Réactions chimiques & Produits dangereux

• Note N° 4: Décomposition du phosphate de triméthyle

Note présentée par la Commission d'hygiène et sécurité de l'Institut de Chimie des Substances Naturelles du CNRS de Gif-sur-Yvette :

Phosphate de triméthyle

- liquide incolore
- stable à température ambiante
- Eb = 197 °C sous 760 mmHg

En laboratoire le phosphate de triméthyle est utilisé:

• comme agent de méthylation doux (acides carboxyliques, bases pyrimidiques...) (1);

$$\begin{array}{c|c} & & & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & \\ & & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & \\ & & \\ &$$

• comme solvant (halogénation d'arène, nitration d'arène...) (2).

A. Description des explosions

De violentes explosions ont été décrites lors de la purification de phosphate de triméthyle par distillation.

1er cas (3)

Le résidu d'une distillation de quantités importantes de phosphate de triméthyle a violemment explosé. Cette explosion a été attribuée

à la décomposition rapide de l'ester catalysée par les produits de dégradation acides * et ceci avec libération d'hydrocarbures gazeux.

2° cas (4)

Au cours d'une distillation de phosphate de triméthyle (800 ml), en présence d'anhydride phosphorique (5 g), alors que le quart du liquide avait été distillé, et que le chaussage avait été momentanément arrêté, une violente explosion s'est produite. Le panneau frontal de la sorbonne en verre « sécurit » a été pulvérisé, et le manipulateur a été atteint par des projections de produit et des éclats de verre.

B. Analyse des causes des explosions

Dans ces deux explosions, la distillation a été entreprise sur des quantités importantes de phosphate de triméthyle.

Dans le premier cas, le résidu de distillation, enrichi en produits acides résultant de l'hydrolyse du phosphate de triméthyle, semble s'être décomposé spontanément, enclanchant une polymérisation explosive avec libération de gaz.

Dans le deuxième exemple, la présence d'anhydride phosphorique a pu entraîner la formation d'esters pyro et polyphosphoriques (5) dont la polymérisation brutale a déclenché l'explosion. Le mécanisme de ces réactions est encore imparfaitement connu (5), et la nature des gaz libérés n'a pas été déterminée.

C. Mesures de prévention

- Ne pas distiller des quantités trop importantes de phosphate de triméthyle (3^b).
- Distiller les phosphates de trialkyles sous vide et si possible sous atmosphère inerte.
- Opérer sous une sorbonne adaptée avec un écran de protection devant le poste de distillation.

Pour les sorbonnes ne disposant pas de panneau de haute résistance, il convient, lorsqu'il existe des risques d'explosion, de

*Il est à signaler que le phosphate de triméthyle commercial peut contenir des traces d'acide (< 2 %) d'eau et de méthanol.

poser sur la face extérieure du panneau, un plastique autocollant de haute résistance.

 Le milieu acide provenant de l'hydrolyse partielle du phosphate de triméthyle, semble favoriser la polymérisation brutale (5). Afin de neutraliser l'acide formé, l'addition d'oxyde de magnésium a été recommandée pour les distillations de phosphates d'alkyle (3b).

• Dès la fin de la distillation, refroidissez rapidement le mélange résiduel et détruisez-le par contact avec une solution glacée de soude diluée.

D. Toxicité du phosphate de triméthyle

En expérimentation animale, le phosphate de triméthyle est modérément toxique (DL50 = 850 mg/kg chez le Rat par voie orale). A long terme, on peut observer une perte de poids et une atteinte du système nerveux (paralysie flasque) (6). Il est mutagène chez les bactéries (test d'Ames positif) et est cancérogène chez la Souris et le Rat (7). In vitro l'ADN en présence de phosphate de triméthyle subit une méthylation de la guanine (en N-7) avec hydrolyse des liaisons phospho-diesters et dépurination (6ª). Comme pour les autres produits potentiellement cancérogènes, le phosphate de triméthyle doit être manipulé avec prudence en évitant, en particulier, le contact avec la peau (8).

Bibliographie

(1) M. Fieser et L. Fieser: «Reagents For organic synthesis», Vol. V, pp. 716-717, (1975), J. Wiley, New York.

(2) a) D. E. Pearson, M. G. Frazer, V. S. Frazer et L. C. Washburn: « The halogenation on nitration of aryl compounds in trialkyl phosphates », Synthesis, 1976, p. 621.

b) M. Fieser et L. Fieser: «Reagents for organic synthesis », vol. VII, p. 393 (1979), J. Wiley, New York.

(3) a) ABCM. Quart Safety Summ. 1953, 23, 3.

b) L. Bretherick: « Handbook of reactive chemical hazards », p. 452 (1979) Butterworth, London.

(4) Accident survenu à l'ICSN du CNRS de Gif-sur-Yvette (mars 1982).

(5) R. S. Edmunson: «Phosphoric acid derivatives », vol. 2, p. 1283, dans « Comprehensive organic chemistry »: DHR-Barton et D. Ollis, 1979, Pergamon Press, Oxford.

(6) a) « Alkyl phosphates », p. 2378, dans « Patty's Industrial Hygiene and Toxicology », vol. 2A, 3° Ed., G. D. Clayton et F. E. Clayton Ed. (1981), J. Wiley, New York.

b) H. Oishi et S. Oishi : « Toxicity of several phosphoric acid ester in rats », Toxicol. Lett, 1982, 13, (1-2), 29.

(7) L. Fishbein: « Potential industrial carcinogens and mutagens » Chap. 7; « Phosphoric acid esters » p. 135, (1979), Elsevier, Amsterdam.

(8) A. Picot: Bulletin d'information toxicologique n° 5: « Les agents alkylants: cancérogènes potentiels pour l'Homme? 1979, CNRS (Gif-sur-Yvette).

Édition française des règles de nomenclature pour la chimie inorganique

Un numéro spécial de 64 pages du « Bulletin », édité par la Société Chimique de France, présentant les règles formulées, en 1970, par la Commission de nomenclature en chimie inorganique de l'I.U.P.A.C.

Prix: 120 F.

Une commande, pour être agréée, devra être accompagnée du règlement correspondant, sous forme de chèque bancaire ou de chèque postal (280-28 Paris), à l'ordre de la Société Chimique de France. Il ne sera pas délivré de facture.