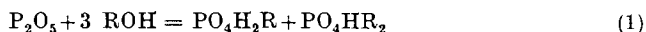


202. Sur la réaction entre anhydride phosphorique et alcools

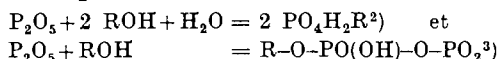
par Emile Cherbuliez et Hildburg Weniger.

(29 X 45)

Depuis fort longtemps, on connaît l'action phosphorylante de l'anhydride phosphorique sur les alcools. Considérant le pentoxyde de phosphore comme un corps de constitution très simple, *Cavalier*¹⁾, il y a un demi-siècle, a représenté cette réaction comme suit:

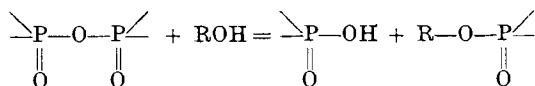


Cette conception d'un anhydride phosphorique monomoléculaire se retrouve chez des auteurs beaucoup plus récents, tels que *Grün* et ses collaborateurs, qui formulent (phosphorylation de distéarine) par exemple les équations suivantes:



En réalité, il s'agit là de réactions beaucoup plus complexes. L'anhydride phosphorique possède un édifice moléculaire plus compliqué que ne l'indique le symbole P_2O_5 . En phase gazeuse, ses molécules répondent à la formule P_4O_{10} ; la forme solide la moins complexe (forme hexagonale, qui prédomine dans le produit commercial) contient des groupes P_8O_{20} et les formes orthorhombique ($\text{P}_{16}\text{O}_{40}$) et tétragonale sont encore plus complexes⁴⁾. L'examen aux rayons X montre que, dans tous ces anhydrides polyphosphoriques comme il conviendrait de les appeler, chaque atome de phosphore est entouré, conformément à son nombre de coordination, de 4 atomes d'oxygène, 3 de ceux-ci étant reliés à leur tour par des valences principales à d'autres atomes de phosphore⁵⁾.

Envisageons la réaction de ces anhydrides polyphosphoriques avec un excès d'alcool. Chaque molécule de ce dernier qui entre en réaction, produira la scission d'un pont d'oxygène entre deux atomes de phosphore, avec formation d'une fonction ester et d'une fonction acide:



¹⁾ Bl. [3] 19, 883 (1898).

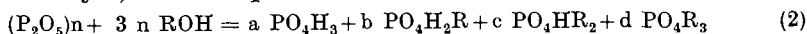
²⁾ *Grün et Kade*, B. 45, 3358 (1912).

³⁾ *Grün et Limpächer*, B. 59, 1346 (1926).

⁴⁾ *De Decker, MacGillavry*, R. 60, 153 (1941); *De Decker*, R. 60, 413 (1941); *Hill, Faust, Hendricks*, Am. Soc. 65, 794 (1943).

⁵⁾ *Hampson, Stosick*, Am. Soc. 60, 1814 (1938).

Comme chaque atome de phosphore comporte trois ponts oxygénés dirigés vers d'autres atomes de P, il doit donc pouvoir se former au gré du hasard des rencontres et réactions de l'alcool — tant qu'aucun phénomène de différenciation n'intervient — non seulement les acides mono- et di-alcool-phosphoriques figurant dans l'équation (1), mais encore de l'acide orthophosphorique, ainsi que du phosphate neutre d'alcoyle, selon l'équation tout à fait générale:



Dans cette équation, les coefficients numériques doivent encore satisfaire aux conditions suivantes:

$$a + b + c + d = 2 n \quad (3)$$

(chaque atome de P donne naissance à une molécule d'acide phosphorique, alcoylé ou non)

$$3 a + 2 b + c = b + 2 c + 3 d = 3 n \quad (4)$$

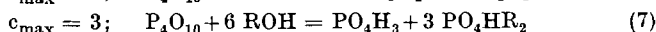
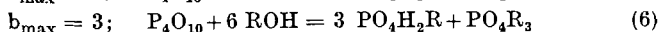
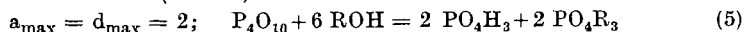
(il se formera autant de fonctions acides [premier membre] que de fonctions ester [second membre], et ce nombre égale celui des molécules d'alcool entrées en réaction).

L'examen analytique de ces relations algébriques doit être associé à la condition que les coefficients numériques doivent être entiers et positifs pour qu'ils aient un sens au point de vue chimique. On trouve alors que les valeurs maxima que peuvent prendre les coefficients a, b, c et d sont:

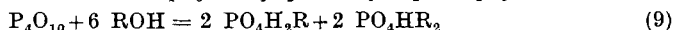
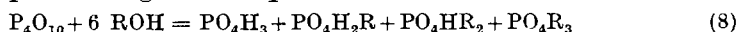
$$\text{pour } a \text{ (et simultanément pour } d) \ a_{\max} = d_{\max} = n,$$

$$\text{et pour } b \text{ (ou pour } c) \ b_{\max} = \frac{3n}{2}.$$

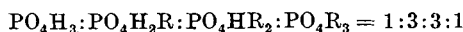
Dans le cas de la molécule la plus simple dont on connaisse l'existence (état gazeux; P_4O_{10}), ces conclusions sont résumées par les équations suivantes ($n = 2$):



à côté des équations également possibles:



L'équation classique (1), qui est aussi exprimée par (9), ne représente donc qu'un cas particulier, qui n'est nullement privilégié tant que seule la probabilité mathématique intervient. Si cette dernière condition était remplie, les produits de réaction devraient être dans les proportions suivantes:



Cela n'est manifestement pas le cas, puisque *Cavalier*¹⁾, par exemple, a déjà constaté la formation de quantités à peu près équimoléculaires des acides mono- et di-alcoyl-phosphoriques dans le cas du méthanol.

¹⁾ Loc. cit.

Les considérations qui précèdent s'appliquent au cas où l'alcool est en excès (au moins trois molécules par groupe P_2O_5), de manière que tous les ponts oxygénés soient alcoolysés. Les premiers produits de réaction doivent être constitués par des acides polyphosphoriques partiellement alcoolylés. Comme nous le verrons, des corps de ce genre se trouvent très souvent en petite quantité dans les mélanges que l'on obtient, même lorsqu'on a fait agir l'alcool en excès pendant un temps assez long.

Pour préciser le comportement de l'anhydride phosphorique, nous avons repris l'étude de sa réaction avec quelques alcools aliphatiques simples, pris en léger excès sur la théorie de l'équation (1).

Mode opératoire.

A une quantité connue d'anhydride phosphorique contenue dans un ballon muni d'un réfrigérant à reflux et plongé dans un mélange refroidissant, on ajoute — très lentement au début — l'alcool anhydre dilué par son volume d'éther sec. Après la réaction de début, très vive avec les alcools inférieurs, on chauffe au bain-marie à reflux. L'anhydride phosphorique disparaît presque intégralement en 5 à 10 heures¹⁾.

Le contenu du ballon, filtré éventuellement, est additionné d'éther et d'eau; on sépare les deux couches et reprend la couche aqueuse encore plusieurs fois avec de l'éther pour séparer tout l'ester neutre formé. Les extraits réunis, lavés à neutralité à l'alcali dilué et séchés sur du chlorure de calcium, fournissent par évaporation l'ester neutre, identifié comme tel par distillation dans le vide et par sa saponification par l'eau au bain-marie. Dans la couche aqueuse se trouvent les produits de réaction à fonction acide. Les acides mono- et dialcoyl-phosphoriques et l'acide orthophosphorique peuvent être isolés et séparés sous forme de sels de baryum, mais cette séparation ne saurait être quantitative. Nous avons préféré leur dosage indirect par titrage différentiel.

En admettant que l'alcoolyse des liaisons anhydride phosphorique soit complète on aura, en solution, le mélange d'acide phosphorique et d'acides mono- et di-alcoyl-phosphoriques. Les acides di-alcoyl-phosphoriques sont des acides monovalents forts neutralisant un équivalent de base, quel que soit le p_H de virage de l'indicateur adopté. Les acides mono-alcoyl-phosphoriques sont bivalents; ils consomment au méthylorange (p_H environ 4) un équivalent, puis, avec un indicateur à point de virage plus alcalin (phénolphtaléine, p_H de virage entre 8 et 9), un second équivalent.

Quant à l'acide orthophosphorique, il se comporte vis-à-vis de ces deux indicateurs comme un acide mono-alcoylé; son troisième ion hydrogène est par contre titrable par addition, à la liqueur neutralisée à la phénolphtaléine, d'une solution neutre de chlorure de calcium (qui ne change pas le p_H avec les sels alcalins des acides alcoylphosphoriques). En effet, le phosphate secondaire de calcium, en solution ou en suspension dans l'eau, est en équilibre avec du phosphate primaire et du sel tertiaire, tout à fait insoluble et qui précipite, de sorte que la solution, redevenue acide à la phénolphtaléine, exige, pour sa neutralisation définitive, encore un équivalent de base par ion orthophosphorique.

Pour se soustraire aux effets d'hydrolyse pouvant affecter notamment la seconde étape, on titre en solution relativement concentrée avec de la soude demi-normale et en présence de quelques cm^3 de solution saturée de sel marin.

¹⁾ Langheld (B. 43, 1857 (1910)) a montré que, par contact prolongé avec de l'éther en ébullition, l'anhydride phosphorique est transformé peu à peu en métaphosphate d'éthyle. Dans nos conditions de travail, cette réaction ne se produit pratiquement pas; en effet, elle se traduirait par la formation d'un excès de fonctions ester sur les fonctions acides (qui, dans la réaction avec un alcool, doivent se former en quantités égales), ce que nous n'observons jamais.

Pour l'interprétation des résultats, désignons les trois titrages successifs respectivement par Mé, par Ph et par Ca. Ca correspond alors, par équivalent de base, à une molécule d'acide orthophosphorique; Ph—Ca correspond, par équivalent de base, à une molécule d'acide mono-alcoylphosphorique; d'une manière analogue, Mé—Ph correspond à l'acide di-alcoylphosphorique. Le nombre d'équivalents de chaque constituant présent fournit naturellement le nombre d'équivalents de fonctions acides ou esters correspondant à chacun d'eux. En présence de dérivés polyphosphoriques, ces calculs cessent d'être tout à fait exacts mais, dans les conditions de nos expériences, les écarts ne sont pas importants. La présence de ces dérivés se traduit par le fait qu'on ne retrouve par titrage acidimétrique qu'une partie du phosphore mis en œuvre. Ce phosphore masqué apparaît par hydrolyse.

Quelques exemples.

Alcool éthylique.

1) 37 gr. d'anhydride phosphorique et 50 gr. d'alcool absolu (49% d'excès); ébullition au bain-marie 10 heures; ester neutre non dosé (traces); couche aqueuse portée à 1000 cm³; titrages de 20 cm³ effectués immédiatement et après 12 heures d'ébullition à reflux pour l'hydrolyse des groupements polyphosphoriques éventuels.

	immédiatement			après 12 h. d'ébullition			
	m.-mol.	m.-équ.		m.-mol.	m.-équ.		f. est.
		f. ac.	f. est.		variation	f. ac.	
PO ₄ H ₃	0,8	2,4	—	2,95	(+ 2,15)	8,85	—
PO ₄ H ₂ R	8,7	17,4	8,7	12,8	(+ 4,1)	25,6	12,8
PO ₄ HR ₂	11,1	11,1	22,2	4,85	(- 6,25)	4,85	9,7
totaux	20,6	30,9	30,9	20,6	(0,00)	39,3	22,5

On retrouve sous forme d'acide phosphorique et de ses dérivés mono- et di-éthyliques, 36,3 gr. d'anhydride phosphorique, soit 99%; l'écart de 1% est encore dans la limite des erreurs totales des trois titrages successifs. L'absence à peu près totale de dérivés polyphosphoriques ressort de la constance de ce chiffre (v. résultats après 12 heures d'ébullition).

Il y a lieu de souligner tout particulièrement le fait que les produits de la réaction comprennent, à côté des acides mono- et di-alcoyl-phosphoriques et de traces d'ester neutre, aussi une quantité appréciable d'acide orthophosphorique, et que, d'autre part, les acides mono- et di-alcoyl-phosphoriques se sont formés, non pas en proportions équimoléculaires, mais avec prépondérance de l'acide diéthyl-phosphorique, et ceci dans la mesure prévue par nos conceptions.

Pour établir ces proportions, il suffit, dans les équations (3) et (4) qui définissent les conditions auxquelles doivent répondre les coefficients numériques des produits formés selon l'équation générale (2), de poser $d = 0$ puisque la formation de phosphate d'éthyle se montre négligeable, et d'exprimer en fonction de a et de n les coefficients b et c des deux acides alcoyl-phosphoriques; on trouve $b = n - 2a$ et $c = n + a$, si bien que $c - b = 3a$; pour une molécule d'acide orthophosphorique, il doit se former un excès de trois molécules d'acide dialcoyl-phosphorique, ce à quoi les résultats du titrage sont conformes.

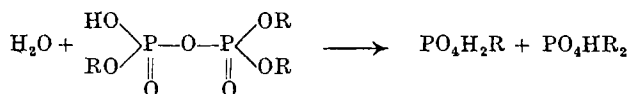
Quant à l'hydrolyse, elle met en évidence encore le fait déjà connu que la saponification de l'ester secondaire en primaire est plus rapide que celle du primaire en acide libre, si bien que la concentration en acide mono-éthyl-phosphorique augmente. L'allure de ces variations (v. tableau) nous fournira encore des indications utiles.

2) 42 gr. d'anhydride phosphorique et 50 gr. d'alcool éthylique (22% d'excès); même procédé; ester neutre brut 0,3 gr. (correspondant à 0,11 gr. P₂O₅); couche aqueuse portée à 500 cm³; titrages de 20 cm³ avant et après hydrolyse.

	immédiatement			après hydrolyse *)			
	m.-mol.	m.-équ.		m.-mol.	variation	m.-équ.	
		f. ac.	f. est.			f. ac.	f. est.
PO ₄ H ₃	0,9	2,7	—	2,8	(+1,9)	8,4	—
PO ₄ H ₂ R	9,3	18,6	9,3	14,9	(+5,6)	29,8	14,9
PO ₄ HR ₂	11,6	11,6	23,2	5,6	(-6,0)	5,6	11,2
totaux	21,8	32,9	32,5	23,3	(+1,5)	43,8	26,1

*) Après un mois à la température ordinaire, puis 16 heures d'ébullition à reflux (un titrage intermédiaire, qui n'apporte pas de notions nouvelles, n'est pas mentionné); après 1 mois, la somme des m.-mol. des acides s'élevait à 22,3.

De nouveau, la quantité d'ester neutre formée s'avère très petite (0,25% du phosphore mis en œuvre); de nouveau, on constate la présence d'une certaine quantité d'acide phosphorique libre, qui trouve sa contre-partie dans un excédent d'acide di-éthyl-phosphorique sur le dérivé mono-alcoylé, mais le tableau se complique du fait du déficit apparent de phosphore: l'acidité titrable ne correspond qu'à 38,7 gr. P₂O₅, soit à 92%. Le déficit de 8% représente des liaisons polyphosphoriques puisque, après hydrolyse, il disparaît presque (P retrouvé 41,4 gr. = 98,6%). Il est impossible d'interpréter tout à fait rigoureusement les chiffres du titrage avant l'hydrolyse, du moment qu'on ignore la composition exacte des acides polyphosphoriques partiellement alcoylés (un dérivé entièrement alcoylé aurait passé dans l'extrait étheré avec le phosphate neutre d'éthyle), qui ont subsisté après le traitement à l'alcool. On peut cependant se faire une idée de cette composition par le raisonnement suivant: L'action hydrolysante de l'ébullition sur un mélange de composition très voisine est illustrée par l'essai précédent; ce dernier montre que, pour 3 molécules d'acide disubstitué hydrolysées en alcool et en acide monosubstitué, 1 molécule de ce dernier est hydrolysée à son tour en acide orthophosphorique. Or, cette fois-ci, l'augmentation de l'acide monosubstitué est presque égale à la diminution de l'acide disubstitué, l'augmentation de l'acide phosphorique libre étant toutefois du même ordre de grandeur que dans la première expérience citée; la diminution de l'acide disubstitué par contre est inférieure dans le second essai à celle du premier, et ceci malgré une action hydrolysante plus énergique (1 mois à la température ordinaire + 16 heures d'ébullition, contre seulement 12 heures d'ébullition). C'est dire que les dérivés polyphosphoriques ont dû fournir par hydrolyse à la fois de l'acide mono- et de l'acide dialcoyl-phosphorique, à côté de très peu d'acide phosphorique; il ne peut donc s'agir que d'acides polyphosphoriques portant une fonction alcoyle à chaque P à peu près, avec un P terminal dialcoylé. Le corps le plus simple qui réponde à cette description est un acide tri-alcoyl-pyrophosphorique:



La présence de dérivés pareils rend compte, non seulement du déficit apparent de phosphore et de l'allure de l'hydrolyse, mais encore du déficit apparent de fonctions ester du titrage avant hydrolyse. En effet, un acide pyrophosphorique trisubstitué par exemple se comportera au titrage acidimétrique comme une molécule d'acide orthophosphorique disubstitué et figurera dans les calculs avec une fonction acide et deux fonctions ester, tout en contenant en réalité trois de ces dernières; une fonction ester échappera donc au dosage indirect.

Alcool méthylique; 18 gr. P₂O₅ + 14 gr. CH₃OH (15% d'excès); même procédé; pas de quantités appréciables d'ester neutre; couche aqueuse portée à 250 cm³; titrages de 20 cm³ avant et après hydrolyse (10 heures d'ébullition).

	immédiatement			après hydrolyse			
	m.-mol.	m.-équ.		m.-mol.		m.-équ.	
		f. ac.	f. est.	variation	f. ac.	f. est.	
PO ₄ H ₃	0,9	2,7	—	1,0	(+0,1)	3,0	—
PO ₄ H ₂ R	8,7	17,4	8,7	9,95	(+1,25)	19,9	9,95
PO ₄ HR ₂	9,1	9,1	18,2	9,05	(-0,05)	9,05	18,1
totaux	18,7	29,2	26,9	20,0	(+1,3)	31,95	28,05

L'allure générale de la réaction est comparable à celle avec le même excès d'éthanol; le déficit apparent de phosphore (retrouvé 16,6 gr. P₂O₅ = 92,9%) est pareil; ce déficit s'accompagne d'un déficit de fonctions ester, déficits qui s'éclaircissent l'un et l'autre par les résultats de l'hydrolyse. Celle-ci est caractérisée par une augmentation de phosphore titrable (trouvé 17,8 gr. P₂O₅ = 98,9%), portant pour ainsi dire exclusivement sur l'acide monosubstitué, l'acide phosphorique et le di-ester restant presque constants. On observe ainsi le fait paradoxal de voir, par hydrolyse, «augmenter» le nombre de fonctions ester, qui s'approche ainsi du chiffre théorique de 29,2 (fonctions acides primitives). Tout cela s'explique d'un côté par la stabilité très grande et déjà connue de l'acide méthyl-phosphorique, et de l'autre, de nouveau par la présence d'un dérivé fournissant à l'hydrolyse les acides mono- et di-méthyl-phosphorique, à l'exclusion à peu près d'acide phosphorique, comme dans le cas de l'éthanol.

Alcool isopropylique: 39,2 gr. P₂O₅ + 50 gr. C₃H₇OH (quantité théorique): même procédé; un petit résidu insoluble filtré de la liqueur de réaction et dissous dans l'eau correspondait à 0,24 gr. P₂O₅ (titrage après hydrolyse); ester neutre 0,3 gr. brut, distillant entre 100 et 130° sous 15 mm. (phosphate d'isopropyle, p. d'éb. 102° sous cette pression) et caractérisé par sa saponification par l'eau chaude; couche aqueuse portée à 500 cm³; titrages de 20 cm³.

	immédiatement			après hydrolyse			
	m.-mol.	m.-équ.		m.-mol. *)		m.-mol. **)	
		f. ac.	f. est.	variation	variation		
PO ₄ H ₃	3,15	3,15	—	5,6	(+2,45)	8,4	(+2,8)
PO ₄ H ₂ R	9,35	18,7	9,35	10,2	(+0,85)	12,8	(+2,6)
PO ₄ HR ₂	9,4	9,4	18,8	6,6	(-2,8)	1,2	(-5,4)
totaux	21,90	31,25	28,15	22,4	(+0,5)	22,4	(0,0)

*) après 20 jours à la temp. ord.; **) après reflux ultérieur de 7 heures.

Ces chiffres confirment l'allure générale observée avec le méthanol et l'éthanol. Une légère déshydratation de l'alcool isopropylique explique peut-être l'excès marqué de fonctions acides, ainsi que l'absence presque complète de dérivés polyphosphoriques (augmentation du P titrable, 1,8% seulement). On avait déjà constaté que les esters isopropyliques sont saponifiés plus rapidement que les dérivés de l'éthanol et surtout du méthanol, observation qui se retrouve ici.

Alcool isoamylique. Cet alcool montre un comportement un peu différent: la réaction est plus lente et, même avec un excès appréciable d'alcool et un temps de chauffe prolongé, on constate toujours la persistance de quantités appréciables de dérivés polyphosphoriques. Ceux-ci manifestent leur présence à la fois par le déficit considérable de phosphore titrable, et par la formation de sels sodiques amorphes, précipités de leurs solution aqueuse par le chlorure de sodium concentré ou par l'acide chlorhydrique, et contenant, à côté de sodium et de phosphore, une certaine quantité de restes organiques. A côté du déficit de P,

on enregistre toujours un excès marqué de fonctions acides sur les fonctions ester; cela peut provenir en partie de ce que l'acide amyl-phosphorique tend à agir comme agent alcoylant sur l'alcool amylique lui-même: en recherchant le phosphate neutre d'amyile, nous n'avons obtenu qu'une petite quantité d'un liquide neutre et insaponifiable, distillant dans le vide de la trompe à eau à environ 80° et qui était certainement de l'oxyde d'iso-amyile (p. d'éb. 60° sous 10 mm; le phosphate d'isoamyile¹⁾ bout à 143° sous 3 mm). Pour le titrage, il faut du reste tenir compte de la solubilité appréciable, dans l'éther, déjà de l'acide mono-amyil-phosphorique, si bien qu'on ne peut pas séparer les produits neutres des dérivés à fonction acide par simple extraction à l'eau, mais qu'il faut procéder en tout cas au titrage au méthylorange sur le produit de réaction tel quel, ou dilué par de l'éther, quitte à achever ensuite les opérations (titrage à la phénolphtaléine sans et avec addition de chlorure de calcium) sur la couche aqueuse et sur la couche éthérée obtenues ainsi. — Dans ces conditions, l'interprétation des titrages comme résultant de la sommation des équivalents de neutralisation des acides ortho-, monoalcoyl- et dialcoyl-phosphoriques devient naturellement aléatoire.

15 gr. P₂O₅ avec 35 gr. d'alcool isoamylique (25% d'excès) par exemple, ont fourni, toujours avec le même procédé opératoire, après 7 jours d'ébullition, une liqueur contenant encore en suspension 0,07 gr. de P₂O₅ (titrage après filtration et hydrolyse). Pas d'ester neutre.

Dans le filtrat, calculé d'après le titrage différentiel, on trouve:

PO ₄ H ₃	0,29 gr. P ₂ O ₅
PO ₄ H ₂ R	9,46 gr. P ₂ O ₅
PO ₄ HR ₂	3,57 gr. P ₂ O ₅
	13,32 gr. P ₂ O ₅
non-dissous	0,07 gr. P ₂ O ₅
non-titrable	1,61 gr. = 12% du P ₂ O ₅ mis en œuvre.

Au cours du titrage à la phénolphtaléine de la couche éthérée débarrassée de toute substance neutralisable au méthylorange (en présence de quelques cm³ de ClNa sat.), il se sépare de l'éther une couche neutre, peu soluble dans le chlorure de sodium aqueux, soluble dans l'eau distillée et insoluble dans l'éther. Après évaporation de cette couche lavée à l'éther, il reste un résidu solide, neutre au méthylorange, contenant 23,6% P, abandonnant après calcination (carbonisation) 42% d'un résidu formé essentiellement de métaphosphate de sodium; cet amyl-polyphosphate de sodium représente 18% du P mis en œuvre.

Des observations qui précèdent, il ressort qu'effectivement le pentoxyde de phosphore se comporte vis-à-vis des alcools comme un anhydride polyphosphorique. L'action phosphorylante conduit d'abord à des acides polyphosphoriques partiellement alcoylés, qui peuvent subir une alcoolyse intégrale (excès d'alcool et temps de réaction suffisants) en dérivés plus ou moins alcoylés de l'acide orthophosphorique. La proportion entre produits finaux possibles de cette réaction d'alcoolyse intégrale (acide phosphorique, acides monoalcoyl- et dialcoyl-phosphoriques, ester phosphorique neutre) s'écarte de très loin des chiffres que ferait prévoir l'application, à cette transformation, des seules lois du hasard (1 : 3 : 3 : 1). Avec les alcools aliphatiques simples qui furent examinés, les choses se passent au contraire comme si, dans l'alcoolyse d'une fonction anhydride de phosphoryle entre deux atomes de P déjà partiellement alcoylés, cette scission se faisait de préférence avec production des dérivés les moins complètement alcoylés:

¹⁾ C. 1936, I, 1503.

