

85. Recherches sur la formation et les transformations des esters.

I. Sur l'estérification de l'acide phosphorique et ses mécanismes

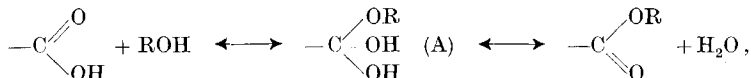
par Emile Cherbuliez et Jean-Pierre Leber.

(14 XII 51)

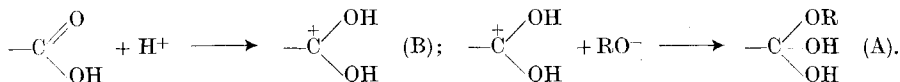
1. L'estérification de l'acide orthophosphorique.

De nombreuses études ont été consacrées à l'estérification d'un acide par un alcool¹⁾. Pour les hydracides, tels que l'acide chlorhydrique, le mécanisme de cette réaction comporte probablement la formation d'un sel d'oxonium par addition d'un proton à l'oxygène de l'alcool, p. ex. pour ClH: $[\text{ROH}_2]^+ \text{Cl}^-$, suivie d'une dissociation en RCl et H_2O ²⁾, mais ce mécanisme ne semble pas être opérant pour les oxy-acides. On ignore la cause de ce phénomène; mais déjà pour les acides halogénohydriques, on constate de grandes différences dans les vitesses d'estérification; ces dernières croissent avec l'augmentation du poids atomique de l'halogène qui est en cause. La dissociation du complexe $[\text{ROH}_2]^+ \text{X}^-$ en RX et H_2O est donc fonction de la nature de l'anion X.

Quant aux oxy-acides, c'est avant tout le mécanisme de l'estérification des acides carboxyliques qui a été étudié. Les auteurs admettent généralement des mécanismes qui sont caractérisés par l'intervention de la liaison double ou semipolaire entre le carbone et un des oxygènes du groupe carboxyle, soit qu'on pense à une addition intermédiaire d'une molécule d'alcool avec production du corps hypothétique A:³⁾



soit qu'on formule l'addition d'un proton avec formation d'un groupement à carbénium B, capable de se combiner à un anion alcoolate avec production du produit intermédiaire A:⁴⁾



A priori, les mécanismes invoqués dans l'estérification directe des acides carboxyliques devraient être applicables au cas de tous

¹⁾ Voir p. ex. *J.-B. Senderens*, Traité de ch. org. de *Grignard* **5**, 1011 (1937) et **9**, 93 (1939); voir aussi *E. Carrière & H. Bonnet*, même ouvrage **2**, 1055, 1082 (1936), et *G. Vavon*, *ibid.* p. 877 et 888.

²⁾ *H. Decker & Th. v. Fellenberg*, *A.* **364**, 1 (1909).

³⁾ *W. Herold*, *Z. physikal. Ch. (B)* **18**, 285 (1932).

⁴⁾ *J. N. E. Day & C. K. Ingold*, *Trans. Faraday Soc.* **37**, 686 (1941).

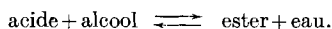
les oxy-acides ayant au moins un atome d'oxygène à liaison semi-polaire, donc aussi à celui de l'acide phosphorique.

Or, dans son comportement, l'acide orthophosphorique se différencie nettement des acides carboxyliques, par l'extrême lenteur de son estérification directe par les alcools d'une part, et de l'autre par la résistance exceptionnelle qu'opposent à leur hydrolyse, surtout en milieu alcalin, la plupart des acides monoalcoylphosphoriques.

Nous n'avons pas pu confirmer les observations de *Belugou*¹⁾, d'après lesquelles l'acide phosphorique «anhydre» fournit au contact d'un alcool, immédiatement une quantité importante d'acide alcoylphosphorique, qui régresse ensuite jusqu'à un minimum. L'acide utilisé par cet auteur était probablement un mélange d'acides polyphosphoriques, orthophosphorique et d'eau, tel qu'on l'obtient en déshydratant l'acide phosphorique aqueux à une température supérieure à 150°. Il ne s'agit plus, avec un tel mélange, d'une estérification pure, mais avant tout d'une alcoololyse des liaisons anhydrides phosphoriques.

*L. Barthe*²⁾ a pensé avoir obtenu le sel sodique d'un ester disulfosalicylyl-phosphorique par addition d'éthanol à une solution aqueuse de phosphate trisodique et d'acide sulfosalicylique, les cristaux se séparant au bout de quelques heures ayant au titrage des consommations correspondant à un tel corps cristallisé avec 2 H₂O. Nous avons constaté que le produit ainsi obtenu est en réalité un mélange de phosphates mono- et disodique et de sulfosalicylates mono- et disodique, dont la composition varie en fonction des conditions de préparation.

Lorsqu'on suit l'allure de l'estérification de PO₄H₃ par un alcool primaire tel que l'éthanol, on constate que la vitesse de la réaction est approximativement proportionnelle au carré de la concentration de l'acide, et non au produit des concentrations de l'acide et de l'alcool comme le voudrait l'équation



On constate d'autre part que les vitesses de réaction avec l'éthanol (un alcool primaire) et le phénol (comparable à un alcool tertiaire au point de vue de l'estérification) sont du même ordre de grandeur, contrairement à ce qu'il en est dans l'estérification des acides carboxyliques (rapport des constantes de vitesses d'estérification $k_{\text{alc. prim.}}/k_{\text{alc. tert.}}$ (ou phénol) $\cong 30:1$).

En outre, l'estérification de l'acide orthophosphorique n'est pas catalysée par les protons (p. ex. par ClH ou SO₄H₂) et, finalement, elle est pratiquement supprimée dès que l'eau est présente en proportion appréciable dans le milieu acide-alcool. (Dans un mélange d'acide acétique-eau-alcool, en proportions moléculaires 1:30:1, ce qui correspond à 83 % d'eau, il y a encore estérification appréciable.)

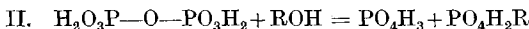
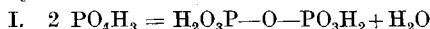
Le mécanisme qui intervient dans l'estérification phosphorique apparaît donc comme totalement différent de celui qui a lieu normalement pour les acides carboxyliques.

La réaction la plus simple qu'on puisse imaginer entre deux molécules d'oxy-acide est celle de la formation d'un anhydride intermoléculaire; dans le cas de l'acide orthophosphorique, cet anhydride sera

¹⁾ Bl. **21**, 166 et 935 (1899).

²⁾ C. r. **150**, 401 (1910).

l'acide pyrophosphorique. En présence d'un alcool ou d'un phénol, cet anhydride sera alcoolysé avec production d'acide monoalcoylphosphorique et régénération d'une molécule d'acide orthophosphorique qui rentre dans le cycle:

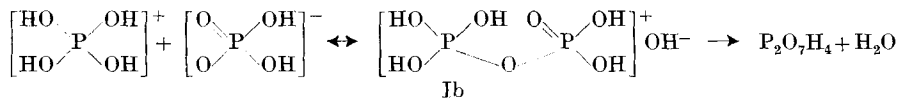
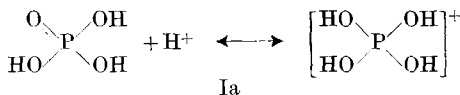


C'est donc selon ce mécanisme et non selon ceux proposés généralement pour les acides carboxyliques, que procède à notre avis la réaction d'estérification de l'acide orthophosphorique par les alcools.

En effet, comme nous le montrerons ici, la réaction I a lieu, quoique très lentement, au sein de l'acide orthophosphorique fondu, déjà aux températures (80—100°) auxquelles une estérification spontanée de l'acide orthophosphorique est observable. Sa vitesse est nettement augmentée si on opère sous vide: l'élimination progressive de l'eau formée favorise la formation de fonctions anhydride; on conçoit que la présence d'un alcool favorise également cette réaction, car il y a alors élimination d'un des produits de la réaction I, l'acide pyro, alcoolysé selon II. D'ailleurs, dans les mélanges méthanol-acide phosphorique riches en ce dernier constituant, on peut constater après une chauffe prolongée à 126°, la présence d'une certaine proportion de liaisons polyphosphoriques, à côté de l'alcool qui subsiste encore.

Quant à la réalité de la réaction II (qui est conforme d'ailleurs aux réactions générales des anhydrides d'acides), *Cherbuliez & Weniger*¹⁾ notamment l'ont démontrée.

En ce qui concerne le mécanisme de la réaction I, nous pensons qu'il pourrait s'agir de la formation d'un cation complexe par fixation d'un proton sur une molécule d'acide orthophosphorique dans une réaction rapide (Ia); le cation complexe subirait dans une deuxième phase (Ib) lente (et du second ordre) une réaction de substitution:



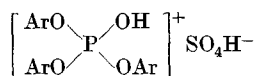
Il en résulterait une molécule qui n'est qu'un hydrate instable de l'acide pyrophosphorique et qui dissociera très rapidement en eau et acide pyro.

Aux idées que nous venons de développer, on opposera peut-être l'hypothèse d'une déshydratation intramoléculaire (ce qui serait une réaction de premier ordre!) de PO_4H_3 en PO_3H ; pour expliquer la proportionnalité de la vitesse d'estérification au carré de la concen-

¹⁾ *E. Cherbuliez & H. Weniger, Helv.* **28**, 1584 (1945); **29**, 2006 (1946).

tration de l'acide, il faudrait admettre alors p. ex. une réaction lente $PO_3H + PO_4H_3 = P_2O_7H_4$ ou une catalyse de la déshydratation, proportionnelle à la concentration des ions H^+ . Ce qui nous semble parler tout-à-fait contre cette hypothèse, c'est qu'on ne connaît pas d'acide PO_3H monomoléculaire (qui correspondrait à l'acide nitrique NO_3H), mais uniquement des acides $(PO_3H)_n$ plus ou moins hautement polymérisés. Un acide PO_3H monomoléculaire apparaissant par déshydratation thermique de l'acide orthophosphorique se trahirait d'ailleurs par sa volatilité; or, nous avons montré récemment¹⁾ que si PO_4H_3 , chauffé, subit une perte décelable de phosphore, cette volatilité est extrêmement faible et que le produit volatil recueilli est de l'acide orthophosphorique.

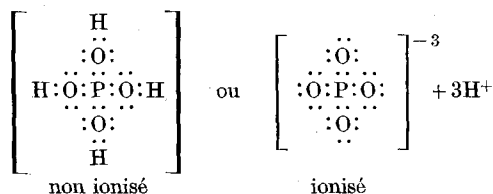
Quant à l'hypothèse de la formation d'un «sel» tel qu'il est postulé dans l'équation Ib, elle n'a rien d'extraordinaire. Un pareil sel est constitué par la combinaison d'addition, de caractère salin, de l'acide perchlorique à PO_4H_3 , préparée par *Arlman*²⁾; nous avons pu rendre probable l'existence de produits de ce genre, p. ex. avec le phosphate de phényle et l'acide sulfurique, un sulfate de triphénoxy-hydroxy-phosphonium:



2. Pourquoi l'acide phosphorique occupe-t-il une place à part?

La réactivité d'une molécule est dictée par la répartition de ses paires d'électrons et des champs électrostatiques qui en découlent. Et, pour pouvoir réagir, une molécule doit être susceptible, ou bien de dissocier en particules capables d'addition, ou bien d'ajouter directement une particule, chargée ou neutre.

La molécule PO_4H_3 se distingue par sa stabilité. Elle n'a notamment aucune tendance à donner par déshydratation intramoléculaire, un corps PO_3H monomoléculaire susceptible de réaction d'addition. Par ailleurs la structure électronique rend peu probable une dissociation autre que celle en ions phosphate et protons:



Le phosphore, dont la couche électronique externe y est déjà formée de quatre paires d'électrons tous mis en commun avec des atomes d'oxygène, ne peut pas se lier à d'autres particules par covalence.

¹⁾ *E. Cherbuliez & J. P. Leber, Helv. 33, 2264 (1950).*

²⁾ *E. J. Arlman, R. 56, 919 (1937).*

Cet élément, dans PO_4H_3 , admet-il d'autres additions par coordination électrostatique (valence de champ)?

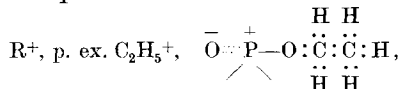
1. Il existe un champ électrostatique dans la molécule, créé par la liaison $\text{O} = \text{P} \leftarrow$ semipolaire. Les deux électrons de la paire de cette dernière étant fournis par le phosphore, l'oxygène reçoit la moitié d'une paire d'électrons $:\ddot{\text{O}}:\ddot{\text{P}}:$, et s'attribue ainsi une charge négative; le phosphore, donneur, devient alors positif. Il se forme donc un dipôle, dont le champ est responsable des conditions d'affinité dans la molécule.

Par exemple la différence des forces des trois acidités s'explique par l'action répulsive qu'exerce sur les protons, la charge positive de P:



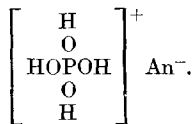
La charge négative libérée sur l'oxygène par départ du premier proton, atténue cette action répulsive. Il est clair qu'après le départ d'un premier et d'un deuxième proton, la molécule aura très peu tendance à en perdre un troisième.

Si H est remplacé par un radical



on s'explique de la même manière que le triester soit plus facile à scinder (hydrolyse) que le di-, et surtout que le monoester. Mais ceci explique les conditions d'affinité, non les mécanismes.

2. L'oxygène rattaché au phosphore par la liaison semipolaire se prête à l'addition d'un proton, attiré par la partie négative du dipôle. Cet H^+ se lie homopolairement, il en résulte un cation

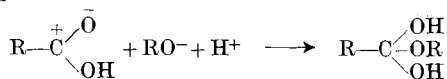


De tels composés à cation tétrahydroxyphosphonium sont peu connus car instables. Ils ne peuvent se former que par action d'un acide très fort, tel ClO_4H , sur l'acide phosphorique.

Mais la liaison semipolaire se prête-t-elle aussi à l'addition d'une particule négative sur sa partie positive, soit sur le phosphore? Ce P, positif, entouré tétraédriquement de 4 oxygènes formant soit la molécule neutre soit un cation, peut-il encore coordonner par attraction électrostatique un anion ou une molécule polaire telle que H_2O ou NH_3 ? Une molécule polaire peut-elle finalement, avec scission, s'additionner aux extrémités de la double liaison



avec passage du degré de coordination du P de 4 à 5? C'est par une addition identique qu'est formé l'intermédiaire de l'estérification des acides carboxyliques:



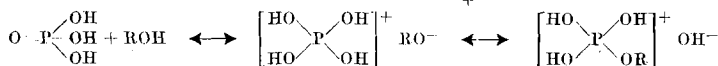
où l'indice de coordination du C carboxylique passe de 3 à 4. Ici le carbone carboxylique, *non saturé* coordinativement (nombre de coordination maximum 4 pour le carbone) peut additionner un anion de l'alcool, se fixant directement sur le carbone.

Nous pensons que le P de l'acide phosphorique est, lui, coordinativement *saturé* (indice de coordination 4 vis-à-vis de l'oxygène). Une addition semblable à celle qui se fait sur le carbone carboxylique est dès lors impossible ici; PO_4H_3 doit chercher une autre voie pour s'estérifier¹⁾. En effet, si un cation s'additionne à un corps tel que PO_4R_3 , l'anion reste en dehors de la première sphère du complexe, et il se forme un corps, instable, à structure de sel. La combinaison d'addition entre PO_4H_3 et ClO_4H (perchlorate de tétra-hydroxyphosphonium)²⁾ est un corps qui a les propriétés d'un sel: $[\text{PO}_4\text{H}_4]^+\text{ClO}_4^-$.

En résumé, la seule addition que puisse subir PO_4H_3 et ses dérivés, est celle de particules positives sur l'oxygène négatif de la liaison semipolaire, avec formation d'un cation. Ainsi vont s'expliquer les mécanismes particuliers caractéristiques des réactions de transformation des esters phosphoriques. C'est donc la saturation coordinative de l'acide orthophosphorique, associée à sa stabilité, qui différencie cet acide notamment des acides carboxyliques qui sont non saturés coordinativement dans leur carbone carboxylique.

Remarques: 1. A l'appui de cette hypothèse, notons que nous n'avons trouvé la description d'aucun corps dont le P est coordonné avec plus de 4 atomes d'oxygène; quant aux combinaisons halogénées du phosphore, PBr_5 a un réseau formé de $\text{PBr}_4^+ \text{Br}^-$ ³⁾. PCl_5 est peut-être une exception à la tétracoordination du P, car son réseau est un assemblage de PCl_4^+ et PCl_6^- où le phosphore semble être hexacoordiné en octaèdre⁴⁾, mais la structure intime du groupe PCl_6^- n'est pas encore connue. Les tentatives de Zinth & Morawietz⁵⁾ de fixer par Na_2O de nouveaux groupes oxygénés coordonnés sur PO_4Na_3 ont échoué, alors que dans divers autres cas de sels minéraux, des sels dérivés d'acides «ortho» ont été obtenus. Le corps $\text{P}(\text{OH})_5$, qui serait le véritable acide orthophosphorique,

¹⁾ *Remarque:* On pourrait imaginer la voie suivante de l'estérification de PO_4H_3 , conformément au schéma d'addition sur la liaison $\text{O}=\overset{\ominus}{\text{P}}\text{O}$:



où le complexe intermédiaire subirait une réaction de substitution; mais la formation d'un pareil intermédiaire ne peut guère se concevoir puisque l'alcool y fonctionnerait comme acide et PO_4H_3 comme base.

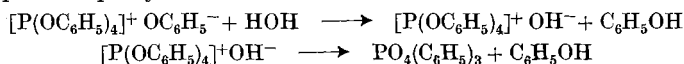
²⁾ E. J. Arlman, loc. cit.

³⁾ M. van Driel & C. H. Mac Gillavry, R. 62, 167 (1943).

⁴⁾ D. Clark, H. M. Powell & A. F. Wells, Soc. 1942, 642; Nature 145, 149 (1940); H. Moureu et coll., C. r. 218, 917 (1944); 211, 566 (1940).

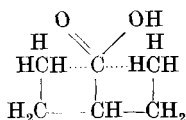
⁵⁾ Z. anorg. Ch. 236, 372 (1938).

n'a jamais pu être isolé. Mise à part la possibilité de l'existence d'un sel d'hydronium PO_4H_3 , H_2O , la structure d'un tel composé serait, la pentacoordination du phosphore par l'oxygène n'étant pas possible, $[\text{P}(\text{OH})_4]^+\text{OH}^-$ irréalisable puisque l'eau, acide très faible, y fonctionnerait comme acide vis-à-vis de PO_4H_3 qui fonctionnerait comme base. L'ester pentaphénylique de *Anschütz*¹⁾, $\text{P}(\text{OR})_5$, se comporte comme un phénate de tétraphénoxyphosphonium $[\text{P}(\text{OR})_4]^+\text{OR}^-$: il est instantanément hydrolysé en phénol et orthophosphate de phényle, selon



Les dérivés de $\text{P}(\text{OH})_5$ de *Lemoult*²⁾ se comportent de manière semblable.

2. Nous avons trouvé dans la littérature³⁾ le cas d'un acide carboxylique, l'acide diéthylacétique, qui s'estérifie particulièrement mal sans qu'on puisse invoquer l'encombrement stérique; les auteurs interprètent ce phénomène par l'hypothèse que le carbone carboxylique serait saturé coordinativement par la proximité des deux éthyles voisins. Il y a donc empêchement de la formation de la combinaison d'addition, ce qui entrave l'estérification.



Si l'acide orthophosphorique ne peut donc pas s'estérifier selon les mécanismes qui interviennent généralement pour les acides carboxyliques et qui sont caractérisés par le rôle que joue la non-saturation coordinative du carbone carboxylique, il est par contre évident que le mécanisme particulier proposé par nous doit a priori pouvoir intervenir — à côté d'autres mécanismes — aussi dans le cas des acides carboxyliques.

Cela ne fait aucun doute dans le cas d'acides dicarboxyliques (acide phtalique, acide succinique, etc.) qui forment facilement des anhydrides intramoléculaires, alcoolysables en esters acides. Mais cela est encore probable pour des acides carboxyliques simples, par exemple pour l'acide acétique. A sa température d'ébullition, l'acide acétique 100% doit contenir déjà un peu d'anhydride⁴⁾. Par ailleurs, *Hinshelwood*⁵⁾ a trouvé que la vitesse d'estérification de cet acide, dans le méthanol, s'exprime par l'équation

$$\frac{-d[\text{CH}_3\text{COOH}]}{dt} = [\text{MeOH}] (k_0 [\text{CH}_3\text{COOH}] [\text{H}^+] + k_1 [\text{CH}_3\text{COOH}]^2 + k_2 [\text{CH}_3\text{COOH}] [\text{X}]).$$

Or, cet auteur a constaté que le second terme du deuxième membre, avec k_1 et la proportionnalité au carré de la concentration de l'acide, devient prépondérant lors d'une réaction procédant en solution tamponnée par addition d'acétate de sodium. Ce type particulier d'estérification ne peut guère être interprété autrement que par la formation intermédiaire d'anhydride.

¹⁾ *L. Anschütz*, A. **454**, 71 (1927), en particulier p. 119; voir aussi, même auteur, A. **525**, 297 (1936).

²⁾ *Bl.* [3] **35**, 47, 60 (1906).

³⁾ *H. A. Smith & H. S. Levenson*, Am. Soc. **62**, 2733 (1940).

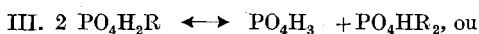
⁴⁾ A 360°, on trouve 1,6% de molécules décomposées en anhydride, d'après *W. Mülhüsser & M. Trautz*, Z. physikal. Ch., *Bodenstein-Festband* 319 (1931).

⁵⁾ *A. C. Rolfe & C. N. Hinshelwood*, Trans. Faraday Soc. **30**, 935 (1934).

3. *Estérfication ultérieure des acides orthophosphoriques partiellement estérfiés.*

Pour étudier le comportement des acides orthophosphoriques partiellement estérfiés, lors de leur estérfication ultérieure, nous nous sommes adressés aux dérivés éthylés et surtout aux dérivés du phénol, car dans ce dernier cas la plus grande stabilité des acides phénylphosphoriques et l'Eb. élevé du phénol permettent de travailler à des températures où les réactions ne sont pas trop lentes, tout en rendant possible de se passer de l'emploi de tubes scellés. Le comportement des dérivés phénylés suit les mêmes lois que celui des dérivés éthylés.

Chauffé en solution dans un grand excès d'alcool ou de phénol, un acide phosphorique partiellement estérfié ne subit pas d'estérfication nouvelle. Comme pour l'acide orthophosphorique, il n'y a estérfication que lorsque la concentration du dérivé phosphorique initial est relativement élevée. Mais la réaction se complique ici par suite de deux faits: a) La formation de fonctions anhydride (selon le mécanisme mis en évidence pour PO_4H_3) devient d'autant plus difficile que le dérivé phosphorique est plus estérfié: les acides monoestérfiés sont encore accessibles à cette réaction, mais les acides diestérfiés ne la présentent pratiquement plus. b) A côté de ce mécanisme intervient une acidolyse¹⁾, par les esters partiels, de fonctions esters préformées, avec production de dérivés plus estérfiés et de dérivés qui le sont moins, selon les équations:



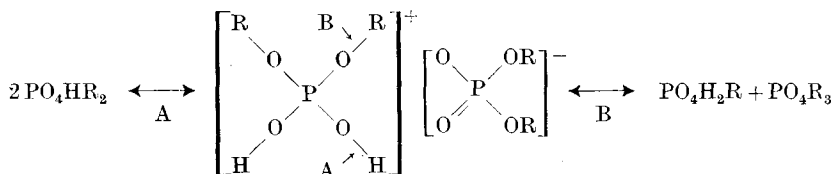
Cette réaction d'acidolyse, dont le type est bien connu, est la seule à notre avis à expliquer, pour l'acide phosphorique, la formation d'esters neutres par estérfication «directe».

En effet, lorsqu'on chauffe de manière appropriée des mélanges équimoléculaires de phénol et, resp. d'acide orthophosphorique et d'acide monophénylphosphorique en vase clos, on constate que le nombre de molécules de phénol nouvellement estérfiées est beaucoup plus grand dans le cas de l'acide ortho- que dans celui de l'acide monophénylphosphorique. Il se forme toutefois dans l'essai avec l'acide monophénylphosphorique, une quantité de dérivé diestérfié, comparable à la quantité de monoester qui prend naissance dans l'essai avec l'acide non estérfié; mais dans le cas de la transformation de l'acide monophénylé en diphénylé, cette réaction s'accompagne de la mise en liberté d'acide orthophosphorique. Il s'agit donc là avant tout d'une acidolyse selon l'équation III, et non d'une fixation de molécules de phénol par une estérfication. La formation de phosphate

¹⁾ Sur l'existence du processus d'acidolyse des esters en tant que réaction différente d'un processus de saponification-estérfication, voir p.ex. *E. Cherbuliez & M. Fuld*, *Helv.* **35**, fasc. III (1952).

de phényle neutre est peu importante dans ces essais en vase clos (où par conséquent l'eau formée n'est pas éliminée), car l'équilibre $\text{PO}_4(\text{C}_6\text{H}_5)_3 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{PO}_4\text{H}(\text{C}_6\text{H}_5)_2 + \text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ ne comporte qu'une faible proportion d'ester neutre. Mais quand on chauffe p. ex. de l'acide orthophosphorique avec un peu plus de trois molécules de phénol à l'ébullition, en laissant se dégager l'eau, on constate le départ successif d'une première et d'une deuxième molécule d'eau à un rythme assez constant, selon les équations I à III, puis la réaction se ralentit considérablement pour se poursuivre selon IV, l'acide $\text{PO}_4\text{H}_2\text{R}$ formé fournissant à son tour par acidolyse PO_4H_3 qui, lui seulement, se déshydrate et permet à la réaction de progresser par rupture d'équilibre ensuite du départ d'eau.

Quant au mécanisme de cette acidolyse des esters phosphoriques par un acide phosphorique non estérifié ou partiellement estérifié, nous pensons qu'il doit être analogue à celui qui a été proposé plus haut pour la formation des acides polyphosphoriques; il débutera par l'apparition d'un sel phosphonium susceptible de dissocier en ses constituants primitifs (selon A) ou (selon B), en un dérivé plus estérifié et un dérivé qui le sera moins, par rapport au produit de départ:



Si l'ion phosphonium intermédiaire ne tend pas, ici, à subir la substitution, à un OH, de l'anion complexe (comme dans le cas de la transformation de l'acide orthophosphorique en pyrophosphorique), la cause en est à chercher peut-être dans un effet d'encombrement stérique.

Cette formation de fonctions ester phosphorique par acidolyse n'est pas limitée à la phosphorolyse d'esters phosphoriques; elle se fait aussi par celle de fonctions ester d'acides carboxyliques p. ex. Utilisant comme ester l'éthylacétate d'éthyle pour déterminer les vitesses d'acidolyse par les acides ortho-, monophényl- et diphenylphosphoriques selon *Cherbuliez & Fuld*¹⁾, nous avons constaté que ces trois acides avaient des vitesses de réaction du même ordre de grandeur. On peut en inférer que les vitesses de phosphorolyse d'une fonction ester phosphorique d'un type donné, par ces trois acides seront peu différentes les unes des autres.

4. Sur le comportement de quelques autres acides minéraux à l'estérification.

Les notions que nous venons de développer s'appliquent aussi aux autres acides minéraux; nous le montrerons dans quelques exemples.

¹⁾ Loc. cit.

Les acides hypochloreux et nitreux forment très rapidement des esters avec les alcools, et ceci même en présence d'eau; or ces acides sont instables et sont en équilibre avec leur anhydride, même en milieu aqueux, anhydride dont l'intervention explique la rapidité de l'estérification.

Les acides du type des acides nitrique et chlorique se rapprochent du cas des acides carboxyliques: ils sont non saturés coordinativement, tout en possédant des atomes d'oxygène à liaison semipolaire.

Dans les acides sulfurique et chromique, le S, et le Cr, respectivement, ne présente guère de tendance à manifester vis-à-vis de l'oxygène, une coordination supérieure à 4; on peut donc considérer ces acides comme coordinativement saturés, comme l'acide phosphorique. Mais ils se distinguent de ce dernier par la facilité avec laquelle ils forment des anhydrides.

Pour l'acide sulfurique, cela se traduit par la présence, dans l'acide 100 %, d'une proportion notable de SO_3 (l'acide 100 % fume à l'air).

Aussi, en milieu sulfurique concentré, un alcool est-il très rapidement additionné par SO_3 avec production d'acide alcoylsulfurique. Selon *Dunnicliff* et coll.¹⁾, l'estérification, à 0°, de l'éthanol par H_2SO_4 est une réaction du premier ordre; cela pourrait s'expliquer parfaitement par l'hypothèse que le processus se déroule en deux étapes. L'une, du 1er ordre, lente, qui imposerait son allure à l'ensemble de la réaction, serait la dissociation de SO_4H_2 en $\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$; l'autre, rapide, serait l'addition de l'alcool à l'anhydride sulfurique.

Les acides alcoylsulfuriques, contrairement à SO_4H_2 , n'ont guère tendance à former des anhydrides (qui seraient des esters acides ou neutres de l'acide pyrosulfurique): la formation des esters sulfuriques neutres n'intervient que lorsqu'on porte les acides alcoylsulfuriques à des températures relativement élevées, auxquelles l'acidolyse d'une première molécule par une seconde fournit une molécule d'acide sulfurique à côté d'une molécule d'ester neutre. Pratiquement ces températures sont si élevées que seul le sulfate de méthyle peut être obtenu ainsi, les autres acides-esters sulfuriques se décomposant avec production d'hydrocarbures non saturés.

Le cas de l'acide chromique est encore différent: non seulement CrO_4H_2 perd spontanément de l'eau pour donner CrO_3 , mais les hydrogénochromates s'anhydrirent déjà en solution aqueuse pour donner des di-(ou pyro-) chromates. Rien d'étonnant, par conséquent, à ce que l'anhydride chromique transforme les alcools tertiaires (les primaires et secondaires sont généralement oxydés trop rapidement par CrO_3) en esters neutres²⁾, sans arrêt de la réaction au stade d'acide alcoylchromique.

¹⁾ *H. B. Dunnicliff* et coll., *Soc.* **119**, 1384 (1921); **1926**, 1098.

²⁾ Esters neutres d'alcools tertiaires: *H. Wienhaus & W. Treibs*, *B.* **56**, 1648 (1923); chromate d'isopropyle: *F. Holloway*, *Am. Soc.* **73**, 65 (1951).

Partie expérimentale.

1. Remarques sur le titrage différentiel des acides ortho- et polyphosphoriques (alcoylphosphoriques).

Les trois acidités de l'acide ortho sont titrables sur une même prise: on en neutralise les deux premières respectivement au méthylorange et à la thymolphaléine. Puis on ajoute du nitrate d'argent en excès ($\text{PO}_4\text{H}^{2-} + 3 \text{Ag}^{+1} \rightarrow \text{PO}_4\text{Ag}_3 + \text{H}^{+1}$) et titre la troisième acidité selon *Brunisholz*¹⁾, au rouge de chlorophénol ou au pourpre de bromocrésol. Ces trois neutralisations peuvent aussi être suivies au potentiomètre. Précision: au moins 1% en valeur absolue, pour chaque titrage. Pour le virage du méthylorange, il faut aller jusqu'au jaune.

Dans les essais qui suivent, nous n'avons eu affaire qu'à des acides phosphoriques peu condensés. Nous pouvons donc admettre pratiquement, n'avoir eu à titrer à côté de PO_4H_3 , que les acides pyro- et triphosphorique. Si nous désignons par Mé, Th et Ag, les consommations respectives aux trois titrages successifs, les consommations de NaOH 1-n. trouvées s'expriment dès lors comme suit, en fonction des quantités respectives des trois acides phosphoriques envisagés:

pour a mol. PO_4H_3 + b mol. $\text{P}_2\text{O}_7\text{H}_4$ + c mol. $\text{P}_3\text{O}_{10}\text{H}_5$, Mé = a + 2b + 3c; Th = a + 2b + 2c; Ag = a, d'où l'on tire b = (Th—Ag). $\frac{3}{2}$ — (Mé—Ag); c = Mé—Th.

La quantité d'eau est déterminée par différence entre la somme des poids des acides ortho- et polyphosphoriques contenus dans une prise titrée, somme exprimée en mg par 80 Mé + 9(Th + Ag)²⁾, et le poids de la prise.

Pour éviter toute hydrolyse en cours de titrage, on dissout les prises dans un minimum d'eau à basse température, et titre le plus rapidement possible; comme les acides pyro- et triphosphorique sont stables en milieu neutre et alcalin, nous avons contrôlé l'exactitude des résultats par dissolution d'une prise dans un excès connu de soude caustique, en titrant ensuite à recul pour les deux premières acidités et en procédant à la fin au titrage de la troisième.

Les mélanges contenant des acides alcoylphosphoriques sont titrés de la même manière. Nous avons suivi le cours de l'estérification par la disparition de la troisième acidité phosphorique. Les alcools utilisés (méthanol, éthanol, glycérol) gênent le virage du méthylorange; en absence d'acides polyphosphoriques, on peut remplacer ce dernier par le rouge de méthyle (qui vire à un pH un peu plus élevé; titrer à rose pâle), à moins de recourir à la potentiométrie. Ces mêmes alcools ralentissent la sédimentation indispensable du phosphate d'argent pour le titrage de la troisième acidité, sans rendre ce titrage impossible. — On peut différencier la disparition de la troisième acidité, due à l'estérification, de celle qui résulte de la formation d'acides polyphosphoriques, grâce à l'hydrolysabilité de ces derniers (ébullition de 1 h. en milieu acide) ou à leur alcoolyse, opérations qui n'altèrent pas les monoesters phosphoriques des alcools cités.

Dans le cas du phénol, sa présence diminue la netteté du virage du rouge de méthyle (le méthylorange est inutilisable) et du rouge de chlorophénol (3e acidité) et rend impossible l'observation du 2e virage; il déplace le saut correspondant normalement à pH 9—10, à pH 7,5—9, en diminuant la netteté; il faut donc l'extraire d'abord à l'éther.

Les pH de neutralisation des deux acidités de l'acide phénylphosphorique sont respectivement 3,7 et 9,5.

2. Comportement de l'acide phosphorique à la déshydratation thermique.

a) La préparation de l'acide orthophosphorique anhydre cristallisé par déshydratation thermique de la solution commerciale à 85% de PO_4H_3 ³⁾, doit se faire dans des conditions qui préviennent la formation d'acides polyphosphoriques. En effet, ceux-ci une fois

¹⁾ Helv. **30**, 2028 (1947).

²⁾ *Cherbuliez & Weniger*, Helv. **29**, 2006 (1946).

³⁾ Nous n'avons trouvé aucune description précise de cette opération, laquelle doit se faire dans des conditions déterminées. — *La Fonte Electrique S.A.* à Bex, fabrique un acide orthophosphorique cristallisé à plus de 98% de pureté.

formés, cristallisent avec l'acide ortho, ou bien empêchent toute cristallisation s'il y a plus que 15 mol.-% d'acide pyro, et il est pratiquement impossible de s'en débarrasser par addition de la quantité théorique d'eau. — Un procédé sûr consiste à chauffer la solution à 85% dans une capsule de platine à une température ne dépassant à aucun moment 150°, en brassant fréquemment la liqueur devenue sirupeuse, de manière à éviter une surchauffe locale et à renouveler constamment la surface; cette opération doit être arrêtée dès que la diminution de poids calculée est obtenue¹⁾.

Placée à basse température (+ 3°) sur du P₂O₅, la masse cristallise à la longue entièrement; après amorçage de la masse entièrement refroidie, cette cristallisation est rapide. On obtient des prismes aplatis, parfaitement secs, très hygroscopiques, F. 41—43°, p. mol. (titrage) 98 (théorie) ± 0,5, exempt d'acide pyrophosphorique (consommations égales aux trois acidités).

b) *Formation d'acides polyphosphoriques par déshydratation thermique d'acide ortho-phosphorique.* L'acide orthophosphorique fondu commence à se transformer partiellement en acides polyphosphoriques, d'une manière perceptible, dès 80° comme le montre le tableau suivant.

Tableau 1.

Composition de prises de PO₄H₃ après chauffe en tube scellé.

Temp. de chauffe	durée de chauffe	composition finale en mol. pour 100 mol. PO ₄ H ₃ *) (entre parenthèses: % en poids)		
		pyro	tri	eau
126°	11 ½ h.	1,06 (1,71)	1,06 (2,60)	16,20 (2,76)
126°	41 ½ h.	1,44 (2,28)	1,44 (3,47)	17,30 (2,90)
100°	192 h.	1,97 (3,19)	0,58 (1,42)	13,48 (2,30)
80°	576 h.	2,76 (4,35)	1,38 (3,35)	11,08 (1,85)

*) L'acide initial contenait environ 2% d'eau, soit 11 mol. d'eau pour 100 mol. PO₄H₃.

À température plus élevée ou dans le vide, cette déshydratation est bien plus rapide. Dans le tableau 2 sont consignées les compositions de produits obtenus par traitement thermique de PO₄H₃ à l'air libre (ou, dernier essai, dans le vide), dans des conditions précisées dans le tableau. Les deux derniers essais ont été faits avec de l'acide cristallisé (flacon à peser ouvert, ø 25 mm); pour les quatre premiers, on a déshydraté la solution commerciale d'acide, et continué la chauffe directement, sans faire cristalliser d'abord l'acide phosphorique (capsule de platine ø 80 mm).

Il ressort des chiffres du premier tableau que PO₄H₃ se trouve être en équilibre avec une quantité appréciable d'acide pyro et d'eau, déjà à 80° (les teneurs calculées pour P₃O₁₀H₃ sont très incertaines, v. sous 3a, p. 656). L'équilibre n'a pas été atteint nécessairement dans ces essais.

Dans l'essai en vase ouvert à 100—110°, il y a eu hydratation; la composition finale de la solution se rapproche beaucoup de celle qui résulte de la chauffe de PO₄H₃ en vase clos à 100°. La teneur en acides phosphoriques condensés augmente avec l'élévation de la température; aux températures mises en œuvre, leur formation est toujours lente; elle est activée par l'élimination de l'eau par le vide (cf. les deux derniers essais du tableau 2); l'élimination de l'acide pyro par alcoololyse, dans le cas de l'estérification, aura évidemment le même effet.

1) La perte de poids ne présente point de palier correspondant à PO₄H₃ anhydre; en continuant de chauffer à température constante, on arrive bien à un poids constant, mais ce dernier est fonction du degré hygrométrique de l'air: on obtient un milieu d'équilibre — PO₄H₃: acides polyphosphoriques: eau — dont la composition est fonction de la température, de la pression et du degré hygrométrique de l'atmosphère en contact avec le mélange.

Tableau 2.

Composition de produits obtenus par chauffe de PO_4H_3 à l'air libre («air») et dans le vide.

Temp. de chauffe	durée de chauffe	composition finale en mol. pour 100 mol. PO_4H_3 (entre parenthèses: % en poids)		
		pyro	tri	eau
165—170° (air)	3¼ h.	14,7 (18,8)	3,4 (6,6)	6,75 (0,9)
165° (air)	45 min.	11,5 (15,3)	3,9 (7,9)	0 (0,0)
145—150° (air)	45 min.	7,7 (11,0)	1,8 (3,9)	18 (2,7)
115—125° (air)	5½ h.	5,4 (8,1)	1,7 (3,9)	5,9 (0,9)
100—110° (air)	168 h.	2,6 (4,2)	0,47 (1,1)	15,5 (2,6)
100 (0,01 mm Hg)	15 h.	21,6 (27,1)	0,2 (0,4)	0,09 (0,01)

Nous n'avons pu déceler par titrage, dans la solution commerciale concentrée (85%) bouillante de PO_4H_3 , même après un reflux de 30 jours, la présence d'acide pyrophosphorique. Vu les limites de précision du titrage, cela signifie en tout cas moins de 1% d'acide pyrophosphorique.

3. Estérification de l'acide orthophosphorique.

a) *Mesures des vitesses d'estérification.* Les solutions d'acide phosphorique dans l'alcool étant préparées (et maintenues — dans le cas des solutions concentrées en acide — pendant les quelques minutes nécessaires aux manipulations, dans de la glace fondante), des quantités pesées de celles-ci sont introduites dans de petits tubes à essai que l'on scelle en en maintenant la partie contenant le liquide dans un mélange de glace et de sel.

Les échantillons des mélanges équimoléculaires, et ceux de concentrations en acide encore plus élevées, furent le plus souvent préparés chacun séparément, directement dans le tube à essai.

Les températures de réaction ont été maintenues dans des thermostats appropriés.

Au temps voulu, le contenu de chaque tube est repris par de l'eau et titré immédiatement. Les valeurs Mé (Rm, rouge de méthyle) et Th sont très voisines, Th quelquefois légèrement plus faible que Mé (Rm); il peut s'agir alors, mises à part les irrégularités du titrage, de la formation d'un peu d'acide dialcylphosphorique. Celle-ci peut toujours être négligée, jusqu'à 126°. Elle est au plus, pour les milieux les plus concentrés en acide, de 1,5% de l'acide présent initialement.

La portion d'acide estérifié se calcule comme suit:

$$\% \text{ d'acide monoestérifié} = \frac{(\text{Th} - \text{Ag}) 100}{\text{Mé}}; \quad \% \text{ d'acide diestérifié} = \frac{(\text{Mé} - \text{Th}) 100}{\text{Mé}}.$$

Négligeant la valeur peu certaine et toujours très faible de ce dernier, nous calculons la proportion d'acide monoestérifié à l'aide de la moyenne des deux premières acidités:

$$\frac{\frac{1}{2} (\text{Mé} + \text{Th}) - \text{Ag}}{\frac{1}{2} (\text{Mé} + \text{Th})} \cdot 100\%.$$

Ceci est d'autant plus justifié qu'une certaine imprécision est inhérente au virage Mé (ou Rm), lequel n'est pas toujours très net; Th est beaucoup plus net.

Nous calculons toujours le nombre de fonctions ester formées à partir de 100 molécules du mélange initial; le chiffre est obtenu en multipliant la teneur en fonctions ester, exprimée en centièmes de l'acide initial, par la fraction molaire de ce dernier. Comme vitesses initiales, nous prenons les quantités de fonctions ester formées dans des temps égaux à partir du début, variables selon la température de travail.

Comme les résultats sont basés sur un titrage différentiel délicat, dont les valeurs interviennent en quotient dans le calcul, ils ne peuvent être très exacts. Ainsi, si nous titrons dans un cas supposé Mé 5,0; Th 4,8; Ag 4,25, l'estérification correspondante dans

un mélange de 2 PO₄H₃ + 1 alcool serait de 26,5% (de l'alcool). Si le titrage est entaché d'une erreur de 1% en valeur absolue au virage Th, les vraies valeurs étant par exemple Mé 5,0; Th 4,85; Ag 4,20, l'estérification calculée avec ces chiffres serait de 29,5% (la quantité d'ester formé serait respectivement 8,85 et 9,90, exprimée en fraction molaire multipliée par cent). Il est donc pratiquement impossible d'obtenir des valeurs très exactes en suivant le cours de l'estérification par titrages volumétriques.

b) *Vitesses d'estérification de l'acide orthophosphorique par divers alcools.* Aux températures peu élevées, l'estérification d'un alcool par PO₄H₃ est très lente: dans un mélange équimoléculaire de glycérol et d'acide orthophosphorique, il se forme à 37° respectivement en 24 h. et 47 jours, 0,25 (?) et 2,25 (détermination par titrage) fonctions ester dans 100 molécules du mélange primitif; après 47 jours, on a retiré d'une prise, une quantité de glycérophosphate de Ba⁺⁺ correspondant à 1,9 fonctions ester pour 100 molécules, en confirmation du résultat du titrage. A titre de comparaison, citons les valeurs suivantes, qui se rapportent toujours à des mélanges équimoléculaires: acide acétique — glycérol: à température ordinaire en 45 jours, 20 fonctions ester pour 100 mol.¹⁾; acide sulfurique — éthanol à 0°, 45 fonctions ester en 46 min.²⁾.

Tableau 3.
Estérification acide phosphorique — éthanol à 78°.

Durée de chauffe	mol. PO ₄ H ₃ pour 1 mol. EtOH	fract. mol. PO ₄ H ₃ = f	100 f ²	C ₂ H ₅ OPO ₃ H ₂ fr. mol. (e) × 100	f ² /e	f ² /e calculé pour 10 jours
13 jours	4,11	0,804	65,0	14,9	4,36	5,7
13 jours	0,98	0,495	24,5	3,0	8,25	10,7
11 jours	0,090	0,083	0,68	0,12	6,18	6,8
22 jours	0,994	0,498	24,8	7,72	3,21	7,1
22 jours	0,996	0,499	25,0	6,54	3,82	8,4
22 jours	0,094	0,086	0,73	0,215	3,35	7,4

Dans ce tableau, comme dans tous les suivants, nous vérifions la proportionnalité entre vitesse d'estérification et carré de la concentration de l'acide, en calculant le rapport entre le carré de la fraction moléculaire de l'acide et la fr. mol. des fonctions ester (avant-dernière colonne). Dans la dernière colonne du tableau 3, les rapports sont calculés pour une durée uniforme de 10 jours.

L'accord est satisfaisant, sauf pour le premier essai, à concentration très élevée d'acide, où le taux d'estérification trouvé par le calcul basé sur la diminution de l'acide orthophosphorique est trop élevé (rapport f²/e par conséquent trop petit). Cela est dû, comme nous l'avons constaté plus tard, au fait que dans un mélange pauvre en alcool, la vitesse de l'alcoolyse (l'alcool étant présent en faible concentration) n'est plus suffisamment grande pour faire disparaître toutes les fonctions polyphosphoriques au fur et à mesure de leur apparition, surtout si la réaction a déjà progressé un certain temps (diminution de la concentration de l'alcool). Une fonction pyrophosphorique correspond à la disparition de 2 mol. PO₄H₃; or, dans notre mode de calcul, elle est comptée pour 2 fonctions ester formées, tandis qu'en réalité elle n'en donnera qu'une par alcoolyse.

Si la réaction procédait selon l'équation: acide + alcool → ester + eau, la vitesse de formation de l'ester devrait être maximum pour la proportion moléculaire 1:1, et décroître de part et d'autre de ce mélange. Or, ce n'est pas le cas; la dilution d'un mélange équimoléculaire d'acide et d'alcool par de l'alcool en excès, diminue bien cette vitesse, mais celle-ci augmente par dilution de ce mélange par de l'acide. Dans le cas de l'essai

¹⁾ Berthelot & Péan de Saint-Gilles, Ann. chim. phys. [3] 68, 227 (1863).

²⁾ Hamid, Singh & Dunnickliff, Soc. 1926, 1098 (calculé d'après les chiffres du tableau III de la p. 1101).

avec grand excès d'acide (série de 13 jours), s'il n'y avait pas eu d'alkoolyse du tout, le chiffre de 14,9 correspondrait uniquement au nombre de molécules d'acide pyrophosphorique formé; le nombre des fonctions ester qui résulteraient de leur alkoolyse serait de $14,9/2 = 7,5$ pour 100 mol. du mélange initial, soit bien supérieur au nombre de fonctions ester formé dans l'essai acide/alcool 1:1.

Tableau 4.

Esterification acide phosphorique — glycérol à 78°.

Durée de chauffe	mol. PO_4H_3 pour 1 mol. glycérol	fract. mol. de $\text{PO}_4\text{H}_3 = f$	100 f^2	$\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2\text{—OPO}_3\text{H}_2$ fr. mol. (e) $\times 100$	f^2/e
15 jours	2,46	0,711	50,8	17,8	2,8
15 jours	1,10	0,529	27,5	10,0	2,8
15 jours	0,10	0,091	0,83	0,22	3,5

Tableau 5.

Esterification acide phosphorique — phénol à 78°.

Durée de chauffe	mol. PO_4H_3 pour 1 mol. phénol	fract. mol. de $\text{PO}_4\text{H}_3 = f$	100 f^2	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OPO}_3\text{H}_2$ fr. mol. (e) $\times 100$	f^2/e
10 jours	6,21	0,862	74,2	5,34	13,9
10 jours	1,20	0,545	29,6	2,72	11,0
10 jours	0,106	0,0955	0,9	0,057	15,8

La vitesse d'estérification du phénol est à peu près la moitié de celle de l'alcool éthylique, tandis que dans l'estérification avec l'acide acétique, p. ex., le phénol s'estérifie 30 fois plus lentement que l'éthanol.

Tableau 6.

Esterification acide phosphorique — méthanol à 95°.

Durée de chauffe	mol. PO_4H_3 pour 1 mol. MeOH	fract. mol. de $\text{PO}_4\text{H}_3 = f$	100 f^2	MeOPO_3H_2 fr. mol. (e) $\times 100$	f^2/e	f^2/e interpolé pour 2 h.
2 h.	2,525	0,716	51,2	3,1*	16,5	16,5
2 h.	1,00	0,500	25,0	1,0	25,0	25
4 h.	1,00	0,500	25,0	2,35	10,6	21
3 h.	0,20	0,167	2,9	0,25	11,6	17

*) Fonctions ester + fonctions pyrophosphoriques (calculées d'après les résultats des titrages direct et après ébullition de 1 h. en milieu aqueux).

Tableau 7.

Esterification acide phosphorique — méthanol à 126°.

Durée de chauffe	mol. PO_4H_3 pour 1 mol. MeOH	fract. mol. de $\text{PO}_4\text{H}_3 = f$	100 f^2	MeOPO_3H_2 fr. mol. (e) $\times 100$	f^2/e	f^2/e pour 2 h.
2 h.	1,01	0,503	25,3	6,43	3,94	3,94
5 h.	0,198	0,165	2,7	1,435	1,88	4,70
5 h.	0,126	0,112	1,25	0,616	2,03	5,08

Dans l'intention de vérifier que la vitesse de l'estérification de PO_4H_3 est fonction de la concentration de l'acide, et non de l'alcool, nous avons cherché un dissolvant devant remplacer dans des mélanges riches en alcool, une partie de ce dernier; mais nous n'avons pas trouvé de « diluant inerte » organique, qui dissolve l'acide phosphorique sans s'y combiner.

Un ester phosphorique neutre, p. ex. $\text{PO}_4(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, présente bien le pouvoir dissolvant requis, mais il réagit avec l'acide phosphorique par acidolyse (voir plus loin sous 8b).

4. L'estérification de PO_4H_3 n'est pas catalysée par les acides forts.

a) On peut conclure à l'absence d'une action autocatalysatrice de PO_4H_3 sur sa propre estérification, puisque cet acide n'active que très peu l'estérification de l'acide benzoïque, comme le montrent les chiffres suivants: on chauffe au reflux 9,64 millim. $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ dans 1,7 moles d'éthanol sans et avec catalyseur:

sans catalyseur: 0% (315 h.) (vérifié par titrage direct);

en présence de 49,6 millim. PO_4H_3 : 1% (33 h.); 1,8% (99 h.);

en présence de 48,8 millim. SO_4H_2 : 19% (6 h.); 57% (23 h.); 65% (39 h.); 74% (49 h.); 95% (117 h.).

Dans les essais avec catalyseur, le benzoate d'éthyle a été dosé par extraction à l'éther en milieu alcalin, suivie de saponification quantitative. Dans les conditions de ces essais, il ne se forme ni phosphate d'éthyle ni sulfate d'éthyle neutres.

La faible action catalysatrice de PO_4H_3 (1,8% d'estérification en 99 h. contre 0% en absence d'acide) est due probablement uniquement aux protons de cet acide: il n'y a ni action déshydratante ni intervention d'un acide alcoylphosphorique suivie d'acidolyse par l'acide benzoïque, comme c'est le cas pour SO_4H_2 ($\text{HO}_3\text{S}-\text{OC}_2\text{H}_5 + \text{RCOOH} \rightarrow \text{SO}_4\text{H}_2 + \text{RCOOC}_2\text{H}_5$).

b) Le gaz chlorhydrique n'a pas d'effet. Une solution de 40 millim. PO_4H_3 dans 115 cm^3 d'acide chlorhydrique 1-n. dans de l'éthanol absolu (1,96 moles $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) est chauffée à reflux. Après 12, 59 et 100 h., il n'y a pas diminution de l'acide phosphorique libre. Par contre, l'acidité chlorhydrique tombe de 9,6 milliég. par 10 cm^3 à 6,3 (12 h.) et 1,7 (100 h.) par suite de la formation de $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ (respectivement 32 et 82% de la quantité initiale de ClH) qui n'est pas acidolysé par PO_4H_3 dans ces conditions.

c) L'acide sulfurique n'a que très peu d'effet: 48 millim. PO_4H_3 et 4 millim. SO_4H_2 sont chauffés à reflux dans 100 cm^3 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ absolu (env. 1,7 moles). Les titrages indiquent 0,9% de PO_4H_3 transformé en $\text{PO}_4\text{H}_2\text{C}_2\text{H}_5$ après 58 h., tandis que l'acidité correspondante à SO_4H_2 est réduite à la moitié environ après 15 h. déjà, ce qui correspond à sa transformation pratiquement intégrale en $\text{SO}_4\text{HC}_2\text{H}_5$. L'acide éthylsulfurique n'est acidolysé que très lentement par PO_4H_3 .

5. Combinaisons salines entre acides forts et acide ou esters phosphoriques.

En dehors du perchlorate de tétrahydroxyphosphonium d'Arلمان¹⁾, que nous avons obtenu aisément, nous n'avons pas pu isoler des combinaisons cristallisées entre $\text{PO}_4(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ et $\text{PO}_4(\text{C}_6\text{H}_5)_3$, et resp. SO_4H_2 , PO_4H_3 ou ClO_4H . Mais la solubilité (ou miscibilité) des esters phosphoriques neutres dans (ou avec) ces acides parle déjà en faveur de la formation de combinaisons d'addition.

Pour $\text{PO}_4(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ en particulier, la formation d'un sel onium est révélée par la conductibilité de solutions sulfuriques de ce corps, dont la solution dans le dioxanne ne conduit pas le courant. La conductibilité des solutions sulfuriques est proportionnelle à la concentration de l'ester.

Quant au mélange de ClO_4H anhydre et de $\text{PO}_4(\text{C}_6\text{H}_5)_3$, il se décompose rapidement avec déflagration. Mais quand on triture $\text{PO}_4(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ (qui est insoluble dans l'acide perchlorique à 60%) avec ClO_4H 80%, il se forme deux couches liquides; 495 mg de la couche supérieure (que nous ne sommes pas parvenus à faire cristalliser) contiennent 1,09 millim.

¹⁾ Loc. cit.

de ClO_4H (titrage) et fournissent après neutralisation, 0,96 millim. (385 mg) de $\text{PO}_4(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ cristallisé; la composition ClO_4H , $\text{PO}_4(\text{C}_6\text{H}_5)_3$, H_2O exigerait 1,11 millim. de chaque constituant.

Tableau 8.
Conductibilité de $\text{PO}_4(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ dans SO_4H_2 100%.

$10^3 \cdot f =$ fraction molaire de $\text{PO}_4(\text{C}_6\text{H}_5)_3 \times 10^3$	0	1,24	2,90	3,33	3,73	4,82
conductibilité (en mhos) $\times 10^2$	4,76	6,45	8,70	10,50	11,1	12,5
$\Delta = \text{cond.}_{\text{sol.}} - \text{cond.}_{\text{SO}_4\text{H}_2}$	—	1,69	3,94	5,74	6,3	7,7
$\Delta/10^3 \cdot f$	—	1,4	1,4	1,7	1,7	1,6

6. *Estérification ultérieure des acides phosphoriques partiellement estérifiés.*

Rôle de l'acidolyse.

a) *Préparation des acides phosphoriques partiellement estérifiés.* Les acides monoéthyl- et diéthylphosphoriques (solutions éthanoliques) ont été préparés à partir du mélange obtenu par action d'éthanol sur du P_2O_5 . Le sel de Ba^{++} de l'acide monoéthylphosphorique a été décomposé en suspension alcoolique par la quantité théorique d'acide sulfurique. L'acide diéthylphosphorique a été isolé comme sel de plomb(II) F. 180°, ce dernier a été décomposé en suspension éthanolique par la quantité équivalente d'acide chlorhydrique éthanolique. L'acide phénylphosphorique a été préparé selon *Genvesse*¹⁾. On l'obtient tout à fait pur par recristallisation dans du chloroforme exempt d'alcool, en écartant une petite fraction de tête (F. env. 96°); la majeure partie de l'acide se sépare ensuite en cristaux tout à fait purs, F. 99,5°.

Pour obtenir l'acide diphenylphosphorique anhydre, nous avons préparé d'abord l'hydrate avec 2 H_2O selon *Hoeflake*²⁾, transformé en sel d'argent pour sa purification; l'acide a été régénéré de ce dernier par traitement de sa suspension aqueuse par le montant théorique de ClH . Le résidu d'évaporation du filtrat a été séché dans le vide poussé à 80° pendant quelques jours, puis — sur P_2O_5 — quatre semaines à la température ordinaire. Par addition de ligroïne à la solution de l'acide anhydre dans du chloroforme (exempt d'alcool), on obtient un produit F. 67—69°, p. éq. (méthylorange) 253 (théorie: 252), consommation très faible à la thymolphthaléine (traces de $\text{PO}_4\text{H}_2\text{C}_6\text{H}_5$) et nulle en présence de NO_3Ag (absence de PO_4H_3); la solution alcaline cède env. 1% de son poids à l'éther (trace de $\text{PO}_4(\text{C}_6\text{H}_5)_3$).

b) *Estérification nulle en présence d'un excès d'alcool.* En solution diluée dans l'éthanol absolu, ces 4 acides ne s'estérifient pratiquement pas: 4 millim. de chacun d'eux, chauffés à reflux dans 50 cm^3 d'éthanol absolu (env. 1 mole), ne présentent aucune variation d'acidité même après 14 jours.

c) *Estérification comparée des acides PO_4H_3 et $\text{PO}_4\text{H}_2\text{C}_6\text{H}_5$ en mélange équimoléculaire avec du phénol: estérification par acidolyse.*

Des mélanges équimoléculaires resp. de PO_4H_3 et de $\text{PO}_4\text{H}_2\text{C}_6\text{H}_5$ avec du phénol sont chauffés dans un thermostat à huile à 188°, dans des ballons à long col à fermeture permettant l'égalisation de pression. Le mélange avec PO_4H_3 , homogène à temp. ordinaire, se sépare à chaud en deux couches; il est agité à la main dans le bain et devient homogène au bout d'une demi-heure. A intervalles déterminés, des prises sont versées dans un peu d'eau tiède (dissolution instantanée), puis diluées immédiatement par addi-

¹⁾ C. r. 127, 522 (1898); la méthode de *Hoeflake* (R. 36, 26 (1916)), plus compliquée, est inutile, maintenant que l'on sait comment purifier l'acide obtenu par *Genvesse*. (La purification de l'acide phénylphosphorique par son sel de Ba^{++} déplacé ensuite par l'acide sulfurique, avant la recristallisation dans le chloroforme, est indispensable.)

²⁾ R. 36, 26 (1916), voir aussi *Bernton*, B. 55, 3364 (1922).

tion d'eau froide et titrées au potentiomètre jusqu'au pH 5—6 (saut à pH 3—4); elles sont extraites alors à l'éther (élimination du phénol — qui gêne le titrage des 2e et 3e acidités — et de $\text{PO}_4(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ éventuellement présent). La phase aqueuse est titrée alors jusqu'à pH 9—10 (2e acidité), puis en présence de NO_3Ag à pH 7 (3e acidité). La phase étherée, débarrassée du phénol par extraction à la soude caustique, fournit par évaporation $\text{PO}_4(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ qu'on pèse. Ces données permettent de calculer les teneurs en PO_4H_3 , $\text{PO}_4\text{H}_2\text{R}$, PO_4HR_2 et PO_4R_3 (v. tableau).

Durée de chauffe	essai $\text{PO}_4\text{H}_3 + \text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$					
	1 g neutralise à pH 3,5 cm^3 NaOH n.	pour 100 at. P, en mol.				
		PO_4H_3	$\text{PO}_4\text{H}_2\text{R}$	PO_4HR_2	PO_4R_3	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ fixé
1 ½ h.	5,56	67,7	27,6	4,7	0	37
5 h.	5,54	64,6	25,5	9,9	0,007	45
7 h.	5,60	61,9	28,6	9,5	0,01	48
15 h.	5,89	48,6	31,4	20,0	non dosé	>71
Durée de chauffe	essai $\text{PO}_4\text{H}_2\text{C}_6\text{H}_5 + \text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$					
	1 g neutralise à pH 3,5 cm^3 NaOH n.	pour 100 at. P, en mol.				
		PO_4H_3	$\text{PO}_4\text{H}_2\text{R}$	PO_4HR_2	PO_4R_3	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ fixé*)
1 ½ h.	3,77	23,1	47,2	29,7	0	6
5 h.	3,70	28,9	37,3	33,8	0,02	5
7 h.	3,62	33,1	32,2	34,8	0,03	2
15 h.	3,89	29,6	24,1	46,3	0,03	17

*) Déterminé en déduisant 100 (soit le nombre de fonctions $-\text{OC}_6\text{H}_5$ présentes primitivement pour 100 at. P) du total des fonctions $-\text{OC}_6\text{H}_5$ contenues dans le mélange titré.

En examinant les chiffres de ce tableau, il ne faut pas oublier que de légères erreurs dans les titrages différentiels se traduisent par d'assez grandes variations dans les teneurs calculées en les divers acides; les résultats n'en indiquent pas moins très nettement une grande différence dans le comportement, vis-à-vis du phénol, de l'acide orthophosphorique et de l'acide phénylphosphorique. Pour le premier, il y a estérification progressive du phénol dès le début (le bond entre la 7e et la 15e heure s'explique par une insuffisance de la fermeture du tube: la consommation d'alcali pour la 1re acidité — qui devrait être constante en l'absence de l'apparition de quantités notables de $\text{PO}_4(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ — a augmenté brusquement, ce qui dénote qu'il y a dû avoir concentration par évaporation d'eau, ce qui favorise naturellement l'estérification); pour l'acide phénylphosphorique par contre, il y a bien formation d'acide diphenylphosphorique, mais non pas par fixation de restes phénol, mais par acidolyse intermoléculaire puisqu'il y a apparition d'une quantité d'abord croissante d'acide orthophosphorique, et ce n'est qu'après 7 h. que la fixation de phénol devient appréciable, par intervention évidemment de l'acide orthophosphorique apparu. Avec le progrès de la réaction, il y a formation d'acide diphenylphosphorique aussi dans l'essai avec PO_4H_3 , par acidolyse entre deux mol. de $\text{PO}_4\text{H}_2\text{C}_6\text{H}_5$. Dans les deux essais, la formation de $\text{PO}_4(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ est très peu importante parce que l'eau formée, qui ne peut pas se dégager, en limite la teneur. Mais lorsqu'on chauffe à reflux de l'acide orthophosphorique avec un excès de phénol (3,5—4 moles) en entraînant l'eau formée par un lent courant de CO_2 , on observe, après plusieurs jours, la formation de quantités croissantes de phosphate de phényle.

7. Sur la déshydratation des acides phényl- et diphenylphosphoriques.

a) Chauffé à 100° et plus haut, $PO_4H_2C_6H_5$ subit, surtout dans le vide, une déshydratation lente, mais certaine, avec formation de dérivés polyphosphoriques; toutefois, la réaction se complique ici par deux phénomènes accessoires: une hydrolyse partielle de fonctions ester phosphorique par l'eau dégagée, ainsi que l'acidolyse intermoléculaire conduisant aux acides ortho- et diphenylphosphorique. On constate cependant une diminution d'acidité qui ne peut s'expliquer que par la formation de dérivés polyphosphoriques. Comme d'autre part la quantité d'atomes de P à une seule fonction acide (exprimée par la différence entre 1re et 2e acidités) est supérieure au nombre de mol. de PO_4H_3 mises en liberté, ces atomes de P à fonction acide unique ont dû prendre naissance, non seulement par une acidolyse produisant des molécules $PO_4H(C_6H_5)_2$, mais aussi par apparition de molécules $R-O-PO(OH)-O-PO(OH)-O-R$ et $R-O-PO(OH)O-PO(OH)_2$.

Exemple: $PO_4H_2C_6H_5$ titré avant et après 4 h. de chauffe à 110° dans le vide de la trompe à eau (perte de poids 12,43%); titrages exprimés en milliég. et rapportés à 1 g de substance primitive:

	1re ac.	2e ac.	3e ac.	Σ ac.	PO_4HX_2 *)	$PO_4H_2C_6H_5$	PO_4H_3
avant la chauffe .	5,71	5,71	0	11,42	0	5,71	0
après la chauffe .	5,79	4,29	0,57	10,65	1,50	3,72	0,57

*) X pouvant être $-C_6H_5$, $-PO_3HC_6H_5$ ou $-PO_3H_2$.

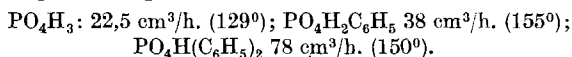
Dans cet essai, la formation de $PO_4(C_6H_5)_3$ est restée insignifiante (15 mg, soit 0,04 millimoles au maximum).

b) $PO_4H(C_6H_5)_2$ oppose à sa déshydratation une très grande résistance. Chauffé à 210° en vase ouvert, à la pression ordinaire, pendant quelques heures, il ne perd pas de poids, mais subit seulement un début d'acidolyse en PO_4H_2R et PO_4R_3 (v. sous 8c); ce n'est qu'ultérieurement que la déshydratation de PO_4H_2R entre en ligne de compte.

La stabilité beaucoup plus grande de l'acide diphenylphosphorique se traduit aussi par sa distillabilité (contrairement à l'acide phénylphosphorique, qui n'est pas distillable dans les mêmes conditions). Quelques décigrammes peuvent être distillés dans un tube à boules, Eb.(0,05 mm) 220—230° (temp. du bain). Ici encore, il se produit une certaine acidolyse: une prise de distillat, dont le F. est abaissé à 55—63° [$PO_4H(C_6H_5)_2$: F. 65—67°] a fourni à l'analyse (titrage différentiel des fonctions acides, pesée de l'ester neutre) des chiffres correspondant à la composition suivante: PO_4HR_2 90,0% (90,5 mol.-%), PO_4H_2R 2,7% (4,0 mol.-%), PO_4R_3 8% (5,5 mol.-%).

8. Acidolyse d'esters phosphoriques et autres par PO_4H_3 , PO_4H_2R et PO_4HR_2 .

a) Acidolyse de l'ester acétylacétique. Des mélanges d'ester acétylacétique avec resp. de l'acide ortho-, monophényl- et diphenylphosphorique dans les proportions moléc. 10:1 sont chauffés à une température constante. Le dégagement de CO_2 permet de suivre la marche de l'acidolyse¹⁾. Voici les vitesses initiales, rapportées à 10 millimoles d'acide, à la température indiquée entre parenthèses:



Nous nous bornons à indiquer ici les vitesses initiales. En effet, avec le progrès de la réaction, l'acétone formée par la décomposition de l'acide acétylacétique mis en liberté est retenue en partie dans le mélange réactionnel, où elle subit sous l'influence de l'acidité une condensation avec mise en liberté d'eau qui, par saponification de l'ester acétylacétique, produit un dégagement parasite de CO_2 d'importance grandissante.

¹⁾ Cherbuliez & Fuld, loc. cit.

b) *Acidolyse de $PO_4(C_2H_5)_3$ par PO_4H_3* . A des températures inférieures à 180° , où les acides éthyl- et diéthylphosphoriques ne se décomposent pas encore, il y a exclusivement acidolyse.

5,17 millim. PO_4H_3 et 5,01 millim. $PO_4(C_2H_5)_3$ sont chauffés en tube scellé 13 h. à 159° . Il n'y a pas de pression dans le tube (pas de décomposition d'acide éthylphosphorique avec production d'éthylène).

Chauffe de	1re ac.	2e ac.	3e ac.	Σ ac.	PO_4H_3	PO_4H_2R	PO_4HR_2	PO_4R_3 *)	Σ at. P
0 h.	5,17	5,17	5,17	15,51	5,17	0	0	5,01	10,18
13 h.	9,12	5,10	2,40	16,62	2,40	2,70	4,02	1,43 *)	10,55

*) La teneur en PO_4R_3 après la chauffe a été calculée en soustrayant du nombre des fonctions $-OC_2H_5$ apportées par l'ester mis en œuvre, celles qu'on retrouve sous forme de PO_4H_2R et de PO_4HR_2 . Comme le montrent les colonnes des sommes des acidités et des atomes de P retrouvés, l'accord entre ce calcul et les autres chiffres est assez bon.

A des températures plus élevées (200°), les acides éthylphosphoriques se décomposent en éthylène et acide orthophosphorique. Il suffit donc d'une petite quantité d'acide phosphorique pour amorcer cette décomposition du phosphate d'éthyle, qui est autocatalytique et conduit à 230° rapidement au dégagement d'environ 80% de la quantité théorique d'éthylène. A ces températures, PO_4H_3 commence naturellement à perdre de l'eau en donnant des acides polyphosphoriques, et cette eau peut saponifier une partie des fonctions ester. Mais c'est là un phénomène secondaire; l'acidolyse (avec dégagement d'éthylène) se fait tout aussi bien et tout aussi rapidement avec de l'acide poly- ou métaphosphorique.

c) *Acidolyse intermoléculaire de $PO_4H(C_6H_5)_2$* . Une prise de cet acide est chauffée en tube scellé dans des vapeurs de nitrobenzène bouillant (210°) pendant 60 h. On retrouve la totalité des atomes de P, mais transformés en partie en PO_4H_2R et en PO_4R_3 , apparaissant en quantités à peu près équimoléculaires (millimoles par g):

Chauffe de	PO_4H_3	PO_4H_2R	PO_4HR_2	PO_4R_3	at. de P
0 h.	0	0,09	3,84	0	3,93
60 h.	0	0,56	2,79	0,65	4,00

SUMMARY.

1. The mechanisms postulated for the direct esterification of carboxylic acids involve the coordinative non-saturation of the carboxylic carbon; these mechanisms do not apply to the esterification of orthophosphoric acid.

2. Orthophosphoric acid is coordinately saturated and particularly stable in this form; its «direct» esterification proceeds by the intermediate production of partial anhydrides (polyphosphoric acids) which are alcoholized. Carboxylic acids can also react according to this mechanism.

3. Beside this mechanism, ester functions can result of acidolysis of preexistent ester functions. In the case of further esterification of

partially esterified orthophosphoric acids, this particular mechanism is largely responsible for the production of the secondary esters and is almost exclusively responsible for the formation of tertiary (neutral) esters.

4. The direct esterification of some other mineral acids is discussed.

Laboratoire de Chimie pharmaceutique
de l'Université de Genève.

Errata.

Helv. **35**, 163 (1952), Mémoire N° 22 d'*Emile Cherbuliez* et *Claude Giddey*, 4ème ligne du dernier alinéa, lire: 4,2 cm³ Br₂, au lieu de: 2 cm³.

Helv. **35**, 287 (1952), Abhandlung Nr. 36 von *K. Heusler* und *A. Wettstein*, 14. Zeile von unten, lies: 7 α -Oxy-, anstatt: 7 β -Oxy-cholestanol-acetat. Ibid., S. 289, Fussnote 1), lies: 5; 7; 9,11-Trien, (d. h. Strichpunkt zwischen 5 und 7), anstatt: 5, 7; 9,11-Trien.

Bei der Redaktion eingelaufene Bücher:

(Die Redaktion verpflichtet sich nicht zur Besprechung der eingesandten Werke.)

Livres reçus par la Rédaction:

(La rédaction ne s'engage pas à publier des analyses des ouvrages qui lui sont soumis.)

Klinik und Therapie der Vergiftungen. Von Dr. *Sven Moeschlin*, Privatdozent an der Medizinischen Fakultät der Universität Zürich. 54 Abb., VIII + 430 Seiten, 18 × 24,5 cm, *Georg Thieme Verlag*, Stuttgart 1952. Preis geb. DM 45.—.

Grundriss der Allgemeinen Metallkunde. Von Dr. *E. Brandenberger*, o. Professor an der Eidg. Techn. Hochschule und Direktor der Eidg. Materialprüfungs- und Versuchsanstalt, Zürich. 168 Fig., 333 Seiten, 13 × 20,5 cm. *Ernst Reinhardt Verlag AG.*, Basel 1952. Preis kart. Fr. 14.—, Leinen geb. Fr. 16.—.
