

HYDROLYSE BASIQUE DE PHOSPHONATES II. ÉTUDE QUANTITATIVE

HENRI CHRISTOL ET CLAUDE MARTY*

École Nationale Supérieure de Chimie, 8, rue de l'École Normale, 34 – Montpellier (France)

(Reçu le 19 décembre 1967)

SUMMARY

The kinetics of the hydrolysis of methyl-, cyclohexyl-, and phenylphosphonates by sodium hydroxide in 50% water/dioxane have been studied. For a given ester group, the rate of this nucleophilic substitution increases slightly on going from the methyl- to the phenylphosphonates. In contrast, the reactivity of the cyclohexylphosphonates is much lower. For each of these types of phosphonate, the rate is strongly influenced by the nature of the organic radical in the ester group, and is very sensitive to steric effects.

The mechanism of the reaction is discussed.

RÉSUMÉ

La cinétique d'hydrolyse par la soude de méthyl-, cyclohexyl- et phénylphosphonates dans le mélange eau/dioxane 50/50 a été réalisée. Pour un groupe ester donné, la vitesse de la réaction de substitution nucléophile est légèrement accélérée lorsqu'on passe de la série méthylphosphonique à la série phénylphosphonique. Par contre, la réactivité est fortement abaissée en série cyclohexylphosphonique. Dans une même série, la vitesse est fortement influencée par la nature des groupes carbonés des fonctions esters; elle se révèle très sensible aux effets stériques.

Le mécanisme de la réaction est discuté.

INTRODUCTION

Dans le mémoire précédent¹, nous avons montré que l'hydrolyse de phosphonates par la soude dans le mélange eau/dioxane 50/50 s'arrête au stade du monoester et que le groupe ester restant est très stable en milieu alcalin. Nous présentons ici l'aspect quantitatif de la réaction d'hydrolyse basique de phosphonates symétriques.

RÉSULTATS

La réaction d'hydrolyse basique de phosphonates symétriques est une réaction du second ordre car la constante de vitesse pour une telle réaction est donnée par l'expression :

* Ce mémoire constitue une partie de la thèse de doctorat d'État de Claude Marty, Montpellier, 1968.

$$k = \frac{2.303 \cdot v}{t \cdot N \cdot n_{\infty}} \left[\log \frac{n_0 - n_{\infty}}{n_0} + \log \frac{n_t}{n_t - n_{\infty}} \right]$$

avec v : volume prélevé à l'instant t .

N : normalité du réactif titrant.

n_0, n_t, n_{∞} : volumes (en ml) de réactif titrant versés respectivement aux temps zéro, t , infini.

Si l'on porte l'expression $y = \log [n_t / (n_t - n_{\infty})]$ en fonction du temps t , l'équation précédente se ramène à une droite, ce que nous avons vérifié lors des différentes cinétiques.

Nous avons étudié l'évolution de la vitesse d'hydrolyse par la soude lorsqu'on opère, à la même température, successivement dans l'eau pure puis dans le mélange eau/dioxanne 50/50. Dans le solvant eau 100%, la vitesse d'hydrolyse alcaline du méthylphosphonate de diméthyle (I) à 60° est $k_{60} = 89 \pm 2 \text{ l} \cdot \text{mole}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, résultat en bon accord avec la valeur donnée par Hudson et Keay². Dans les mêmes conditions expérimentales, la vitesse de la réaction dans l'eau/dioxanne 50/50 est de $70 \pm 2 \text{ l} \cdot \text{mole}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, ce qui correspond, à 60°, à une diminution d'environ 20% pour la vitesse. Celle-ci est donc peu affectée par le changement de solvant, ce qui constitue une indication en faveur d'un processus de substitution nucléophile bimoléculaire³. On remarquera que le méthylphosphonate (I) se comporte comme le phosphate de triméthyle; les auteurs qui ont étudié l'hydrolyse alcaline de ce dernier composé ont montré que la réaction s'effectue également avec élimination d'un seul groupe ester, qu'elle est du second ordre et que le changement de solvant entraîne une faible variation de vitesse⁴.

Influence du groupe carboné de l'ester

Les résultats cinétiques obtenus en série méthylphosphonique (*cf.* Tableau 1) mettent en évidence l'influence du groupe carboné R' de l'ester sur la vitesse d'hydrolyse basique. La vitesse diminue à mesure qu'augmentent l'effet inducteur positif et l'encombrement stérique du groupe R' . La réactivité varie régulièrement pour les phosphonates dont la chaîne carbonée R' est droite: la vitesse décroît progressivement lorsque, partant de l'ester diméthylque (I) on remplace successivement $R' = \text{CH}_3$ par $R' = \text{C}_2\text{H}_5$, $n\text{-C}_3\text{H}_7$ et $n\text{-C}_4\text{H}_9$. Lorsque $R' = \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$, groupement primaire également, on observe aussi une diminution de vitesse. Toutefois la réactivité du composé (VII) est supérieure à celle de (II).

TABLEAU 1

HYDROLYSE, PAR LA SOUDE, DE MÉTHYLPHOSPHONATES $\text{CH}_3\text{P}(\text{O})(\text{OR}')_2$ À 60°, DANS L'EAU/DIOXANNE 50/50

No	R'	Vitesse relative	E^* (kcal·mole ⁻¹)	$10^{-5} \cdot A$	ΔS^* (u.e.)
(I)	CH_3	1000	11.2	4360	-21.23
(II)	C_2H_5	95	11.6	760	-24.70
(III)	$n\text{-C}_3\text{H}_7$	49.7	11.8	550	-25.29
(IV)	$n\text{-C}_4\text{H}_9$	29.5	11.9	380	-26.03
(V)	cyclo- C_6H_{11}	1	13.7	190	-27.37
(VI)	$\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{CH}_3)_3$	0.2			
(VII)	$\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	300	11.85	3630	-21.61

Cette diminution progressive de la vitesse se traduit par une faible augmentation de l'énergie d'activation et par une diminution régulière du facteur de fréquence. Par contre, on constate que la réactivité diminue considérablement avec la ramification de R'; ainsi, le phosphonate (I) (R' = CH₃) réagit 1000 fois plus rapidement que le phosphonate (V) (R' = cyclo-C₆H₁₁). La forte diminution de vitesse provoquée par le remplacement de R' = CH₃ par R' = cyclo-C₆H₁₁ n'est pas seulement due à l'effet inducteur positif plus fort du groupe cyclohexyle, mais aussi à son effet stérique; il y a à la fois augmentation sensible de l'énergie d'activation (2.5 kcal) et diminution considérable du facteur de fréquence, c'est à dire diminution de l'entropie d'activation (6 u.e. environ). L'ester (V) doit donc passer par un état de transition de structure plus rigide, comparativement à l'ester (I). D'une façon plus générale, le Tableau 1 indique une diminution de vitesse avec l'augmentation de la grosseur du groupe alkyle R' de l'ester, associée à une diminution du facteur de fréquence. Ce résultat est conforme aux prévisions puisqu'on avait déjà remarqué⁵ que, dans les phosphates de trialkyle (RO)₃P(O), une augmentation progressive de la grosseur d'un groupe alkyle, qu'il soit lié à l'oxygène (ester) ou au phosphore, diminue le facteur de fréquence et entraîne une décroissance de la vitesse de la réaction d'hydrolyse basique.

La diminution considérable de vitesse observée entre l'ester (I) et le composé (VI) dont le groupe ester est de structure néopentylique s'explique de même sur la base des effets inducteurs, mais surtout de l'effet stérique dû aux différentes substitutions impliquées dans le groupement pinacolyle. On sait, en effet, que la présence d'un groupe néopentyle⁶ et, a fortiori, d'un groupe pinacolyle, entraîne un effet d'empêchement stérique aux mouvements (effet entropique) auquel s'ajoute un effet de tension stérique très important comparativement au groupe méthyle. Ces deux effets, dont la somme constitue "l'énergie stérique totale d'activation", contribuent à augmenter l'énergie libre différentielle d'activation $\Delta\Delta G^\ddagger$, conformément à l'équation:

$$\Delta\Delta G^\ddagger = \Delta\Delta E^\ddagger + \Delta\Delta E_R^\ddagger - RT \log_e IIQ^\ddagger$$

où $\Delta\Delta E^\ddagger$ traduit les effets électriques des divers substituants, $\Delta\Delta E_R^\ddagger$ les effets de tension stérique et $-RT \log_e IIQ^\ddagger$ l'empêchement stérique aux mouvements.

La réaction d'hydrolyse basique des phosphonates est donc très sensible aux facteurs stériques; nous avons déjà constaté⁷ que la solvolysé de ces composés par l'ion alcoolate (transestérification) était influencée fortement par les effets stériques et en particulier par l'encombrement stérique du réactif attaquant (ions cyclohexanolate, pinacolate).

Nous observons des entropies d'activation largement négatives, se situant entre -21 et -27 u.e.; d'autres auteurs⁸⁻¹⁰ observent également des entropies de cet ordre de grandeur dans les hydrolyses basiques de phosphates de trialkyle, de phosphinates, de phosphonates et de leurs dérivés fluorés. Un arrangement dans lequel l'atome de phosphore est lié à cinq groupements dans l'état de transition^{5,11}, entraîne nécessairement une augmentation de la compression stérique de la molécule par rapport à l'état initial et, parallèlement, une diminution de l'entropie du système. On ne peut en outre négliger la solvatation: l'état de transition étant polaire, les dipôles constitués par les molécules de solvant tendent à s'immobiliser autour du complexe activé, diminuant ainsi le nombre de degrés de liberté, donc l'entropie. Ces deux raisons peuvent rendre compte des valeurs largement négatives généralement observées dans les entropies d'activation des réactions de ce type. Ce résultat est en

accord avec celui d'Aksnes⁸ qui, étudiant l'hydrolyse alcaline de composés organo-phosphorés fluorés, est amené aux mêmes remarques pour justifier les valeurs très négatives (−20 u.e. environ) des entropies d'activation.

Le Tableau 2 mentionne les résultats obtenus en série cyclohexylphosphonique. Comme prévu, la vitesse de réaction est fonction de la substitution portée par le carbone lié à l'oxygène du groupe ester. Elle diminue lorsqu'on passe d'un radical non substitué ($R' = \text{CH}_3$) (VIII), à un radical monosubstitué ($R' = \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$) (X), puis disubstitué ($R' = \text{iso-C}_3\text{H}_7$) (IX), la diminution étant nettement accentuée dans ce dernier cas.

TABLEAU 2

HYDROLYSE, PAR LA SOUDE, DE CYCLOHEXYL- ET PHÉNYLPHOSPHONATES $\text{RP}(\text{O})(\text{OR}')_2$ À 60° DANS L'EAU/DIOXANNE 50/50

No	R	R'	Vitesse relative	E^* (kcal·mole ⁻¹)	$10^{-5} \cdot A$	ΔS^* (u.e.)
(VIII)	cyclo-C ₆ H ₁₁	CH ₃	310	14.6	3390	−21.68
(IX)	cyclo-C ₆ H ₁₁	iso-C ₃ H ₇	1			
(X)	cyclo-C ₆ H ₁₁	CH ₂ C ₆ H ₅	110 ^a	15.2	2820	−22.07
(XI)	C ₆ H ₅	CH ₃	1072	11.7	15100	−18.67
(XII)	C ₆ H ₅	iso-C ₃ H ₇	1	13.9	389	−25.97
(XIII)	C ₆ H ₅	CH ₂ C ₆ H ₅	290 ^a	12.3	10700	−19.37

^a Pour des raisons de solubilité, l'hydrolyse a été réalisée dans le solvant eau/dioxanne 45/55.

En série phénylphosphonique, l'ordre de réactivité observé est analogue à celui des deux précédentes séries. Le Tableau 2 groupe les résultats obtenus. On remarquera, en particulier, la diminution considérable de la réactivité de l'ester (XII) par rapport à l'ester (XI): elle se traduit par une augmentation sensible de l'énergie d'activation et une forte diminution du facteur de fréquence.

Influence du groupe alkyle lié au phosphore

L'effet du substituant alkyle R lié au phosphore sur la vitesse d'hydrolyse basique des phosphonates est mis en évidence dans le Tableau 3. Pour un groupe ester donné, on observe une diminution considérable de la vitesse de réaction lorsqu'on passe de la série méthylphosphonique à la série cyclohexylphosphonique. Cette diminution de réactivité se traduit par une augmentation sensible de l'énergie d'activation d'environ 3.4 kcal (Tableaux 1 et 2); Fukuto et Metcalf¹² observent également une forte diminution de vitesse pour les composés $\text{RP}(\text{O})(\text{OC}_2\text{H}_5)(\text{OC}_6\text{H}_4\text{-p-NO}_2)$, lorsqu'on remplace $R = \text{CH}_3$ par $R = \text{cyclo-C}_6\text{H}_{11}$. La diminution de vitesse peut

TABLEAU 3

VITESSE RELATIVE D'HYDROLYSE D'ALKYLPHOSPHONATES $\text{RP}(\text{O})(\text{OCH}_3)_2$

R	Vitesse relative à 60°
CH ₃	225
cyclo-C ₆ H ₁₁	1
C ₆ H ₅	380

être expliquée, comme nous l'avons indiqué plus haut, sur la base des effets inducteur et stérique du groupement cyclohexyle. En outre, on sait que la constante de vitesse k est reliée aux effets polaire, stérique et aux effets de résonance, selon l'équation de Taft-Ingold généralisée :

$$\log(k/k_0) = \rho^* \sigma^* + E_S + \psi$$

Les effets de résonance ne jouant pas dans le cas présent ($\psi = 0$), l'équation précédente montre que la constante de vitesse est fonction des paramètres polaires ($\rho^* \sigma^*$) et stériques (E_S). Plus particulièrement, la constante stérique du substituant décroît¹³ considérablement en devenant fortement négative lorsqu'on passe du groupe CH_3 à cyclo- C_6H_{11} , ce qui contribue à diminuer la réactivité du composé. Les entropies d'activation, si elles diminuent, restent toutefois du même ordre de grandeur (Tableaux 1 et 2). Cette diminution d'entropie, observée lorsqu'on passe de la série de phosphonates $\text{R} = \text{CH}_3$ à la série $\text{R} = \text{cyclo-}\text{C}_6\text{H}_{11}$, est associée à une diminution du facteur de fréquence, résultat en accord avec les conclusions des auteurs⁵. Cette observation paraît générale : l'attaque nucléophile des phosphonates et composés analogues par l'ion hydroxyde est très sensible à la grosseur des substituants, qu'ils soient liés au phosphore ou à l'oxygène de la fonction ester.

En série phénylphosphonique, on observe une faible augmentation de vitesse par rapport à la série méthylphosphonique. Effectivement, pour un même groupe ester, les énergies d'activation restent du même ordre de grandeur dans les limites de l'erreur expérimentale, lorsqu'on passe d'une série à l'autre, ce qui montre que la différence de réactivité ne peut être très importante. Ainsi, pour les phosphonates de diméthyle (XI) et (I), le rapport des vitesses vis à vis de l'ion hydroxyde à 60° est égal à 1.68. Hudson et Keay^{2,14} observent un rapport de vitesse du même ordre de grandeur pour l'hydrolyse des esters diéthyliques par la soude aqueuse : 1.80. La faible augmentation de vitesse ne peut être attribuée à un effet de conjugaison entre le groupe phosphonyle et le groupe phényle puisque la vitesse d'hydrolyse du benzoate d'éthyle, où s'exerce l'effet de conjugaison, est beaucoup plus faible que celle de l'acétate d'éthyle¹⁵. Par ailleurs, les données physiques : $\text{p}K_a$ et spectres IR des monoacides phosphoniques¹ apportent des preuves de l'absence de conjugaison. Il semble donc que seul l'effet inducteur du groupe phényle soit responsable de l'augmentation de vitesse observée lorsqu'on passe des méthylphosphonates aux phénylphosphonates.

DISCUSSION

Nos résultats permettent d'abord une comparaison de réactivité entre phosphates et phosphonates. On observe, en effet, une augmentation sensible de la réactivité vis à vis de l'ion hydroxyde lorsqu'on passe du phosphate de triméthyle au phosphonate de diméthyle (I), quel que soit le solvant utilisé. En effet, à 60° , le rapport des constantes d'hydrolyse basique du phosphonate (I) au phosphate* est égale à 10.0 dans l'eau (9.3 dans le mélange eau/dioxanne 50/50). Ainsi, le remplacement d'un groupe alcoyle d'un phosphate par un groupe alkyle entraîne une augmentation de vitesse d'hydrolyse, ce qui se traduit par une diminution de l'énergie d'activation qui passe de

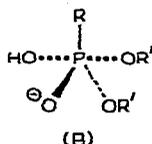
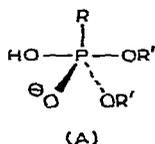
* À 60° , les constantes de vitesse d'hydrolyse du phosphate de triméthyle, calculées à partir des résultats cités en référence⁵, sont : dans l'eau, $k_{60} = 8.90 \text{ l}\cdot\text{mole}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ et, dans l'eau/dioxanne 50/50, $k_{60} = 7.50 \text{ l}\cdot\text{mole}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$.

14 à 15 kcal pour les phosphates de trialkyle⁵ à 11 à 13 kcal pour les méthylphosphonates (cf. Tableau 1). Cette différence de réactivité peut être attribuée en partie à l'effet mésomère positif des groupes alcoyles plus marqué dans les phosphates que dans les phosphonates. On sait, en effet, que les orbitales à deux électrons non partagés des atomes d'oxygène appartenant aux trois groupes esters du phosphate peuvent partiellement se recouvrir avec les orbitales *d* disponibles de l'atome de phosphore (intégrale de recouvrement différente de zéro)^{16,17}, ce qui réduit la charge positive sur le phosphore, donc défavorise l'attaque par l'ion hydroxyde. Un tel effet est moins marqué dans un phosphonate qui ne porte que deux groupes alcoyles. Toutefois, cet effet mésomère ne doit pas être très important car le méthylphosphonate de diéthyle (II), qui ne se différencie du phosphonate de diméthyle (I) que par la contribution de ses deux groupes méthyles supplémentaires, a une réactivité très proche de celle du phosphate de triméthyle.

Nos résultats apportent en outre des arguments en faveur d'un mécanisme de substitution nucléophile du type S_N2 pour la réaction d'hydrolyse alcaline des phosphonates: la cinétique est du second ordre, la vitesse de réaction est peu affectée par un changement de solvant, l'influence des facteurs stériques est considérable. Ce dernier point, déjà largement développé, est encore mis en évidence par le fait que le facteur de fréquence *A* diminue alors que l'énergie d'activation augmente ou varie peu (voir Tableaux 1 et 2). Or on sait que le facteur de fréquence augmente avec l'énergie d'activation lorsqu'un substituant exerce un effet purement électronique¹⁸.

Dans la réaction d'hydrolyse des phosphonates, l'attaque de l'ion hydroxyde peut porter soit sur l'atome de phosphore, soit sur le carbone lié à l'oxygène de la fonction ester. On a montré, en se basant sur les résultats d'études isotopiques⁴ que l'hydrolyse basique du phosphate de triméthyle s'effectuait intégralement avec rupture de la liaison P-O. De plus, les faibles énergies d'activation observées dans l'hydrolyse alcaline des phosphonates (Tableaux 1 et 2) témoignent d'une attaque nucléophile sur le phosphore et non sur le carbone lié à l'oxygène; en effet, on observe généralement des énergies d'activation nettement supérieures (20 à 23 kcal·mole⁻¹) lorsqu'un atome de carbone *sp*³ est soumis, en milieu aqueux, à l'action de l'ion hydroxyde (cas des halogénures d'alkyle par exemple)¹⁹. Enfin, les travaux de Green et Hudson^{20,21} et ceux de Michalski²² prouvent que l'attaque nucléophile s'effectue sur l'atome de phosphore et conduit à une inversion de la configuration.

L'application pratique de la théorie de l'état de transition s'avère souvent difficile sinon impossible car l'on ne dispose que de renseignements incomplets sur les propriétés moléculaires du complexe activé; en outre, dans le cas des réactions en solution, on manque de connaissances précises sur les interactions moléculaires en phase condensée. Dans la réaction d'hydrolyse basique des phosphonates, les valeurs observées des entropies d'activation, largement négatives, sont en faveur d'un processus de substitution nucléophile bimoléculaire passant par un état de transition très rigide, subissant probablement une forte influence de la solvation. Hudson¹¹



a suggéré un complexe activé qui aurait la structure (A) et qui serait un composé d'addition avec de véritables liaisons σ totalement formées.

On sait, en effet, que les états de transition de réactions s'effectuant sur des centres insaturés de faible densité électronique, par exemple sur le groupe carbonyle²³, s'apparentent aux intermédiaires d'addition correspondants.

Les valeurs très négatives obtenues pour les entropies d'activation suggèrent plutôt un mécanisme concerté avec un état de transition du type (B), qui doit satisfaire aux exigences du mouvement synchrone du réactif attaquant et du groupe partant. Ce complexe est nécessairement plus rigide que l'intermédiaire (A), dont les degrés de liberté restent tous intacts puisque la libre rotation est maintenue par la présence des liaisons σ . Nous pensons qu'un mécanisme passant par un état de transition du type (A) devrait donc donner lieu à des entropies d'activation nettement supérieures à celles que nous avons observées. Aksnes et Songstad⁹, se basant également sur des considérations d'entropie d'activation, proposent aussi un mécanisme concerté avec un état de transition du même type que (B), pour l'hydrolyse basique de phosphonates de diéthyle. Remarquons, enfin, qu'à la suite de travaux sur les échanges isotopiques (¹⁸O), Bender²⁴ a mis en évidence un échange d'oxygène entre le groupe carbonyle d'un certain nombre d'esters benzoïques et le solvant au cours de leur hydrolyse

TABLEAU 4

VITESSE D'HYDROLYSE BASIQUE DES PHOSPHONATES $RP(O)(OR')_2$ DANS LE MÉLANGE EAU/DIOXANNE

No	R	R'	[Ester] (M)	[NaOH] (N)	t (°C)	k (l·mole ⁻¹ ·h ⁻¹)	Solvant (eau/dioxanne)
(I)	CH ₃	CH ₃	0.02	0.05	60	89 ± 2 ^a	100/0
			0.02	0.05	60	70 ± 2	50/50
			0.02	0.05	45	31.4 ± 1.4	50/50
(II)	CH ₃	C ₂ H ₅	0.02	0.05	60	6.65 ± 0.30	50/50
			0.02	0.05	45	2.90 ± 0.10	50/50
(III)	CH ₃	n-C ₃ H ₇	0.02	0.05	60	3.48 ± 0.15	50/50
			0.02	0.05	50	2.00 ± 0.10	50/50
(IV)	CH ₃	n-C ₄ H ₉	0.02	0.05	70	3.50 ± 0.15	50/50
			0.02	0.05	60	2.07 ± 0.10	50/50
(V)	CH ₃	cyclo-C ₆ H ₁₁	0.03	0.07	80	0.23 ± 0.02	50/50
			0.03	0.07	70	0.13 ± 0.01	50/50
(VI)	CH ₃	CHCH ₃ C(CH ₃) ₃	0.05	0.15	80	0.050 ± 0.004	50/50
(VII)	CH ₃	CH ₂ C ₆ H ₅	0.02	0.05	70	35.5 ± 1.5	50/50
			0.02	0.05	60	21 ± 1	50/50
(VIII)	cyclo-C ₆ H ₁₁	CH ₃	0.04	0.100	80	1.10 ± 0.04	50/50
			0.04	0.100	70	0.60 ± 0.02	50/50
(IX)	cyclo-C ₆ H ₁₁	iso-C ₃ H ₇	0.04	0.100	80	0.0046 ± 0.0004	50/50
(X)	cyclo-C ₆ H ₁₁	CH ₂ C ₆ H ₅	0.04	0.100	80	0.41 ± 0.02	45/55
			0.04	0.100	70	0.218 ± 0.006	45/55
(XI)	C ₆ H ₅	CH ₃	0.02	0.05	60	118 ± 2	50/50
			0.02	0.05	50	68 ± 2	50/50
(XII)	C ₆ H ₅	iso-C ₃ H ₇	0.04	0.100	80	0.361 ± 0.020	50/50
			0.04	0.100	60	0.110 ± 0.002	50/50
(XIII)	C ₆ H ₅	CH ₂ C ₆ H ₅	0.02	0.05	60	32 ± 1	45/55
			0.02	0.05	50	18 ± 0.4	45/55

^a Dans les mêmes conditions de température et de concentration, la littérature² donne $k_{60} = 89.4$ l·mole⁻¹·h⁻¹.

alcaline, prouvant ainsi l'existence d'un intermédiaire d'addition (carbone hybridé sp^3 avec des liaisons σ totalement formées). Par contre, dans les mêmes conditions, on n'observe aucun échange d'oxygène entre le groupe phosphoryle et le solvant au cours de l'hydrolyse alcaline de phosphates trisubstitués⁴ (cas du phosphate de triméthyle): ce résultat important plaide également en faveur d'une réaction de déplacement directe.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Dans une fiole jaugée de 100 ml, on pèse exactement la quantité d'ester correspondant à une solution environ 0.02 M. Lorsqu'on opère en milieu eau/dioxanne 50/50, on ajoute très exactement 50 ml de dioxanne purifié anhydre, puis 5 ml d'une solution de soude aqueuse 1 N décarbonatée; en homogénéisant le mélange jusqu'à limpidité totale, on complète à 100 ml avec de l'eau distillée décarbonatée. Des ampoules, contenant chacune environ 6 ml de mélange, sont scellées puis immergées dans un thermostat maintenant la température constante à $\pm 0.1^\circ$ près. À intervalles réguliers, on retire une ampoule que l'on refroidit à 0° ; on prélève très exactement 5 ml et on dose sous courant d'azote la soude en excès par une solution aqueuse de phthalate acide de potassium 0.07 N en présence de phénolphthaléine.

Les résultats sont rassemblés dans le Tableau 4.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 H. CHRISTOL, M. LEVY ET C. MARTY, *J. Organometal. Chem.*, 12 (1968) 459.
- 2 R. F. HUDSON ET L. KEAY, *J. Chem. Soc.*, (1956) 2463.
- 3 I. DOSTROVSKY ET E. D. HUGHES, *J. Chem. Soc.*, (1946) 166.
- 4 P. W. C. BARNARD, C. A. BUNTON, D. R. LLEWELLYN, C. A. VERNON ET V. A. WELCH, *J. Chem. Soc.*, (1961) 2670.
- 5 J. R. COX ET O. B. RAMSAY, *Chem. Rev.*, 64 (1964) 317.
- 6 R. W. TAFT, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75 (1953) 4534.
- 7 H. CHRISTOL ET C. MARTY, *C. R. Acad. Sci., Paris*, 262 (1966) 1546.
- 8 G. AKSNES, *Acta Chem. Scand.*, 14 (1960) 1515.
- 9 G. AKSNES ET J. SONGSTAD, *Acta Chem. Scand.*, 19 (1965) 893.
- 10 R. F. HUDSON ET D. C. HARPER, *J. Chem. Soc.*, (1958) 1356.
- 11 R. F. HUDSON, *Structure and Mechanism in Organophosphorus Chemistry*, Academic Press, London, 1965, pp. 99 et 253.
- 12 T. R. FUKUTO ET R. L. METCALF, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81 (1959) 372.
- 13 R. W. TAFT, in M. S. NEWMAN (Ed.), *Steric Effects in Organic Chemistry*, Wiley, New York, 1956, p. 598.
- 14 R. F. HUDSON ET L. KEAY, *J. Chem. Soc.*, (1960) 1859.
- 15 L. P. HAMMETT, *Physical Organic Chemistry*, McGraw-Hill, New York, 1940, p. 208.
- 16 D. P. CRAIG, A. MACCOLL, R. S. NYHOLM, L. E. ORGEL ET L. E. SUTTON, *J. Chem. Soc.*, (1954) 332.
- 17 E. A. C. LUCKEN ET M. A. WHITEHEAD, *J. Chem. Soc.*, (1961) 2459.
- 18 J. E. LEFFLER, *J. Org. Chem.*, 20 (1955) 1202.
- 19 E. D. HUGHES, *Trans. Faraday Soc.*, 37 (1941) 603.
- 20 M. GREEN ET R. F. HUDSON, *Proc. Chem. Soc.*, (1959) 227.
- 21 M. GREEN ET R. F. HUDSON, *Proc. Chem. Soc.*, (1962) 307.
- 22 J. MICHALSKI ET A. RATAJCZAK, *Chem. Ind. (London)*, (1960) 1241.
- 23 M. L. BENDER, *Chem. Rev.*, 60 (1960) 53.
- 24 M. L. BENDER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 73 (1951) 1626.