

simple (ne possédant pas d'autres groupements fonctionnels dans sa molécule) tel que le triméthylcarbinol se comporte vis-à-vis de l'oxyde de phénylphosphonyle comme vis-à-vis de l'acide polyphosphorique ou pyrophosphorique: il n'y a pas estérification mais déshydratation intramoléculaire.

Par ce procédé, les esters monoalcoylphosphoniques des alcools primaires et secondaires sont obtenus avec d'excellents rendements, dépassant nettement ceux que fournit le procédé aux acides polyphosphoniques.

Nous remercions vivement la CIBA SOCIÉTÉ ANONYME de l'appui qu'elle a bien voulu nous accorder.

SUMMARY

Treated with a primary or secondary alcohol, phenylphosphonic oxide ($C_6H_5PO_2$)_n gives the corresponding phosphonic monoesters in very good yield.

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

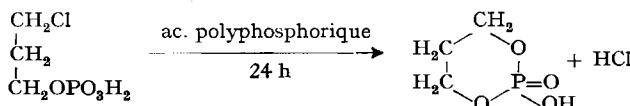
222. Recherches sur la formation et la transformation des esters XXVIII¹⁾

Sur la phosphorylation d'alcools halogénés par l'oxyde phénylphosphonique

par Emile Cherbuliez, Br. Baehler, F. Hunkeler et J. Rabinowitz

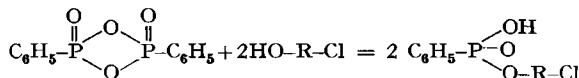
(28 VII 61)

L'action de l'acide polyphosphorique sur les chlorhydrines pendant quelques heures à 100° conduit, avec de bons rendements, aux monoesters, soit les acides chloro-alcoyl-phosphoriques correspondants²⁾. Mais dans le cas des acides chloro-3-alcoyl-1-phosphoriques on constate que si on prolonge le temps de chauffe, ils sont transformés en esters cycliques hexagonaux stables, avec élimination de HCl³⁾:



Par contre, nous n'avons pas remarqué de phénomène analogue avec le fluoro-3-propanol-1 qui ne donne que l'ester fluoro-3-propyl-1-phosphorique, même si on le chauffe 24 h avec l'acide polyphosphorique.

L'oxyde phénylphosphonique – qui comme l'acide polyphosphorique contient des groupements anhydride d'acide – fournit d'une manière analogue les acides halogéno-alcoyl-phénylphosphoniques par réaction sur les halogénohydrines:



¹⁾ XXVII^e communication: Helv. 44, 1812 (1961).

²⁾ E. CHERBULIEZ, H. PROBST & J. RABINOWITZ, Helv. 41, 1693 (1958).

³⁾ E. CHERBULIEZ, H. PROBST & J. RABINOWITZ, Helv. 42, 1377 (1959).

Tableau I. *Phosphonylation d'halogéno-alcools par l'oxyde phénylphosphonique*
(0,03 à 0,05 mole d'alcool par 0,01 éq. d'oxyde)

Halogéno-alcool	Temp. du bain °C	Durée de chauffe h	Ester obtenu	Rendem- ment %
$\text{CH}_2\text{F}-\text{CHOH}-\text{CH}_2\text{F}$	130	90	$\text{C}_6\text{H}_5-\overset{\text{OBa}_{0,5}}{\underset{\backslash}{\text{P}}}=\text{O}\backslash\text{OCH}(\text{CH}_2\text{F})_2$	56
$\text{CH}_2\text{F}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OH}$	100	48	$\text{C}_6\text{H}_5-\overset{\text{OBa}_{0,5}}{\underset{\backslash}{\text{P}}}=\text{O}\backslash\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{F}$	40
$\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}_2\text{OH}$	150	16	$\text{C}_6\text{H}_5-\overset{\text{OBa}_{0,5}}{\underset{\backslash}{\text{P}}}=\text{O}\backslash\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$	85
$\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OH}$	100	16	$\text{C}_6\text{H}_5-\overset{\text{OBa}_{0,5}}{\underset{\backslash}{\text{P}}}=\text{O}\backslash\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$	84
$\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OH}$	50	16	$\text{C}_6\text{H}_5-\overset{\text{OBa}_{0,5}}{\underset{\backslash}{\text{P}}}=\text{O}\backslash\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$	65

Tableau II. *Analyse des monoesters halogénoalcoyl-phosphoniques obtenus selon le tableau I*

Ester	P.M.	Analyses							
		F_{calc} %	F_{tr} %	Cl_{calc} %	Cl_{tr} %	P_{calc} %	P_{tr} %	Ba_{calc} %	Ba_{tr} %
difluoro-1,3-propyl-2-phénylphosphonate de Ba $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_3\text{F}_2\text{PBa}_{0,5}$	303,7	12,5	12,4			10,2	10,2	22,6	22,6
fluoro-3-propyl-1-phénylphosphonate de Ba $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{O}_3\text{FPBa}_{0,5}$	285,7	6,6	6,8			10,8	10,9	24,0	23,8
chloro-2-éthyl-1-phénylphosphonate de Ba $\text{C}_8\text{H}_9\text{O}_3\text{ClPBa}_{0,5}$	288,3			12,3	12,4	10,8	10,7	23,8	24,1
chloro-3-propyl-1-phénylphosphonate de Ba $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{O}_3\text{ClPBa}_{0,5}$	302,3			11,7	11,8	10,3	10,4	22,7	21,8
chloro-4-butyl-1-phénylphosphonate de Ba $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{ClPBa}_{0,5}$	316,3			11,2	11,2	9,8	9,8	21,7	21,8

Mais ici nous n'avons pas observé la formation d'esters cycliques dans le cas des alcools halogénés 1,3, même après 48 h de chauffe.

0,01 éq. d'oxyde phénylphosphonique et 0,03 à 0,05 mole d'alcool halogéné sont chauffés une nuit à des températures comprises entre 50 et 150° (voir tableau I). On élimine ensuite autant que possible l'excès d'alcool halogéné, par distillation sous vide. Le résidu est repris par de l'eau. Après décoloration au noir animal, on neutralise la solution par Ba(OH)₂ jusqu'à pH 8,2 et ajoute un volume d'alcool pour précipiter le phénylphosphonate dibarytique. Après filtration ou centrifugation, on évapore le filtrat à sec sous pression réduite. Dans ces conditions (pH voisin de la neutralité), il n'y a hydrolyse ni de la fonction ester phosphonique ni du Cl organique. L'ester obtenu comme résidu est généralement pur d'emblée, si non on reprend le résidu par de l'acétone bouillante, refroidit et filtre l'insoluble qui est constitué par le monoester halogénoalcoyl-phénylphosphonique, sous forme de sel de Ba pur.

Les conditions de travail pour chaque alcool halogéné ainsi que les rendements en monoesters halogénoalcoyl-phénylphosphoniques sont consignés dans le tableau I. Les résultats analytiques figurent dans le tableau II.

Remarquons à nouveau la différence de comportement entre l'oxyde phénylphosphonique et les acides polyphosphoriques vis-à-vis des alcools halogénés. Si l'on traite le chloro-4-butanol-1 par l'acide polyphosphorique, même à température relativement basse (50° pendant 24 h), on n'obtient que 18% de chloro-4-butyl-1-phosphate de Ba, car c'est surtout la cyclisation de la tétraméthylène-chlorhydrine en tétrahydrofurane avec départ de gaz chlorhydrique qui se produit³⁾. Traitée dans les mêmes conditions par l'oxyde phénylphosphonique par contre, la tétraméthylène-chlorhydrine fournit le chloro-4-butyl-1-phénylphosphonate de Ba avec un rendement de 65% et on ne note pas de décomposition appréciable de la chlorhydrine.

La méthode générale de phosphorylation des alcools par l'oxyde phénylphosphonique s'applique donc parfaitement aux alcools halogénés.

Nous remercions vivement la CIBA SOCIÉTÉ ANONYME de l'appui qu'elle a bien voulu nous accorder.

SUMMARY

Phenylphosphonic oxide reacts with halogenated alcohols to give the corresponding halogenoalkyl phenylphosphonic monoesters in very good yields.

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

223. Recherches sur la formation et la transformation des esters XXIX¹⁾

Sur la vitesse d'hydrolyse des monoesters phénylphosphoniques par Emile Cherbuliez, F. Hunkeler et J. Rabinowitz

(28 VII 61)

Notre méthode générale de phosphorylation des alcools avec les acides polyphosphoniques²⁾ ou encore mieux avec les oxydes phosphoniques³⁾ nous a permis de préparer un certain nombre de monoesters phosphoniques, type de dérivés fort peu connus jusqu'à présent.

¹⁾ XXVIII^e communication: Helv. 44, 1815 (1961).

²⁾ E. CHERBULIEZ, F. HUNKELER & J. RABINOWITZ, Helv. 44, 1802 (1961).

³⁾ E. CHERBULIEZ, BR. BAEHLER, F. HUNKELER & J. RABINOWITZ, Helv. 44, 1812 (1961).