

227. Recherches sur la formation et la transformation des esters LXXVII [1]

Etude à l'aide de $H_2[^{18}O]$ de la scission de quelques monoesters phosphoreux et de l'acide propargyl-benzène-phosphonique

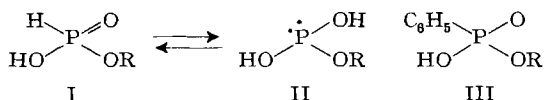
par Emile Cherbuliez, H. Moll¹⁾, F. Hunkeler²⁾, R. Prince et J. Rabinowitz³⁾

(15 VIII 67)

Comme nous l'avons déjà vu, l'acide *t*-butylphosphorique est scindé en milieu acide avec une rupture essentiellement C-O, le produit de scission étant le *t*-butanol [2], des isobutènes n'apparaissant qu'en très faibles quantités ou pas du tout.

A titre de comparaison, nous avons étudié la scission en milieu aqueux, à divers pH, de deux monoesters phosphoreux d'alcools tertiaires: les acides *t*-butyl- et *t*-amyl-phosphoreux. Afin de mettre en évidence la nature des produits organiques formés, nous avons réalisé la scission de l'acide *t*-amylphosphoreux dans de l'eau ordinaire, les produits de scission étant examinés par chromatographie en phase vapeurs. Pour déterminer le lieu de scission du groupement P-O-C, nous avons effectué la scission de l'acide *t*-butylphosphoreux dans $H_2[^{18}O]$. De plus, comme les monoesters phosphoreux d'alcools tertiaires sont nettement plus stables en milieu alcalin que les monoesters phosphoreux d'alcools primaires ou secondaires [3], nous avons également examiné la scission, dans $H_2[^{18}O]$, en milieu NaOH 1N, d'un monoester d'alcool primaire, l'acide colaminephosphoreux.

D'autre part il nous a semblé intéressant de comparer à un monoester phosphoreux I susceptible de subir une transposition réversible en II, un monoester phosphonique III dans lequel cette transposition n'est plus possible par suite du remplacement du groupe H-P par C_6H_5 -P.



Comme les monoesters phosphoniques d'alcools primaires saturés sont très stables en milieu alcalin [4], nous avons choisi l'acide propargyl-benzène-phosphonique (III, $R = -CH_2-C\equiv CH$) qui est facilement scindé en milieu fortment alcalin (pH 13 et plus élevé) [4].

a) Pour que l'étude du lieu de la scission d'un monoester phosphoreux dans $H_2[^{18}O]$ fût possible, il nous fallait d'abord mettre au point une méthode permettant d'isoler l'acide phosphoreux résultant de la scission, sous une forme se prêtant à la détermination de sa teneur en ^{18}O au spectrographe de masse. Comme dans le cas de l'acide

¹⁾ Institut de Chimie organique de l'Université de Lausanne.

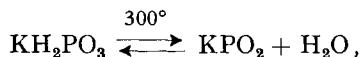
²⁾ Actuellement Laboratoire de chimie biologique spéciale de l'Université de Genève.

³⁾ Nouvelle adresse: Chemical Evolution Branch, Ames Research Center, National Aeronautics & Space Administration, Moffett Field, Calif. 94035.

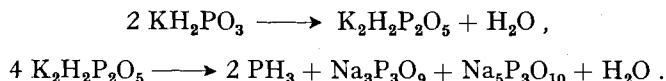
orthophosphorique, le sel monopotassique de l'acide phosphoreux cristallise sans eau et peut être obtenu facilement à l'état pur.

Nous avons donc étudié l'échange direct d'oxygène entre KH_2PO_3 et CO_2 , à 300° , dans l'appareil mis au point par DAHN *et al.* [5], la teneur en ^{18}O du gaz carbonique étant établie par spectrographie de masse.

En opérant dans les conditions habituelles d'analyses isotopiques de ces auteurs, c'est-à-dire 3 h de chauffe à 300° , un seul atome d'oxygène est échangé (v. tableau 1) entre le phosphite et CO_2 (dans les mêmes conditions, les 4 atomes du phosphate monopotassique participent à l'échange [6]); ceci pourrait impliquer que l'élimination d'eau (qui est ensuite équilibrée avec CO_2) à partir du sel utilisé est, dans ces conditions, réversible dans le cas du phosphate mais non dans celui du phosphite où elle est rapide. Si on augmente la durée de chauffe à 6 h, l'échange touche entre 1 et 2 atomes d'oxygène du phosphite, et si on chauffe 12 h ou davantage, l'échange peut aller jusqu'aux 3 atomes d'oxygène du phosphite (v. tableau 1). Ceci pourrait s'expliquer notamment par deux hypothèses: ou bien il y aurait quand-même un équilibre, mais qui serait très lent à s'établir:



ou bien – ce qui nous paraît plus probable – le phosphite monopotassique se décompose à cette température lentement en sels d'acides du P^{V} , peut-être selon un schéma de décomposition analogue à celui établi pour le phosphite monosodique par EBEL *et al.* [7]:



Ensuite, comme nous le savons déjà, le phosphate monopotassique et, en présence d'eau, ses produits de déshydratation thermique, échangent tous leurs O avec CO_2 , ce qui revient finalement à l'échange de trois O par molécule de KH_2PO_3 . Effectivement, le phosphite monopotassique commence à dégager de la phosphine dès environ 220° lorsqu'on le chauffe en substance. – Quoiqu'il en soit, cette méthode d'échange direct entre KH_2PO_3 et CO_2 , que nous avons utilisée au début, n'est pas entièrement satisfaisante.

Par contre, lorsqu'on traite KH_2PO_3 par le chlorhydrate d'*o*-phénylènediamine en présence de CO_2 dans les conditions habituelles (3 h à 300°), la teneur de CO_2 en traceur correspond à une réaction faisant intervenir les trois atomes d'oxygène du phosphite monopotassique (v. tableau 1); cette méthode est donc plus sûre. Dans les mêmes conditions, l'acide benzènephosphonique subit également l'échange de ses trois O (v. tableau 1).

Quant à la réaction d'échange de l'acide phosphoreux avec $\text{H}_2[^{18}\text{O}]$, également d'importance fondamentale pour l'interprétation des résultats, elle a déjà été étudiée par plusieurs auteurs (p. ex. [7]); voilà pourquoi nous avons déterminé cet échange uniquement dans les conditions utilisées pour la scission des monoesters étudiés ici. Notons que cet échange, faible en milieu alcalin et neutre, devient assez marqué en milieu HCl 1 N (v. tableau 2).

b) En vue de l'identification, par chromatographie des vapeurs, des produits organiques résultant de la scission de l'acide *t*-butylphosphoreux, nous avons examiné

Tableau 1. *Etude de l'échange d'oxygène de KH_2PO_3 et de $\text{C}_6\text{H}_5\text{PO}(\text{OH})_2$ avec CO_2^**
 Méthode a : chauffe avec CO_2^* uniquement; méthode b : chauffe avec CO_2^* en présence de chlorhydrate d'o-phénylènediamine

Substance	(mg)	Méthode utilisée a) ou b)	Durée de chauffe à 300° h	CO_2^* (3,033 ml) ^{a)} mis en œuvre, traceur at. %	Dilution calc. b) pour l'échange de un O deux O trois O	Dilution, A tr. c)	Nombre de O échangés
KH_2PO_3	(10,5)	a	3	0,962	0,768	0,795	1 env.
	(14,8)	a	3	0,962	0,714	0,696	1 env.
	(15,8)	a	3	0,962	0,705	0,718	1 env.
KH_2PO_3	(56,8)	a	6	0,938	0,449 0,351 0,311	0,381	entre 1 et 2
	(60,2)	a	6	0,938	0,444 0,348 0,308	0,366	entre 1 et 2
KH_2PO_3	(74,0)	a	12	0,938	0,408 0,324 0,289	0,307	entre 2 et 3
	(76,1)	a	12	0,938	0,404 0,321 0,287	0,283	3
KH_2PO_3	(22,7)	b	3	0,908	0,41	0,40	3
	(19,8)	b	3	0,908	0,43	0,44	3
$\text{C}_6\text{H}_5\text{PO}(\text{OH})_2$	(24,4)	b	3	0,989	0,472	0,476	3
	(31,1)	b	3	0,989	0,431	0,434	3

a) à 20° et sous 725 Torr

b) en at.-% ^{18}O d'après le calcul de dilution [5]

c) at.-% ^{18}O dans le CO_2 , trouvés par spectrométrie de masse après l'échange

Tableau 2. Échange de H_3PO_3 avec H_2O^* dans les conditions de scission des monoesters, et scission des monoesters t-butylphosphoreux, colaminephosphoreux et propargyl-benzènephosphonique dans H_3O^* , en solution 0,1 M, à 100°, à divers pH

Méthode a: chauffe avec CO_2^* uniquement; méthode b: chauffe avec CO_2^* en présence de chlorhydrate d'o-phénylènediamine

Acide	Milieu (pH), ou pH	Durée de chauffe	Excès $^{18}O^a$ dans H_3O^*	Excès $^{18}O^a$ dans $KH_2PO_3^*$ ou $C_6H_5P(O)(OH)_2^*$	Échange	Scission	Scission
		h	at. %	Méthode utilisée	at. %	O-P	O-C
				a) ou b)		%	%
H_3PO_3	HCl 1 N (0)	1	1,712	b	0,310	18	
	4,5	1	1,875	b	0,005	0,3	
	NaOH 1 N (14)	1	1,875	b	0,031	<1,6	
$(CH_3)_3C-O-PO_2H_2$	HCl 1 N (0)	1	2,06	a	1,77 et 1,92	>80	<20
	4,5	4	2,06	a	0,86 et 0,86	42	58
	NaOH 1 N (14)	16	2,06	a	0,45 et 0,47	22	78
$H_2N-CH_2CH_2OPO_2H_2$	NaOH 1 N (14)	1,5	2,06	a	1,42 et 1,41	69	31
$HC\equiv C-CH_2O-P(O)(C_6H_5)(OH)$	NaOH 1 N (14)	16	1,92	b	1,14, 1,29 et 1,50	68	32

a) Teneur naturelle en ^{18}O (env. 0,209 at.-%) déjà déduite

b) Ce chiffre constitue un maximum car, vu la durée de chauffe accidentellement élevée lors de l'équilibrage avec CO_2 , le calcul a été fait sur la base d'un échange des trois O, ce qui est un peu trop élevé (v. tableau 1).

le cas analogue de l'acide *t*-amyolphosphoreux. Pour commencer, nous avons étudié le comportement de l'alcool *t*-amylique dans les conditions de scission du monoester. En effet, dans nos conditions de travail – milieux acide 1N, pH 4 à 5, et NaOH 1N – l'hydratation des isoamylènes en alcool ne peut pas se faire, et il fallait vérifier si l'alcool *t*-amylique (qui serait libéré par scission du monoester) est transformé ou non. Nos essais ont montré que des solutions aqueuses d'alcool amylique tertiaire à 5% ne sont pas altérées par chauffage de 2 h à 100° en tube scellé: on retrouve à la chromatographie en phase vapeurs, 95% env. de l'alcool, sans pic d'amylène. Une solution de ce même alcool à 5% dans H₂SO₄ 1N, chauffée 1 h à 100° en ampoule scellée, donne un résultat identique alors que dans les mêmes conditions mais dans HCl 1N, on obtient à la chromatographie 3 pics: isoamylène (~25%), chlorure d'amyle tertiaire (~25%) et alcool *t*-amylique (~50%); pour éviter cet effet de l'acide chlorhydrique, nous avons effectué la scission du monoester *t*-amyolphosphoreux en milieu sulfurique 1N.

En chauffant l'acide *t*-amyolphosphoreux, en ampoule scellée, à pH 4,5 (sel monosodique) 2 h à 100°, et en milieu H₂SO₄ 1N 0,16 h à 100° et respectivement 3 h et 0,25 h à 25°, on trouve dans tous les cas à la chromatographie des vapeurs le pic de l'alcool *t*-amylique (d'une façon presque quantitative), mais on ne trouve pas de pic d'amylène. Par conséquent, la molécule d'alcool tertiaire qui serait formée par hydrolyse d'un ester ne sera pas altérée dans nos conditions de travail.

c) Pour l'étude de la scission des trois monoesters resp. phosphoreux et benzène-phosphonique étudiés ici, les solutions aqueuses ont été chauffées à 100° pendant environ 4 fois les durées de demi-scission dans le milieu utilisé (HCl 1N, pH env. 4,5, NaOH 1N), qui étaient connues [3] [8] [9]. Les durées de chauffe indiquées renseignent par conséquent approximativement sur les vitesses de scission.

Nos résultats rassemblés dans le tableau 2 sont trop incomplets pour permettre une discussion approfondie des mécanismes de scission qui peuvent intervenir, mais on peut relever diverses constatations intéressantes.

Toutes les scissions s'effectuent avec coupures simultanément C–O et O–P, donc avec participation chaque fois d'au moins deux mécanismes.

Pour l'acide *t*-butylphosphoreux, la coupure est essentiellement O–P (à 80% au moins) en milieu HCl 1N; dans ce milieu, la formation de carbocations (CH₃)₃C⁺ ne semble donc pas jouer un rôle important. Le fait que le taux de coupure C–O s'élève à pH 4,5 (forme mono-ionisée) à 58% pour atteindre 78% en milieu NaOH 1N pourrait s'interpréter par l'accroissement de la formation de ce carbocation avec l'augmentation du pH. Quant aux vitesses de scission, elles sont d'autant plus grandes que la coupure O–P est plus importante. Rappelons à ce sujet que l'acide *t*-butylphosphorique se comporte d'une manière différente en ce qui concerne la vitesse de scission, qui devient nulle en milieu alcalin [10] tandis que les monoesters phosphoriques d'alcools primaires présentent un maximum d'hydrolysabilité pour la forme mono-ionisée ROP(O₂H)O⁻, à pH 4,5, qui subit une coupure O–P 100% (font exception les monoesters d'alcools portant un groupement permettant une réaction de cyclisation avec départ du groupe H₂PO₄⁻ ou de son acide conjugué [2]).

Contrairement à l'acide *t*-butylphosphoreux, l'acide colaminéphosphoreux subit en milieu NaOH 1N une coupure O–P à 70%, ce qui explique que lorsqu'on traite ce monoester par NaOH conc. à chaud, on n'obtient pas – ou que très peu – d'aziridine (éthylènediamine) alors qu'avec l'acide colaminesulfurique le rendement en aziridine

est très bon. Le mécanisme de scission de l'acide colaminephosphoreux en milieu alcalin, avec sa prépondérance de coupure O–P ($t_{1/2}$ en milieu NaOH 1N à 100° = 0,02 h) doit donc être différent de celui de l'acide *t*-butylphosphoreux dans ce même milieu ($t_{1/2}$ = 3 h). L'intervention, dans le cas de l'acide colaminephosphoreux, de la tautomérie I \rightleftharpoons II peut être exclue puisque l'acide propargyl-benzènephosphonique – où cette tautomérie ne peut pas exister – se comporte comme l'acide colaminephosphoreux en ce qui concerne les taux de coupure resp. C–O et O–P; quant au caractère mixte de cette coupure du groupement C–O–P, les acides propargyl-benzènephosphonique et propargyl-phosphorique ont un comportement semblable [6].

Partie expérimentale

1. *Généralités.* Nous avons déjà décrit la préparation des acides *t*-butyl- et *t*-amyl-phosphoreux [3], colaminephosphoreux [8] et propargyl-benzènephosphonique [9], mis en œuvre.

Les réactifs marqués par ^{18}O ont été préparés avec l'eau enrichie en oxygène-18 (fournie par l'Institut de chimie physique de l'Université de Bâle) utilisée pour la scission des monoesters. Les substances contenant le traceur ainsi que les solutions dans l'eau marquée sont désignées ici par un astérisque. La préparation de HCl 2N*, de NaOH* 1 N* et de Ba(OH) $_2$ * $_2$, 8 H $_2$ O* a été effectuée selon [2].

2. *Scission de l'acide t-amylphosphoreux dans H $_2$ O ordinaire: détermination des produits organiques de scission par chromatographie des vapeurs.* Les chromatographies ont été exécutées avec un appareil Fractometer 116E de PERKIN-ELMER.

2.1. *Détermination, sur une solution témoin, des Rf des produits de scission probables.* Avec une solution aqueuse contenant l'alcool *t*-amylique et le méthyl-2-butène-2 dans une proportion correspondant resp. à ce qu'on pourrait avoir après scission du monoester, nous avons enregistré les Rf suivants, avec la colonne W, à 100° et avec un débit d'hélium de 40 ml/min: H $_2$ O 0,041; alcool amylique tertiaire 0,11; méthyl-2-butène-2 0,66. Une solution contenant simultanément ces deux produits organiques donne dans les mêmes conditions ces mêmes Rf. Le chlorure de *t*-amyle est caractérisé dans les mêmes conditions par Rf 0,25.

2.2. *Comportement de l'alcool amylique tertiaire dans les milieux de scission du monoester.* – 2.2.1. On chauffe 2 ml d'une solution à 5% d'alcool amylique en ampoule dans H $_2$ O, 2 h à 100°. On refroidit l'ampoule à 4° et injecte immédiatement une prise mesurée, dans le fractomètre. On n'obtient que les pics resp. de l'eau à Rf 0,041 et de l'alcool *t*-amylique à Rf 0,11. Par découpage du pic et pesée on trouve plus de 90% de l'alcool de départ, par comparaison avec le poids du même pic mais obtenu cette fois à partir d'un même volume de solution initiale non chauffée.

2.2.2. On chauffe 2 ml d'une solution à 5% d'alcool amylique tertiaire dans H $_2$ SO $_4$ 1N, 1 h à 100°. En procédant comme plus haut, on trouve à côté de l'eau à Rf 0,041, 90% de l'alcool non altéré à Rf 0,11; de nouveau pas de pic d'amylène.

2.2.3. Après chauffe de 2 ml d'une solution d'alcool *t*-amylique dans HCl 1N, 1 h à 100°, on trouve 4 pics: 0,041 (eau); 0,11 (alcool de départ, 50% env. de la quantité introduite au départ); 0,25 (chlorure de *t*-amyle, 25% rapporté à l'alcool de départ); 0,66 (méthyl-2-butène-2, 25% rapporté à l'alcool de départ).

2.3. *Scission de l'acide t-amylphosphoreux dans H $_2$ O à divers pH.* – 2.3.1. *Scission à pH 4,5–5.* 0,892 de sel sodique de l'ester dans 5 ml d'eau sont chauffés 2 h à 100° en ampoule scellée; on procède ensuite comme sous 2.2.1.: à côté du pic de l'eau (Rf 0,041) on trouve celui de l'alcool *t*-amylique (Rf 0,11, env. 90% de la théorie).

2.3.2. *Scissions en milieu acide sulfurique dilué.* Ces essais ont été faits avec des résultats identiques dans H $_2$ SO $_4$ 1N et 0,1N. 0,276 g (0,237 g) d'ester dans 2 ml H $_2$ SO $_4$ 1N (H $_2$ SO $_4$ 0,1N) sont chauffés 1 h à 100°. A la chromatographie on ne trouve à côté du pic de l'eau (Rf 0,041) que celui de l'alcool à Rf 0,11, représentant 85% de la théorie. A 25° le résultat est encore le même: une solution de 1,50 g du sel barytique de l'ester dans 12 ml de H $_2$ SO $_4$ 2N conservée en ampoule pendant 3 h montre à côté de l'eau uniquement le pic de l'alcool *t*-amylique (rdt env. 90%).

3. Scission des acides *t*-butyl- et colamine-phosphoreux, et de l'acide propargyl-benzène-phosphonique, dans H_2O^* .

3.1. Détermination de l'échange de KH_2PO_3 avec CO_2^* (résultats v. tableau 1). – 3.1.1. *Echange direct*. On chauffe à 300° une quantité connue de KH_2PO_3 avec un volume connu de CO_2^* (teneur en traceur connue) dans l'appareil décrit par DAHN *et al.* [5]. On détermine ensuite la teneur en traceur du CO_2^* au spectrographe de masse. Le nombre d'atomes d'oxygène de KH_2PO_3 participant à l'échange se calcule à l'aide de la dilution du traceur dans le CO_2 après la chauffe [5].

3.1.2. *Echange en présence d'o-phénylènediamine*. Des quantités connues de KH_2PO_3 , de chlorhydrate d'o-phénylènediamine et de CO_2^* de composition isotopique connue sont chauffés 3 h à 300° ; le CO_2^* est ensuite analysé au spectrographe de masse. Le calcul du nombre d'atomes de O échangé se fait comme sous 3.1.1.

3.2. Détermination de l'échange de H_3PO_3 avec H_2O^* dans les conditions de scission des monoesters (résultats, v. tableau 2). – 3.2.1. *En milieu HCl 1 N**. 82 mg de H_3PO_3 (1 mmole) et 10 ml de HCl 1 N* (5 ml de HCl 2 N* + 5 ml H_2O^*) sont chauffés 1 h à 100° . On refroidit, ajoute $Ba(OH)_2^*$, 8 H_2O^* jusqu'à pH 9–10 et filtre le précipité de phosphite de baryum (l'eau marquée du filtrat est récupérée). Le précipité lavé avec un peu d'eau froide est mis en suspension dans H_2O , on ajoute de l'acide sulfurique 2 N de manière à précipiter la majeure partie des ions baryum, centrifuge et élimine le reste par passage à travers une colonne de Dowex 500 W (100/200 mesh). L'effluent contenant l'acide phosphoreux est neutralisé à pH 4–4,5 par KOH 0,5 N (potentiomètre) et concentré sous vide à 1 à 2 ml. On précipite $KH_2PO_3^*$ par addition de 1 à 2 vol. d'alcool. On recristallise le produit dans H_2O + alcool. On détermine la teneur en traceur selon 3.1.2.

3.2.2. *En milieu de pH 4,5–5*. On dissout 120 mg (1 mmole) de KH_2PO_3 dans 10 ml de H_2O^* , chauffe 1 h à 100° , refroidit et évapore à sec sous vide. Le résidu de $KH_2PO_3^*$ est recristallisé et analysé comme plus haut, par l'emploi de CO_2 isotopiquement normal dont on mesure l'enrichissement en ^{18}O résultant de l'échange [5].

3.2.3. *En milieu NaOH 1 N*. On chauffe 120 mg (1 mmole) de KH_2PO_3 dans 10 ml de NaOH* 1 N* 1 h à 100° . On refroidit, précipite le phosphite de baryum par ajout de $BaCl_2$ solide et filtre (l'eau marquée du filtrat est récupérée). Le précipité est lavé à l'eau, puis dissous dans le minimum de HCl dilué. On reprécipite le phosphite de baryum par addition de baryte jusqu'à pH 9–10 et lave le précipité à l'eau. Ce dernier est transformé en $KH_2PO_3^*$ et analysé, comme sous 3.2.1.

3.3. *Scission des acides t-butyl- et colamine-phosphoreux dans H_2O^** . Les scissions ont été effectuées en solution 0,1 M en ester, à 100° et pendant une durée correspondant à au moins 4 fois le temps de demi-scission de l'ester (résultats v. tableau 2).

3.3.1. *En milieu HCl 1 N**. On dissout 2 mmoles de *t*-butylphosphite de sodium dans 11 ml de HCl 2 N* et porte à 20 ml avec H_2O^* (si on part du sel barytique, on ajoute la quantité calculée d'acide sulfurique dilué, puis 10 ml HCl de 2 N*, centrifuge, et porte à 20 ml). On chauffe la solution 1 h à reflux, refroidit et précipite le phosphite de baryum par addition de $Ba(OH)_2^*$, 8 H_2O^* . On filtre, dissout le précipité dans un minimum de HCl dilué, reprécipite le phosphite de Ba par addition de baryte jusqu'à pH 9–10 et transforme le sel barytique en $KH_2PO_3^*$ comme indiqué sous 3.2.1. L'échange est de 90% environ, ce qui correspond à une coupure O–P d'au moins env. 80% compte tenu de l'échange maximum entre H_3PO_3 libéré en cours de scission et H_2O^* .

3.3.2. *Dans H_2O^* à pH 4–4,5*. 2 mmoles de sel sodique (ou barytique) sont dissous dans 20 ml de H_2O^* (dans le cas du sel barytique, on élimine le baryum par addition de la quantité calculée de K_2SO_4); on ajuste le pH au besoin avec HCl 2 N* (potentiomètre). On chauffe cette solution 4 h à 100° , refroidit, ajoute du $BaCl_2$ anhydre et $Ba(OH)_2^*$, 8 H_2O^* jusqu'à pH 9–10 et filtre le précipité. Ce dernier est purifié puis transformé en phosphite monopotassique, etc. comme plus haut.

3.3.3. *En milieu NaOH* 1 N**. 2 mmoles d'acide colaminephosphoreux ou de *t*-butylphosphite de sodium sont dissous dans 20 ml de NaOH* 1 N*. Ces solutions sont chauffées à 100° , respectivement pendant 1,5 h et 16 h. On refroidit, ajoute 0,8–0,9 g de $BaCl_2$ anhydre et filtre ou centrifuge le précipité de phosphite de baryum qu'on purifie et transforme en $KH_2PO_3^*$ comme plus haut.

3.4. *Scission de l'acide propargyl-benzène-phosphonique en milieu NaOH* 1 N**. 3 mmoles de propargyl-benzène-phosphonate de sodium (ou de baryum) sont dissous dans 30 ml de H_2O^* (dans le cas du sel barytique, on ajoute la quantité calculée de K_2SO_4 et centrifuge). On chauffe cette solution 16 h à 100° , refroidit et distille l'eau marquée sous vide. Le résidu est repris par le minimum d'eau,

et la solution, passée à travers une colonne de DOWEX 50 Wx (100/200 mesh). La solution acide est évaporée sous vide presque à sec, et l'acide benzène-phosphonique est extrait à l'éther. On traite la solution étherée par du charbon actif, filtre et évapore l'éther sous vide. On dissout le résidu (acide benzène-phosphonique brut) dans un minimum d'acétone et ajoute du benzène anhydre jusqu'à formation d'un trouble persistant. L'acide benzène-phosphonique cristallise rapidement. Il est filtré et séché sous vide poussé à 80°; l'acide isolé ainsi est pur, F. 156–158°, il est analysé selon 3.1.2.

Les auteurs remercient sincèrement le FONDS NATIONAL SUISSE DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE de l'aide accordée pour ce travail. Ils sont redevables à l'Institut de chimie physique de l'Université de Bâle et à l'Institut fédéral de recherches sur les réacteurs de Würenlingen, des déterminations de la teneur en ^{18}O au spectromètre de masse.

SUMMARY

(1) Monopotassium phosphite KH_2PO_3 heated at 300°C with $\text{CO}^{[18}\text{O}]$ exchanges one atom of oxygen after 3 hours, one to two atoms after 6 hours, and its three O atoms after 12 hours; the probable mechanism of this exchange is discussed. When the same treatment is carried out in the presence of *o*-phenylene diamine hydrochloride, the exchange is total (three O) after 3 hours at 300°C. Treated by this last procedure, benzenephosphonic acid $\text{C}_6\text{H}_5\text{PO}(\text{OH})_2$ undergoes equally a total exchange of its O atoms in 3 hours.

(2) The scission of the C–O–P bond of *t*-butyl phosphorous acid has been studied in $\text{H}_2^{[18}\text{O}]$ at 100°C: in HCl 1N the scission is essentially O–P, at pH 4.5–5 it is 42% O–P et 58% C–O, and in NaOH 1N the scission is predominantly C–O.

In the case of *t*-amyl phosphorous acid, the organic products resulting from the scission in H_2SO_4 1N at 100° and 25°C, and at pH 4.5–5 at 100°C have been determined by gas chromatography. In every case we have found only tertiary amyl alcohol but no trace of 2-methyl-but-2-ene. The scission of colamine phosphorous acid – a mono-ester of a primary alcohol – is around 70% O–P in NaOH 1N at 100°C. Propargyl benzenephosphonic acid too is split in NaOH 1N at 100°C with both O–P (~68%) and C–O (~32%) scission.

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

BIBLIOGRAPHIE

- [1] LXXVI^e communication: *Helv. 50*, 2019 (1967).
- [2] E. CHERBULIEZ, H. MOLL, BR. BAEHLER & J. RABINOWITZ, *Helv. 50*, 1154 (1967).
- [3] E. CHERBULIEZ, R. PRINCE & J. RABINOWITZ, *Helv. 47*, 1653 (1964).
- [4] E. CHERBULIEZ, G. WEBER & J. RABINOWITZ, *Helv. 46*, 2464 (1963).
- [5] H. DAHN, H. MOLL & R. MENASSÉ, *Helv. 42*, 1225 (1959).
- [6] E. CHERBULIEZ, H. DAHN, H. MOLL, H. PROBST & J. RABINOWITZ, *Helv. 45*, 1075 (1962).
- [7] P. EBEL, N. BUSCH & G. HERTZOG, *Bull. Soc. chim. France 1958*, 203.
- [8] E. CHERBULIEZ, SL. ČOLAK-ANTIĆ, G. WEBER & J. RABINOWITZ, *Helv. 46*, 2996 (1963).
- [9] E. CHERBULIEZ, BR. BAEHLER, H. PROBST & J. RABINOWITZ, *Helv. 45*, 2656 (1962).
- [10] E. CHERBULIEZ, SL. ČOLAK-ANTIĆ, R. PRINCE & J. RABINOWITZ, *Helv. 47*, 1659 (1964).