

## 70. Recherches sur la formation et la transformation des esters LVII [1]

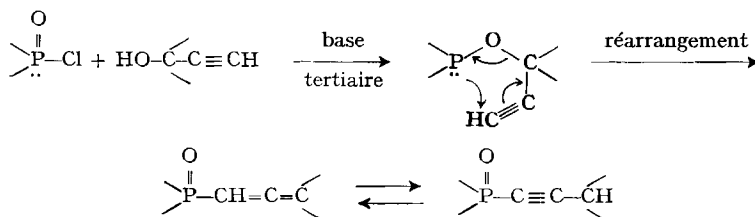
### Acides ou chlorures d'acides de P<sup>III</sup> et alcools $\alpha$ -acétyléniques: estérification sans ou avec réarrangement.

par E. Cherbuliez, S. Jaccard, R. Prince et J. Rabinowitz

(18 II 65)

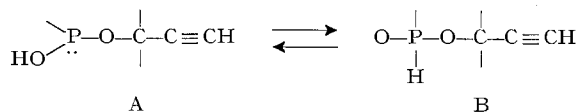
Les monoesters phosphoreux d'alcools tertiaires ne peuvent guère être obtenus par action de  $H_3PO_3$  sur les alcools tertiaires correspondants, sauf dans le cas où le C hydroxylé porte un groupement nitrile [2]. On peut toutefois obtenir ces monoesters par réaction de  $PCl_3$  avec les alcools tertiaires, en présence d'une base tertiaire, suivie d'une hydrolyse partielle du mélange de di- et tri-esters phosphoreux obtenu [3]. Dans le cas de l'acétoncyanhydrine, on obtient très facilement son triester phosphoreux, même en absence de base tertiaire [4].

Si la présence d'un groupement  $-C\equiv N$  sur le C porteur de la fonction  $-OH$  tertiaire facilite l'estérification de cette dernière, il n'en est pas de même lorsqu'on remplace la fonction nitrile par un substituant à triple liaison  $-C\equiv C$ , soit un reste acétylénique. En effet, les alcools tertiaires  $\alpha$ -acétyléniques ne sont pas estérifiés par  $H_3PO_3$ , et lorsqu'on les traite par  $PCl_3$  ou par un chlorure d'acide du P trivalent, l'ester du P<sup>III</sup> produit d'abord subit un réarrangement en un dérivé du P<sup>V</sup>, avec formation d'une nouvelle liaison P-C, ce qui conduit à un dérivé allénique, dont le reste allényle peut d'ailleurs s'isomériser en reste propynyle, selon le schéma suivant:

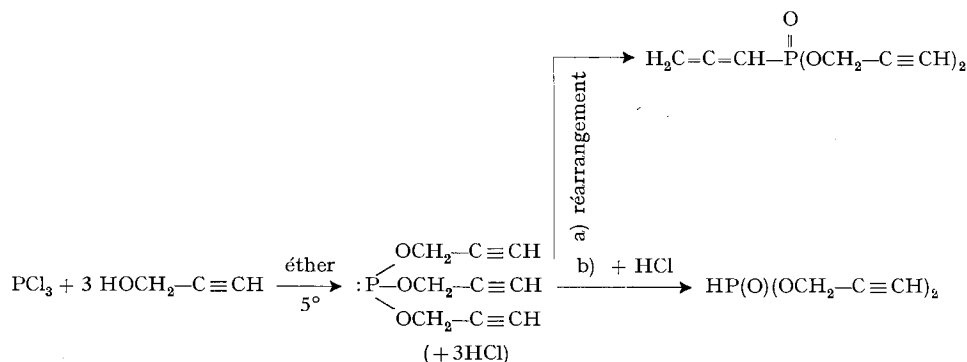


Ce réarrangement a été observé par plusieurs auteurs; il se fait déjà à basse température, que l'alcool  $\alpha$ -acétylénique de départ soit primaire, secondaire ou tertiaire; sa vitesse croît lorsqu'on passe d'un alcool primaire à un alcool secondaire, puis à un alcool tertiaire [5]. PUDOVIK & ALADZHEVA [6] ont montré que ce réarrangement se fait également avec les esters allyliques d'acides du P trivalent, mais ici seulement à des températures de 175–180°, c'est-à-dire dans les conditions du réarrangement de CLAISEN d'éthers allyliques d'énols et de phénols. Toutefois, pour les dérivés des phénols et énols, la similitude s'arrête aux éthers allyliques, car l'éther propargylique du phénol est stable à basse température et peut être distillé sous vide (Eb. 52,5–53°/2 Torr); si on le chauffe plus haut, il se décompose sans que l'on n'ait jamais pu constater la formation de produits de réarrangement [7].

Dans le cas des acides du P<sup>III</sup>, seuls les composés les plus estérifiés (triesters phosphoreux, diesters phosphoneux, monoesters phosphineux) et possédant au moins une fonction d'ester  $\alpha$ -acétylénique, sont susceptibles de réarrangement; c'est-à-dire que le phosphore trivalent doit posséder un doublet non partagé, et pour cela, ne pas être relié directement à un groupement –OH (probablement –SH également; c'est là un point que nous nous proposons de vérifier); car à ce moment, c'est la forme tautomère tétracoordinée B qui est prédominante, voire exclusive, si bien que l'on n'observe plus de réarrangement. Si cette condition est remplie, le réarrangement se fait normalement, aussi lorsqu'un reste OR est remplacé par R ou un halogène.



Effectivement, nous avons pu préparer des monoesters phosphoreux d'alcools  $\alpha$ -acétyléniques (sans observer de réarrangement) en chauffant H<sub>3</sub>PO<sub>3</sub> avec les alcools correspondants (v. partie expérimentale). Par réaction de PCl<sub>3</sub> avec l'alcool propargylique dans l'éther, en absence de base tertiaire, nous avons obtenu un mélange de diester phosphoreux et du dérivé allène-phosphonique résultant d'un réarrangement, selon:



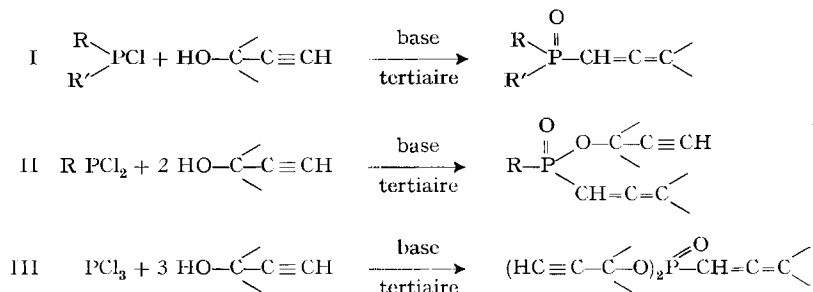
En effet, le triester phosphoreux formé d'abord, ou bien subit un réarrangement selon a) en donnant l'allène-phosphonate dipropargylique (en équilibre tautomère avec le propynephosphonate dipropargylique), ou bien donne le diester phosphoreux selon b) par scission acidolytique par HCl formé en cours de réaction (méthode générale de préparation des diesters phosphoreux). Nous avons constaté que le réarrangement se fait jusqu'à concurrence de 80%, l'acidolyse par HCl étant de l'ordre de 20% (v. partie expérimentale). Le diester phosphoreux a été séparé du mélange par fractionnement sous vide; sa structure a été vérifiée par le spectre IR.

Notons ici que nous n'avons pas observé ce réarrangement dans le cas de dérivés analogues de l'arsenic ou du soufre. En effet, les esters tripropargyl-arsénieux et dipropargyl-sulfureux sont distillables sans altération (les produits distillés fournissent par hydrolyse quantitativement les acides resp. arsénieux et sulfureux). Nous n'avons pas encore réussi à synthétiser l'ester propargylique de l'acide nitreux pour vérifier si

cet ester à atome central possédant un doublet libre peut subir le réarrangement en question.

Nous avons également préparé le borate de propargyle  $B(OC\equiv C-CH_3)_3$  qui est distillable sans altération; ici une transposition analogue à celle des dérivés du phosphore n'était pas à prévoir puisque le B présente non pas un doublet libre mais une lacune électronique.

Selon la nature du chlorure de l'acide du P trivalent que l'on fait réagir avec l'alcool  $\alpha$ -acétylénique, on peut obtenir trois types de composés: avec un chlorure d'un acide phosphineux ( $RR'PCl$ ) on aboutit à un oxyde de phosphine tertiaire selon I, avec un chlorure d'un acide phosphoneux ( $RPCl_2$ ) on aboutit à un ester phosphinique selon II, et avec le trichlorure de P (ou bien avec  $(RO)_2PCl$ ) on aboutit à un ester phosphonique selon III:



Dans ce mémoire, nous étudierons des réactions des types II et III. On vérifie facilement par spectroscopie IR. la structure des produits obtenus [8]. La possibilité d'une tautomérie avec la forme acétylénique existe (v. plus haut) mais, généralement, c'est la forme allénique qui est la plus stable, sauf dans certains cas particuliers, surtout lorsque l'alcool  $\alpha$ -acétylénique de départ est primaire. Dans le cas de l'allène-phosphonate de propargyle, la forme la plus stable est, selon certains auteurs, la forme acétylénique, et une solution de cet ester se transforme à la longue spontanément en propynephosphonate dipropargylique, cette transformation étant catalysée par les bases [6]. Lorsque l'hydrogène du reste acétylénique est remplacé par un reste alcoyle ou aryle (plus de H disponible pour une tautomérie allène-acétylène) [6], cette tautomérie ne peut plus exister.

Les produits du réarrangement (esters allène-phosphoniques et allénylphosphiniques) ne sont faciles à purifier que lorsqu'on peut les faire cristalliser. Une purification par distillation n'est possible que dans de rares cas; même en travaillant sous un vide poussé, on observe presque toujours, lors d'un essai de distillation, une polymérisation qui peut être explosive [8]. Les acides phosphoniques et phosphiniques, par contre, qu'on obtient par l'hydrolyse des esters, sont généralement cristallisés et faciles à purifier.

Les esters phosphiniques et phosphoniques que nous avons ainsi obtenus par réarrangement ont été soumis à une hydrolyse. L'hydrolyse acide nous a permis d'isoler les acides phosphiniques et phosphoniques correspondants purs. Dans le cas des diesters phosphoniques, l'hydrolyse alcaline modérée a fourni les monoesters

phosphoniques purs. La structure de tous ces composés a été vérifiée par les spectres IR. et dans quelques cas par les spectres de RMN. également. Nous avons notamment préparé ainsi les acides phényl-diméthylallényl-phosphinique, phényl-(pentaméthylène-3, 3-allényl)-phosphinique et phényl-allényl-phosphinique; les acides (diméthylallène)-phosphonique, (pentaméthylène-3, 3-allène)-phosphonique et le propynephosphonate de Ba; de même que toute une série de monoesters des acides phosphoniques énumérés.

### Partie expérimentale

A. *Monoesters phosphoreux d'alcools  $\alpha$ -acétyléniques.* Nous avons décrit dans un précédent mémoire la préparation du propargylphosphite de baryum [2], soit le monoester phosphoreux d'un alcool  $\alpha$ -acétylénique primaire. Ici, nous décrirons la préparation du monoester phosphoreux d'un alcool  $\alpha$ -acétylénique secondaire, l'hexyne-1-ol-3  $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ .

9,8 g (0,1 mole) d'hexyne-1-ol-3 et 8,2 g (6,1 moles) de  $\text{H}_3\text{PO}_3$  sont chauffés 17 h à  $80^\circ$ , sous 15 Torr. Après refroidissement, on dissout la masse dans un peu de méthanol froid et verse cette solution dans une suspension aqueuse de carbonate de Ba. On amène le mélange à pH 8,2 au moyen d'hydroxyde de Ba, ajoute 1 à 2 vol. d'alcool, filtre le phosphite de Ba précipité et évapore le filtrat à sec sous vide. En reprenant le résidu par très peu de méthanol ou d'acétone anhydres, on obtient un précipité d'hexyne-1-yl-3-phosphite de Ba ( $\text{C}_6\text{H}_7-\text{CH}(\text{C}\equiv\text{CH})-\text{OP}(\text{H})\text{O}_2\text{Ba}_{0,5}$ ) que l'on filtre, lave à l'acétone et sèche. Rendement: 6,5 g (28%). Spectre IR.: bandes à  $2380\text{ cm}^{-1}$  (P-H) et à  $2120$  et  $3295\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{C}\equiv\text{CH}$ ). La présence de la bande P-H montre qu'il s'agit bien d'un ester phosphoreux.

$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_3\text{PBa}_{0,5}$  (229,7) Calc. P 13,5 Ba 29,9% Tr. P 13,6 Ba 30,1%

B. *Esters propargyliques des acides arsénieux, sulfureux et borique.* – 1) *Sulfite de propargyle* ( $\text{OS}(\text{OCH}_2-\text{C}\equiv\text{CH})_2$ ). Dans un ballon de 1 l avec agitateur, réfrigérant à reflux et ampoule à robinet, on introduit 28 g (0,5 mole) d'alcool propargylique, 50,5 g (0,5 mole) de triéthylamine et 0,4 l d'éther anhydre. On place le ballon dans un bain à  $-20^\circ$  (bain de méthanol) et introduit petit à petit, sous bonne agitation, une solution de 29,9 g (0,25 mole) de  $\text{SOCl}_2$  dans 150 ml d'éther. On continue l'agitation pendant 5 h, puis on sort le ballon du bain froid et continue l'agitation jusqu'à ce que le mélange soit revenu à la température ambiante. On filtre le chlorhydrate de triéthylamine formé, lave le précipité avec de l'éther anhydre et évapore les filtrats réunis sous vide (trompe à eau, température du bain inférieure à  $30^\circ$ ), ce qui permet d'éliminer l'éther et l'alcool propargylique qui n'aurait pas réagi. Le résidu huileux, fractionné sous vide poussé, donne 13 g (35%) de sulfite de propargyle, Eb.  $55-56^\circ/0,3$  Torr. Spectre IR.: bandes à  $2140\text{ cm}^{-1}$  et  $3290\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{C}\equiv\text{CH}$ ), pas de bande à  $1960\text{ cm}^{-1}$  ( $=\text{C}=\text{C}$ ). Par hydrolyse, on obtient quantitativement l'acide sulfureux. Donc, pas de réarrangement dans ces conditions.

$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_3\text{S}$  (158) Calc. C 45,6 H 3,80 S 20,2% Tr. C 45,8 H 3,93 S 20,2%

2) *Arsénite de propargyle* ( $\text{As}(\text{OCH}_2-\text{C}\equiv\text{CH})_3$ ). En partant de 18,1 g (0,1 mole) de  $\text{AsCl}_3$ , de 33,6 g d'alcool propargylique (excès) et 35 g de triéthylamine, et en procédant comme ci-dessus mais avec une durée d'agitation au bain froid de 14 h, on obtient 12 g (50%) d'ester tripropargylarsénieux, Eb.  $94-95^\circ/0,7$  Torr. Spectre IR.: bandes à  $2120\text{ cm}^{-1}$  et  $3290\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{C}\equiv\text{CH}$ ), pas de bande allénique; par hydrolyse, on obtient quantitativement l'acide arsénieux; donc, pas de réarrangement dans ces conditions.

$\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_3\text{As}$  (240) Calc. C 45,0 H 3,75 As 31,2% Tr. C 45,2 H 3,95 As 31,2%

3) *Borate de propargyle* ( $\text{B}(\text{OCH}_2-\text{C}\equiv\text{CH})_3$ ). 6,18 g d'acide borique, 21,8 g d'alcool propargylique (excès) et 100 à 200 ml de toluène sont chauffés à reflux avec un séparateur d'eau. Après 1 h 30, la quantité théorique d'eau est séparée. On évapore les solvants sous le vide de la trompe à eau, et fractionne le résidu 2 fois sous vide poussé. On obtient 5 g (28%) de borate de propargyle, Eb.  $72-73^\circ/1$  Torr. Spectre IR.: bandes à  $2130\text{ cm}^{-1}$  et  $3290\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{C}\equiv\text{CH}$ ), pas de bande allénique; par hydrolyse, on obtient quantitativement l'acide borique.

$\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_3\text{B}$  (175,8) Calc. C 61,5 H 5,12 B 6,16% Tr. C 61,5 H 5,18 B 6,09%

C. *Réaction de  $PCl_3$  avec l'alcool propargylique en absence de base tertiaire.* Dans un ballon avec agitateur, réfrigérant à reflux et ampoule à robinet, on introduit 50 g (0,9 mole) d'alcool propargylique et 500 ml d'éther anhydre. On plonge le ballon dans un bain froid (4°) et introduit petit à petit (durée de l'opération 3 h), sous bonne agitation, une solution de 41 g (0,3 mole) de  $PCl_3$  dans 100 ml d'éther. Ensuite, on enlève le bain froid et continue l'agitation pendant 1 nuit. On sature alors la solution étherée par un courant de  $NH_3$  (ou ajoute un excès de triéthylamine) afin d'éliminer HCl formé par la réaction, filtre le chlorure formé et répète cette opération sur le filtrat pour éliminer la totalité de HCl. On évapore alors l'éther sous vide (trompe à eau) dans un bain de 20° et fractionne le résidu sous vide poussé. On recueille deux fractions passant resp. de 90 à 100°/0,2 Torr; et de 105 à 120°/0,2 à 0,6 Torr, qu'on redistille.

La première fraction fournit 6 g (12%) de dipropargylphosphite  $(HC\equiv C-CH_2O)_2P(O)H$ , Eb. 80–82°/0,3 Torr; spectre IR.: bandes à 2185 et 3270  $cm^{-1}$  ( $C\equiv CH$ ); bande PH à 2440  $cm^{-1}$ ; pas de bandes alléniques ou  $-C\equiv C-$ , ce qui prouve bien qu'il s'agit d'un diester phosphoreux.

$C_8H_7O_3P$  (158) Calc. C 45,6 H 4,47 P 19,6% Tr. C 45,6 H 4,61 P 19,6%

La seconde fraction fournit 24 g (40%) d'allènéphosphonate dipropargylique (en équilibre tautomère avec le propynéphosphonate dipropargylique), Eb. 115–116°/0,25 Torr; ce produit est déjà décrit [6]. Il se transpose à la longue en propynéphosphonate dipropargylique  $CH_3-C\equiv C-P(O)(OCH_2-C\equiv CH)_2$ . Effectivement, après hydrolyse de ce produit (voir plus loin), nous avons isolé le propynéphosphonate de baryum  $CH_3-C\equiv C-PO_3Ba$ .

D. *Réaction de  $PCl_3$ ,  $C_6H_5PCl_2$  et  $(C_2H_5O)_2PCl$  avec des alcools  $\alpha$ -acétyléniques en présence de base tertiaire.* – 1) *Polyesters.* Dans un ballon à 3 cols avec réfrigérant à reflux, agitateur et ampoule à robinet, on introduit pour 0,1 mole de chlorure selon les cas 0,3 ou 0,2 ou 0,1 mole d'alcool  $\alpha$ -acétylénique, 0,3 mole ou 0,2 mole ou 0,1 mole de triéthylamine et 300 à 400 ml d'éther anhydre (ou d'éther de pétrole dans le cas de la réaction de  $PCl_3$  avec l'alcool diméthyl-1,1-propargylique). On plonge le ballon dans un bain à  $-20^\circ$  (bain de méthanol) et ajoute petit à petit, sous bonne agitation, une solution de 0,1 mole de  $PCl_3$  ou de  $C_6H_5PCl_2$  ou de  $(C_2H_5O)PCl$  dans 100 ml d'éther. Après addition de la totalité du chlorure d'acide (3–4 h env.) on continue l'agitation au moins 1 à 2 h (généralement toute la nuit), puis on sort le ballon du bain et laisse revenir le mélange réactionnel à la température ambiante (toujours sous agitation). On filtre alors le chlorhydrate de triéthylamine formé et procède selon l'une des deux méthodes suivantes, selon que l'ester formé est cristallisable ou distillable, ou non.

a) On évapore l'éther sous vide de la trompe à eau; le résidu est soit recristallisé, soit fractionné sous vide poussé; on obtient ainsi les diesters phosphoniques et les monoesters phosphiniques avec un rendement de 20 à 95%.

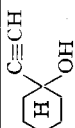

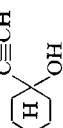
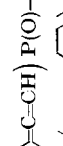
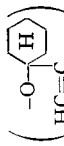
b) Dans la plupart des cas, le résidu liquide n'a pas pu être cristallisé et n'est pas distillable (polymérisation explosive de la plupart des dérivés alléniques pendant la distillation). On purifie alors ces esters en lavant la solution étherée avec 20 à 30 ml de HCl 1N (pour éliminer l'excès éventuel de base tertiaire), puis avec 2 fois 20 à 30 ml d'une solution de  $K_2CO_3$  (à 10%), puis à l'eau et sèche la solution étherée (sur  $CaCl_2$  ou  $K_2CO_3$  anhydre). On filtre et évapore l'éther sous vide de la trompe à eau (température du bain 20 à 30°). On détermine le rendement en dosant le P sur une prise du résidu huileux. Il est de l'ordre de 50 à 90% par rapport au chlorure d'acide du P trivalent mis en œuvre.

Ces esters huileux et encore impurs fournissent par hydrolyse les monoesters phosphoniques et les acides phosphoniques et phosphiniques correspondants, tout à fait purs.

Les alcools  $\alpha$ -acétyléniques traités, les conditions de réaction et les rendements figurent dans le tableau I. Les produits obtenus ont été caractérisés par leurs spectres IR.

2) *Monoesters phosphoniques à partir des diesters.* On met en suspension dans 400 à 600 ml d'eau, 0,1 à 0,2 mole de diester phosphonique, ajoute 20 à 30 ml de méthanol pour augmenter la solubilité du diester, puis sous bonne agitation, 0,05 à 0,1 mole de baryte et chauffe le tout 1 à 4 h à reflux. Dans le cas de diesters d'alcools tertiaires, l'hydrolyse peut se faire déjà à température ambiante. Quant aux cas où l'on chauffe à reflux, il ne faut pas trop prolonger cette chauffe, car les monoesters phosphoniques d'alcools  $\alpha$ -acétyléniques sont lentement scindés en milieu alcalin [9]. On maintient le pH au-dessus de 8,2 en rajoutant le cas échéant un peu de baryte. Après refroidissement, on ramène le pH à 8,2 par addition d'un peu d'acide phosphoreux ou oxalique ajoute 1 vol. de méthanol et filtre. Le précipité contient du phosphite ou de l'oxalate de baryum

Tableau I. Réaction, à -20°C, de chlorures d'acides du P trivalent avec quelques alcools α-acétyléniques en présence de base tertiaire

Chlorure d'acide	Alcool	a) Base tertiaire	Durée de la réaction	Produit obtenu	(g)	P calc.	P tr.	Ren-dem.	Spectre IR. cm <sup>-1</sup>
g (mole)	g (mole)	g (mole)	h			%	%	%	
PCl <sub>3</sub> 13,8 (0,1)	HC≡C-CH <sub>2</sub> OH	T. 30 (0,3)	24	H <sub>2</sub> C=C-CH-P(O)(OCH <sub>2</sub> C≡CH) <sub>2</sub>	[5] (18)	15,8	15,8	92	C≡CH : 3290, 2130 C=C : 2220 C=C=C : 1975, 1945
PCl <sub>3</sub> 27,4 (0,2)		74,2 (0,6)	Py. 72 (0,9)		[8] (38)	7,76	7,52	47	C≡CH : 3240, 2120 C=C=C : 1975
PCl <sub>3</sub> 41 (0,3)	HC≡C-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> OH	T. 100 (1)	4	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C=C-CH-P(O)(OC(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C≡CH) <sub>2</sub> <sup>c)</sup>	(74)	11,1	9,6	90	C≡CH : 3280 C=C=C : 1970 PH : 2400
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> PCl <sub>2</sub> 18,1 (0,1)	HC≡C-CH <sub>2</sub> OH	T. 20,2 (0,2)	24	(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )(CH <sub>2</sub> =C-CH)P(O)(OCH <sub>2</sub> C≡CH)	(5)	14,4	14,3	23	C≡CH : 3290, 2130 C=C=C : 1975, 1945
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> PCl <sub>2</sub> 35,8 (0,2)		50 (0,4)	Py. 39 (0,5)	(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )(  )-P(O)- (-O-  )-	(42) (15)	8,77	4,6	34	C≡CH : 3280 C=C=C : 1975
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> PCl <sub>2</sub> 29,5 (0,17)	HC≡C-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> OH	Py. 30 (0,4) 30 (0,35)	20	(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )[(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C=C-CH]P(O)- -(O-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C≡CH)	(15) (21)	11,3	10,7	30	C≡CH : 3280 C=C=C : 1960
(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O) <sub>2</sub> PCl 15,6 (0,1)	HC≡C-CH(OH)- -CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	T. 15 (0,15) 10 (0,1)	4	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH=C-CH-P(O)- -(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	(24) (21)	14,2	13,5	90	C≡CH : 3200, 2100 C=C=C : 1960
(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O) <sub>2</sub> PCl 15,6 (0,1)	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -CH(OH)C≡CH	T. 15 (0,15) 13,2 (0,1)	18	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -CH=C-CH-P(O)- -(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	(24) (21)	12,3	11,5	90	C≡CH : 3200, 2120 C=C=C : 1950

a) T. = triéthylamine, Py. = pyridine.  
 b) Rendement rapporté au chlorure d'acide du P mis en œuvre.  
 c) Contient un peu de diester phosphoreux.

Tableau II. Préparation de quelques monoesters phosphoniques par hydrolyse alcaline des diesters phosphoniques du tableau I

Diester phosphonique	g (mole)	Durée de l'hydrolyse à 100°, h	Monoester obtenu	g (mole)	Re-ndement %	Spectres IR. cm <sup>-1</sup>
$\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{CH}-\text{P}(\text{O})(\text{OCH}_2\text{C}\equiv\text{CH})_2$	5 (0,025)	2	$\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}-\text{P}(\text{O})(\text{OCH}_2\text{C}\equiv\text{CH})$   OBa <sub>0,5</sub>	3 (0,013)	53	C≡CH: 3320, 2130 C≡C: 2230 C=C-C: 1980
$\text{H}-\text{C}=\text{CH}-\text{P}(\text{O})-\left(\text{HC}\equiv\text{C}-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}\right)_2$	30 (0,075)	2	$\text{H}-\text{C}=\text{CH}-\text{P}(\text{O})-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$   ONa C≡CH	15 (0,0475)	64	C≡CH: 3280, 2120 C=C-C: 1970
$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{C}=\text{CH}-\text{P}(\text{O})[\text{OC}(\text{CH}_3)_2\text{C}\equiv\text{CH}]_2$	5 (0,017)	1	$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{C}=\text{CH}-\text{P}(\text{O})\text{OC}(\text{CH}_3)_2\text{C}\equiv\text{CH}$   OBa <sub>0,5</sub>	3,5 (0,012)	70	C≡CH: 3280, 2140 C=C-C: 1970
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{C}=\text{CH}-\text{P}(\text{O})(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$	21 (0,096)	14	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{C}=\text{CH}-\text{P}(\text{O})\text{OC}_2\text{H}_5$   OBa <sub>0,5</sub>	14 (0,055)	57	C≡C: 2200 C=C-C: 1985
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{C}=\text{CH}-\text{P}(\text{O})(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$	24 (0,095)	4	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{C}=\text{CH}-\text{P}(\text{O})\text{OC}_2\text{H}_5$   OBa <sub>0,5</sub>	13 (0,045)	47	C=C-C: 1975

Tableau III. Analyses des monoesters phosphoniques du tableau II

Monoester phosphonique	Formule brute	PM.	P calculé %	trouvé %	Ba. calculé %	trouvé %
$\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}-\text{P}(\text{O})(\text{OCH}_2\text{C}\equiv\text{CH})$   OBa <sub>0,5</sub>	$\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_3\text{PBa}_{0,5}$	225,7	13,7	13,5	30,4	30,0
$\text{H}-\text{C}=\text{CH}-\text{P}(\text{O})-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$   OBa <sub>0,5</sub> C≡CH <i>idem</i> avec Na (au lieu de Ba <sub>0,5</sub> )	$\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}_3\text{PBa}_{0,5}$	361,7	8,6	8,6	18,95	18,8
$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{C}=\text{CH}-\text{P}(\text{O})\text{OC}(\text{CH}_3)_2\text{C}\equiv\text{CH}$   OBa <sub>0,5</sub>	$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_3\text{PBa}_{0,5}$	281,7	11,0	10,5	24,4	24,5
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{C}=\text{CH}-\text{P}(\text{O})\text{OC}_2\text{H}_5$   OBa <sub>0,5</sub>	$\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_3\text{PBa}_{0,5}$	275,7	12,05	11,8	26,6	26,0
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{C}=\text{CH}-\text{P}(\text{O})\text{OC}_2\text{H}_5$   OBa <sub>0,5</sub>	$\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_3\text{PBa}_{0,5}$	291,7	10,6	10,4	23,4	22,8

a) Calc. C: 53,0% H: 6,10% Tr. C: 54,9% H: 6,06%.

du phosphite de baryum provenant de l'hydrolyse du diester phosphoreux éventuellement présent dans le produit de départ, et enfin un peu de phosphonate de Ba qui résulterait d'une hydrolyse intégrale du diester phosphonique. Le précipité est éliminé et le filtrat est évaporé à sec sous vide. Le résidu est repris dans du méthanol; on filtre la solution si elle est trouble, et évapore le filtrat à sec sous vide. Le résidu, repris par l'acétone, se transforme en une suspension du sel barytique du monoester phosphonique, qui est pur d'emblée. Rendement: 40 à 80%.

Le diester de l'acide (pentaméthylène-3,3-allène)-phosphonique avec l'éthynyl-1-cyclohexanol-1 est trop peu soluble dans l'eau pour qu'on puisse utiliser le procédé décrit. On effectue l'hydrolyse de cet ester en solution dans un éq. de NaOH méthanolique 2 h à reflux. On filtre s'il y a lieu après refroidissement et évapore le filtrat à sec sous vide. Le résidu traité par de l'acétone fournit un précipité du sel sodique du monoester. Pour préparer le sel barytique, on dissout le sel sodique dans  $H_2O$  et acidifie par HCl dilué; le monoester acide précipite sous forme d'une pâte qui colle aux parois; on lave plusieurs fois cette pâte avec  $H_2O$ , amène le pH à 7 par addition de baryte, filtre et isole le sel barytique du monoester comme décrit plus haut.

Dans le cas de la réaction entre  $PCl_3$  et alcools tertiaires  $\alpha$ -acétyléniques (comme dans celui des alcools tertiaires simples), on obtient toujours un peu de diester, comme nous l'avons montré sous C. Lorsqu'on ne peut pas séparer le produit réarrangé d'avec le diester phosphoreux par cristallisation, on soumet le résidu tel quel à une hydrolyse dans les conditions décrites; le diester phosphonique est transformé en monoester, et le diester phosphoreux, en acide phosphoreux. Ce dernier peut être alors facilement éliminé.

La structure de tous les monoesters phosphoniques a été établie par spectroscopie IR. Dans tous les monoesters préparés, le reste  $C_3$  fixé directement sur le P présente une structure allénique, sauf dans le cas du monopropargyl-allénephosphonate de Ba, qui est en équilibre tautomère avec le monopropargyl-propynephosphonate de Ba.

Les diesters phosphoniques traités, les monoesters obtenus, ainsi que les rendements figurent dans le tableau II. Les résultats analytiques sont consignés dans le tableau III.

3) *Acides phosphoniques  $R-PO_3H_2$* . - a) *Propynephosphonate de Ba  $H_3C-C\equiv C-PO_3Ba$* . La solution de 11,5 g (0,05 mole) de monopropargyl-allénephosphonate de Ba (en équilibre avec le monopropargyl-propynephosphonate de Ba) dans 200 ml de HCl 1N est chauffée 16 h à reflux. Après refroidissement, on évapore la solution à sec sous vide et reprend le résidu par de l'acétone. On filtre le chlorure de Ba resté insoluble et évapore le filtrat à sec sous vide. Le résidu pâteux, jaunâtre est dissous dans de l'eau chaude et décoloré au noir animal. On filtre, neutralise le filtrat à pH 8,2 par une solution saturée de baryte, ajoute 5 à 10 ml de méthanol et filtre. Le filtrat, additionné de 1 vol de méthanol, laisse déposer un précipité de propynephosphonate de Ba, que l'on filtre, lave au méthanol et sèche sous vide sur  $P_2O_5$ : rdt 5,3 g (40%). Spectre IR.: bande  $-C\equiv C-$  à  $2200\text{ cm}^{-1}$ ; absence de bande allénique ou de bande  $-C\equiv CH$ .

$C_3H_3O_3PBa$  Calc. P 12,1 Ba 53,6% PM. 255,7 Tr. P 11,9 Ba 52,4% PM.<sup>1)</sup> 258

b) *Acide (diméthyl-3,3-allène)-phosphonique  $(CH_3)_2C=C=CH-PO_3H_2$* . La suspension de 27 g (0,095 mole) de (diméthyl-1,1-propargyl-1)-diméthyl-3,3-allénephosphonate de Ba dans 100 ml de HCl 1N est chauffée 1 h à reflux. Après refroidissement, on neutralise la solution à pH 8,2 par de l'eau de baryte et dilue avec de l'eau à 500 ml; on ajoute 20 à 30 ml de méthanol, filtre s'il y a lieu, et précipite le diméthylallénephosphonate de Ba par addition de 300 à 400 ml de méthanol au filtrat. On filtre, lave le précipité avec du méthanol dilué (50% d'eau) et le sèche sous vide sur  $P_2O_5$ : rdt 20,0 g (71%). Spectre IR.: bande  $C=C=C$  à  $1960\text{ cm}^{-1}$ ; absence de bandes acétyléniques.

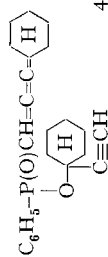

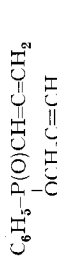


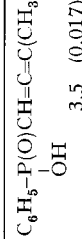
$C_5H_7O_3PBa$  Calc. P 10,9 Ba 48,5% PM. 283,3 Tr. P 10,7 Ba 48,0% PM.<sup>1)</sup> 281

5 g de diméthylallénephosphonate de Ba sont mis en suspension dans  $H_2O$ ; on ajoute 1 éq. de HCl (ou un léger excès); à ce moment, tout passe en solution. On évapore la solution à sec sous vide et reprend le résidu par de l'acétone. On filtre le chlorure de Ba et évapore la solution acétonique à sec sous vide. Le résidu est repris par un minimum d'éther (10 à 20 ml), on filtre s'il y a lieu, et précipite l'acide diméthylallénephosphonique par addition de 5 à 8 vol. d'éther de pétrole au filtrat. On filtre, lave le précipité par de l'éther de pétrole et le sèche sous vide sur  $P_2O_5$ . On

<sup>1)</sup> Déterminé par titrage acidimétrique.






Tableau IV. Préparation de quelques acides phosphiniques par hydrolyse en milieu HCl (H<sub>2</sub>O + alcool) à 100° des esters correspondants

Ester	g (mole)	Durée de l'hydrolyse h	Acide phosphinique obtenu	F. °C	Rendement %	IR. cm <sup>-1</sup>	RMN. (dans CDCl <sub>3</sub> ) ppm	Spectres
	42 (0,12)	1		109-110	10	C=C=C: 1970	10 H (cyclohexaniques) : 1,4; 1,95 H (=CH) : 5,3-5,5 5 H (aromatiques) : 7,3-7,7	
	9 (0,04)	16		94-96	9	C=C=C: 1960; 1980	H <sub>2</sub> C= : 4,7-5,0 -CH= : 5,5 5 H (aromatiques) : 7,4-7,7	
	15 (0,055)	1		79-80	33	C=C=C: 1965		

a) On obtient le sel de Ba, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>P(O)(OBa<sub>0,5</sub>)(CH=C=CH<sub>2</sub>), avec un rendement de 30 à 40%: Ba<sub>calc.</sub> 27,6%, Ba<sub>tr.</sub> 27,4%.


Tableau V. Analyses des acides phosphiniques du tableau IV

Acide phosphinique	Formule brute	C		H		P		PM.	
		calculé %	trouvé %	calculé %	trouvé %	calculé %	trouvé %	calculé	trouvé
	C <sub>14</sub> H <sub>17</sub> O <sub>2</sub> P	67,8	67,8	6,85	7,02	12,6	12,5	248	256
	C <sub>9</sub> H <sub>9</sub> O <sub>2</sub> P	60,0	59,9	5,04	5,24	17,2	16,6	180	187
	C <sub>11</sub> H <sub>13</sub> O <sub>2</sub> P	63,5	63,4	6,25	6,45	14,9	14,8	208	214

obtient 2,0 g (77%) de produit pur, F. 93–94°. Cet acide cristallise avec 0,5 molécule d'eau. Spectre IR.: bande allénique C=C à 1962 cm<sup>-1</sup>; absence de bandes acétyléniques.

Chromatographie descendante sur papier WHATMAN N° 3; solvant: propanol, NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O (6:3:1); durée env. 10 h; distance de migration env. 25 cm; révélateur: solution perchlorique de molybdate de NH<sub>4</sub> (molybdate d'ammonium à 2,5%: 10 ml; HClO<sub>4</sub> à 60%: 1,25 ml; HCl conc. 0,25 ml et H<sub>2</sub>O ad 25 ml) et expose à la lumière jusqu'à apparition des taches (forte lampe pendant 1 à 2 h). L'acide diméthylallène-phosphonique obtenu donne une seule tache, Rf. 0,41 à 0,43.

$C_3H_9O_3P$ , 0,5H <sub>2</sub> O	Calc. C 38,2	H 6,36	P 19,1%	PM. 157
	Tr. „ 38,3	„ 6,34	„ 19,7%	„ <sup>1)</sup> 151

c) *Acide (pentaméthylène-3,3-allène-phosphonique*  *)* 10 g du monoester éthylnyl-1- cyclohexylique de l'acide (pentaméthylène-3,3-allène)-phosphonique (on l'obtient sous forme de pâte, en acidulant la quantité correspondante du sel sodique dissous dans H<sub>2</sub>O, et en lavant la pâte plusieurs fois à l'eau) sont dissous dans 100 ml de méthanol. On ajoute 8 à 10 ml de HCl conc. et chauffe le tout 1 h à reflux. Après refroidissement, on évapore la solution à sec sous vide, reprend le résidu par de l'acétone et filtre pour éliminer des impuretés. Le filtrat, concentré à faible volume, est additionné d'un excès d'éther de pétrole, ce qui provoque la précipitation de l'acide (pentaméthylène-3,3-allène)-phosphonique, que l'on filtre, lave à l'éther de pétrole et sèche sous vide sur P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. On obtient 2,0 g (34%) de produit, F. 142–142,5°. Spectre IR.: bande allénique C=C à 1962 cm<sup>-1</sup>; absence de bandes acétyléniques. Spectre RMN. (dans D<sub>2</sub>O); H cyclohexanique: 1,5 à 2,2 ppm; H de (HDO + OH): 4,2 ppm, et =CH: 5,3 ppm. Ces deux spectres (IR. et RMN.) confirment donc la structure exclusivement allénique de ce composé. Lors de la chromatographie sur papier (exécutée comme précédemment), cet acide donne une seule tache, Rf 0,57 à 0,59.

$C_8H_{13}O_3P$	Calc. C 51,0	H 6,92	P 16,5%	PM. 188
	Tr. „ 50,8	„ 7,14	„ 16,3%	„ <sup>1)</sup> 197

4) *Acides phosphiniques RR'PO<sub>2</sub>H*. On dissout 0,05 à 0,1 mole de l'ester phosphinique dans 50 ml de méthanol ou d'éthanol ajoute 50 ml de HCl 2N et chauffe le tout 2 à 16 h (2 h pour les esters d'alcools tertiaires et 16 h pour les esters d'alcools primaires ou secondaires) à reflux. Après refroidissement, on évapore la solution à sec sous vide. L'acide phényl-(pentaméthylène-3,3-allényl)-phosphinique pur peut être obtenu directement par recristallisation du résidu d'évaporation dans l'heptane. Dans les autres cas, il faut isoler d'abord le sel barytique de l'acide phosphinique. A cet effet, on reprend le résidu par de l'eau, neutralise à pH 7 par de l'eau de baryte, ajoute 1 vol. de méthanol (ou d'éthanol) et filtre (impuretés). Le filtrat évaporé à sec, donne un résidu qui, repris par de l'acétone, fournit un précipité de sel barytique de l'acide phosphinique; rdt 30 à 50%.

Pour passer des sels de Ba aux acides libres, nous avons procédé selon deux manières: précipiter l'ion baryum en milieu aqueux par son équivalent d'acide sulfurique, évaporer la solution et cristalliser le résidu dans un mélange acétone-heptane (cas de l'acide phényl-allényl-phosphinique), ou bien ajouter à la solution aqueuse du sel, de l'acide chlorhydrique en léger excès, évaporer et reprendre le résidu avec de l'acétone qui ne dissout que l'acide phosphinique qu'on recristallise ensuite dans le mélange acétone-éther de pétrole (cas de l'acide phényl-diméthylallényl-phosphinique).

Les acides phosphiniques obtenus figurent dans le tableau IV, et les résultats analytiques, dans le tableau V.

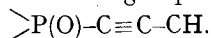
Les trois acides phosphiniques que nous avons isolés ont tous une structure allénique (même le dérivé avec un reste allényl non substitué, qui ne se transpose pas en dérivé tautomère propynynique comme dans le cas de l'acide allène-phosphonique), ce que nous avons vérifié par les spectres IR. et RMN. de ces substances.

Les auteurs remercient sincèrement la CIBA SOCIÉTÉ ANONYME à Bâle, de l'aide qu'elle a bien voulu leur accorder pour ce travail et notamment de l'exécution et de l'interprétation des spectres de RMN.

#### SUMMARY

When  $\alpha$ -acetylenic alcohols are reacted with acid chlorides of trivalent phosphorus in the presence of a tertiary base, the intermediate trivalent esters rearrange to pentavalent phosphorus derivatives, with formation of a new P-C bond. Generally, the C<sub>3</sub>

group fixed on the phosphorus has an allenic structure:  $\text{>P(O)-CH=C=C<}$ ; in some cases this group tautomerizes to the corresponding acetylenic derivative:



This reaction carried out with  $\text{PCl}_3$  or  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{PCl}$  gives phosphonic diesters which on mild alkaline hydrolysis yield the corresponding phosphonic monoesters, and on acid hydrolysis the corresponding phosphonic acids. We have thus obtained the following phosphonic acids: propyne phosphonic acid (isolated as Ba salt), dimethylallene phosphonic acid  $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{C}=\text{CH-PO}_3\text{H}_2$  and pentamethylene-3,3-allene phosphonic acid  $\text{H-C}=\text{C}=\text{CH-PO}_3\text{H}_2$ .

When carried out with  $\text{C}_6\text{H}_5\text{PCl}_2$ , this reaction leads to the phosphinic monoesters which on acid hydrolysis yield the corresponding phosphinic acids. We have prepared by this method the following acids: allenyl phenyl phosphinic acid  $\text{C}_6\text{H}_5\text{PO(OH)(CH=C=CH}_2\text{)}$ , dimethylallenyl phenyl phosphinic acid  $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{C}=\text{CH-P(O)(OH)(C}_6\text{H}_5\text{)}$  and 3,3-pentamethylene-allenyl phenyl phosphinic acid  $(\text{CH}_2)_5\text{C}=\text{C}=\text{CH-P(O)(OH)(C}_6\text{H}_5\text{)}$ . These structures have been confirmed by IR. and NMR. spectra.

If the ester of a trivalent phosphorus acid with an  $\alpha$ -acetylenic alcohol carries an OH group on the P atom, the product does not rearrange, probably because the P atom has no more a lone pair of electrons ( $\text{R-P(OH)(OC-C}\equiv\text{CH} \rightleftharpoons \text{R-P(O)(H)(OC-C}\equiv\text{CH)}$ ). This is confirmed by the following facts: (1) We have obtained phosphorous monoesters of  $\alpha$ -acetylenic alcohols simply by reacting the alcohol with  $\text{H}_3\text{PO}_3$ . (2) Dipropargyl phosphite (phosphorous diester) is obtained in a 20% yield by reacting  $\text{PCl}_3$  with propargyl alcohol in absence of a tertiary base. This phosphorous diester results from the splitting of part of the intermediate phosphorous triester by HCl; the principal product is allene phosphonic diester resulting from the rearrangement of the phosphorous triester.

Propargyl sulfite  $(\text{HC}\equiv\text{C-CH}_2\text{O})_2\text{SO}$  and propargyl arsenite  $(\text{HC}\equiv\text{C-CH}_2\text{O})_3\text{As}$  do not rearrange.

Propargyl borate  $(\text{HC}\equiv\text{C-CH}_2\text{O})_3\text{B}$ , which contrary to all the latter products is electron deficient, is also a stable compound.

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

#### BIBLIOGRAPHIE

- [1] LVI\* communication: *Helv.* 47, 2106 (1964).
- [2] E. CHERBULIEZ, F. HUNKELER, G. WEBER & J. RABINOWITZ, *Helv.* 47, 1647 (1964).
- [3] E. CHERBULIEZ, R. PRINCE & J. RABINOWITZ, *Helv.* 47, 1653 (1964).
- [4] A. CHRZASZEWSKA & W. SOBIEŃSKI, *Roczniki Chemji* 7, 470 (1927).
- [5] V. MARK, *Tetrahedron Letters* 1962, 281.
- [6] A. N. PUDOVIK & I. M. ALADZHEVA, *Dokl. Akad. Nauk URSS* 151, 1110 (1963).
- [7] F. HATCH & H. D. WEISS, *J. Amer. chem. Soc.* 77, 1798 (1955).
- [8] A. P. BOISSELLE & N. A. MEINHARDT, *J. org. Chemistry* 27, 1828 (1962).
- [9] E. CHERBULIEZ, BR. BAEHLER, H. PROBST & J. RABINOWITZ, *Helv.* 45, 2656 (1962).