

- [20] D. H. R. BARTON *et al.*, J. chem. Soc. 1955, 2056.
- [21] S. BECKMANN & B. GEIGER, Chem. Ber. 94, 1910 (1961). Nous remercions vivement le Professeur S. BECKMANN, Stuttgart, de nous avoir procuré l'*exo*-isocamphane qui a permis cette identification.
- [22] E. VAN TAMELEN & I. JUDD, J. Amer. chem. Soc. 80, 6305 (1958); C. F. H. ALLEN, Chem. Rev. 62, 653 (1962).
- [23] S. NAMETKIN & L. ABAKUMOVSKAJA, Ж 47, 414 (1915); Chem. Zbl. 87, I, 885 (1916).
- [24] P. LIPP, Ber. deutsch. chem. Ges. 80, 165 (1947).
- [25] C. F. WILCOX JR. *et al.*, J. org. Chemistry 28, 1079 (1963).
- [26] Pour des réactions analogues, voir par exemple M. S. SILVER *et al.*, J. Amer. chem. Soc. 82, 2646 (1960); E. A. HILL *et al.*, J. org. Chemistry 28, 2161 (1963).
- [27] J. BERTRAM & J. HELLE, J. prakt. Chem. 67, 293 (1900).
- [28] D. H. R. BARTON, J. chem. Soc. 1953, 1029; pour une discussion récente à ce sujet, voir A. V. KAMERNITZKY & A. A. AKHREM, Tetrahedron 18, 705 (1962). – W. G. DAUBEN *et al.*, J. Amer. chem. Soc. 78, 3752 (1956).
- [29] G. STORK & H. K. LANDESMAN, Jm. Aer. chem. Soc. 78, 5128 (1956); G. STORK *et al.*, *ibid.* 85, 207 (1963).
- [30] S. WINSTEIN & D. S. TRIFAN, J. Amer. chem. Soc. 71, 2953 (1949); C. L. WILSON *et al.*, J. chem. Soc. 1939, 1188.
- [31] Voir par exemple P. VON SCHLEYER *et al.*, J. Amer. chem. Soc. 85, 479 (1963).
- [32] J. D. ROBERTS & C. C. LEE, J. Amer. chem. Soc. 73, 5009 (1951); J. D. ROBERTS *et al.*, *ibid.* 76, 4501 (1954).
- [33] J. D. ROBERTS & J. A. YANCEY, J. Amer. chem. Soc. 75, 3165 (1953); W. R. VAUGHAN & R. PERRY JR., *ibid.* p. 3168.
- [34] J. SIMONSEN & L. N. OWEN, «The Terpenes», vol. II, p. 156, 2^e édition, Cambridge University Press 1949; G. VALKANAS & N. ICONOMOU, Helv. 46, 1089 (1963).
- [35] W. HÜCKEL & J. SCHEEL, Liebigs Ann. Chem. 664, 25 (1963).
- [36] E. DEMOLE & H. WUEST, Chimia 15, 286 (1961).
- [37] F. FEIGL, Spot tests in organic analysis, Elsevier 1956, p. 237.
- [38] G. I. POOS *et al.*, J. Amer. chem. Soc. 75, 422 (1953).

42. Recherches sur la formation et la transformation des esters L [1]¹⁾

Réaction entre acide phosphoreux et alcools de divers types, notamment diols

par Emile Cherbuliez, R. Prince et J. Rabinowitz

(15 VIII 63)

A. *Estérification directe de divers alcools par l'acide phosphoreux.* Les diesters diprimaires $H_2O_2P-O-R-O-PO_2H_2$ de diols $HO-R-OH$ ne sont pas décrits dans la littérature. Quant aux monoesters phosphoreux primaires, seul celui du glycol a été isolé [2]. On connaît également les monoesters phosphoreux de certains polyols tels que le glycérol [2], et même un diester diprimaire du mannitol [3]. Mais aucune étude systématique concernant la formation de diesters diprimaires de diols n'a été entreprise jusqu'à présent.

Vu la difficulté d'obtention des diesters diprimaires phosphorique et phosphoniques de diols (jusqu'à présent nous n'avons pu isoler comme produits purs dans ces

¹⁾ Les chiffres entre crochets renvoient à la bibliographie, p. 344.

séries que les diesters diprimaires phosphorique [4] et benzènephosphonique [5] de la di-isopropanolamine), il nous a paru intéressant d'étudier la réaction entre acide phosphoreux et diols.

Contrairement aux acides phosphorique et phosponiques, l'acide phosphoreux estérifie directement les alcools primaires ou secondaires. De plus, les diols étant peu volatils, nous avons pu effectuer sous vide de 10 à 20 Torr nos essais d'estérification directe lorsque la température ne dépassait pas 100°.

Nous avons étudié les diols-1, ω aliphatiques linéaires jusqu'au dodécane diol-1,12, ainsi que les cyclohexane diols-1,2 et 1,4.

Seuls les diols-1, ω , où $\omega = 3, 4, 5, 6, 7$ et 8, conduisent aux diesters diprimaires à côté des monoesters primaires correspondants. Ces 2 types d'esters présents dans le mélange réactionnel sont parfaitement séparables.

Les diols-1, ω avec $\omega = 2, 9$ et 10 n'ont livré que les monoesters.

La triméthylènechlorhydrine, chauffée 24 h avec de l'acide polyphosphorique, fournit l'ester phosphorique secondaire cyclique correspondant, soit l'acide triméthylène phosphorique [6]. Nous avons étudié la réaction analogue entre alcools halogénés et acide phosphoreux. Dans tous les cas examinés, nous n'avons isolé que le monoester primaire halogéné correspondant; nous n'avons jamais pu obtenir d'ester secondaire cyclique, même avec la triméthylènechlorhydrine.

Le cyclohexanol est estérifié normalement par l'acide phosphoreux. Quant au glycérol finalement, il n'a livré que les monoesters, quelle que fût la quantité d'acide phosphoreux mise en jeu.

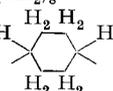
1. *Monoesters primaires et diesters diprimaires phosphoreux de diols: $\text{HOROPO}_2\text{H}_2$ et $\text{H}_2\text{O}_2\text{POROPO}_2\text{H}_2$.* 0,1 mole de diol et 0,1 à 0,3 mole de H_3PO_3 sont chauffés 4 à 70 h, à 45–136°, sous vide (10 à 20 Torr). On suit le progrès de la réaction par le contrôle de la perte de poids et par des titrages (prises titrées au méthylorange (MO) d'abord: dosage de la somme de H_3PO_3 et des monoesters comme acides monovalents, et à la phénolphtaléine (PP) ensuite: entre MO et PP, seule la 2^e acidité de H_3PO_3 est titrée). Lorsque le degré d'estérification est suffisant (40 à 70%), on verse le mélange refroidi dans une suspension aqueuse d'un excès de carbonate d'un métal alcalino-terreux. Dès que le dégagement de CO_2 a cessé, on neutralise ce mélange par l'hydroxyde correspondant jusqu'à pH 8,2. Il faut avoir soin de ne pas dépasser ce pH étant donné que les monoesters phosphoreux sont labiles non seulement en milieu acide mais aussi en milieu alcalin; cette labilité est encore augmentée par le cation calcium. De la façon décrite, toutes les opérations d'isolement se font à des pH compris entre 4,5 et 8,2, correspondant justement à l'intervalle de stabilité relative de ces esters primaires ou diprimaires. On ajoute alors 2 vol. de méthanol (afin de précipiter complètement le phosphite alcalino-terreux) et filtre à la trompe. Si le filtrat est trouble, on le filtre soit sur la couche du précipité précédent, soit sur filtre plissé. La solution limpide est évaporée à sec sous vide. Le résidu, repris par du méthanol, donne un précipité du sel alcalino-terreux du diester diprimaire, alors que le monoester primaire correspondant s'y dissout. (Les sels barytiques étant beaucoup moins solubles dans le méthanol que les sels calciques, il est nécessaire dans le cas de l'emploi de la baryte d'utiliser un plus grand volume de méthanol pour dissoudre complètement le sel du monoester primaire.) On filtre et sèche le précipité sous vide (sur silicagel pour éliminer les solvants et sur P_2O_5 ensuite); le sel alcalino-terreux du diester diprimaire ainsi isolé est pur; rdt: 16 à 52%.

Le filtrat est concentré sous vide à petit volume (20 ml environ). On ajoute 5 à 10 vol. d'acétone, ce qui a pour effet de précipiter le sel alcalino-terreux du monoester phosphoreux primaire. Ces sels sont parfaitement filtrables pour les termes supérieurs (à partir du pentane diol-1,5). Ceux des termes inférieurs adsorbent rapidement soit l'excès de diol, soit l'eau et deviennent pâteux. Pour isoler ces derniers, on centrifuge le mélange, décante la solution acétonique et sèche le résidu sous vide (d'abord sur silicagel, ensuite sur P_2O_5). Si le résidu reste encore pâteux, on le triture dans un mortier avec de l'acétone anhydre jusqu'à ce qu'il soit devenu pulvérulent.

Tableau I. Esters phosphoreux de diols: monoesters primaires et diesters diprimaires

Diol	Esters isolés										Rdt global %	
	H ₃ PO ₃		Température de réaction °C	Durée de chauffe h	Pression Torr	Monoesters HO-R-OPO ₂ H ₂ M		Diesters diprimaires MHO ₂ POROPO ₂ H ₂ M		2M rdt %		
	g	(mole)				g	%	g	%			g
Ethanediol-1,2	6,2	(0,1)	8,2	(0,1)	130	16	100	2,5	12	—	Ba	12
	6,2	(0,1)	16,4	(0,2)	66	23	15	4,5	26	—	Ca	26
Propanediol-1,3	7,6	(0,1)	8,2	(0,1)	117	44	100	2,0	12	—	Ca	12
	7,6	(0,1)	8,2	(0,1)	119	47	100	3,0	20	—	Ca	20
	7,6	(0,1)	8,2	(0,1)	136	23	100	4,3	17	—	Ba	17
	7,6	(0,1)	8,2	(0,1)	69	17	15	7,0	31	—	Ba	31
	3,8	(0,05)	8,2	(0,1)	69	24	15	2,7	34	1,5	Ca	58
	3,8	(0,05)	14,3	(0,175)	66	15	15	3,3	40	—	Ca	40
Butanediol-1,4	7,6	(0,10)	16,4	(0,2)	45	16	15	(non isolé)	~45	10	Ba	~97
	4,5	(0,05)	8,2	(0,1)	50	70	15	2,0	15	1,0	Ba	26
Pentanediol-1,5	4,5	(0,05)	8,2	(0,1)	67	22	15	1,9	14	1,8	Ba	33
	10,4	(0,1)	8,2	(0,1)	106	69	50	2,5	9	—	Ba	9
Hexanediol-1,6	10,4	(0,1)	8,2	(0,1)	66	17	15	8,0	30	—	Ba	30
	5,2	(0,05)	8,2	(0,1)	69	27	15	3,4	25	2,4	Ba	50
Heptanediol-1,7	11,8	(0,1)	16,4	(0,2)	65	4	15	7,6	22	2,7	Ba	35
	35,4	(0,3)	49,4	(0,6)	67	23	15	8,1	30	19,3	Ca	46
Octanediol-1,8	6,6	(0,05)	8,2	(0,1)	65	25	15	2,7	19	2,2	Ba	41
	7,3	(0,05)	8,2	(0,1)	64	23	15	2,6	21	1,4	Ca	37
Nonanediol-1,9	8,0	(0,05)	8,2	(0,1)	65	23	15	3,0	25	—	Ca	25
	5,2	(0,03)	4,8	(0,06)	83	46	15	1,8	21	—	Ca	21
Décane-1,10	8,7	(0,05)	8,2	(0,1)	67	23	15	2,5	20	—	Ca	20
	5,0	(0,025)	4,1	(0,05)	70	24	15	2,0	24	—	Ba	24
Dodécane-1,12	5,8	(0,05)	8,2	(0,1)	70	23	75	5,3	53	—	Ca	53
Cyclohexane-1,2 (trans)	5,8	(0,05)	8,2	(0,1)	70	24	75	5,0	46	—	Ca	46
Cyclohexane-1,2 (cis, trans)	5,8	(0,05)	8,2	(0,1)	67	23	50	3,2	26	1,6	Ca	47
Cyclohexane-1,4	35,0	(0,3)	49,4	(0,6)	70	23	20	14,0	20	7,6	Ca	36

Tableau II. Analyses des esters du Tableau I

Monoesters				Analyses			
HO-R-OPO ₂ HM, nH ₂ O				P _{calc.}	P _{fr.}	M _{calc.}	M _{fr.}
R	n	Formule brute	P. M.	%	%	%	%
(CH ₂) ₂	1	C ₂ H ₈ O ₅ PBa _{0,5}	211,7	14,7	15,3	32,4	33,0
(CH ₂) ₂	1	C ₂ H ₈ O ₅ PCa _{0,5}	163	19,0	19,3	12,3	12,8
(CH ₂) ₃	2	C ₃ H ₁₂ O ₆ PBa _{0,5}	243,7	12,7	11,9	28,2	28,0
(CH ₂) ₃	—	C ₃ H ₈ O ₄ PCa _{0,5}	159	19,5	20,0	12,6	12,6
(CH ₂) ₄	1	C ₄ H ₁₂ O ₅ PBa _{0,5}	239,7	12,9	12,8	28,6	30,6
(CH ₂) ₅	2	C ₅ H ₁₆ O ₆ PBa _{0,5}	271,7	11,4	11,3	25,3	25,8
(CH ₂) ₆	1	C ₆ H ₁₆ O ₆ PBa _{0,5}	267,7	11,6	12,1	25,7	25,2
(CH ₂) ₇	1	C ₇ H ₁₈ O ₅ PBa _{0,5}	281,5	11,0	10,7	24,4	23,8
(CH ₂) ₈	1	C ₈ H ₂₀ O ₅ PCa _{0,5}	247	12,5	12,1	8,1	8,2
(CH ₂) ₉	—	C ₉ H ₂₀ O ₄ PCa _{0,5}	243	12,7	12,5	8,2	8,3
(CH ₂) ₁₀	—	C ₁₀ H ₂₂ O ₄ PCa _{0,5}	257	12,1	12,9	7,8	8,3
(CH ₂) ₁₂	—	C ₁₂ H ₂₆ O ₄ PBa _{0,5}	333	9,3	9,3	20,6	20,0
	1	C ₇ H ₁₄ O ₅ PCa _{0,5}	217	14,3	13,7	9,2	9,4
 (trans)	—	C ₆ H ₁₂ O ₄ PCa _{0,5}	199	15,6	15,8	10,0	10,1
„ (cis, trans)	1	C ₇ H ₁₄ O ₅ PCa _{0,5}	217	14,3	14,3	9,2	9,0
Diesters diprimaires							
MHO ₂ POR-O-PO ₂ HM, nH ₂ O							
R	n						
(CH ₂) ₃	—	C ₃ H ₈ O ₆ P ₂ Ca	252	24,7	23,6	15,9	15,6
(CH ₂) ₄	—	C ₄ H ₁₀ O ₆ P ₂ Ba	353,7	17,6	17,3	38,9	37,9
(CH ₂) ₅	1	C ₅ H ₁₄ O ₇ P ₂ Ba	385,7	16,1	15,7	35,6	34,9
(CH ₂) ₆	2	C ₆ H ₁₈ O ₈ P ₂ Ba	417,5	14,8	14,5	32,9	33,5
(CH ₂) ₇	2	C ₇ H ₂₀ O ₈ P ₂ Ba	431,7	14,3	14,0	31,7	31,1
(CH ₂) ₈	2	C ₈ H ₂₂ O ₈ P ₂ Ca	348	17,8	17,8	11,5	11,2
	3	C ₆ H ₁₈ O ₉ P ₂ Ca	336	18,6	18,3	11,9	11,9

On filtre alors et sèche le produit sous vide. Vue leur hygroscopicité, ces derniers produits doivent être conservés sous vide.

On obtient ainsi les sels alcalino-terreux des monoesters phosphoreux primaires des diols avec un rendement de 12 à 53%.

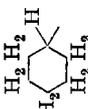
Les solutions acétoniques se sont toujours montrées exemptes de dérivés phosphorés; dans tous les cas où le résidu d'évaporation a été examiné, il était constitué par le diol de départ.

Les diols traités, les conditions d'estérification, les esters isolés ainsi que les rendements obtenus figurent dans le Tableau I. Les résultats analytiques sont consignés dans le Tableau II.

Le cyclohexanediol-1,2 (le dérivé *trans*, ainsi que le mélange *cis* + *trans*), pas plus que le glycol, ne donne de diester diprimaire; par contre, le rendement en monoester du cyclohexanediol-1,2 est relativement élevé (53%).

Nous n'avons jamais réussi à isoler un ester phosphoreux secondaire (cyclique ou non cyclique), ce qui implique soit que ce type d'ester ne se forme pas dans nos conditions de travail, soit qu'il s'hydrolyse rapidement dans nos conditions d'isolement.

Tableau III. Monoesters phosphoreux d'alcools halogénés, du cyclohexanol et du glycérol

Alcool de départ	H ₃ PO ₃		Température de réaction °C	Durée de chauffe h	Pression Torr	Monoesters obtenus		M	g	Rdt %
	g	(mole)				R-O-PO ₂ HM	R-			
Chloro-2-éthanol-1	8	(0,1)	81	24	~300	ClCH ₂ CH ₂ -	Ca _{0,5}	Ca _{0,5}	4,6	25
Bromo-1-propanol-2	13,8	(0,1)	74	23	~200	ClCH ₂ -CH(CH ₃)-	Ca _{0,5}	Ca _{0,5}	5,2	25
Dichloro-1,3-propanol-2	12,9	(0,1)	78	23	~200	(ClCH ₂) ₂ CH-	Ca _{0,5}	Ca _{0,5}	5,3	23
Chloro-3-propanol-1	9,4	(0,1)	67	47	~300	ClCH ₂ CH ₂ CH ₂ -	Ba _{0,5}	Ba _{0,5}	3,3	13
	9,4	(0,1)	116	39	~700	ClCH ₂ CH ₂ CH ₂ -	Ba _{0,5}	Ba _{0,5}	1,6	6
Chloro-4-butanol-1	9,4	(0,1)	144	15	~750	ClCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ -	Ba _{0,5}	Ba _{0,5}	4,5	18
Chloro-1-propanediol-2,3	10,8	(0,1)	54	16	~200	ClCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ -	Ba _{0,5}	Ba _{0,5}	6,0	25
	11,0	(0,1)	84	21	~100	ClCH ₂ -CHOH-CH ₂ -	Ca _{0,5} *	Ca _{0,5} *	4,5	~20
Cyclohexanol	10,0	(0,1)	73	5	~600		Ca _{0,5}	Ca _{0,5}	5,7	31
Glycérol	4,6	(0,05)	66	69	~20	HOCH ₂ CHOHCH ₂ -**	Ca _{0,5}	Ca _{0,5}	2,0	26
	9,2	(0,1)	72	23	~20	HOCH ₂ CHOHCH ₂ -**	Ca _{0,5}	Ca _{0,5}	3,0	17
	9,2	(0,1)	74	8	~20	HOCH ₂ CHOHCH ₂ -**	Ca _{0,5}	Ca _{0,5}	3,6	20

*) Ce produit est souillé par environ 12% de CaCl₂.

**) En réalité, on obtient un mélange d'α- et de β-glycérphosphate de Ca.

Tableau IV. Analyses des monoesters phosphoreux R-O-PO₂HM (M = Ba_{0,5} ou Ca_{0,5}) du Tableau III

Monoesters phosphoreux R-O-PO ₂ HM, nH ₂ O	n	Formule brute	P.M.	Analyses			M _{calc.} %	M _{tr.} %
				Hal _{calc.} %	Hal _{tr.} %	P _{calc.} %		
ClCH ₂ CH ₂ -	1	C ₂ H ₇ O ₄ ClPCa _{0,5}	181,5	19,5	19,2	17,1	11,0	11,2
BrCH ₂ -CH(CH ₃)-	-	C ₃ H ₇ O ₃ BrPCa _{0,5}	222	36,0	37,0	14,0	9,0	9,5
(ClCH ₂) ₂ CH-	1	C ₃ H ₉ O ₄ Cl ₂ PCa _{0,5}	230	30,8	30,8	13,4	8,7	8,8
ClCH ₂ CH ₂ CH ₂ -	1	C ₃ H ₉ O ₄ ClPCBa _{0,5}	243	14,6	14,5	12,7	28,1	27,4
ClCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ -	-	C ₄ H ₉ O ₅ ClPCBa _{0,5}	239	14,9	14,7	12,9	28,6	28,3
ClCH ₂ -CHOH-CH ₂ -*	-	C ₃ H ₇ O ₄ ClPCa _{0,5}	193,5	18,4	-	16,0	10,4	11,1
Cyclohexyl-	-	C ₆ H ₁₂ O ₃ PCa _{0,5}	183	-	-	16,9	10,9	10,4
HOCH ₂ -CHOH-CH ₂ - et (HOCH ₂) ₂ CH-	-	C ₃ H ₉ O ₅ PCa _{0,5}	175	-	-	17,8	11,4	11,0

*) Produit impur, souillé par environ 12% de chlorure de Ca.

Les températures de réaction optimums de formation du diester diphosphoreux diprimaire semblent être de 50 à 70°.

II. *Monoesters phosphoreux primaires d'alcools halogénés, du glycérol et du cyclohexanol.* 0,1 mole d'alcool et 0,1 mole de H_3PO_3 (sauf dans le cas du glycérol où nous avons effectué des essais avec 0,2 et 0,3 mole de H_3PO_3 respectivement, dans l'espoir d'obtenir éventuellement un diester diprimaire) sont chauffés 15 à 47 h, à 54–144°, sous vide partiel (dépendant de l'Éb. de l'alcool de départ). Après refroidissement, le mélange est versé dans une suspension aqueuse de carbonate d'un métal alcalino-terreux; après cessation du dégagement de CO_2 le mélange est neutralisé par l'hydroxyde correspondant à pH 8,2. On ajoute 2 vol. de méthanol, filtre et évapore le filtrat à sec sous vide. Le résidu est pulvérisé dans le cas où les alcools de départ sont suffisamment volatils. Si non, on le reprend par l'acétone ou l'éther (selon la solubilité de ces produits), ce qui laisse déposer un précipité du sel alcalino-terreux du monoester, que l'on filtre et sèche sous vide sur P_2O_5 . Ces esters sont généralement purs, sauf dans le cas de certains alcools halogénés (voir Tableau III), où les sels calciques des monoesters phosphoreux peuvent être souillés par l'halogénure calcique correspondant.

Dans le cas du glycérol, nous aussi n'avons pu isoler que le monoester primaire, même en travaillant avec 3 moles de H_3PO_3 par moles de glycérol.

Les alcools traités, les conditions d'estérification, les monoesters obtenus ainsi que les rendements figurent dans le Tableau III. Les résultats analytiques sont consignés dans le Tableau IV.

Tableau V. *Temps de demi-scission $t_{1/2}$ des acides hydroxy-3-propyl-1-phosphoreux $HOCH_2CH_2CH_2OPO_2H_2$ et triméthylène-diphosphoreux $H_2O_2POCH_2CH_2CH_2OPO_2H_2$, en solution 0,1M en ester*

Solvants	pH	Température °C	Monoester phosphoreux $HOCH_2CH_2CH_2OPO_2HNa$	Diester diprimaire $NaHO_2PO-CH_2CH_2CH_2-OPO_2HNa$
			$t_{1/2}$ en h	$t_{1/2}$ en h
HCl 1N	~ 0	100	0,08	0,05
HCl 1N	~ 0	25	34,0	15
HCl 0,1N	~ 1	100	1	0,3
HCl 0,01N	~ 2	100	5	~ 2
H_2O	4,5	100	>2000	>2000
NaOH 0,01N	~12	100	> 200*)	> 200*)
NaOH 0,1N	~13	100	1	1
NaOH 1N	~14	100	0,06	0,06
NaOH 1N	~14	25	5	5

*) Dès qu'un peu d'ester (monoester ou diester diprimaire) est hydrolysé, le pH de la solution diminue, ce qui abaisse considérablement la vitesse de scission de la fonction monoester phosphoreux.

B. *Hydrolyse du monoester primaire et du diester diprimaire phosphoreux du propanediol-1, 3.* Nous avons étudié la vitesse de scission des fonctions ester phosphoreux primaire en solution 0,1M en ester, à 100° et à température ambiante, et à différents pH compris entre 0 (HCl 1N) et 14 (NaOH 1N).

Les $t_{1/2}$ (temps de demi-scission) de ces 2 esters (cinétique approximativement du 1^{er} ordre) dans les différents milieux figurent dans le Tableau V.

Ici encore [7], l'acide hydroxy-3-propyl-1-phosphoreux $HOCH_2CH_2CH_2OPO_2H_2$ est très labile en milieu nettement alcalin ou acide, alors qu'il est parfaitement stable à des pH peu éloignés de la neutralité (3 à 9).

Il en est de même du diester diprimaire. Nous avons indiqué dans le Tableau V les $t_{1/2}$ moyen de scission; il semble que l'attaque du diester se fasse plus facilement que celle du monoester auquel il donne naissance.

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

SUMMARY

Reacted with phosphorous acid under reduced pressure, the linear $1,\omega$ -diols ($\omega = 3$ to 8) yield a mixture of the corresponding phosphorous diprimary diesters $\text{H}_2\text{O}_2\text{PO-R-OPO}_2\text{H}_2$, and ω -hydroxy-1-alkyl monoesters. Cyclohexane-1,4-diol reacts in the same manner. The linear diols with $\omega = 2, 9, 10$ or 12 , as well as cyclohexane-1,2-diol, yield the phosphorous monoesters exclusively.

Halogenated alcohols, cyclohexanol, and glycerol, reacted with phosphorous acid, yield the corresponding phosphorous monoesters.

Phosphorous monoesters and diprimary diesters are stable in aqueous solutions between pH 3 and pH 9, but are very quickly hydrolyzed in strongly acidic or alkaline solutions.

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

BIBLIOGRAPHIE

- [1] II.^e Communication: *Helv.* **46**, 2996 (1963).
 [2] P. CARRÉ, C. r. hebd. Séances Acad. Sci. **133**, 882 (1901).
 [3] P. CARRÉ, *Ann. Chim. Phys.* **5**, 445 (1905).
 [4] E. CHERBULIEZ & J. RABINOWITZ, *Helv.* **41**, 1168 (1958).
 [5] E. CHERBULIEZ, A. GABBAL, M. GOWHARI & J. RABINOWITZ, *Helv.* **46**, 2989 (1963).
 [6] E. CHERBULIEZ, H. PROBST & J. RABINOWITZ, *Helv.* **42**, 1377 (1959).
 [7] E. CHERBULIEZ, G. WEBER & J. RABINOWITZ, *Helv.* **46**, 2464 (1963).

Errata

Helv. **46**, 2443 (1963), Abhandlung Nr. 270 von W. ACKLIN, V. PRELOG & B. SERDAREVIĆ, lies $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_2$ statt $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}$.

Helv. **46**, 2920 (1963), Abhandlung Nr. 324 von M. BÄRLOCHER. Gleichung (16), Seite 2924, heisst richtig:

$$X'_m S X_n = \delta_{mn} \quad m, n = N + N' + 1, \dots, M.$$

Seite 2932, 3. Absatz heisst es richtig:

Der berechnete Singlett-Triplett-Übergang $E_{7 \rightarrow 5}$ ergibt sich zu $0,058$ a.u. = $1,57$ eV.

Seite 2933, Summary, 3. Absatz heisst es richtig: ... the first singlet-singlet and singlet-triplet excitation energies respectively 0.090 and 0.058 a.u.