

68. Recherches sur la formation et la transformation des esters LXII [1]

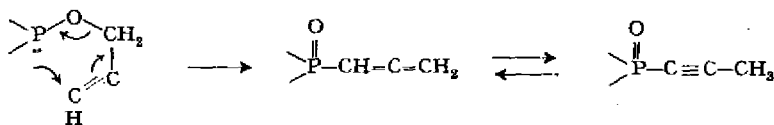
**Sur la préparation et la scission de monoesters phosphoreux
et phosphoriques d'alcools dihalogéno-2,3-allyliques
et tétrahalogéno-2,2,3,3-propyliques**

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

(30 X 65)

Dans un précédent mémoire [2], nous avons décrit quelques esters neutres d'alcools dihalogéno-2,3-allyliques et tétrahalogéno-2,2,3,3-propyliques avec des acides du phosphore pentavalent et notamment avec l'acide orthophosphorique. Ces esters avaient été obtenus à partir des esters propargyliques correspondants par saturation - partielle ou totale - des triples liaisons par des halogènes; les esters propargyliques avaient été préparés par action du chlorure de l'acide du P^V sur l'alcool propargylique en présence de base tertiaire.

Cette méthode ne peut guère être appliquée à la synthèse d'esters halogénés allyliques ou propyliques d'acides du phosphore trivalent (acide phosphoreux ou benzènephosphoneux, etc.). En effet, un ester propargylique d'acide du P^{III} du type RO-PR'R'' (où R' et R'' peuvent être des radicaux d'hydrocarbure, des restes -OR''' ou encore des halogènes, mais non un groupe -OH) est très instable et subit déjà à froid, dans le milieu réactionnel, un réarrangement en un dérivé du P^V avec formation d'une nouvelle liaison P-C [3]:



Pour obtenir les esters neutres dihalogéno-2,3-allyliques et tétrahalogéno-2,2,3,3-propyliques des acides du P^{III}, il faudra donc introduire ces restes directement dans les acides en question, par exemple en traitant ces alcools halogénés par les chlorures d'acides du P^{III} correspondants en présence de base tertiaire, ou directement par l'acide phosphoreux lorsqu'on désire obtenir les monoesters. Le premier procédé n'offre pas d'inconvénients dans le cas des dérivés dihalogéno-allyliques, car les esters neutres allyliques des acides du P^{III} sont beaucoup plus stables que les esters propargyliques et ne subissent de réarrangement qu'à température relativement élevée (180-200°) [4].

1. *Monoesters phosphoreux de ces alcools halogénés.* Les alcools H CX=C X-CH₂OH (X = Cl, Br ou I) et H CX₂-CX₂-CH₂OH (X = F, Cl ou Br), ont été préparés par des méthodes déjà décrites [2] ou obtenus dans le commerce. Quant à leurs monoesters phosphoreux, nous les avons synthétisés soit par action de H₃PO₃ sur l'alcool correspondant (surtout lorsque la réaction peut être effectuée sous vide: cas d'alcools peu

volatils), soit par action d'une quantité équimoléculaire de PCl_3 sur ces alcools en présence de base tertiaire et hydrolyse subséquente sélective de ROPCl_2 formé, en ROPO_2H_2 . Dans cette dernière opération, il faut maintenir le pH de la solution entre 5-7 env., car comme nous le verrons plus loin ces monoesters phosphoreux sont très labiles en milieu nettement acide ou alcalin. Ces deux procédés nous ont permis de préparer les monoesters phosphoreux purs des alcools dichloro- et dibromo-2,3-allyliques et tétrafluoro-2,2,3,3-propyliques (v. tableaux 1 et 2); par contre, nous n'avons pas réussi à isoler ceux des alcools diiodo-2,3-allylique, tétrachloro- et tétra-bromo-2,2,3,3-propyliques.

Dans l'étude cinétique de la vitesse de scission des trois monoesters phosphoreux obtenus, à divers pH, à 100° et à 20° , nous avons suivi en même temps la vitesse de libération de l'acide phosphoreux et celle des ions halogénures. Il ressort de cette étude (v. tableau 3), que la vitesse de scission de la fonction monoester de ces esters phosphoreux halogénés en milieu alcalin est très supérieure à celle du monoester éthylphosphoreux; à tel point qu'il n'est guère possible de la mesurer à 100° . La fig. 1 représente la courbe des log des constantes apparentes de vitesse de scission de l'acide dibromo-2,3-allylphosphoreux en fonction du pH à 20° , à côté de celle de l'acide éthylphosphoreux à 100° . Dans tous les cas étudiés (v. tableau 3), il n'y a pas libération d'ion halogène - ou très peu - durant le temps nécessaire pour une hydrolyse pratiquement intégrale de la fonction ester.

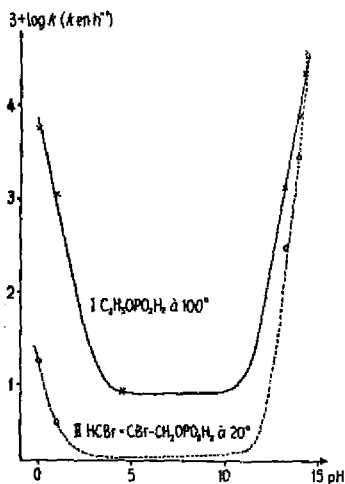


Fig. 1. Courbes des log des constantes apparentes de vitesse de scission ($3 + \log k$) en fonction du pH du groupement monoester phosphoreux des acides éthylphosphoreux (I) à 100° et dibromo-2,3-allyl-phosphoreux (II) à 20° .

2. *Monoesters phosphoriques des alcools halogénés indiqués.* En général, les monoesters phosphoriques se distinguent des monoesters phosphoreux par leur très grande stabilité en milieu alcalin. Toutefois, dans des cas particuliers, p. ex. lorsque des facteurs constitutionnels interviennent, certains monoesters phosphoriques peuvent devenir alcalino-labiles; ainsi l'acide (cyano-2-éthyl)-phosphorique est rapidement scindé en milieu alcalin par β -élimination, et l'acide propargylphosphorique plus lentement ($t_{1/2}$: 28 h à 100° en milieu NaOH 1N) avec scission, à environ 60%, de la liaison P-O [5]. L'acide allylphosphorique est très stable en milieu alcalin.

Tableau 1. Monoesters phosphoreux des alcools dihalogéno-2,3-allyliques et tétrafluoro-2,2,3,3-propylique

Alcool	g (mole)	Agent d'estérification	g (mole)	Triéthylamine (mole)	Température et durée de réaction		Pression	Monoester phosphoreux obtenu	
					°C	h		R-	Rendement g %
HCCl=CCl-CH ₂ OH	12,7 (0,1)	H ₃ PO ₃	8,2 (0,1)	-	105	87	atm	HCCl=CCl-CH ₂ -	2,0 7
HCCl=CCl-CH ₂ OH	25,4 (0,2)	PCl ₃	27,4 (0,2)	20,2 (0,2)	4	16	atm	HCCl=CCl-CH ₂ -	7,0 25
HCBrl=CBr-CH ₂ OH	10,8 (0,05)	H ₃ PO ₃	4,1 (0,05)	-	104	48	15 Torr	HCBrl=CBr-CH ₂ -	7,8 45
HCF ₂ -CF ₂ -CH ₂ OH	10,5 (0,1)	H ₃ PO ₃	8,2 (0,1)	-	80	70	atm	HCF ₂ -CF ₂ -CH ₂ -	0,5 2
HCF ₂ -CF ₂ -CH ₂ OH	10,5 (0,1)	PCl ₃	13,7 (0,1)	10,1 (0,1)	4	4	atm	HCF ₂ -CF ₂ -CH ₂ -	7,0 26

Tableau 2. Analyses des sels barytiques et sodiques des monoesters phosphoreux ROPO₂H₂ du tableau 1

R-OPO ₂ HM, n H ₂ O	Formule brute		P.M.	Analyses						
	M	n		Ha ^{calc.} %	Ha ^{lit.} %	P ^{calc.} %	P ^{lit.} %	Ba ^{calc.} %	Ba ^{lit.} %	
HCCl=CCl-CH ₂ -	Ba _{0,5}	0	C ₃ H ₄ O ₃ Cl ₂ PBa _{0,5}	258,7	27,4	26,9	12,0	12,0	26,6	26,2
HCCl=CCl-CH ₂ -	Na	1	C ₃ H ₄ O ₃ Cl ₂ PNa, H ₂ O	231	30,8	30,1	13,4	13,2		
HCBrl=CBr-CH ₂ -	Ba _{0,5}	0	C ₃ H ₄ O ₃ Br ₂ PBa _{0,5}	347,7	46,1	45,5	8,9	8,9	19,8	20,3
HCBrl=CBr-CH ₂ -	Na	1	C ₃ H ₄ O ₃ Br ₂ PNa, H ₂ O	320	50,0	49,0	9,6	9,9		
HCF ₂ -CF ₂ -CH ₂ -	Ba _{0,5}	0	C ₃ H ₄ O ₃ F ₂ PBa _{0,5}	263,7	28,9	28,7	11,7	11,5	26,0	25,6
HCF ₂ -CF ₂ -CH ₂ -	Na	1	C ₃ H ₄ O ₃ F ₂ PNa, H ₂ O	236	32,1	33,0	13,2	13,8		

Tableau 3. Temps de demi-scission $t_{1/2}$ (en h) et constantes apparentes de vitesse de scission k (en h^{-1}) de la fonction monoester des acides dichloro(dibromo)-2,3-allyl-phosphoreux et tétrafluoro-2,2,3,3-propyl-phosphoreux, en solution 0,1 M en ester

Monoester $ROPO_2H_2$	Température Milieu											
	HCl 1 N		HCl 0,1 N		pH 4,5		NaOH 0,2 N		NaOH 1 N		NaOH 2 N	
R-	$t_{1/2}$	k	$t_{1/2}$	k	$t_{1/2}$	k	$t_{1/2}$	k	$t_{1/2}$	k	$t_{1/2}$	k
C_2H_5-	100	0,12	5,8	0,5	1,4	80	0,009	0,5	1,4	0,08	8,7	0,03
$HCCl=CCl-CH_2-$	100	0,03	23	0,53	1,3	12	0,057	0,06	11,5			
	20	6,1	0,11	177	0,004			5,2	0,13	0,42	1,7	0,04 ^{a)}
$HCBBr=CBBr-CH_2-$	100	0,02	35	0,25	2,8	15	0,046	0,02	35			
	20	3,9	0,18	205	0,003			2,3	0,31	0,24	2,84	~0,03
$HCF_2-CF_2-CH_2-$	100	0,04	17	0,4	1,74	250	0,003	~0,02	~35			~23
	20	1,0	0,70	115	0,006			0,52	1,34	<0,01	>70	

a) Au bout de 0,3 h, 8% du chlore sont minéralisés; dans tous les autres cas il n'y a pas de minéralisation des fonctions halogénées au moment où la scission de la fonction ester est pratiquement complète.

Tableau 4. Monoesters phosphoriques des alcools dihalogéno-2,3-allyliques et tétrahalogéno-2,2,3,3-propyliques

Alcool	g (mole)	Agent de phosphorylation	g (mole)	Triéthylamine (mole)	Température et durée de réaction	Rendement		Rendement	
						°C	h	g	%
$HCCl=CCl-CH_2OH$	7,6 (0,06)	Ac. polyphosphorique	15,3 (0,09)		60	18	$HCCl=CCl-CH_2-$	5,7	28
$HCCl=CCl-CH_2OH$	3,8 (0,03)	$POCl_3$	4,6 (0,03)	3,0 (0,03)	4	20	$HCCl-CCl-CH_2-$	1,4	14
$HCBBr=CBBr-CH_2OH$	6,5 (0,03)	$POCl_3$	4,6 (0,03)	3,0 (0,03)	4	20	$HCBBr=CBBr-CH_2-$	3,0	23
$HCF_2-CF_2-CH_2OH$	15,8 (0,12)	Ac. polyphosphorique	21,4 (0,12)		60	18	$HCF_2-CF_2-CH_2-$	24,2	58 ^{b)}
$HCCl_2-CCl_2-CH_2OH$	14,7 (0,075)	Ac. polyphosphorique	13,4 (0,075)		60	18	$HCCl_2-CCl_2-CH_2-$	17,0	57

a) Rendement par rapport à l'alcool de départ.

b) Sel de Ba impur, a été transformé en sel sodique pur.

Tableau 5. *Analyses de monoesters phosphoriques du tableau 4*

R-OPO ₃ M	Formule brute	F.M.	Analyses								
			Hal.calc. %	Hal.tr. %	P.calc. %	P.tr. %	Ba.calc. %	Ba.tr. %	P.M. tr. ^{a)}		
R-	M										
HCCl=CCl-CH ₂ -	Ba	C ₃ H ₃ O ₄ Cl ₂ PBa	342,3	20,6	9,1	9,0	40,0	39,6	330		
HCCl=CCl-CH ₂ -	Na ₂	C ₃ H ₃ O ₄ Cl ₂ PNa ₂	251	26,0	12,3	12,2			256		
HCBBr=CBBr-CH ₂ -	Ba	C ₃ H ₃ O ₄ Br ₂ PBa	431,3	36,0	7,2	7,3	31,9	32,0	417		
HCBBr=CBBr-CH ₂ -	Na ₂	C ₃ H ₃ O ₄ Br ₂ PNa ₂ ^{b)}	340	46,8	9,1	8,7			322		
HCF ₂ -CF ₂ -CH ₂ -	Na ₂	C ₃ H ₃ O ₄ F ₂ PNa ₂	256	31,0	9,4	9,7			269		
HCCl ₂ -CCl ₂ -CH ₂ -	Ba	C ₃ H ₃ O ₄ Cl ₄ PBa	413,3	34,5	7,5	7,7	33,2	33,1	430		
HCCl ₂ -CCl ₂ -CH ₂ -	Na ₂	C ₃ H ₃ O ₄ Cl ₄ ONa ₂	322	44,0	9,6	9,3			323		

a) Par titrage entre les pH de virage de l'orangé de méthyle et de la phénolphthaleïne. b) Calc. C 10,6 H 0,98% Tr. C 10,7 H 1,09%.

Tableau 6. *Temps de demi-scission t_{1/2} et constantes apparentes de vitesse de scission k (h⁻¹) de la fonction monoester phosphorique des acides dichloro- (dibromo)-2,3-allyl-phosphoriques et tétrafluoro(tétrachloro)-2,2,3,3-propyl-phosphoriques, à 100°, en solution 0,1 M en ester*

Monoester ROPO ₃ H ₂	Milieu	pH 4,5 ^{a)}		NaOH 1 N		Remarques		
		k	t _{1/2}	k	t _{1/2}			
R-	HCl 1 N ^{d)}							
HCCl=CCl-CH ₂ -	t _{1/2}	18	0,038	10	0,07	~130	~0,005	En milieu NaOH 1 N, au bout de 40 h, 17,3% de la fonction ester et 15% des fonctions chlorées sont scindés.
HCBBr=CBBr-CH ₂ - ^{b)}	t _{1/2}	19	0,037	12	0,054	14	0,05	En milieu NaOH 1 N; t _{1/2} Br = 16,2 h.
HCF ₂ -CF ₂ -CH ₂ -	t _{1/2}	17	0,04	5 ^{c)}	0,14	stable	stable	En milieu NaOH 1 N, au bout de 50 h, on ne note aucune minéralisation des fonctions fluorées ou de la fonction monoester phosphorique.
HCCl ₂ -CCl ₂ -CH ₂ -	t _{1/2}	25	0,028	8	0,088	~ 87	~0,008	En milieu NaOH 1 N, 1 Cl est scindé en 1 h, puis la vitesse de scission des fonctions halogénées diminue fortement (un deuxième Cl scindé au bout de 48 h).
HC≡C-CH ₂ - ^{d)}	t _{1/2}	18	0,038	7,5	0,092	28	0,025	

a) En milieu HCl 1 N et à pH 4,5, les fonctions halogénées sont stables.

b) t_{1/2} et (k) de la fonction monoester phosphorique dans les milieux suivants: HCl 2 N, 7,6 (0,091); pH 1,5, 25 (0,028); pH 6,8, 62 (0,011) et NaOH 2 N, 9 (0,078).

c) Chiffres tirés d'un précédent mémoire [7]. d) Chiffres tirés d'un précédent mémoire [5].

En vue de l'étude cinétique de l'hydrolyse de ces monoesters, nous avons transformé les sels barytiques en sels sodiques, ce qui supprime l'ion Ba^{2+} (qui peut catalyser la scission de la fonction monoester) et fournit des corps beaucoup plus hydro-solubles en milieu neutre ou alcalin.

L'augmentation considérable de la vitesse de scission de la fonction monoester phosphoreux en milieu alcalin observée chez les monoesters halogénés décrits, nous a incités à vérifier le comportement des monoesters phosphoriques correspondants, notamment en milieu alcalin.

A cet effet, nous avons préparé les monoesters phosphoriques des alcools suivants: $H CX=CX-CH_2OH$ ($X = Cl$ ou Br) et $H CX_2-CX_2-CH_2OH$ ($X = F$ ou Cl), ceci soit par action de l'acide polyphosphorique sur l'alcool correspondant, soit par action d'une quantité équimoléculaire de $POCl_3$ sur ces alcools en présence de base tertiaire et hydrolyse subséquente sélective de $ROPOCl_2$ en $ROPO_2H_2$ (v. tableaux 4 et 5). Ces procédés ne nous ont pas permis d'obtenir, à l'état pur, les monoesters phosphoriques des alcools diiodo-2,3-allylique et tétrabromo-2,2,3,3-propylique.

L'étude de la vitesse de scission de ces monoesters phosphoriques, à 100° , en fonction du pH, montre (v. tableau 6) que, sauf l'acide tétrafluoro-2,2,3,3-propyl-phosphorique, ces monoesters sont tous labiles en milieu alcalin. L'acide dibromo-2,3-allyl-phosphorique est le plus labile ($t_{1/2}$ en milieu $NaOH$ 1N: 14 h) et la fig. 2 donne la courbe des constantes apparentes de vitesse de scission de cet acide, à 100° , en fonction du pH. Cette courbe présente un minimum en milieu alcalin. Nous nous proposons d'étudier le lieu de scission en milieu alcalin, à l'aide d'eau enrichie en oxygène-18.

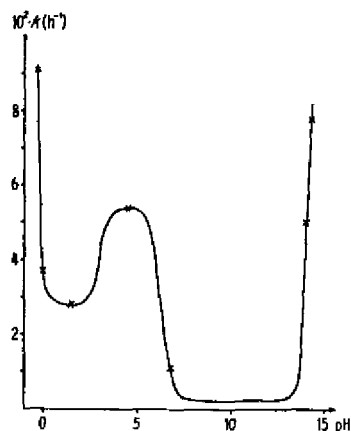


Fig. 2. Courbe des constantes apparentes de vitesse de scission ($10^3 \cdot k$) en fonction du pH, à 100° , du groupement monoester phosphorique de l'acide dibromo-2,3-allyl-phosphorique.

En milieu alcalin, dans le cas des acides dichloro-2,3- et dibromo-2,3-allyl-phosphoriques, la vitesse de scission des halogènes est à peu près égale à celle de la fonction monoester phosphorique. Dans le cas du monoester tétrachloro-2,2,3,3-propyl-phosphorique, les halogènes sont scindés plus rapidement que la fonction ester, alors que l'acide tétrafluoro-2,2,3,3-propyl-phosphorique, est parfaitement stable dans ce milieu.

En milieu acide, les fonctions halogénées sont stables dans tous les cas, et seule la fonction monoester phosphorique est scindée.

Partie expérimentale

1. Monoesters phosphoreux d'alcools dihalogéno-2,3-allyliques et tétrahalogéno-2,2,3,3-propyliques. – Nous les avons préparés soit par action de H_3PO_3 , soit par action de PCl_3 (en présence de base tertiaire) sur les alcools correspondants.

1.1. H_3PO_3 et alcools halogénés. 0,1 mole d'alcool halogéné et 0,1 mole d'acide phosphoreux sont chauffés 48 à 72 h sous pression réduite. Après refroidissement, on verse le mélange dans 200 ml d'une suspension aqueuse de $BaCO_3$. Dès que le dégagement de CO_2 cesse, on porte le pH du mélange à 8,2 par une solution saturée d'hydroxyde de Ba, ajoute 1 vol. de méthanol et filtre le précipité (phosphite de Ba, carbonate de Ba en excès, etc.). On évapore le filtrat à sec sous vide et reprend le résidu par un peu d'acétone anhydre, ce qui laisse déposer un précipité de dihalogéno-2,3-allyl-phosphite de Ba pur avec un rendement de 7 à 45%.

Cette réaction marche mal avec les tétrahalogéno-2,2,3,3-propanols, et dans le cas du tétrafluoro-2,2,3,3-propanol on n'obtient qu'un rendement de 2% en monoester phosphoreux.

Les alcools traités, les conditions de travail et les monoesters obtenus figurent dans le tableau 1. Les résultats analytiques sont consignés dans le tableau 2.

1.2. PCl_3 + alcools halogénés en présence de base tertiaire. Dans un ballon plongé dans un bain de glace et contenant 0,1 mole d'alcool halogéné, 0,1 mole de triéthylamine et 300 ml d'éther anhydre, on introduit, petit à petit et sous bonne agitation, 0,1 mole de PCl_3 en solution dans 100 ml d'éther anhydre. Dès que l'addition de PCl_3 est terminée (2 h env.), on laisse le contenu du ballon revenir à la température ambiante et continue l'agitation 4 à 14 h. On filtre alors le chlorhydrate de triéthylamine formé et chasse l'éther du filtrat. Le résidu huileux est versé dans une suspension aqueuse de 0,3 mole de $BaCO_3$ [$2 ROPCl_2 + 3 BaCO_3 + H_2O = 3 CO_2 + 2 BaCl_2 + 2 ROP(O)H(OBa_{0,6})$]; dès cessation du dégagement gazeux, on porte le pH à 8,2 par une solution saturée de baryte caustique. On ajoute alors 2 vol. de méthanol, filtre et évapore le filtrat à sec sous vide. On reprend le résidu par 50 ml de méthanol anhydre, filtre ($BaCl_2$) et évapore le filtrat à sec sous vide. On répète 2 à 3 fois cette opération, afin d'éliminer complètement le $BaCl_2$. En reprenant le résidu par de l'acétone anhydre, on obtient une suspension du sel barytique du monoester phosphoreux pur. Rendement: 14 à 26%.

Les alcools halogénés traités, les produits obtenus et les rendements figurent dans le tableau 1, et les résultats analytiques dans le tableau 2.

1.3. Transformation des halogénoalcoyl-phosphites de Ba en sels sodiques correspondants. On dissout 0,02 mole d'halogénoalcoyl-phosphite de Ba obtenu selon 1.1. ou 1.2. dans 50 ml d'eau et ajoute une solution de 0,01 mole de carbonate de Na dans 50 ml d'eau. On filtre le carbonate de Ba précipité et évapore le filtrat à sec sous vide. On reprend le résidu dans 100 ml d'acétone anhydre, filtre au besoin, et évapore le filtrat à sec sous vide. Le résidu est constitué par l'halogénoalcoyl-phosphite de Na pur. Rendements: presque quantitatifs. Analyses des sels sodiques: voir tableau 2.

1.4. Scission des monoesters dihalogéno-2,3-allyl-phosphoreux et tétrafluoro-2,2,3,3-propyl-phosphoreux. Nous avons étudié le comportement de ces esters en solution aqueuse 0,1 M, à 100°, et à 20° lorsque les scissions étaient trop rapides, à des pH compris entre -0,3 (HCl 2N) et 14,3 (NaOH 2N). Nous avons suivi la vitesse de scission de la fonction monoester phosphoreux en titrant, à des temps donnés sur des prises aliquotes l'acidité entre les pH de virage de l'orangé de méthyle et de la phénolphthaléine (soit la deuxième acidité de l'acide phosphoreux libérée; entre ces pH les monoesters phosphoreux – qui sont des acides forts – ne consomment pratiquement rien). Quant aux halogènes, nous avons suivi leur minéralisation en titrant les ions chlorure ou bromure formés par la méthode de VOLHARD, et le fluorure par entraînement de HF à la vapeur en milieu perchlorique et titrage de la solution de HF recueillie avec le chlorure cérique [6].

Dans tous les cas examinés et à tous les pH étudiés, la scission de la fonction monoester phosphoreux a été tellement plus rapide que celle des fonctions halogène, qu'on ne trouvait que des traces d'ions halogénure au moment où tout l'acide phosphoreux était libéré.

Dans les conditions où nous avons opéré, la scission de la fonction monoester phosphoreux se fait selon une cinétique du 1er ordre approximativement.

Dans le tableau 3, nous avons reporté les temps de demi-scission ($t_{1/2}$) et les constantes apparentes de vitesse de scission (k) de ces esters à 100° et à 20°, à différents pH. A titre de comparaison,

nous avons indiqué également les $t_{1/2}$ et k de l'acide éthylphosphoreux, afin de faire ressortir la très grande labilité en milieu alcalin de ces monoesters dichloro- ou dibromo-2,3-allyl-phosphoreux et tétrafluoro-2,2,3,3-propyl-phosphoreux. Cette augmentation considérable de la labilité par rapport à l'acide éthylphosphoreux (lui-même déjà labile en milieu alcalin) doit être attribuée à la présence des halogènes sur le reste allylique ou propylique.

2. Monoesters phosphoriques d'alcools dihalogéno-2,3-allyliques et tétrahalogéno-2,2,3,3-propyliques. - Nous les avons préparés à partir de ces alcools, soit par action d'acide polyphosphorique, soit par action de POCl_3 (en présence de base tertiaire).

2.1. Acides polyphosphoriques et alcools halogénés. On mélange soigneusement dans un ballon, en refroidissant, 0,1 mole d'alcool halogéné et 0,1 mole (+ léger excès) d'acide polyphosphorique ($n = 2,3$ env.). On plonge ensuite le ballon dans un bain d'huile, élève graduellement la température à 60° et maintient le tout une nuit à cette température. Après refroidissement, on reprend le mélange par H_2O et le traite par du BaCO_3 d'abord et par Ba(OH)_2 ensuite jusqu'à pH de 8,2 environ. On filtre les phosphates de Ba précipités et ajoute 1 vol. d'alcool au filtrat. Il se forme un précipité d'halogénoalcoyl-phosphate de Ba, qui est généralement pur. Nous avons ainsi obtenu les monoesters phosphoriques des alcools dichloro-2,3-allylique, tétrachloro- et tétrafluoro-2,2,3,3-propyliques avec des rendements de 28 à 58% (v. tableaux 4 et 5).

2.2. POCl_3 + alcools halogénés en présence de base tertiaire. Dans un ballon à 3 cols, plongé dans un bain de glace et contenant 0,1 mole d'alcool halogéné, 0,1 mole de triéthylamine et 300 ml d'éther anhydre, on introduit sous bonne agitation une solution de 0,1 mole de POCl_3 dans 100 ml d'éther anhydre. On continue l'agitation 1 nuit à 4° , puis 2 à 3 h à température ordinaire. On filtre alors le chlorhydrate de triéthylamine et chasse l'éther. On reprend le résidu dans de l'eau et ajoute petit à petit de la baryte jusqu'à pH 8,2 ($\text{ROPOCl}_2 + 2 \text{Ba(OH)}_2 = \text{ROPO}_3\text{Ba} + \text{BaCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$). On filtre (phosphates de Ba) et ajoute au filtrat 1 vol. d'alcool. Il se forme un précipité d'halogénoalcoyl-phosphate de Ba généralement pur, que l'on filtre et sèche sous vide. Cette méthode nous a permis de préparer les monoesters phosphoriques cités sous 2.1. avec des rendements analogues, et le dibromo-2,3-allyl-phosphate de Ba avec un rendement de 23% (v. tableaux 4 et 5).

2.3. Transformation des halogénoalcoyl-phosphates de Ba en sels sodiques correspondants. La solution ou suspension de 0,01 mole de sel barytique dans H_2O est additionnée d'une solution aqueuse de 0,01 mole de Na_2CO_3 et agitée 1 à 2 h. On filtre le précipité de carbonate de Ba et évapore le filtrat à sec sous vide. On reprend le résidu dans H_2O , concentre la solution sous vide, filtre le précipité qui se forme éventuellement et évapore le filtrat à sec sous vide. Pour déshydrater le résidu pâteux, on le triture avec de l'alcool, qu'on évapore ensuite sous vide (entraînement de H_2O ; le sel sodique est hygroscopique). On recommence ce traitement jusqu'à ce qu'on obtienne un précipité pulvérulent d'halogénoalcoyl-phosphate de Na, que l'on filtre et sèche sous vide sur P_2O_5 . Rendement: 50 à 90% par rapport au sel barytique.

Les rendements en sels sodiques sont indiqués dans le tableau 4 et les analyses dans le tableau 5.

2.4. Scission des monoesters dihalogéno-2,3-allyl-phosphoriques et tétrahalogéno-2,2,3,3-propyl-phosphoriques. Les scissions ont été effectués en solution 0,1M en ester, à 100° et à divers pH. La vitesse de scission de la fonction monoester phosphorique a été suivie par précipitation, sur des prises aliquotes, de H_3PO_4 libéré, alors que la minéralisation des halogènes a été suivie comme dans le cas des monoesters phosphoreux (voir sous 1.4.).

Dans le tableau 6, nous donnons les $t_{1/2}$ et k des esters étudiés, à 100° , à différents pH.

En milieu acide et à pH 4,5, les fonctions halogénées sont stables et la scission de la fonction monoester phosphorique se fait, dans nos conditions de travail, selon une cinétique du 1er ordre approximativement.

En milieu alcalin, les monoesters dichloro- et dibromo-2,3-allyl-phosphoriques et tétrachloro-2,2,3,3-propyl-phosphorique sont scindés (fonctions ester et halogénées), alors que l'acide tétrafluoro-2,2,3,3-propyl-phosphorique est stable dans ce milieu. Dans le cas des dérivés dibromo- et dichloro-allyliques, la vitesse de scission des fonctions halogénées, est un peu plus petite que celle de la fonction monoester phosphorique.

Quant à l'acide tétrachloro-2,2,3,3-propyl-phosphorique, en milieu NaOH 1N à 100° , il perd d'abord 1 Cl en 1 h (probablement par élimination de HCl), ensuite la minéralisation du chlore se ralentit beaucoup (un deuxième Cl libéré au bout de 48 h); la scission de la fonction monoester

phosphorique est encore plus lente: $t_{1/2}$ env. 87 h. Ce chiffre est une moyenne difficilement analysable se rapportant à plusieurs monoesters phosphoriques, puisque la minéralisation progressive du chlore modifie certainement la nature du reste alcoyle.

Nous avons tracé la courbe des constantes apparentes de vitesse de scission de la fonction monoester phosphorique en fonction du pH dans le cas de l'acide dibromo-2,3-allyl-phosphorique. Cette courbe présente un minimum en milieu alcalin.

Les auteurs remercient sincèrement le FONDS NATIONAL SUISSE DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE de l'aide accordée pour ce travail.

SUMMARY

2,3-Dichloro(and dibromo)-allyl and 2,2,3,3-tetrafluoro-propyl phosphorous monoesters have been prepared by treating the corresponding alcohols with an equimolecular amount of H_3PO_3 or PCl_3 (in the presence of a tertiary base). In alkaline medium these monoesters are split much faster (about 10^2 times) than is ethyl phosphorous monoester.

2,3-Dichloro(and dibromo)-allyl and 2,2,3,3-tetrafluoro(and tetrachloro)-propyl phosphoric monoesters have been prepared by treating the corresponding alcohols with polyphosphoric acid or with $POCl_3$ (in the presence of a tertiary base). 2,3-Dibromo-, 2,3-dichloro-allyl and 2,2,3,3-tetrachloro-propyl phosphoric monoesters are split in alkaline medium (both the monoester and the halogen functions) at $100^\circ C$, whereas 2,2,3,3-tetrafluoropropyl phosphoric monoester is very stable under these conditions.

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

BIBLIOGRAPHIE

- [1] LXIe Communication: *Helv.* 48, 1423 (1965).
 - [2] E. CHERBULIEZ, M. GOWHARI & J. RABINOWITZ, *Helv.* 47, 2098 (1964).
 - [3] A. P. BOISELLE & N. A. MEINHARDT, *J. org. Chemistry* 27, 1828 (1962); V. MARK, *Tetrahedron Letters* 1962, 281; E. CHERBULIEZ, S. JACCARD, R. PRINCE & J. RABINOWITZ, *Helv.* 48, 632 (1965).
 - [4] A. N. PUDOVIK & I. M. ALADZHEVA, *Dokl. Akad. Nauk URSS* 151, 1110 (1963).
 - [5] E. CHERBULIEZ, H. DAHN, H. MOLL, H. PROBST & J. RABINOWITZ, *Helv.* 45, 1075 (1962).
 - [6] G. BRUNISHOLZ & J. MICHOD, *Helv.* 37, 598 (1954).
 - [7] E. CHERBULIEZ, BR. BAEHLER, G. CORDAHI, F. HUNKELER, H. PROBST, A. DE PICCIOTTO, A. R. SUSSMANN, A. YAZGI & J. RABINOWITZ, *Helv.* 43, 1148 (1960).
-