosphonique, que l'on filtre, lave au chloroforme et sèche sous vide. Le filtrat est concentré à 100 ml environ et abandonné à nouveau à -20° . Au bout de quelques jours, on obtient une deuxième portion d'oxyde, et ainsi de suite. Les quatre premières fractions recueillies pèsent 16 g (rdt 55%). Le dernier filtrat est soit abandonné à nouveau à -20° , soit débarrassé du chloroforme en vue de la récupération de l'acide méthanephosphonique (après hydrolyse de ce résidu). L'oxyde méthanephosphonique ainsi obtenu est pur (F. 122–142°).

$(\text{CH}_3\text{O}_2\text{P})_n$	Calc. C 15,4	H 3,85	P 39,8%	P.ég. 78
	Tr. „ 15,3	„ 4,22	„ 37,26%	„ 78

Il s'agit probablement d'un mélange de polymères de formule $(\text{CH}_3\text{PO}_2)_n$; une fois cristallisé, le produit est très peu soluble dans les solvants usuels et notamment dans le camphre fondu (détermination du p. mol. selon RAST non réalisable).

¹⁾ Cette note constitue la XLVI^e communication de la série « Recherches sur la formation et la transformation des esters ». XLV^e communication: Helv. 46, 1827 (1963).

²⁾ A. MICHAELIS & F. ROTHE, Ber. deutsch. chem. Ges. 25, 1748 (1892).

³⁾ E. CHERBULIEZ, G. WEBER & J. RABINOWITZ, Helv. 45, 2665 (1962).

⁴⁾ G. M. KOSOLAPOFF, J. Amer. chem. Soc. 67, 1180 (1945).

b) *Anhydride (ou oxyde) dodécane phosphonique*. 13 g (0,052 mole) d'acide dodécane phosphonique⁴⁾ et 18 g (0,063 mole) de son dichlorure⁷⁾ sont chauffés 2 h à 160°; on fait alors le vide et maintient la masse encore 1 h à cette température. Après refroidissement, on chauffe le résidu avec 200 ml de tétrahydrofuranne à reflux jusqu'à dissolution. Abandonné à -20° pendant 2 jours, cette solution laisse déposer une première portion d'oxyde que l'on filtre, lave et sèche sous vide. Le filtrat concentré à demi-volume est à nouveau abandonné à -20°, etc. On répète cette opération jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de formation de précipité d'oxyde. A ce moment, on peut récupérer de la solution tétrahydrofurannique, les produits de départ qui n'ont pas réagi (évaporation du tétrahydrofuranne, addition d'eau pour hydrolyser le dichlorure présent et récupération du tout sous forme d'acide dodécane phosphonique, qui peut servir à une deuxième préparation). On obtient au total 20 g (80%) d'anhydride dodécane phosphonique pur, F. 94-95°; p. mol. (déterminé dans le camphre selon RAST) env. 850 (n = 3,7).

(C₁₂H₂₅O₂P)_n (p. éq. 232) Calc. C 62,0 H 10,85 P 13,4% Tr. C 61,8 H 10,90 P 13,4%

B. *Monoesters alcanephosphoniques*. - a) *Monoesters méthane phosphoniques*. 0,01 éq.-g d'oxyde et 0,01 à 0,05 mole d'alcool (excès d'alcool) sont chauffés 14 à 36 h à 80-100°. Après refroidissement, on reprend la masse réactionnelle par de l'eau et neutralise cette solution par le carbonate d'un métal alcalino-terreux d'abord et par l'hydroxyde correspondant ensuite, jusqu'à pH 8,2 env. On ajoute 1 à 2 vol. d'alcool pour précipiter complètement le méthane phosphonate alcalino-terreux, filtre et évapore le filtrat à sec sous vide. Le résidu visqueux, traité par de l'acétone, laisse déposer un précipité de monoalcoylméthane phosphonate alcalino-terreux pur. Dans le cas de la N-méthylcolamine, on neutralise le mélange réactionnel par un excès de chaux, ajoute 2 vol. d'alcool, filtre et évapore le filtrat à sec sous vide. Le résidu, traité par de l'acétone, laisse déposer le (méthylamino-2-éthyl-1)-méthane phosphonate de calcium.

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

b) *Monoesters dodécane phosphoniques*. 0,01 éq.-g d'oxyde et 0,01 à 0,05 mole d'alcool (excès) sont chauffés 20 à 50 h à 80-100°. Après refroidissement, on reprend la masse réactionnelle par env. 50 ml d'éther et ajoute env. 20 ml d'une solution aqueuse conc. de chlorure de calcium. On agite convenablement (dans une ampoule à décanter p. ex.); il se forme un léger trouble. On ajoute alors petit à petit de la triéthylamine, agite soigneusement, et ainsi de suite jusqu'à formation d'un précipité (à ce moment, le pH est encore acide, env. 3,5). On filtre, lave le précipité à l'eau et le sèche sous vide. On obtient ainsi le monoalcoyl-dodécane phosphonate de calcium pur, avec un rendement de l'ordre de 50%. Nous avons pu obtenir de cette façon le monoester du glycol (voir tableaux I et II) alors que les monoesters dodécane phosphoniques de l'éthanol et du propane diol-1,3 étaient souillés par du dodécane phosphonate de calcium.

L'isolement de monoesters dodécane phosphoniques d'alcools supérieurs est à nouveau fort simple. En effet, on reprend le mélange réactionnel par 30 ml d'éthanol, et ajoute une solution de 0,02 éq.-g de NaOH dans 50 ml d'eau. Il se forme un précipité d'alcoyl-dodécane phosphonate de Na (le dodécane phosphonate de sodium est soluble dans l'alcool aqueux) que l'on filtre, lave soigneusement à l'eau et à l'acétone (pour éliminer le dodécane ou l'alcool supérieur encore retenu par le précipité). Nous avons ainsi préparé le dodécyl-1-dodécane phosphonate de sodium, rendement 50% (voir tableaux I et II).

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

⁵⁾ A. W. HOFMANN, Ber. deutsch. chem. Ges. 6, 306 (1873).

⁶⁾ L'oxydation quantitative (en H₃PO₄) du phosphore des dérivés méthane phosphoniques est difficile à réaliser; les meilleurs résultats sont obtenus par désagrégation sulfonitrique en présence d'un peu d'acide perchlorique.

⁷⁾ G. GEISELER, F. ASINGER & M. FEDTKE, Chem. Ber. 93, 765 (1960).

Tableau I. Préparation de monoesters méthanéphosphoniques et dodécanéphosphoniques (rendements rapportés à l'oxyde phosphonique)

Oxyde	(g)	Alcool	(g)	Temp. de chauffe	Durée de chauffe	Monoester obtenu	(g)	Rdt %	Remarques
				°C	h				
$(\text{CH}_3\text{PO}_2)_n$	(0,78)	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	(4)	100	14	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OP(O)}(\text{OBa}_{0,5})(\text{CH}_3)$	(1)	49	
$(\text{CH}_3\text{PO}_2)_n$	(0,78)	$\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	(4)	80	36	$\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OP(O)}(\text{OBa}_{0,5})(\text{CH}_3)$	(1)	45	
$(\text{CH}_3\text{PO}_2)_n$	(4,68)	$\text{HN}(\text{CH}_3)\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	(9)	100	14	$\text{HN}(\text{CH}_3)\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{OP(O)}(\text{OCa}_{0,5})(\text{CH}_3)\cdot\text{H}_2\text{O}$	(1,7)	15	Réaction sous agitation
$(\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{PO}_2)_n$	(2,32)	$\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	(4)	80	48	$\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OP(O)}(\text{OCa}_{0,5})(\text{C}_{12}\text{H}_{25})$	(1,3)	41,5	Pour terminer, on chauffe 2 h à 100°
$(\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{PO}_2)_n$	(2,32)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{-CH}_2\text{OH}$	(2,5)	100	16	$\text{CH}_3\text{-}(\text{CH}_2)_{10}\text{-CH}_2\text{OP(O)}(\text{ONa})(\text{C}_{12}\text{H}_{25})$	(2,2)	50	

Tableau II. Analyses des monoesters du tableau I

Monoester	Formule brute			Analyses						
	N ^{calc.} %	N ^{tr.} %	P ^{calc.} %	P ^{tr.} %	Ba ^{calc.} %	Ba ^{tr.} %	Ca ^{calc.} %	Ca ^{tr.} %	P. M. calc.	P. M. tr.
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OP}(\text{CH}_3)(\text{O})(\text{OBa}_{0,5})$			15,1	14,3	33,4	33,0			205,7	
$\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OP}(\text{CH}_3)(\text{O})(\text{OBa}_{0,5})$			14,0	13,8	31,0	30,0			221,7	
$(\text{CH}_3)\text{NH-CH}_2\text{CH}_2\text{OP}(\text{CH}_3)(\text{O})(\text{OCa}_{0,5})\cdot\text{H}_2\text{O}$	7,4	7,5	16,3	17,2			10,5	10,9	190	200
$\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OP}(\text{C}_{12}\text{H}_{25})(\text{O})(\text{OCa}_{0,5})$			9,9	9,9			6,4	6,3	313	
$\text{CH}_3\text{-}(\text{CH}_2)_{10}\text{-CH}_2\text{OP}(\text{C}_{12}\text{H}_{25})(\text{O})(\text{ONa})$			7,0	7,2					440,4	

SUMMARY

The preparation of methanephosphonic oxide and dodecanephosphonic oxide is described.

Reacted with alcohols, these oxides yield the corresponding phosphonic monoesters exclusively.

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

276. Recherches sur la formation et la transformation des esters XLVII¹⁾

Sur les monoesters de divers acides du phosphore et sur leur vitesse de scission à différents pH

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

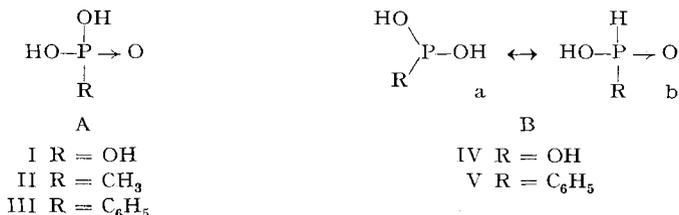
Dédié au Professeur TH. POSTERNAK pour son 60^e anniversaire

(15 VIII 63)

Les composés les plus stables du phosphore sont ceux dont l'atome de P est tétracoordiné avec des atomes électronégatifs de volume moyen, et tout particulièrement ceux dont le phosphore est entouré de 4 atomes d'oxygène.

En envisageant plus spécialement le cas de la liaison directe du phosphore avec des atomes d'oxygène ou de carbone, on peut donc s'attendre à une différence de comportement entre les acides du P tétracoordiné (par 4 atomes d'oxygène, 3 O et 1 C ou 1 N, ou d'autres atomes de volume semblable, notamment C ou N) et ceux qui possèdent un indice de coordination inférieur (ou qui portent au moins 1 H sur le phosphore).

C'est sous cet aspect que nous avons comparé entre eux quelques acides du P appartenant à ces 2 types; le type A, tétracoordiné avec O (éventuellement C): acides orthophosphoriques, méthane- et benzène-phosphoniques; et le type B, tricoordiné avec ces mêmes éléments: acides phosphoreux et benzènephosphineux.



Pour les dérivés du type B, on peut admettre a priori l'existence d'une forme tricoordinée (a) à côté de la forme tétracoordinée avec 1 H sur le phosphore (b).

¹⁾ XLVI^e communication: *Helv. 46*, 2461 (1963).