

- [10] J. J. SUDBOROUGH & K. J. THOMPSON, J. chem. Soc. 1903, 1156.
 [11] E. LUCCHI, Zymol. Chim. Colloidi 15, 130 (1938), zitiert nach Chem. Zbl. 1939, I 4030.
 [12] Vgl. J. F. J. DIPPY, Chem. Reviews 25, 151 (1939), betr. Originalliteratur.
 [13] G. CSEH, Dissertation, Basel 1963.
 [14] C. K. INGOLD, Structure und Mechanism in Organic Chemistry, London 1953, S. 339.
 [15] J. F. BUNNETT, Angew. Chem. 74, 731 (1962); C. K. INGOLD, The Mechanism of Olefin Elimination, Proc. chem. Soc. 1962, 265; D. J. CRAM, F. D. GREENE & C. H. DE PUY, J. Amer. chem. Soc. 78, 790 (1956).
 [16] A. D. WALSH, Discuss. Farad. Soc. 2, 18 (1947).
 [17] Organic Syntheses, Coll. Vol. 2, 515 (1943).
 [18] R. STOERMER & P. HEYMANN, Ber. deutsch. chem. Ges. 46, 1249 (1913).
 [19] E. ANGELETTI & R. MONTANARI, Boll. sci. Fac. Chim. ind. Bologna 16, 140 (1958).
 [20] H. SCHEIBLER & H. FRIESE, Liebigs Ann. Chem. 445, 141 (1925).
 [21] W. H. PERKIN, J. chem. Soc. 39, 439.
 [22] V. B. DREWSEN, Liebigs Ann. Chem. 212, 158 (1882).

171. Note sur quelques monoesters

des acides chlorométhane-, méthane- et benzène-phosphoniques [1]¹⁾

par Emile Cherbullez, St. Čolak-Antić, M. Gowhari, G. Weber et J. Rabinowitz

(23 V 64)

I. *Monoesters chlorométhanephosphoniques*. Les diesters de l'acide chlorométhanephosphonique ont fait l'objet de nombreux travaux ces dernières années, vu l'intérêt qu'ils présentent comme insecticides, agents plastifiants, etc. Par contre, les monoesters ne sont pas connus. Nous en avons préparé quelques-uns en faisant réagir un anhydride chlorométhanephosphonique (acide polychlorométhanephosphonique) sur les alcools correspondants, selon un procédé que nous avons déjà décrit [2].

Acide polychlorométhanephosphonique. L'acide chlorométhanephosphonique se décompose au-dessus de 100°, c'est pour cela que sa transformation thermique en acide polychlorométhanephosphonique n'est pas réalisable (elle est trop lente à 100° sous vide) et qu'on ne peut guère obtenir l'anhydride complet («oxyde chlorométhanephosphonique») par réaction avec le dichlorure correspondant. On peut toutefois préparer un anhydride partiel assez proche de l'anhydride par cette dernière réaction.

13 g (0,1 mole) d'acide chlorométhanephosphonique et 20 g (0,12 mole) de dichlorure chlorométhanephosphonique²⁾ sont chauffés 2 h à 80°; on fait ensuite un léger vide pour éliminer le gaz chlorhydrique encore présent et, autant que possible, l'excès de dichlorure. Par refroidissement, la masse devient pâteuse (elle est soluble par chauffage à reflux dans le chloroforme, mais ne cristallise pas à froid). On la chauffe plusieurs fois à reflux avec de l'éther (en décantant chaque fois la solution étherée), jusqu'à élimination totale du dichlorure chlorométhanephosphonique (ce que l'on vérifie facilement car le chlore fixé sur le groupe méthyle est très stable et celui du chlorure d'acide très labile). Le résidu pâteux insoluble dans l'éther, séché sous vide sur P₂O₅, fournit 13,7 g (60%) d'acide polychlorométhanephosphonique, de composition assez voisine de l'anhydride complet («oxyde chlorométhanephosphonique») puisqu'elle correspond à un acide tétracondensé.

(ClCH ₂ PO ₂) _n	Calc. P 27,5	Cl 31,6%	
(ClCH ₂ PO ₂) ₄ + H ₂ O	„ „ 26,5	„ 30,3%	Tr. P 26,5 Cl 30,0%

¹⁾ Les chiffres entre crochets renvoient à la bibliographie, p. 1605.

²⁾ L'acide chlorométhanephosphonique et son dichlorure nous ont été fournis par STAUFFER CHEMICALS, VICTOR CHEMICAL DIVISION, Chicago, USA, que nous remercions vivement ici encore.

Tableau I. Préparation de quelques monoesters chlorométhane phosphoniques

Alcool de départ	g	(mole)	Acide poly-chlorométhane phosphonique	g	(at.-g de P)	°C	h	Température	Durée de chauffe	Monoeester obtenu	M	g	Rendement par rapport au P engagé	par rapport aux liaisons P-O-P
										ROPO(OM _{0,5})(CH ₂ Cl)			%	%
CH ₃ OH	excès		1,1 (0,01)	1,1	(0,01)	80	14			CH ₃ -	Ba	0,7	33	44
CH ₃ CH ₂ OH	excès		1,1 (0,01)	1,1	(0,01)	100	38			CH ₃ CH ₂ -	Ba	1,0	44	59
CH ₃ CH ₂ CH ₂ OH	excès		3,9 (0,035)	3,9	(0,035)	100	24			CH ₃ CH ₂ CH ₂ -	Ca	1,9	28	37
CH ₃ -CHOH-CH ₃	excès		3,6 (0,032)	3,6	(0,032)	100	24			(CH ₃) ₂ CH-	Ca	1,7	31	41
CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ OH	excès		1,1 (0,01)	1,1	(0,01)	130	24			CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ -	Ba	0,65	25	33
CH ₃ -CHOH-CH ₂ CH ₃	excès		1,1 (0,01)	1,1	(0,01)	120	36			(CH ₃ CH ₂)(CH ₃)CH-	Ba	0,15	6	8
CH ₃ (CH ₂) ₃ CH ₂ OH	excès		1,1 (0,01)	1,1	(0,01)	140	18			CH ₃ (CH ₂) ₃ CH ₂ -	Ba	0,55	20	27
CH ₃ -CHOH-CN	2,3 (0,035)		4,0 (0,036)	4,0	(0,036)	60	62			CH ₃ -CH(CONH ₂)-	Ca	1,6	22	29
CH ₃ (CH ₂) ₁₀ CH ₂ OH	6,0 (0,032)		3,0 (0,027)	3,0	(0,027)	100	85			CH ₃ (CH ₂) ₁₀ CH ₂ -	Ca	2,6	30	40
ClCH ₂ CH ₂ CH ₂ OH	8,0 (0,085)		7,0 (0,062)	7,0	(0,062)	100	65			ClCH ₂ CH ₂ CH ₂ -	Ca	2,0	14	19
HC≡C-CH ₂ OH	2,8 (0,05)		6,0 (0,055)	6,0	(0,055)	80	72			HC≡C-CH ₂ -	Ca	4,1	44	59

Tableau II. Analyses des monoesters du tableau I (M = Ba ou Ca)

Sel du monoester	Formule brute	P.M.	Analyses	Cl _{calc.}	Cl _{tr.}	P _{calc.}	P _{tr.}	M _{calc.}	M _{tr.}
R			N _{calc.} %	%	%	%	%	%	%
CH ₃ -	C ₂ H ₅ O ₃ ClPBa _{0,5}	212,2		16,7	16,6	14,6	15,1	32,4	32,3
CH ₃ CH ₂ -	C ₃ H ₇ O ₃ ClPBa _{0,5}	226,2		15,7	15,6	13,7	13,6	30,3	29,9
(CH ₂) ₂ CH ₂ -	C ₄ H ₉ O ₃ ClPCa _{0,5}	191,5		18,5	18,5	16,1	15,8	10,4	9,8
(CH ₂) ₂ CH-	C ₄ H ₉ O ₃ ClPCa _{0,5}	191,5		18,5	19,0	16,1	16,3	10,4	10,4
CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ -	C ₃ H ₁₁ O ₃ ClPBa _{0,5}	254,2		13,9	13,8	12,2	12,6	27,1	27,0
(CH ₃ CH ₂)(CH ₃)CH-	C ₅ H ₁₁ O ₃ ClPBa _{0,5}	254,2		13,9	13,9	12,2	12,3	27,1	27,0
CH ₃ (CH ₂) ₃ CH ₂ -	C ₆ H ₁₅ O ₃ ClPBa _{0,5}	268,2		13,3	13,6	11,5	11,4	25,6	25,4
CH ₃ -CH(CONH ₂)-	C ₄ H ₉ O ₄ NCIPCa _{0,5}	220,5	6,3	16,1	17,0	14,0	13,7	9,1	8,8
CH ₃ (CH ₂) ₁₀ CH ₂ -	C ₁₃ H ₂₇ O ₃ ClPCa _{0,5}	317,5		11,2	10,6	9,8	9,6	6,3	6,4
ClCH ₂ CH ₂ CH ₂ -	C ₄ H ₈ O ₃ Cl ₂ PCa _{0,5}	226		31,4	31,0	13,7	13,1	8,8	8,9
HC≡C-CH ₂ -	C ₄ H ₅ O ₃ ClPCa _{0,5}	187,5		18,9	18,6	16,5	16,1	10,6	10,3

Monoesters chlorométhanephosphoniques. 0,01 éq.-g d'acide polychlorométhanephosphonique (calculé par rapport au P; 1 at. de P = 1 éq.) et 0,01 à 0,05 mole d'alcool anhydre sont chauffés 24–85 h à 80–100°. Après refroidissement, on évapore l'excès d'alcool (lorsque ce dernier est suffisamment volatil) sous vide et reprend le résidu par 20 à 50 ml d'eau. On neutralise cette solution par le carbonate d'un métal alcalino-terreux d'abord et par l'hydroxyde correspondant ensuite jusqu'au pH de virage de la phénolphthaléine (8,2 env.). On ajoute 1 vol. d'alcool, filtre le précipité de chlorométhanephosphonate alcalino-terreux et évapore le filtrat à sec sous vide. Le résidu, repris par de l'acétone, fournit un précipité de monoalcoyl-chlorométhanephosphonate alcalino-terreux qui est généralement pur. Sinon, on le dissout dans le minimum d'eau, rajuste le pH à 8,2 (avec l'hydroxyde alcalino-terreux), ajoute 1 vol. d'alcool, filtre et procède comme plus haut. Rendement: 27 à 60% rapporté au nombre de liaisons P–O–P présentes, qui seules réagissent dans les conditions de l'expérience.

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.

Pour isoler le lauryl-chlorométhanephosphonate de Ca (voir tableau I), on reprend la masse réactionnelle par env. 50 ml d'éther, ajoute 20 ml d'une solution aqueuse concentrée de chlorure de Ca et agite le tout pendant quelques min. On neutralise ce mélange petit à petit avec de la triéthylamine, jusqu'à formation d'un précipité (pH env. 4). On filtre, lave le précipité à l'eau (pour éliminer toutes traces de chlorure de Ca), ensuite à l'acétone (pour dissoudre l'alcool laurylique encore retenu) et sèche le sel calcique du monoester sous vide sur P₂O₅. Analyses: v. tableau II.

Comme prévu [3], le lactonitrile conduit au monoester carbamidé (–CN transformé en –CONH₂ par ce traitement, lorsqu'il se trouve sur le C porteur du groupement –OH).

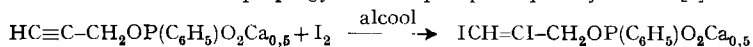
II. *Bromure de (diméthyl-dodécyl-ammonium)-2-éthyl-méthanephosphonate de Ca.* 7,8 g (0,1 mole) d'anhydride méthanephosphonique (CH₃PO₂)_n dont la préparation a déjà été décrite par nous [4], et 8,9 g (0,1 mole) de diméthylcolamine (CH₃)₂NCH₂CH₂OH sont chauffés 16 h à 80°. Après refroidissement, on reprend le mélange par H₂O (100 ml env.), ajoute 20 g d'hydroxyde de Ca et agite le tout pendant 1 h. On précipite alors complètement le méthanephosphonate de Ca par addition de 2 vol. d'alcool au mélange précédent, filtre et évapore le filtrat à sec sous vide. Le résidu, repris par de l'acétone, laisse déposer un précipité de diméthylamino-2-éthyl-méthanephosphonate de Ca. Si ce dernier n'est pas pur, on le dissout dans H₂O, ajoute 10 à 15 g d'hydroxyde de Ca et continue comme plus haut. On obtient 7,0 g (38%) de monoester pur: (CH₃)₂NCH₂CH₂OP(CH₃)O₂Ca_{0,5}.

C ₅ H ₁₃ O ₃ NPCa _{0,5}	Calc. N 7,5	P 16,7	Ca 10,8%	P.M. 186
	Tr. „ 7,7	„ 17,0	„ 10,0%	„ 190

On suspend 5,2 g de ce sel calcique dans 50 à 100 ml d'alcool absolu, introduit 8,3 g (excès de 20%) de bromure de dodécyle et chauffe le tout 24 h à reflux. Après refroidissement, on filtre (léger trouble), concentre le filtrat sous vide à 20–25 ml, ajoute 2 à 3 vol. d'éther anhydre, ce qui précipite le bromure de (diméthyl-dodécyl-ammonium)-2-éthyl-méthanephosphonate de Ca: Br[–](CH₃)₂(C₁₂H₂₅)⁺N–CH₂CH₂OP(CH₃)O₂Ca_{0,5}. On filtre, lave le précipité à l'éther et sèche sous vide sur P₂O₅. On obtient 9,0 g (74%) de produit.

C ₁₇ H ₃₈ O ₃ NBrPCa _{0,5}	Calc. N 3,2	Br 18,4	P 7,1	Ca 4,6%
(453,3)	Tr. „ 3,6	„ 17,9	„ 6,8	„ 4,4%

III. *Diiodo-2,3-allyl-benzène phosphonate de Ca.* Nous avons obtenu facilement ce composé, par addition d'iode au monoester propargyl-benzène phosphonique déjà décrit [5].



2,15 g (0,01 mole) de propargyl-benzène phosphonate de Ca sont mis en suspension dans 100 ml de méthanol. On ajoute une solution de 2,54 g (0,01 mole) de I₂ dans 100 ml de méthanol et agite le tout 14 h à 20° (température ambiante) et à la lumière. On obtient alors une solution brune homogène que l'on évapore à sec sous vide. Le résidu est dissout dans 100 ml d'acétone et on précipite le (diiodo-2,3-allyl)-benzène phosphonate de Ca par addition de 150 ml de CCl₄. On filtre, lave le précipité avec du tétrachlorure de carbone et le sèche sous vide sur P₂O₅. On obtient 2,2 g de produit (47%).

C ₉ H ₈ O ₃ I ₂ PCa _{0,5}	Calc. I 54,2	P 6,6	Ca 4,3%	Tr. I 52,6	P 7,1.	Ca 4,7%
--	--------------	-------	---------	------------	--------	---------

SUMMARY

Polychloromethanephosphonic acid (a partial anhydride) is obtained by heating chloromethanephosphonic acid with its dichloride. Heated with alcohols, polychloromethanephosphonic acid yields the corresponding chloromethanephosphonic monoesters.

Calcium dimethylaminoethyl methanephosphonate treated with dodecyl bromide in alcohol is transformed into the corresponding dodecyldimethylammonium derivative.

By adding iodine to calcium propargyl benzenephosphonate in alcohol, calcium diiodoallyl benzenephosphonate is obtained.

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

BIBLIOGRAPHIE

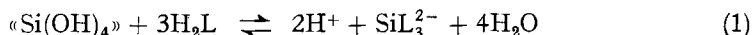
- [1] Cette note constitue la LI^e communication de la série: Recherches sur la formation et la transformation des esters. L^e communication: *Helv.* 47, 338 (1964).
 [2] E. CHERBULIEZ, F. HUNKELER & J. RABINOWITZ, *Helv.* 44, 1802 (1961).
 [3] E. CHERBULIEZ, F. HUNKELER & J. RABINOWITZ, *Helv.* 45, 2660 (1962).
 [4] E. CHERBULIEZ, G. WEBER & J. RABINOWITZ, *Helv.* 46, 2461 (1963).
 [5] E. CHERBULIEZ, BR. BAEHLER, H. PROBST & J. RABINOWITZ, *Helv.* 45, 2656 (1962).

172. Stabilität von Silicium-Komplexen

von H. Bartels

(25. VI. 64)

Aus neueren qualitativen Untersuchungen [1] [2] [3]¹⁾ geht hervor, dass Silicate mit *o*-Diphenolen in alkalischer Lösung unter Ausbildung eines 1:3- (oder 2:6- [3]) Komplexes mit oktaedrischer Struktur reagieren. Das Gleichgewicht (1) liegt bei



genügend hoher OH⁻-Konzentration fast vollständig auf der rechten Seite. Im Zusammenhang mit der von uns früher [1] diskutierten biologischen Bedeutung der Si-Komplexe war es von Interesse, die Konstanten des Gleichgewichts (1) für verschiedene Liganden zu bestimmen. Da es infolge des unbekanntenen Polymerisationsgrades von «Si(OH)₄» nicht möglich ist, auf monomeres Si^{IV}-Derivat bezogene Konstanten anzugeben, wurde eine auf die Gesamtkonzentration [Si^{IV}] bezogene Konstante *K'* eingeführt, in der Hoffnung, dass die Resultate diese Vereinfachung rechtfertigen.

$$K' = \frac{[\text{H}^+]^2 [\text{SiL}_3^{2-}]}{[\text{Si}^{(\text{IV})}] [\text{H}_2\text{L}]^3} \quad (2)$$

Aus (2) ergibt sich

$$K' = \frac{[\text{H}^+]^2 1/2 a}{([\text{Si}^{(\text{IV})}] - 1/2 a) ([\text{H}_2\text{L}] - 3/2 a)^3}, \quad (3)$$

wobei $a = [\text{H}^+] +$ Konzentration der zugesetzten Natronlauge in der Titrierlösung.

¹⁾ Die Zahlen in eckigen Klammern verweisen auf das Literaturverzeichnis, S. 1609.