

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**

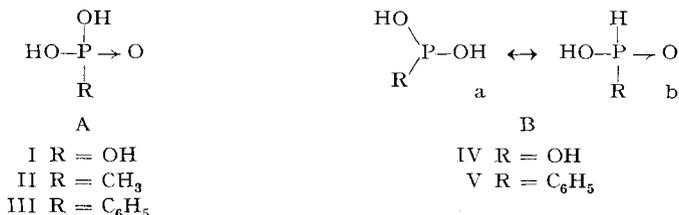
Dédié au Professeur TH. POSTERNAK pour son 60^e anniversaire

(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).

Les spectres RAMAN²⁾ et de RMN.³⁾ montrent l'existence de la liaison P–H dans l'acide phosphoreux (IV, forme b). Toutefois la multiplicité des réactions auxquelles se prête cet acide, et notamment les réactions d'oxydation⁴⁾, rendent plausible l'hypothèse selon laquelle la forme IVa peut intervenir comme état transitoire dans divers types de réaction.

Mais une fois que l'atome d'hydrogène sur le P dans IVb est remplacé par un C (dans les cas examinés par nous: reste d'hydrocarbure), on aboutit à un corps tel que II ou III, du type A, avec suppression de la tautomérie $a \leftrightarrow b$.

Estérification directe de quelques acides du P avec des alcools inférieurs

1. *Acides du type A (I, II et III)*. Dans un ballon taré, on introduit 0,1 mole de l'acide et 50 ml (env. 0,85 mole) d'éthanol anhydre, et chauffe 7 h à reflux. Après refroidissement, on chasse l'excès d'alcool sous vide et détermine l'augmentation de poids. Les titrages (acidimétriques et P minéral) confirment qu'il n'y a pas eu d'estérification. Si on traite le résidu avec de l'alcool à nouveau à reflux pendant 1 nuit, et que l'on chasse ensuite l'excès d'alcool, l'augmentation de poids est à nouveau négligeable.

Acides ainsi traités: acides orthophosphorique (I), méthane phosphonique (II) et benzène phosphonique (III).

D'ailleurs, il est déjà connu que l'acide orthophosphorique ne peut guère être estérifié par l'action directe d'un alcool et même au bout de 22 jours de chauffe à 80°, on n'obtient qu'un rendement de 2,5% en monoester éthyl-phosphorique⁵⁾.

2. *Acides du type B (IV et V)*. – a) *Acide phosphoreux (IV)*. On introduit dans un ballon 8,2 g (0,1 mole) de H_3PO_3 (poids total 119,71 g) et 50 ml d'éthanol anhydre. On chauffe le tout 7 h à reflux. Après refroidissement, on chasse l'excès d'éthanol et l'eau formée sous vide. L'augmentation de poids est de 1,54 g, ce qui correspondrait à l'estérification de 0,055 mole d'alcool.

Le résidu est dissout dans l'éther. On verse la solution éthérée, sous agitation, dans une suspension aqueuse de carbonate de Ba. Dès que le dégagement de CO_2 a cessé et que le pH a atteint une valeur de 5 env., on sépare les 2 couches. La solution éthérée est séchée sur $CaCl_2$ anhydre; après filtration, on chasse l'éther sous vide. Il ne reste pratiquement pas de résidu.

La solution aqueuse (contenant en suspension le carbonate de Ba en excès) est neutralisée par $Ba(OH)_2$ à pH 8,2. On ajoute 2 vol. d'éthanol, filtre et évapore le filtrat à sec sous vide. Le résidu, repris à l'acétone, laisse déposer l'éthyl-phosphite de Ba, que l'on filtre et sèche sous vide sur P_2O_5 . On obtient 3,0 g de monoester; rdt 17%.

La différence entre le rendement en produit isolé et celui calculé d'après l'augmentation de poids provient du fait qu'une fraction importante du monoester phosphoreux est hydrolysée au cours des opérations d'isolement.

L'estérification directe de l'acide phosphoreux par l'éthanol est déjà connue⁴⁾; nous avons uniquement travaillé dans d'autres conditions, qui sont celles que nous avons utilisées pour les autres acides du phosphore ici décrits.

b) *Acide benzène phosphineux (V)*. 14,2 g (0,1 mole) d'acide benzène phosphineux $C_6H_5-PO_2H_2$ et 30 ml d'alcool sont chauffés 14 h à reflux. Après refroidissement, on distille sous vide l'excès d'alcool, ainsi que l'eau qui s'est formée dans le cas d'une estérification. L'augmentation du poids du résidu est de 0,73 g (26% d'estérification). Si on répète 2 fois cette opération, l'augmentation totale du poids du résidu est de 1,13 g (soit 40% d'estérification). Le résidu est repris par l'éther.

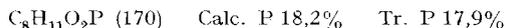
²⁾ A. SIMON & F. FEHER, Z. anorg. allg. Chem. 230, 289 (1936).

³⁾ H. S. GUTOWSKY, D. W. MCCALL & C. P. SLICHTER, J. chem. Physics 21, 279 (1953).

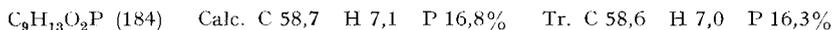
⁴⁾ V. p. ex.: PASCAL, Nouveau Traité de Chimie Minérale, vol. X, 810–811 (1956); Editeurs: Masson & Cie, Paris.

⁵⁾ E. CHERBULIEZ & J. P. LEBER, Helv. 35, 644 (1952).

L'extrait étheré est débarrassé de l'acide benzènephosphineux (qui est peu soluble dans l'éther) par lavage avec de l'hydrogénocarbonate de Na aqueux jusqu'à neutralité, lavé à l'eau et séché sur CaCl_2 anhydre. On filtre, évapore l'éther et fractionne le résidu sous vide. On obtient 2,0 g de monoester éthyl-benzènephosphineux, Eb. 80–85°/0,2 Torr, rendement 12%.



En traitant l'acide benzènephosphineux par le propanol et en procédant comme plus haut, on note une augmentation totale du poids du résidu de 2,87 g, ce qui correspond à une estérification de 65%. On chasse alors l'excès de propanol sous vide et fractionne le résidu sous vide poussé (pompe à huile). On obtient une fraction de 4,5 g, Eb. 95–99°/0,3 Torr, constituée par du monoester propyl-benzènephosphineux pur, rdt 24,5%. Ce produit a une odeur désagréable (traces de phosphine due à la décomposition d'un peu d'acide benzènephosphineux) mais qui disparaît au bout de quelques jours pour céder la place à une odeur fruitée agréable.



Il ressort nettement de cette étude que les acides du P du type A (saturés au point de vue coordinatif) ne se laissent guère estérifier directement par les alcools, alors que ceux du type B (pouvant donner naissance à des produits tautomères tricoordinés) le sont facilement.

Scission des monoesters de quelques acides du phosphore à différents pH. –

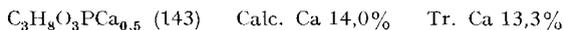
Toutes les scissions ont été effectuées en solution 0,1M en ester, à 100°, et à des pH compris entre –0,3 (HCl 2N) et 14,3 (NaOH 2N).

Dans ces conditions, la scission de la fonction monoester se fait selon une cinétique du premier ordre.

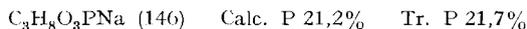
Nous avons suivi la vitesse de scission de la fonction monoester phosphorique par précipitation de H_3PO_4 formé, comme phosphomolybdate d'ammonium; celle de la fonction monoester phosphonique, par titrage entre méthylorange (MO) et phénol-phtaléine (PP) de la 2^e acidité de l'acide phosphonique libéré; celle de la fonction monoester phosphoreux, également par titrage de la 2^e acidité (entre MO et PP) de H_3PO_3 ; et enfin celle de la fonction monoester benzènephosphineux, par titrage de l'acidité unique, forte (au MO) de l'acide benzènephosphineux.

Les monoesters éthyl-phosphorique⁶⁾, propargyl-phosphorique⁷⁾, éthyl-benzènephosphonique⁸⁾ et propargyl-benzènephosphonique⁹⁾ ont été préparés par des méthodes que nous avons déjà décrites.

Le monoester éthyl-méthanephosphonique a été préparé par action de l'éthanol sur l'anhydride (oxyde) méthanephosphonique⁴⁾; nous l'avons isolé sous forme de sel calcique de la façon habituelle, avec un rendement de 63%.



Afin d'éviter l'action catalytique de l'ion calcium sur la scission de la fonction monoester phosphonique, nous avons transformé le sel calcique en sel sodique. On dissout le sel calcique dans H_2O , ajoute la quantité calculée de Na_2CO_3 , filtre le carbonate de Ca formé et évapore le filtrat à sec sous vide. Le résidu pulvérulent est constitué par l'éthyl-méthanephosphonate de Na pur (rdt presque quantitatif).



⁶⁾ E. CHERBULIEZ & J. RABINOWITZ, *Helv.* 39, 1845 (1956).

⁷⁾ E. CHERBULIEZ, G. CORDANI & J. RABINOWITZ, *Helv.* 43, 863 (1960).

⁸⁾ E. CHERBULIEZ, F. HUNKELER & J. RABINOWITZ, *Helv.* 44, 1802, 1812 (1961).

⁹⁾ E. CHERBULIEZ, BR. BAHLER, H. PROBST & J. RABINOWITZ, *Helv.* 45, 2656 (1962).

Les monoesters phosphoreux et benzène-phosphineux sont très labiles en milieu acide; en milieu HCl 1N, ils sont scindés avec une vitesse de l'ordre de 10^3 fois supérieure à celle des monoesters phosphoriques ou phosphoniques correspondants.

A pH 4,5, seul le monoester phosphorique est scindé, les monoesters phosphoniques et phosphoreux étant stables à ce pH.

En milieu fortement alcalin (NaOH 1N) seuls les monoesters phosphoreux et benzène-phosphineux sont scindés très rapidement; en milieu NaOH 1N, la vitesse de scission de la fonction monoester phosphoreux est de l'ordre de 10^6 fois supérieure à celle de la fonction monoester phosphorique ou phosphonique correspondante.

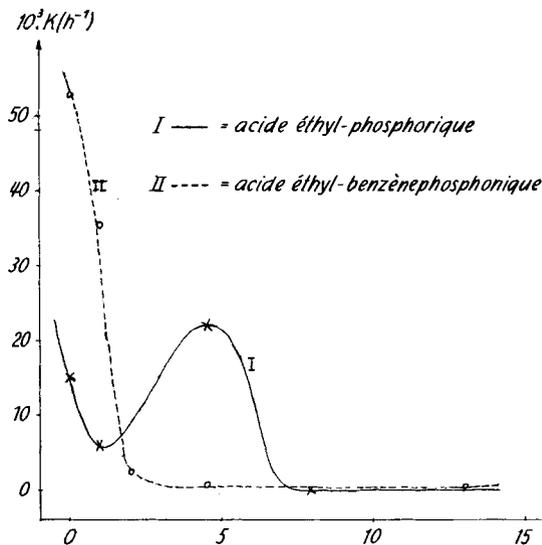


Fig. 1. Constantes de vitesse de scission des acides éthyl-phosphorique et éthyl-benzène-phosphonique à 100° , en sol. 0,1M en ester, en fonction du pH

Par conséquent, les monoesters des acides du type B (acides non saturés du point de vue coordinatif ou à possibilité d'une forme de ce type) sont beaucoup plus labiles en milieu acide et surtout en milieu alcalin, que les monoesters correspondants des acides du phosphore du type A (saturés au point de vue coordinatif).

Le monoester méthane-phosphonique est scindé plus lentement que le monoester benzène-phosphonique correspondant; un reste phényle fixé sur le P affaiblit donc davantage la liaison P-O-R qu'un reste méthyle ou alcoyle.

Le monoester éthyl-benzène-phosphineux est scindé si rapidement, qu'il n'est guère possible de suivre la vitesse de cette scission à 100° ; cette vitesse est déjà très grande à température ambiante.

Si on trace la courbe des constantes de vitesse de scission de la fonction monoester phosphorique en fonction du pH, on note 2 extrema, 1 minimum à pH env. 1 et un maximum à pH 4,5 (courbe I fig. 1); dans le cas d'un monoester phosphorique labile en milieu alcalin, tel que l'acide propargyl-phosphorique, on observe un troisième extremum, soit un minimum à pH env. 12,5 (courbe I, fig. 2).

La courbe des constantes de vitesse de scission d'un monoester phosphonique en fonction du pH ne présente pas de point extrême (du moins pas jusqu'au pH 14; voir courbe II, fig. 1); dans le cas d'un ester phosphonique labile en milieu alcalin, tel

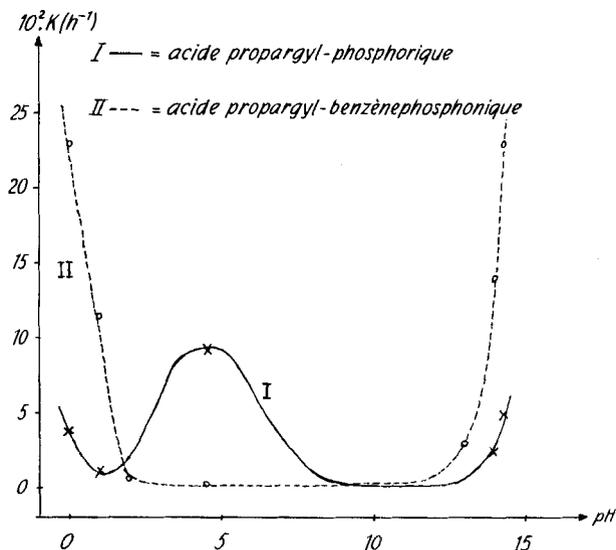


Fig. 2. Constantes de vitesse de scission des acides propargyl-phosphorique et propargyl-benzène phosphonique, à 100° , en sol. 0,1M en ester, en fonction du pH

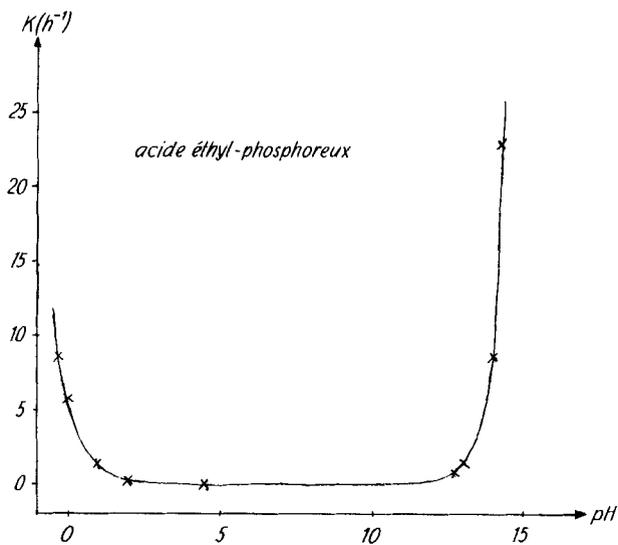


Fig. 3. Constantes de vitesse de scission de l'acide éthyl-phosphoreux à 100° , en sol. 0,1M en ester, en fonction du pH

Temps de demi-scission ($t_{1/2}$), à 100°, de quelques monoesters de divers acides du phosphore, en solution 0,1M en ester ($t_{1/2}$ en h, K en h⁻¹)

Monoester	Milieu					
	HCl 2N $t_{1/2}$ K	HCl 1N $t_{1/2}$ K	HCl 0,1N $t_{1/2}$ K	HCl 0,01N $t_{1/2}$ K	pH 4,5 $t_{1/2}$ K	
Ac. éthyl-phosphorique ⁶⁾		46	115	0,006	31	0,022
Ac. propargyl-phosphorique ⁷⁾		18	~50	~0,014	7,5	0,092
Ac. éthyl-benzènephosphonique ⁸⁾		13	20	0,035	250	>500
Ac. propargyl-benzènephosphonique ⁸⁾		3	6	0,115	~100	>2000
Ac. éthyl-méthanephosphonique		30	70	0,01	>2000	<0,0003
Ac. éthyl-phosphoreux	~0,08	~0,12	0,5	1,4	80	<0,0003
		~8,7	~5,8			0,0087

Monoester	Milieu					
	NaOH 0,1N $t_{1/2}$ K	NaOH 0,2N $t_{1/2}$ K	NaOH 1N $t_{1/2}$ K	NaOH 2N $t_{1/2}$ K		
Ac. éthyl-phosphorique ⁶⁾			>20000	<0,00003		
Ac. propargyl-phosphorique ⁷⁾		>1000	28	0,025	14	
Ac. éthyl-benzènephosphonique ⁸⁾		23	5	0,14	>200	
Ac. propargyl-benzènephosphonique ⁸⁾		>1000	>500	<0,002	3	
Ac. éthyl-méthanephosphonique		~0,5	0,08	8,7	0,03	
Ac. éthyl-phosphoreux	~1 ^{a)}	~0,69			23	

^{a)} Chiffre obtenu par extrapolation au temps 0, car le pH de la solution diminue au cours de l'hydrolyse

que l'acide propargyl-benzènéphosphonique, on observe un minimum qui s'étale sur plusieurs unités de pH (5 à 11 env.); voir courbe II, fig. 2.

Quant à la courbe correspondante du monoester phosphoreux, elle présente un minimum qui s'étale également sur plusieurs unités de pH (4 à 10 env.), voir fig. 3.

La différence essentielle entre monoesters des acides du phosphore du type B et monoesters des acides du phosphore du type A, réside dans le fait que l'attaque de la fonction monoester du type B par les ions hydroxyle (milieu alcalin) est très aisée, alors que celle des monoesters du type A ne se fait pratiquement pas dans ces conditions.

Nous ne traiterons pas ici le cas des monoesters (en dehors de l'acide propargyl-phosphorique et de l'acide propargyl-benzènéphosphonique) où des facteurs constitutionnels (groupements fonctionnels fixés sur le reste alcoyle) jouent un rôle déterminant sur les vitesses de scission; ces cas sont d'ailleurs peu nombreux.

Dans le cas des monoesters d'autres acides tels que les acides sulfurique et sulfureux, nitrique et nitreux, etc., on note également que les monoesters des acides se trouvant au degré d'oxydation inférieur (sulfureux, nitreux, etc.), sont beaucoup plus labiles que ceux des acides au degré d'oxydation supérieur (sulfurique, nitrique, etc.).

Quant au mécanisme de la scission des fonctions monoesters phosphonique et phosphoreux, la question de savoir s'il s'agit d'une hydrolyse avec scission O-P ou C-O, ou d'une β -élimination, est 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

Tetracoordinated acids of phosphorus (acids of type A) where the P atom is bonded to 4 O, or to 3 O and 1 C, are not esterified when heated with alcohols.

Tetracoordinated acids of phosphorus (acids of type B) where the P atom is bonded to at least 1 H (they possess therefore a tautomeric tricoordinated form), are esterified when heated with alcohols.

The monoesters of acids of phosphorus of types A and B are different in their behaviour toward hydrolysis: the monoesters of the acids of type A are much stabler than the monoesters of the acids of type B; this difference is especially pronounced in alkaline medium.

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