

Zusammenfassung.

Das Lösungsspektrum der α -Naphthochinon-methylphenylhydrazon-p-sulfosäure (N-Methyl-Orange I) wurde erstmals aufgenommen. Durch Vergleich konnte festgestellt werden, dass Orange I in neutraler, wässriger Lösung („saure“ Form) in der Chinonhydrazon-Form vorliegt. Ebenso besteht die „saure“ Form von Orange II ganz überwiegend aus der Chinonhydrazon-Form.

Die „alkalische“ Form von Orange I entspricht weder der Oxyazo- noch der Chinonhydrazon-Form, sondern stellt ein mesomeres, zweifach negativ geladenes Farbanion dar. Das gleiche gilt auch für die „alkalische“ Form von Orange II.

Der Einfluss von Laugezusatz auf das Spektrum von Orange I und Orange II wurde untersucht, ferner wurden die Indikator-konstanten und Halbwertstufen bestimmt.

Erstmals wurde Orange II erfolgreich alkyliert. Die Äthylverbindung wurde durch Zusammensetzung und Absorptionsspektrum als Orange-II-O-Äthyläther identifiziert.

Organisch-technisches Laboratorium
der Eidg. Techn. Hochschule, Zürich.

316. Recherches sur la formation et les transformations des esters¹).

II. Sur l'hydrolyse des esters phosphoriques et celle des esters en général

par Emile Cherbuliez et Jean-Pierre Leber.

(9 X 52)

I. Introduction.

L'hydrolyse des esters a été étudiée avant tout dans le cas des esters d'acides carboxyliques²). Ici, sauf exceptions, la réaction est bimoléculaire, ionique, du 1er ordre en ester et du 1er ordre en eau; elle est catalysée par les bases et les acides, la vitesse étant approximativement proportionnelle à la concentration respectivement des ions hydroxydes et des protons. La catalyse par OH⁻ étant généralement plus marquée que celle par H⁺, la courbe des constantes de vitesses en fonction du pH est une parabole dont le minimum est situé à un pH faiblement acide (5,1 dans le cas de l'acétate d'éthyle³)).

¹) Ire communication: Helv. **35**, 644 (1952).

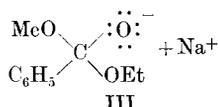
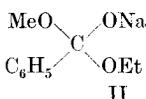
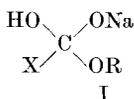
²) Voir p. ex. *J.-B. Senderens & J. Aboulenc*, Traité de chimie organique de Grignard **9**, 117 (1939), et *E. Carrière & H. Bonnet*, même ouvrage **2**, 1058 (1936); voir aussi *E. R. Alexander*, Principles of Ionic Organic Reactions, p. 224 (1950); *A. E. Remick*, Electronic Interpretations of Organic Chemistry, p. 408 (1949); *J. N. E. Day & C. K. Ingold*, Trans. Faraday Soc. **37**, 686 (1941), et *S. C. Datta, J. N. E. Day & C. K. Ingold*, Soc. **1939**, 838.

³) *H. M. Dawson & W. Lowson*, Soc. **131**, 2444 (1927).

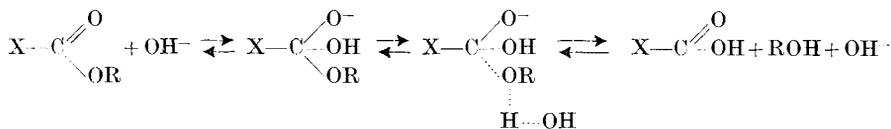
L'hydrolyse comporte une scission acyl-oxygène comme l'a révélé, entre autres, l'emploi d'eau à oxygène lourd:



Pour la transformation *en milieu alcalin*, le mécanisme invoqué est la fixation de l'ion hydroxyle sur le C positif du groupe C=O de l'ester. Cette fixation est probablement précédée de l'approche d'un cation sur l'oxygène de ce groupe, ce qui polarise la double liaison vers sa forme extrême $\text{>C}^+-\text{O}^-$; la charge positive du carbone étant ainsi augmentée, l'hydroxyle peut alors être attiré. De la sorte se trouve formé un complexe du type I dont le produit d'addition de méthylate de sodium au benzoate d'éthyle, préparé par *H. v. Pechmann*¹⁾, est un exemple; ce corps doit avoir la structure II. On admet aujourd'hui qu'il existe aussi sous la forme ionisée III.



La résonance du système $-\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \text{C} \\ \text{O}-\text{R} \end{array}$ est ainsi détruite, les liaisons $\text{>C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \text{C} \\ \text{O}-\text{R} \end{array}$ sont affaiblies, le complexe est instable et se décompose spontanément (ou plus vraisemblablement par l'action d'une molécule d'eau) respectivement en acide et en alcool, ou en ester et ion hydroxyle:



Dans le complexe ionisé, la charge négative de l'oxygène O^- repousse la paire d'électrons commune à C et à O de la liaison $\text{:C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \text{C} \\ \text{O}-\text{R} \end{array}$, contre l'atome d'oxygène, mais non d'une façon suffisante pour permettre à l'anion $\text{:O} \begin{array}{l} \text{O} \\ \text{C} \\ \text{O}-\text{R} \end{array}$ de se détacher; c'est pourquoi l'action d'une molécule d'eau paraît indispensable, action que l'on explique ainsi: un atome d'hydrogène de l'eau se coordine avec l'oxygène de $\text{:C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \text{C} \\ \text{O}-\text{R} \end{array}$, une paire d'électrons est ainsi fixée, elle ne participe plus à la liaison carbone-oxygène selon $\text{>C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \text{C} \\ \text{O}-\text{R} \end{array}$; dès lors, la liaison $\text{>C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \text{C} \\ \text{O}-\text{R} \end{array}$ (respectivement $\text{>C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \text{C} \\ \text{O}-\text{H} \end{array}$) devient ionisable.

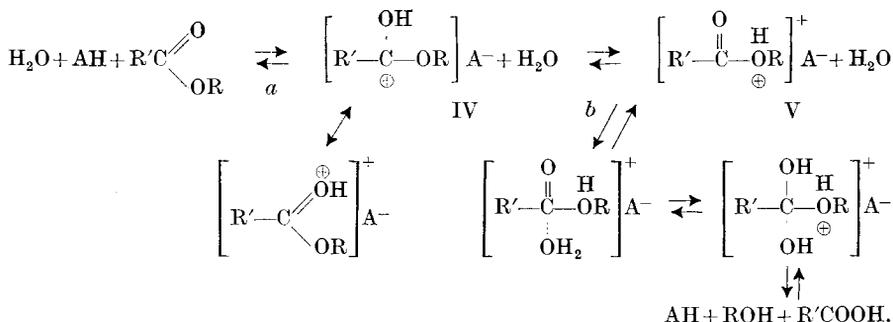
La transformation *en milieu acide* implique, d'après les vues admises, en premier lieu la formation d'un terme transitoire par l'addition d'une molécule d'acide à une molécule d'ester (selon *a*). De telles combinaisons d'addition sont connues, p. ex. $\text{AcOEt} + \text{HBr}$ ²⁾, et l'existence d'autres est confirmée par des arguments physico-chimiques. Elles sont ionisées en solution. La question de savoir sur quel oxygène de l'ester le proton s'est fixé n'est pas tranchée. Il est probable que les deux possibilités sont réalisées et qu'il existe un équilibre entre les cations IV et V.

Une seconde étape *b* (qui vraisemblablement doit être simultanée à la première *a*, à cinétique correspondant probablement à des collisions ternaires entre ester, protoné ca) est l'addition d'une molécule d'eau sur le complexe³⁾.

1) *B.* **31**, 503 (1898).

2) *O. Maas & D. McIntosh*, *Am. Soc.* **34**, 1273 (1912).

3) *H. B. Friedmann & G. V. Elmore*, *Am. Soc.* **63**, 864 (1941).



D'autres transformations hydrolytiques des esters sont considérées comme vraisemblables; entre autres, le cation $\text{R}'\text{-}\overset{\text{O}}{\underset{\oplus}{\text{C}}}\text{-OR}$ peut dissocier (p. ex. selon $\rightarrow \text{R}'\text{-}\overset{\text{O}}{\underset{\oplus}{\text{C}}}\text{-O} + \text{OR}$ ou $\rightarrow \text{R}'\text{-}\overset{\text{O}}{\underset{\oplus}{\text{C}}}\text{-O} + \text{R}^+$), les cations formés pouvant ensuite réagir avec les OH^- de l'eau ou subir des réactions particulières à leur espèce: formation d'éthers, d'oléfines et de produits de réarrangement. Mais les vitesses de ces réactions de dissociation du cation complexe se trouvent en général être de beaucoup inférieures à celles des réactions correspondant aux mécanismes décrits d'abord. Il y a des exceptions, notamment lorsque les restes hydrocarbonés renferment des substituants qui favorisent la formation d'ions carbéniums (p. ex. cas des alcools tertiaires).

Les deux mécanismes fondamentaux décrits ci-dessus impliquent la formation de complexes transitoires dans lesquels le carbone carboxylique, non saturé coordinativement, devient tétracoordiné par trois atomes d'oxygène (substitués ou non) et par un reste hydrocarboné.

Les transformations par l'eau des esters autres que ceux des acides carboxyliques ont été moins étudiées. La saponification des esters halogénohydriques (halogénures d'alcoyle) obéit à des mécanismes tout différents, où intervient l'oxygène de l'eau par son caractère non saturé¹.

Quant à l'hydrolyse des esters d'oxy-acides inorganiques: esters boriques², sulfuriques³, siliciques⁴ et nitriques⁵), la réaction est souvent compliquée par des phénomènes secondaires qui, ici, sont plus importants et plus variés que pour les esters carboxyliques: formation d'éther, d'oléfines, de produits d'oxydation des restes alcooliques et de réduction de l'acide (esters nitriques); quelquefois, l'acide formé subit une décomposition ou une condensation en anhydride, avec libération d'eau (esters carboniques, siliciques et vanadiques). L'insolubilité fréquente des esters dans l'eau, qui exige l'emploi de solvants mixtes (et l'on sait que le solvant intervient dans les réactions de « solvolysse » — soit directement soit indirectement par ses propriétés physico-chimiques — de façons très diverses suivant les cas), les divers degrés d'ionisation des esters acides et des acides libérés, et l'influence du pH (traitée de façon tout à fait générale par *A. Skrabal*⁶) puis par *S. C. J. Olivier*⁷) sont autant de facteurs de complication. Les travaux de *J. Stieglitz*⁸) et de *S. Winstein* et coll.⁹) sont également à citer.

¹) Ouvrage de *E. A. Remick*, cité précédemment, p. 72, 378 et 429.

²) *A. Scattergood, W. H. Miller & J. Cammon Jr.*, *Am. Soc.* **67**, 2150 (1945).

³) *G. H. Green & J. Kenyon*, *Soc.* **1950**, 1389; voir aussi p. 1589.

⁴) *R. Aelion, A. Loebel & F. Eirich*, *Am. Soc.* **72**, 5705 (1950) et **R. 69**, 61 (1950).

⁵) *J. W. Baker & D. M. Easty*, *Soc.* **1952**, 1193 et 1208; voir aussi *J. S. McKinley-McKee & E. A. Moelwyn-Hughes*, *Trans. Faraday Soc.* **48**, 247 (1952).

⁶) *Z. Elektrochem.* **33**, 322 (1927).

⁷) *S. C. J. Olivier* et coll., *R.* **53**, 869 (1934), **41**, 637 (1922) et **M. 38**, 305 et **45**, 15; voir aussi **R. 46**, 861, 609 et **44**, 643, et *M. Janzak*, *C.* **1930**, I, 2869, et **1927**, I, 2980. Les conclusions de certains de ces auteurs ne sont nullement généralisables.

⁸) *Am.* **39**, 29, 402 (1908).

⁹) *Am. Soc.* **73**, 2700 (1951).

Dans le cas des esters phosphoriques, l'hydrolyse présente une allure très différente, selon qu'il s'agit d'esters neutres ou d'acides mono-ou dialcoylphosphoriques.

Acides mono-alcoylphosphoriques. Pour l'hydrolyse de l'acide éthyolphosphorique¹⁾, on indique une catalyse par les acides, mais non par les bases; aux pH supérieurs à 8, l'hydrolyse est extrêmement lente. Entre pH 8 et pH 1, la courbe des constantes d'hydrolyse en fonction du pH part de 0 en milieu faiblement alcalin, pour présenter un maximum à pH 4,0 à 5,0, suivi d'un minimum à pH env. 1,0; ensuite elle se relève de nouveau avec l'acidité. A 100°, entre pH 0 et 6,5, les constantes de vitesse sont comprises entre les valeurs de $1,5 \times 10^{-6}$ et 6×10^{-6} (calculées pour la réaction monomoléculaire et exprimées en sec. et log. nat.; solutions 0,025-m.).

Les courbes des constantes obtenues par *A. Desjobert* pour des acides éthyolphosphoriques substitués ($-\text{OH}$, $> \text{C}=\text{O}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{COOH}$) et les acides phényl- et benzylphosphoriques, etc., présentent toutes la même allure avec un minimum aux pH voisins de 1 et un maximum vers 3 à 5.

Diesters phosphoriques et esters phosphoriques neutres. Les données concernant leur hydrolyse sont peu précises et souvent contradictoires: *W. Lossen & A. Köhler*²⁾, *J. Cavalier*³⁾, *O. Bailly*⁴⁾, *W. A. Drushel*⁵⁾, *R. H. A. Plimmer & W. J. N. Burch*⁶⁾ et *E. Blumenthal & J. B. M. Herbert*⁷⁾ (étude à H_2^{18}O).

La vitesse d'hydrolyse des diesters est intermédiaire entre celle des esters neutres et des mono-esters correspondants; l'hydrolyse alcaline du diester est toujours lente.

Pour les esters neutres, on constate une hydrolyse extrêmement lente en milieu neutre, mais catalysée nettement par les protons et encore davantage par les ions hydroxydes. Ils ne sont nullement d'une fragilité extrême comme l'a écrit *O. Bailly*⁴⁾. A 100°, la vitesse d'hydrolyse de $\text{PO}_4(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ dans ClH 1-n. est aussi grande que celle de $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ dans le même milieu à 60°, c'est-à-dire qu'à températures égales, l'ester phosphorique sera scindé 6—10 fois plus lentement que l'ester acétique.

Quant aux mécanismes invoqués pour la saponification des esters carboxyliques, ils ne rendent pas compte des particularités, rappelées plus haut, qu'offre la saponification des esters phosphoriques, en particulier des acides monoalcoylphosphoriques.

II. La scission hydrolytique des esters phosphoriques neutres.

Dans le mécanisme de l'hydrolyse des esters carboxyliques, il y a toujours, nous l'avons vu, addition sur la double liaison du carbonyle, avec approche directe de l'atome «central» du reste acide par une particule négative, OH^- ou $\overset{\ominus}{\text{O}}\overset{\oplus}{\text{H}}_2$, le carbone carboxylique primitivement non saturé coordinativement, devenant alors tétracoordiné.

Le mécanisme de l'hydrolyse des esters phosphoriques neutres par contre doit être tout différent. En effet, d'après nos conceptions⁸⁾, un ester phosphorique sera bien susceptible d'ajouter sur l'oxygène lié hémipolairement, un cation. Mais l'anion correspondant n'a, par suite du manque de place, pas la possibilité de se fixer directement sur l'atome de phosphore «central»; il doit se maintenir dans une

¹⁾ *A. Desjobert*, Bl. **1947**, 809; voir aussi *P. Fleury & J. Courtois*, Bl. **1942**, **9**, 570, *M. C. Bailly*, Bl. Soc. Chim. Biol. **33**, 42 (1951), Bl. **1952** (mai-juin), 655, **1947**, 809 et thèse Paris 1941; et *J. Cavalier*, Ann. Chim. Phys. [7] **18**, 449 (1899), en particulier p. 4991. Bibliographie très complète dans *A. Desjobert*, thèse présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Paris, Lons-le-Saunier 1951.

³⁾ Loc. cit.; voir aussi C. r. **127**, 114 (1898).

⁵⁾ Am. J. Sci. [4] **40**, 645 (1915); C. **1916**, I, 1224.

⁷⁾ Trans. Faraday Soc. **41**, 611 (1945).

⁸⁾ Helv. **35**, 644 (1952), en particulier p. 649.

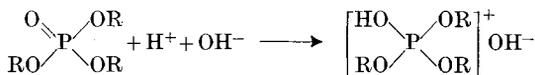
²⁾ A. **262**, 209 (1891).

⁴⁾ Bl. [5] **3**, 1396 (1936).

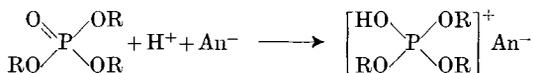
⁶⁾ Soc. **1929**, 279.

zone extérieure: il en résulte un sel ou un hydroxyde, d'un cation phosphonium complexe. Ce cation se décomposera avec intervention d'un anion, dans une transformation particulière aboutissant à la scission. Selon l'origine des anions et cations respectifs, nous pourrions distinguer quatre cas:

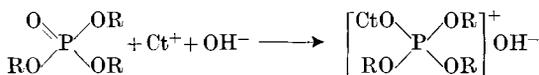
a) Les cation et anion sont ceux de l'eau; *hydrolyse sensu stricto*



b) Ils proviennent d'un acide: *acidolyse*



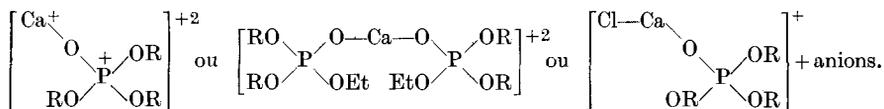
c) Ils proviennent d'une base: *basolyse*



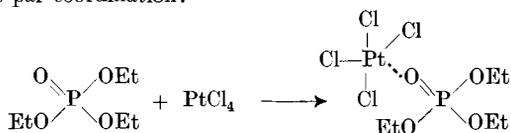
d) Ils proviennent d'un sel: *halolyse*



Le cation n'est pas nécessairement monovalent. Avec un cation bivalent, on pourrait avoir



La partie positive d'un composé non ionisé peut également se fixer à l'oxygène de la liaison hémipolaire par coordination:



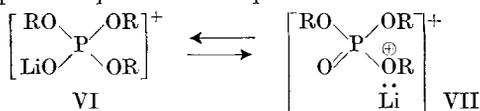
Dans le cas pris comme exemple, la combinaison existe¹⁾: elle est stable; il n'y a guère de doute sur sa constitution.

Quant à la possibilité de l'existence de combinaisons de type «sel», selon b, voir notre première communication²⁾. Nous avons remarqué également (réaction du type d) que certains sels (parmi ceux qui s'hydratent facilement, Cl_2Ca , ClLi , Cl_3Al , Cl_3Fe , Cl_2Zn) se dissolvent aisément dans le phosphate d'éthyle ou de butyle, avec dégagement de chaleur; par contre, nous n'avons pas d'observation militante directement pour l'existence de combinaisons d'addition du type c; des bases telles que $\text{Ca}(\text{OH})_2$, NaOH , LiOH , CH_3ONa , $\text{C}_6\text{H}_5\text{ONa}$, ne se dissolvent pas à froid dans les esters phosphoriques neutres (à chaud il y a réaction).

¹⁾ A. Rosenheim & coll., Z. anorg. Ch. **37**, 400, 405 (1903), **43**, 45 (1905) et E. Poney, Bl. [2] **35**, 420 (1881).

²⁾ 1re communication, loc. cit. p. 659.

La structure «phosphonium» de ces composés d'addition n'est évidemment pas encore prouvée; les autres atomes d'oxygène de la molécule d'ester pourraient aussi coordonner le cation; il est même probable qu'il existe un équilibre entre les deux cations:

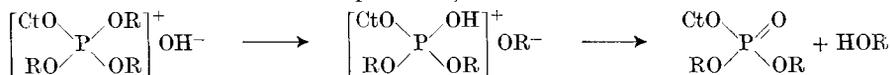


L'intervention de la forme VII dans les processus d'hydrolyse ne paraît pas probable; en effet, la scission serait ramenée au type de celle d'un ester carboxylique en milieu acide, et impliquerait la fixation d'une molécule d'eau sur le phosphore, lequel deviendrait pentacoordiné; or, c'est précisément ce qui, selon nos conceptions, est impossible. D'autre part, un corps du type $R_3P=O$, où il n'y a plus qu'un oxygène (qui, ici, est hémipolaire), peut former une combinaison d'addition avec un acide, dont la constitution ne peut être représentée que par $[R_3P(OH)]^+ Br^-$.

On a tendance, de plus en plus, à considérer comme dérivés phosphonium, des corps auxquels on a attribué jusqu'à présent des formules à P substitué directement par cinq radicaux (dérivés appelés «*quasiphosphoniums*» par G. M. Kosolapoff²⁾).

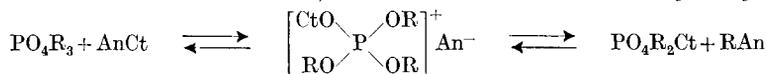
Ces complexes peuvent subir deux sortes de transformation:

1. Une réaction d'*interposition*, selon



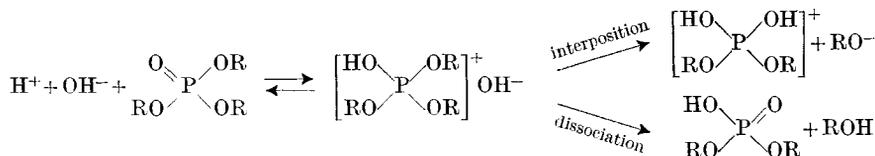
Après cette transposition l'ion RO^- va former une molécule d'alcool avec un proton, p. ex. celui du cation complexe résultant de l'interposition de OH^- , et on aura réalisé la scission d'une fonction ester.

2. Une réaction de *dissociation*, inverse de la réaction d'addition qui a donné naissance au cation complexe. Si la dissociation se fait avec détachement du cation, elle régénère l'ester primitif; si elle se fait avec détachement de R, elle constitue la scission hydrolytique.



Il s'agit maintenant de montrer la réalité, en milieu aqueux, de ces quatre types de réactions de scission; pour l'acidolyse et l'halolyse en absence d'eau, voir respectivement notre 1ère communication³⁾ et un prochain mémoire; nous donnons dans la partie expérimentale nos mesures de la vitesse de basolyse du phosphate d'éthyle par diverses bases dans l'alcool absolu à 37,8°.

a) L'existence de la réaction d'*hydrolyse sensu stricto* n'a pas besoin d'être démontrée. Elle se fera selon le schéma suivant:



¹⁾ R. H. Pickard & J. Kenyon, Soc. **89**, 262 (1906).

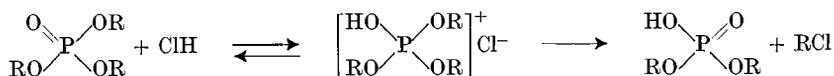
²⁾ G. M. Kosolapoff, Organophosphorus Compounds, New-York 1950.

³⁾ Loc. cit. p. 660; pour l'acidolyse du phosphate d'éthyle par d'autres acides que PO_4H_3 , voir A. E. Arbuzov & P. I. Alimov, Chem. Abstr. **46**, 419e.

Les données dont nous disposons ne nous permettent pas d'établir la part relative, dans la transformation du complexe intermédiaire, de la réaction respectivement de dissociation et d'interposition.

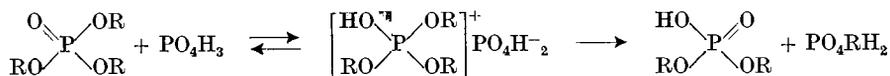
b) La réalité de l'*acidolyse* ressort notamment des deux observations nouvelles que voici :

1. Traité par de l'acide chlorhydrique aqueux dilué, le phosphate d'éthyle forme du chlorure d'éthyle selon :



et ceci dans des conditions où la formation de chlorure d'éthyle ne saurait résulter d'une estérification, par l'acide chlorhydrique, d'éthanol mis en liberté par «hydrolyse». *E. Blumenthal & J. B. M. Herbert*¹⁾ ont déjà observé, lors de la scission de phosphate de méthyle dans ClH dilué (2,5 %) en présence de H₂¹⁸O, que l'acide chlorhydrique, utilisé en quantité très inférieure à la théorie (0,18 moles pour 2 PO₄R₃), est retrouvé après la scission, intégralement comme chlorure de méthyle.

2. Traité par de l'acide orthophosphorique aqueux de concentration suffisante, le phosphate d'éthyle donne naissance à de l'acide diéthylphosphorique, une partie de l'acide orthophosphorique étant transformée en acide monoéthylphosphorique selon :



Ceci de nouveau dans des conditions où une estérification, par l'acide phosphorique aqueux, d'éthanol mis en liberté par hydrolyse, est absolument exclue. Sur l'impossibilité d'une estérification de PO₄H₃ et d'alcool éthylique en solution aqueuse diluée, voir notre 1^{re} communication.

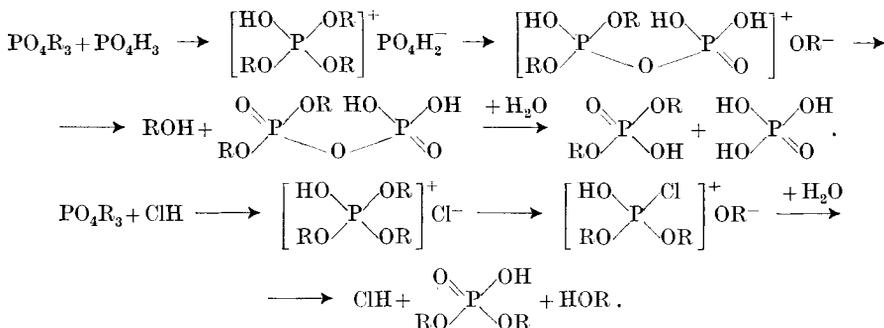
Par ailleurs, *A. Desjoberg*²⁾ notamment a montré qu'en présence d'acide de concentration supérieure à la normalité, les vitesses d'hydrolyse des acides mono-alcoylphosphoriques dépendent considérablement de la nature de l'acide, les vitesses allant généralement en diminuant dans l'ordre suivant : IH > BrH > ClH > NO₃H > SO₄H₂.

Il va de soi qu'à côté de cette transformation du complexe par dissociation, on ne saurait exclure l'interposition. Celle-ci conduit soit à des anhydrides mixtes (anions provenant d'un oxy-acide) soit à des halogénures d'acyle (anions des acides halogénohydriques), rapidement hydrolysés à leur tour. C'est ce qui explique à notre avis, la «catalyse» de la scission hydrolytique par les acides.

¹⁾ Trans. Faraday Soc. **41**, 611 (1945).

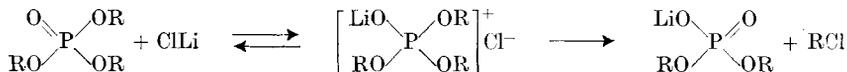
²⁾ Loc. cit.

Exemples :



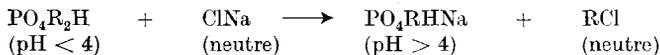
c) La *basolyse* (c'est-à-dire une scission alcaline avec participation du cation) se manifeste par le fait que, à des pH identiques, le phosphate d'éthyle est scindé à des vitesses différentes par les diverses bases. La réaction se fait par interposition puisqu'en présence de H_2^{18}O , l'alcool libéré est exempt de ^{18}O (*Blumenthal & Herbert, loc. cit.*).

d) La possibilité d'une scission en milieu aqueux, avec intervention respectivement d'un cation et d'un anion autres que ceux que l'eau, c'est-à-dire une scission par un sel, ce que nous appelons *halolyse*, ressort notamment de l'observation suivante: lorsqu'on chauffe en solution aqueuse du phosphate d'éthyle p. ex. avec du chlorure de lithium, on constate la disparition d'ions chlore (formation de chlorure d'éthyle qui se dégage). Celle-ci se produit dès le début de la réaction, c'est-à-dire à un moment où il n'y a encore ni alcool ni acide; elle est représentée par l'équation suivante:

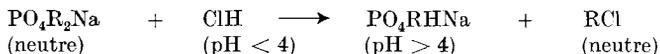


On observe en outre une variation du pH, inexplicable par le seul effet d'une simple hydrolyse qui, elle, provoquerait une augmentation constante de l'acidité. Or, le pH, qui commence par s'abaisser, passe par un minimum pour augmenter à nouveau. Cela ne s'explique que par la superposition à l'hydrolyse, soit d'une halolyse, soit d'une acidolyse portant sur les esters phosphoriques secondaires, selon les schémas A et B.

A. Diminution d'acidité par halolyse:



B. Diminution d'acidité par acidolyse:



La part de chacune de ces réactions a-d dépend de la concentration des ions intéressés et de leur nature. La réaction qui nous paraît être responsable de la vitesse globale de la scission est, respectivement la dissociation qui comporte la scission $\text{P}-\text{O}-\text{R} \rightarrow \text{PO}^- + \text{R}^+$, et l'interposition, qui comporte la scission $\text{P}-\text{OR} \rightarrow \text{P}^+ + \text{OR}^-$. En milieu neutre et acide, la dissociation semble l'emporter sur l'inter-

position, sans que nous puissions pour le moment, évaluer les parts respectives des deux types de réaction. En milieu alcalin, c'est l'interposition qui paraît prépondérante.

Quant à la dissociation, il n'est pas exclu que l'oxygène de $P:\ddot{O}:R$ doive d'abord coordiner un proton ou un cation, comme on l'admet pour l'hydrolyse acide des esters carboxyliques. Une paire supplémentaire des électrons de l'oxygène serait alors fixée, électrons qui en absence de la particule coordinante, participeraient à l'une des liaisons $P:\ddot{O}:R$ ou $P:\ddot{O}:R$.

Effets de sel: l'halolyse permet à notre avis de rendre compte d'une partie de ces phénomènes. Lorsqu'on a ajouté à un milieu hydrolysant contenant l'acide $An-H$, un sel $AnCt$, on augmente la concentration des anions et des cations, sans modifier beaucoup la concentration des protons (lorsqu'il s'agit d'un acide fort), qui fournissent la même quantité de cations complexes (ester- H^+) qu'auparavant; à ceux-ci s'adjoindront de nouveaux cations complexes (ester- Ct^+). La concentration de l'anion étant accrue, la transformation du complexe se fera plus rapidement: la vitesse d'hydrolyse se trouvera par conséquent augmentée.

Lorsqu'on ajoute par contre à une solution de l'acide An_1H , un sel d'un autre acide An_2H qui en lui-même est un catalyseur d'hydrolyse moins actif que l'acide An_1H (p. ex. SO_4H_2 , moins actif que ClH), on établira une concurrence entre les anions An_1 , plus actifs, et les anions An_2 , moins actifs, qui pourra se traduire aux concentrations moyennes, par une baisse de la vitesse d'hydrolyse, baisse qui, à une concentration plus élevée, disparaîtra.

Remarque: Dans l'hydrolyse acide du phosphate d'éthyle, nous avons remarqué la formation notable d'éther. Avec le phosphate de méthyle, *Blumenthal & Herbert*¹⁾ l'ont observée également en milieu alcalin. Cet éther a probablement une origine qui n'a rien à voir avec les mécanismes décrits ci-dessus; il s'agit plutôt d'une réaction d'alcovylation d'alcool, où intervient le caractère de non-saturation coordinative de l'oxygène de ce dernier. La dissociation de PO_4Me_3 en métaphosphate de méthyle monomoléculaire + diméthyléther, formulée par ces auteurs, nous paraît extrêmement improbable.

III. Hydrolyse des acides phosphoriques mono- et diestérifiés.

L'addition d'un cation sur l'oxygène à liaison hémipolaire ne peut se faire que sur une particule neutre, telle PO_4R_3 . Sur une particule chargée ($PO_4R_2^{-1}$; PO_4R^{-2}), respectivement un et deux cations doivent d'abord former la molécule non ionisée PO_4R_2Ct , PO_4RCt_2 , avant qu'un nouveau cation ne s'additionne pour former le complexe.

La difficulté croissante de l'hydrolyse des acides alcoylphosphoriques, surtout en milieu alcalin, à mesure que le nombre des fonctions esters diminue, apparaît ainsi comme un phénomène pré-

¹⁾ Trans. Faraday Soc. **41**, 611 (1945).

visible, indépendant du contenu d'énergie des fonctions esters. D'une manière semblable, l'acide pyrophosphorique, anhydride pourtant riche en énergie, n'est pas hydrolysé en milieu alcalin; dès que le pH atteint une valeur où chaque phosphore est relié à deux oxygènes porteurs de charges négatives ($P_2O_7^{-4}$, pH 9), l'hydrolyse devient extrêmement lente¹).

Les acides sont en général moins ionisés que leurs sels. C'est donc en milieu acide que la proportion des molécules non ionisées est maximum. C'est donc aussi en milieu acide que dans le cas des acides monoalcoylphosphoriques, un cation phosphonium se formera le plus facilement. L'hydrolysabilité des acides monoalcoylphosphoriques (très stables en milieu alcalin) en milieu acide et la catalyse de cette réaction par les protons sont une conséquence de ce fait. Les trois protons une fois fixés sur les oxygènes d'un acide monoalcoylphosphorique, on est ramené au cas de la transformation d'un « sel de phosphonium ».

Pour les sels d'acides phosphoriques diestérifiés, où le phosphore est porteur d'un seul oxygène chargé positivement, la saponification en milieu alcalin pourra encore se faire.

On conçoit que la saponification soit facilitée lorsque le cation de la base est polyvalent et qu'il se prête plus facilement à la formation d'une liaison covalente avec un atome d'oxygène. Pour que le complexe phosphonium soit formé, il suffira de la rencontre, avec l'acide alcoylphosphorique, de deux cations bivalents ou d'un cation bivalent et d'un autre monovalent, ou encore d'un unique cation trivalent.

Nous pouvons effectivement constater la très forte catalyse produite par les ions alcalinoterreux dans le cas de la scission d'une liaison phosphorique suffisamment riche en énergie. Ainsi, la saponification du pyrophosphate²) en milieu alcalin bouillant, nulle en présence d'ions Na^+ , devient très rapide, lorsqu'on y ajoute des ions Ca^{+2} , quoiqu'elle se passe alors en système hétérogène. De même le mono-phénylphosphate, qui n'est pas hydrolysé à 80° par la soude caustique diluée, est nettement quoique lentement hydrolysé à cette température, en présence d'ions Ba^{+2} .

La catalyse de la saponification des esters phosphoriques par les gels d'hydroxyde de lanthane constatée par *E. Bamann & M. Meisenheimer*³) est, selon nous, attribuable au même fait.

La vitesse de l'hydrolyse des esters phosphoriques mono- et diestérifiés dépendra dès lors, comme celle des esters neutres, non seulement de la présence d'un acide ou d'une base, mais des concentrations et des charges des ions présents dans la solution (force

¹) *L. M. Postnikov*, Vestnik Moskov, Univ. 1950, 5, N° 5, 63; Chem. Abstr. 45, 459d, cité par Tables of Chemical Kinetics, U. S. Dpt. of Commerce; voir aussi *S. L. Friess*, Am. Soc. 74, 4027 (1952), et *J. R. van Wazer*, Am. Soc. 74, 4977 (1952).

²) En collaboration avec *Pierre Stucki*, à paraître.

³) *B. 71*, 1711 (1938) et *E. Bamann* et coll., *B. 81*, 442, 451, 455 et 463 (1948); Arch. Pharm. 283, 4 (1950) et Angew. Ch. 52, 186 (1939).

ionique), et aussi de leur nature. Si donc l'étude de l'hydrolyse d'un ester à pH défini dans un mélange tampon élimine la possibilité de variation de la concentration d'une sorte de particules catalysatrices particulièrement actives, les protons, il n'en reste pas moins que cette hydrolyse reste la somme de plusieurs réactions dont les parts respectives sont réglées entre autres par la composition et la concentration des constituants du tampon. C'est peut-être là qu'est à rechercher l'explication du minimum et du maximum présentés par la courbe des vitesses d'hydrolyse des acides alcoylphosphoriques en fonction du pH.

IV. De l'hydrolyse des esters en général.

L'hydrolyse des esters à oxygène hémipolaire implique la fixation d'un cation sur cet oxygène, suivie de l'intervention d'un anion. Cette intervention de l'anion peut se faire de deux manières: soit fixation de l'anion sur l'atome central lorsque la coordination maximum de ce dernier n'est pas encore atteinte dans l'ester, soit réaction de l'anion avec l'un des groupements $-OR$ de la fonction ester par un processus d'interposition ou par élimination du groupement $R-An$. La facilité avec laquelle se dérouleront tous ces derniers processus est fonction essentiellement de deux facteurs: 1. le degré de non saturation coordinative de l'atome central de la fonction acide dans le groupement ester; 2. la tendance qu'aura cet atome central, s'il n'est pas encore saturé coordinativement dans la fonction ester, de passer effectivement à un degré de coordination supérieur, où, exprimé autrement, la stabilité des dérivés de degré de coordination supérieur à celui dans lequel se trouve l'ester.

1. Effectivement, on constate que les esters à oxygène hémipolaire peuvent être classés en deux catégories. Les uns sont décomposés immédiatement, ou presque, au contact de l'eau, et les autres sont difficiles à scinder par la simple action de l'eau. En passant en revue les principaux types d'esters de l'une et de l'autre catégorie, nous verrons que les esters à hydrolyse très rapide sont sans exception des dérivés dans lesquels la fonction acide possède un atome central non saturé coordinativement et donnant facilement naissance à des dérivés de degré de coordination plus élevé et qui sont relativement stables; dans la deuxième catégorie se trouveront des esters répondant aux définitions suivantes: ou bien leur fonction acide est déjà saturée coordinativement et se trouve être parfaitement stable sous cette forme, ou bien elle n'est pas saturée coordinativement, mais alors les combinaisons de degré de coordination supérieur ne sont plus stables, du moins lorsqu'elles comportent un groupe $-OH$ fixé sur l'atome central, et n'ont donc pas tendance à se former.

2. Quant aux dérivés du type $X(OR)_n$, leur saponification peut se faire selon deux mécanismes: α) addition d'un ion (H^+ ou OH^-) sur l'atome central X ; mais cela n'est possible que si X est non

saturé coordinativement dans l'ester et si les dérivés de degré de coordination supérieur ainsi formés ont une certaine stabilité; β) intervention du caractère non saturé de l'atome d'oxygène telle qu'elle se fait dans la scission des éthers R—O—R. Seuls les esters X(OR)_n, répondant à la possibilité α) et formant facilement des dérivés à degré de coordination supérieur de X, sont facilement saponifiés par l'eau; tous les autres le seront très lentement.

Le comportement des esters confirme ces règles générales.

1a) *Esters à atome central non coordinativement saturé, porteur d'un oxygène à liaison hémipolaire*¹⁾: esters hypochloreux²⁾, perchloriques³⁾, sulfureux⁴⁾, sulfoniques⁵⁾, sélénieux⁶⁾, tellureux⁷⁾, chromiques⁸⁾, molybdiques⁹⁾, nitreux¹⁰⁾, vanadiques¹¹⁾, de l'acide du vanadium (IV)¹²⁾, arséniques¹³⁾.

1b) *Esters avec un oxygène à liaison hémipolaire, à atome central coordinativement saturé ou à atome central non coordinativement saturé, mais dont les combinaisons de degré de coordination supérieur ne sont plus stables-dès qu'il y a des fonctions —OH*: esters sulfuriques¹⁴⁾, sulfoniques¹⁵⁾, orthotellurique¹⁶⁾, nitriques¹⁷⁾, phosphoriques¹⁸⁾, phosphoniques¹⁹⁾, carboniques²⁰⁾ et carboxyliques²¹⁾.

1) Nous avons rendu cette bibliographie aussi complète que possible, en nous bornant toutefois à indiquer uniquement les derniers articles parus, à moins que ceux-ci omettent de mentionner les articles précédents.

2) *M. C. Taylor* et coll., *Am. Soc.* **47**, 395 (1925). *Hypobromite d'éthyle*, connu seulement en solution: *K. Meinel*, *Ann.* **516**, 231 (1936) et *P. D. Bartlett & D. S. Tarbell*, *Am. Soc.* **58**, 466 (1936); *hypiodite d'éthyle*, idem: *A. A. Petrov*, *Chem. Abstr.* **38**, 1467₁ et 3278₂; pas de renseignements sur leur hydrolyse.

3) *J. Meyer & W. Spormann*, *Z. anorg. Ch.* **228**, 341 (1936).

4) *W. Voss* et coll., *A.* **485**, 258 (1931); *B.* **67B**, 1916 (1934); voir aussi *L. P. Kyrides*, *Am. Soc.* **66**, 1006 (1944).

5) *H. Phillips*, *Soc.* **1925**, 2552 en particulier 2553.

6) *J. Meyer & W. Wagner*, *B.* **55**, 1216 (1922); voir aussi *W. Strecker & W. Daniel*, *A.* **462**, 191 (1928) et *N. N. Melnikov & M. S. Rokitskaya*, *Ž. obšč. Chim.* **7**, 1532 (1937), *C.* **1938**, I, 572.

7) *H. Meerwein & Th. Bersin*, *A.* **476**, 113 en particulier p. 147 (1929).

8) *H. Wienhaus & W. Treibs*, *B.* **56**, 1648 (1923), voir aussi *F. H. Westheimer* et coll., *Am. Soc.* **73**, 65 (1951) et **74**, 4383 (1952).

9) *A. Rosenheim & A. Bertheim*, *Z. anorg. Ch.* **34**, 437 (1903).

10) *A. Skrabal* et coll., *Z. physikal. Ch. A.* **183**, 345 (1939) et **181**, 449 (1938).

11) *G. Canneri & D. Cozzi*, *G.* **74**, 13 (1944), *C.* **1944**, 1275; *W. Prandl & L. Hess*, *Z. anorg. Ch.* **82**, 103 (1913); voir aussi *A. Hall*, *Soc.* **51**, 751 (1887).

12) *P. Brauman*, *C. r.* **198**, 1237 (1934) et **192**, 166 (1931).

13) *J.-M. Craft*, *Bl.* **14**, 99 (1870) et *C. r.* **64**, 700 (1867).

14) *G. H. Green & J. Kenyon*, loc. cit.

15) *K. G. Karlsson*, *Z. anorg. Ch.* **145**, 1, en particulier p. 47 (1925).

16) *H. Meerwein & Th. Bersin*, loc. cit., en particulier p. 147.

17) *J. W. Baker & D. M. Basty*, loc. cit. et *J. S. McKinley-McKee*, loc. cit.

18) Voir introduction.

19) *A. E. Arbusow*, *Chem. Abstr.* **42**, 4546b (1948); *M. I. Kabachnik*, *Chem. Abstr.* **42**, 5845g (1948) et *G. M. Kosolapoff*, ouvrage cité p. 139.

20) *N. F. Miller & L. O. Case*, *Am. Soc.* **57**, 810 (1935) et *M. H. Palomaa* et coll., *B.* **72B**, 313 (1939).

21) Hydrolyse intensément étudiée; voir pour l'acétate de méthyle, *J. S. McKinley & E. A. Moelwyn*, *Trans. Faraday. Soc.* **48**, 251 (1951).

2a) *Esters à atome central non coordinativement saturé, non porteur d'un oxygène à liaison hémipolaire*: esters boriques¹⁾, phosphoreux²⁾, (très probablement phosphoneux RPO_2R_2 et phosphineux R_2POR), arsénieux³⁾, antimonieux⁴⁾, titaneux et titaniques⁵⁾, germaniques⁶⁾ et autres alcoolate, voir p. ex.⁷⁾.

2b) *Esters à atome central coordinativement saturé, non porteur d'un oxygène à liaison hémipolaire*: orthocarbonates, orthocarboxylates, acétals, éthers⁸⁾, orthosilicates⁹⁾.

L'hydrolyse des esters des groupes 1a et 2a est toujours extrêmement rapide, même à froid; seules des causes secondaires, trop grande insolubilité dans l'eau, gros volumes des restes d'alcools (alcoyles très ramifiés p. ex.) peuvent ralentir un peu la réaction.

Dans tous les corps du groupe 2a, la non-saturation coordinative de l'atome central est évidente; celle de cet atome vis-à-vis de l'oxygène pour les esters du groupe 1a est aussi évidente pour Cl (dans ClOH), S, Se, Cr, Mo, N^{III}, V^{IV}; elle est également probable pour les esters de V^V et As^V, ces atomes ayant des diamètres notablement plus grands¹⁰⁾ que les atomes qui les précèdent dans la colonne correspondante du système périodique. La non-saturation au point de vue coordinatif du Cl des perchlorates n'est pas évidente, mais l'on sait également que le chlore a un grand rayon atomique, et que l'acide perchlorique forme des hydrates comportant jusqu'à 3,5 molécules d'eau, ce qui ne paraît pas attribuable uniquement à la formation de sels d'oxonium.

Le prototype des esters du groupe 1b est fourni par les *esters neutres de l'acide orthophosphorique*; les réactions qui interviennent dans leur hydrolyse et leurs transformations en général sont toujours lentes.

Les données publiées au sujet des dérivés de l'acide phosphoreux mono- et diestérifiés ne permettent pas encore une discussion de leur hydrolyse¹¹⁾.

¹⁾ *A. Scattergood et coll.*, Am. Soc. **67**, 2150 (1945), voir aussi *L. H. Thomas*, Soc. 1946, 820, 824.

²⁾ Phosphites tertiaires: *A. E. Arbusow et coll.*, Chem. Abstr. **42**, 4932g et *M. I. Kabachnik*, Chem. Abstr. **42**, 5845f (1948).

³⁾ *A. Dupire*, C. r. **214**, 82 (1942); voir aussi *P. Pascal & A. Dupire*, C. r. **195**, 14 (1932).

⁴⁾ *P. Fromm*, Bl. **14**, 883 (1845) et *J.-M. Craft*, C. r. **64**, 700 (1867); *A. Meerwein & Th. Bersin*, loc. cit.

⁵⁾ *R. J. Speer*, J. Org. Chem. **14**, 655 (1949) et *N. M. Cullinane & S. J. Chard*, Nature **164**, 710 (1949).

⁶⁾ *D. L. Tabern*, Am. Soc. **47**, 2039 (1925).

⁷⁾ *H. Funk & E. Rogler*, Z. anorg. Ch. **252**, 323 (1944) et *A. Meerwein & Th. Bersin*, loc. cit.

⁸⁾ Voir entre autres, *J. N. Brønsted & W. F. K. Wynne-Jones*, Trans. Faraday Soc. **25**, 59 (1929); orthoformiate d'éthyle: *A. Skrabal*, M. **45**, 19, 95 (1924); *H. S. Harned & N. N. T. Samaras*, Am. Soc. **54**, 1 (1932); voir aussi *F. Brescia & V. K. La Mer*, Am. Soc. **62**, 612 (1940) et **60**, 1962 (1938); esters orthocarboniques: *A. Skrabal & M. Baltadschiera*, M. **45**, 95 (1924).

⁹⁾ Littérature abondante, voir *R. Aelion et coll.*, loc. cit.; *L. Solana & E. Moles*, Anales Soc. Española Física Quim. **28**, 171 (1930), C. **1930**, I, 2223 et *W. Wardlaw & D. C. Bradley*, Research (London) **3**, 462 (1950), Chem. Abstr. **45**, 1012c.

¹⁰⁾ *E. Bergmann & L. Engel*, Z. Physikal. Ch. B. **13**, 247 (1931).

¹¹⁾ *P. Nylén*, C. **1936**, I, 2736; *M. Janczak*, C. **1927**, I, 2980; *T. Milobendzki*, B. **45**, 298 (1912); *W. Gerrard*, Soc. **1944**, 85.

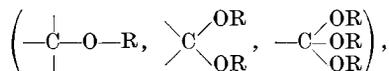
Dans le groupe 1 b, les *esters nitriques*¹⁾, dont l'inertie aux réactifs provoquant l'hydrolyse est très grande, nous paraissent être le cas d'un ester dont les combinaisons à degré de coordination supérieur ne sont pas stables, en tout cas pas lorsqu'elles comportent un -OH. L'atome d'azote a un très petit rayon (0,55 Å; cf. Cl.1,07; B 1,02; P 1,18; As 1,22 Å)²⁾ et l'on peut admettre qu'un oxygène supplémentaire n'arrive plus à se placer à côté de trois autres, tout comme on n'arrive pas à fixer un quatrième reste aromatique sur un N qui en a fixé déjà trois. Le corps NO₄Na₃, seul dérivé avec un N tétracoordiné par rapport à l'oxygène, dont nous avons trouvé mention, est instantanément décomposé par l'eau³⁾.

Les *esters carboxyliques* occupent une position intermédiaire. Le C peut évidemment devenir tétracoordiné vis-à-vis de l'oxygène (esters orthocarboniques, p. ex.). Mais déjà dans le cas de la tricoordination avec trois oxygènes, les composés deviennent instables dès qu'ils possèdent un groupe -OH sur le carbone (p. ex. CO₃HR); un composé tétracoordiné avec trois oxygènes (dont un -OH) et un radical, tel qu'il faut en prévoir la formation dans l'hydrolyse proprement dite des esters carboxyliques, sera encore moins stable; d'où la lenteur de la scission de ces esters par l'eau en absence de H⁺ ou OH⁻ en excès. Des effets activateurs spécifiques dans l'hydrolyse de ces esters ont été constatés aussi bien pour les bases⁴⁾ que pour les acides⁵⁾ et les sels⁶⁾. Nous avons pu constater l'acidolyse p. ex. du lactate d'éthyle par ClH et PO₄H₃ aqueux (formation respectivement de ClC₂H₅ et de PO₄H₂C₂H₅).

Dans les *esters sulfuriques*, nous considérons le soufre comme coordinativement saturé vis-à-vis de l'oxygène; nous n'avons pas trouvé mention d'un corps d'indice de coordination supérieur vis-à-vis de l'oxygène, qui fût stable en présence d'eau. Ici encore, l'acidolyse a déjà été observée⁷⁾; quant à l'halolyse, elle est représentée p. ex. par l'alcoylation des phénates par SO₄R₂.

Les acides sulfuriques monoestérifiés se comportent comme les acides phosphoriques partiellement estérifiés: hydrolyse catalysée par les protons, très ralentie en milieu alcalin où toutefois la réaction reste catalysée par les ions de la base. D'après G. H. Green & J. Kenyon⁸⁾, la constante de la vitesse d'hydrolyse alcaline de l'hydrogénosulfate de méthyle croît en raison directe de la concentration des cations.

Dans le groupe 2 b, pour les dérivés du carbone, la labilité des liaisons C-O,



1) Voir note 5, p. 2591.

2) Voir note 10, p. 2601.

3) E. Zintl & W. Morawietz, Z. anorg. Ch. **236**, 372 (1938).

4) J. Meyer, Z. anorg. Ch. **115**, 212 (1921).

5) F. Bürki, Helv. **1**, 231 (1918) et L. Berczeller, Öster. Chem. Ztg. [2] **22**, 66 (1919).

6) Par. ex. R. A. Robinson, Trans. Faraday Soc. **26**, 217 (1930).

7) R. Kremann, M. **28**, 13 (1907).

8) Loc. cit.

augmente avec le nombre des fonctions $-OR$ sur un même atome de carbone, et l'on constate ici que l'hydrolyse acide est toujours infiniment plus facile que l'hydrolyse alcaline. Explication: le seul élément non saturé coordinativement est l'oxygène; il fixe facilement un proton, mais la fixation d'un cation plus gros n'a pas lieu ou est très difficile.

Ici aussi, on retrouve dans l'hydrolyse, l'influence de la nature des acides: les acides halogénohydriques, IH notamment, sont particulièrement efficaces. Comparer le dosage des méthoxyles selon *J. Zeisel*, qui est une acidolyse, puisque le reste méthyle de l'éther $ROCH_3$ est détaché quantitativement comme iodure de méthyle par l'acide iodhydrique concentré.

Les orthosilicates sont relativement lentement hydrolysés par l'eau. Leur hydrolyse est fortement catalysée par les acides. Elle l'est toutefois aussi par les bases, mais dans ce dernier cas, la réaction semble être assez compliquée (possibilité pour Si d'être plus que tétracoordiné vis-à-vis de l'oxygène¹).

Partie expérimentale.

I. Exemples d'acidolyse en milieu aqueux.

1. *Phosphate d'éthyle + acide chlorhydrique 1-n.* On chauffe au reflux pendant 2 h. 15, une solution de 24,4 mmol. PO_4Et_3 dans 50 cm³ ClH 1-n. en recueillant dans une éprouvette plongée dans un mélange acétone-neige carbonique, le chlorure d'éthyle qui se dégage. On titre une prise aliquote de la solution après la chauffe; consommations (rapporté au tout): $Mé^2$) 58,8 méq. $Phph$ 9,8 méq. $NaOH$, Cl^- 34,6 méq. $AgNO_3$ (sur la prise titrée par la soude, qu'on a d'abord ramenée à pH 7 par NO_3H ; indicateur: chromate de potassium).

L'alcool éthylique ne réagit pas avec l'acide chlorhydrique, même à l'ébullition³).

Or, le titrage de la solution montre que 18,6 méq. d'acidité ont été libérés, tandis que 15,4 méq. Cl^- ont disparu.

Le nombre d'éthoxyles scindés est dès lors de 34,0 méq., si on néglige l'hydrolyse (très peu importante) qu'a pu subir ClC_2H_5 avant son dégagement; la transformation est donc aux 55% env. une hydrolyse et aux 45% une acidolyse. Dans ces conditions, l'acidolyse par ClH est presque aussi rapide que l'hydrolyse; comme le milieu chlorhydrique 1-n. contient 53,5 mol. H_2O pour 1 mol. ClH , l'acidolyse est 53 fois plus fréquente que l'hydrolyse.

2. *Lactate d'éthyle + acide chlorhydrique concentré (35%)*: on chauffe au reflux pendant 1 h. $\frac{1}{4}$ une solution de 50 mmol. (5,9 g) de lactate d'éthyle dans 50 cm³ ClH conc.; dans une éprouvette refroidie comme ci-dessus, on condense le gaz qui se dégage à travers un tube à chaux sodée + $NaOH$. Dès le début de la chauffe, un liquide se condense. Recueilli 0,65 g ClC_2H_5 (10 mmol.) (odeur de chlorure d'éthyle, liquide entièrement volatil à la température ordinaire et combustible).

L'acidolyse de cet ester pourtant rapidement hydrolysable a donc été de l'ordre de 20%.

3. *Phosphate d'éthyle + acide phosphorique env. 3,6-m.* On chauffe dans un bain-marie bouillant, le mélange de 15,100 g PO_4Et_3 , 9,516 g PO_4H_3 à 84% (7,99 g PO_4H_3) et 1,622 g H_2O , (proportions moléculaires 24,1 : 24, 45 : 51,5), dans un erlenmeyer rôdé, et titre en fonction du temps.

¹) Voir note 4, p. 2591.

²) « $Mé$ », « $Phph$ », sont les consommations respectivement au méthylorange et à la phénolphthaléine; « Cl^- » = quantité d'ions chlore. ³) *J. F. Norris*, *Am.* **38**, 627 (1907).

Les titrages effectués sur des prises pesées d'environ 1 cm³, sont rapportés au volume unitaire de 1 cm³.

Durée de chauffe en h.	0	15 ¹ / ₄	51	87	141	214	333	341
milliéq. Mé	3,25	3,7	4,15	5,0	5,2	5,95	?	6,55
„ Phph	3,2	3,25	3,35	3,5	3,45	3,75	3,9	4,0
„ Ag ¹)	3,4	3,2	3,0	2,7	2,05	1,7	2,25	2,45
PO ₄ H ₃ disparu en % . . .	0	6	12	21	32	52	35	29

La dernière ligne indique la diminution de PO₄H₃ libre, due à sa transformation, dans l'acidolyse de PO₄Et₃, en acide éthylphosphorique. Ce dernier, produit à la fois par cette réaction et par hydrolyse de PO₄H₂Et, s'accumule dans la solution et subit progressivement à son tour une hydrolyse. La diminution de la teneur en acide phosphorique libre s'arrête dès que le taux de consommation de cet acide dans l'acidolyse est dépassé par celui de l'hydrolyse de l'acide éthylphosphorique. C'est ce qui explique que la teneur en PO₄H₃ passe par un minimum.

A 214 h., 1,7 mmol. de PO₄H₃ ont disparu, ayant acidolysé 1,7 mmol. de PO₄Et₃. En même temps, l'augmentation de l'acidité au méthylorange, indiquant le nombre de molécules PO₄Et₃ ayant perdu un éthoxyle, est de 2,70. L'hydrolyse a donc porté sur 2,7—1,7 = 1,0 mmol. de PO₄Et₃ et représente 37%; il reste 63% pour l'acidolyse, ce chiffre étant un minimum, puisque nous n'avons pas tenu compte de la scission lente mais perceptible de PO₄H₂Et.

Il résulte de la comparaison des vitesses de scission des éthoxyles (hydrolyse + acidolyse) dans nos essais d'acidolyses chlorhydrique et phosphorique, que l'acide chlorhydrique est beaucoup plus actif que l'acide phosphorique. Il s'avère également un meilleur catalyseur de l'hydrolyse que ce dernier.

Sont libérés à 100°:

dans ClH 1-n. et PO₄Et₃ 0,488-m. en 2 h. $\frac{1}{4}$, 46,5% des EtO— libérables,

dans PO₄H₃ et PO₄Et₃ 3,7-m. en 15 h. $\frac{1}{4}$, 4% des EtO— libérables,

dans PO₄H₃ 0,55-m. et PO₄Et₃ 0,55-m. en 24 h. $\frac{1}{4}$, 5,5% des EtO— libérables; donc respectivement les 25,5%, 2,3% et 5,5% des EtO— libérables sont transformés en alcool (hydrolyse sensu stricto).

4. *Lactate d'éthyle + acide phosphorique env. 5-m.* On chauffe en éprouvette scellée, 2 h. à 100°, le mélange de 789 mg (8,05 mmol.) PO₄H₃, 950 mg (8,05 mmol.) lactate d'éthyle et 400 mg (22,2 mmol.) H₂O, reprend par 40 cm³ de NaOH 0,5-n., fait bouillir pendant 30 min. pour saponifier les acides lactyl-lactiques éventuellement formés, amène au pH du virage de la thymolphthaléine par NO₃H 1-n., et titre rapidement la 3^{ème} acidité phosphorique: 7,3 méq., par conséquent PO₄H₃ disparu: 0,75 mmol.

L'acide éthylphosphorique a été identifié au cours d'un essai parallèle, par cristallisation de son sel de Ca⁺²: la solution très diluée du mélange réactionnel a été amenée au pH 8,5 (rose de Phph) par addition d'une suspension de Ca(OH)₂; le filtrat du précipité de (PO₄)₂Ca₃ a été concentré; les cristaux obtenus à chaud furent lavés à l'alcool et recristallisés dans un mélange alcool-eau (1:1) où ils sont solubles à froid, et peu solubles à chaud (le lactate de calcium est soluble dans l'eau et un peu dans l'alcool, et sa solubilité augmente avec la température). Obtenu 1,0 g (env. 6 mmol.) pour 100 mmol. lactate d'éthyle hydrolysé dans le mélange PO₄H₃, lactate d'éthyle, eau, de proportions moléculaires 1:1:3. L'identification qualitative de ce corps comme éthylphosphate de calcium a été complétée par la recherche du P: la réaction négative au nitromolybdate d'ammonium devient très forte après fusion alcaline.

¹) «Ag» est la consommation de la 3^{ème} acidité phosphorique, titrée selon G. Brunisholz, Helv. **30**, 2028 (1947).

L'acidolyse a été de 9,3% dans le 1er essai (diminution de 0,75 méq. titrables à Ag sur 8,05), et de 6% au moins dans le 2ème (calculé sur l'éthylphosphate isolé). Comme le dernier mélange contenait 3 fois plus de molécules d'eau que de PO_4H_3 , l'acidolyse paraît ici 3 à 4 fois moins fréquente que l'hydrolyse.

Dans les conditions de ces essais de phosphorolyse (plus de 1 molécule d'eau par molécule de PO_4H_3) il n'y a pas d'estérification perceptible de l'alcool éthylique, aux températures et aux durées appliquées.

II. Exemples de basolyse d'esters phosphoriques.

1. *Vitesses de scission comparées de PO_4Et_3 par NaOH et $\text{Ca}(\text{OH})_2$ dans l'eau.* Deux prises de 963 mg PO_4Et_3 (5,28 mmol.) sont dissoutes dans 10 cm³ d'eau, additionnées de 10 cm³ respectivement de NaOH 0,026-n. et de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 0,026-n., en présence de phénolphtaléine, et plongées dans un bain-marie bouillant. Dès qu'une prise est décolorée, on ajoute une nouvelle portion de 10 cm³ de la solution de la base respective. Voici les temps nécessaires pour la décoloration, exprimés en minutes. Malgré une concentration moitié moindre des ions Ca^{+2} , ceux-ci provoquent une hydrolyse plus rapide, à pH égal, que les ions Na^{+1} .

Base utilisée	1re addition	2e addition	3e addition
NaOH	118	172	180
$\text{Ca}(\text{OH})_2$	88	142	120

2. *Vitesses de scission correspondantes de PO_4Et_3 en milieu alcoolique par NaOH, KOH et LiOH (0,4-n. en alcali et PO_4Et_3).* Trois prises de 20,1 mmol. PO_4Et_3 (3,641g) sont additionnées de solutions dans de l'alcool absolu, respectivement de NaOH, KOH et LiOH et portées à 50 cm³, les quantités et les concentrations des solutions des hydroxydes étant choisies de manière à rendre les solutions 0,4-n. en base, soit la quantité théorique pour la transformation intégrale de PO_4Et_3 en $\text{PO}_4\text{Et}_2\text{Ct}$. La vitesse d'hydrolyse à 37,8° est suivie par des titrages de prises pesées de 2 cm³. Pour ne pas alourdir le texte, nous ne reproduisons pas ici les chiffres de tous les titrages. La réaction est bimoléculaire.

Exemple: consommations de ClH 1-n. pour la neutralisation de LiOH qui subsiste (rapportées à 50 cm³ de sol.).

Durée, h.	21	50½	98½	122½	146½	232	423	613
LiOH en méq.	18,35	16,92	15,50	14,38	13,93	11,12	8,13	6,95
$k \cdot 10^4$ (min ⁻¹)	1,16	1,07	0,99	1,02	1,09	1,29	1,28	1,13

Les moyennes des constantes respectives (temps en minutes) sont: NaOH: 1,80; KOH: 1,53; LiOH: 1,18 fois 10⁻⁴.

3. *Action respective de $\text{Ba}(\text{OH})_2$ et de NaOH aqueux, sur l'acide phénylphosphorique.* 3,22 mmol. $\text{PO}_4\text{H}_2\text{C}_6\text{H}_5$ dans 20 cm³ $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 1-n. chaude¹⁾ sont chauffés dans un bain à 95°. Après 6 h., il y a un précipité très notable. On filtre et remplace le filtrat au thermostat. Après 11 h. ½, nouvelle précipitation, etc. Les précipités sont lavés, suspendus dans SO_4H_2 en excès connu, et neutralisés à l'orangé de méthyle par NaOH. Ces solutions contenant l'acide phosphorique éventuellement présent sous forme de sel monosodique, sont soumises au titrage habituel des 2ème et 3ème acidités de PO_4H_3 ; elles contiennent chaque fois de l'acide phosphorique. Après 62 h. de chauffe, 1,8 mmol. PO_4H_3 ont été libérées.

4,23 mmol. $\text{PO}_4\text{H}_2\text{C}_6\text{H}_5$ dissous dans 20 cm³ NaOH 1-n. et chauffées 20 h. 50 à 95° ne présentent aucune hydrolyse.

¹⁾ Une solution normale de baryte préparée à l'ébullition reste assez longtemps en sur saturation lorsqu'elle se refroidit, ce qui facilite la préparation des solutions.

Il en est de même de 2,63 mmol. de phénylphosphate de Na en suspension fine dans 10 cm³ NaOH 1-n. dans l'alcool absolu, chauffées pendant 7 jours à 80°.

III. Exemples d'halolyse en milieu aqueux.

1. *Formation de ClC₂H₅ par action de Cl₂Ca sur PO₄Et₃ en milieu aqueux.* 18,2 g PO₄Et₃ (0,1 mol.); et 11,1 g Cl₂Ca fondu (0,1 mol.) sont dissous dans le minimum d'eau (volume total 90 cm³) et chauffés à reflux. La solution, homogène à froid, se sépare en deux couches vers 90°, mais paraît homogène à l'ébullition. L'orifice supérieur du réfrigérant est relié à un tube plongeant dans une éprouvette refroidie au mélange neige carbonique-acétone. Le titrage de l'ion chlore dans des prises de la solution montre une disparition progressive de Cl⁻.

Durée, h.:	0	4½	7½	31½	46½	62½	170
Méq. Cl ⁻ :	200	116	109	86,7	74,1	71,4	62,4

Après 2 h. et 4 h. ½, on a recueilli respectivement 0,20 et 0,25 g d'un liquide Eb. 12°, ayant l'odeur caractéristique de ClC₂H₅: traitée par NO₃Ag alcoolique ammoniacal, puis acidulée, une prise de ce liquide fournit avec NO₃H un précipité blanc soluble dans l'ammoniaque.

Les 84 méq. de Cl⁻ disparus après 4 h. ½ correspondent à 0,53 g ClC₂H₅; trouvé 0,45 g. L'acidité titrable au méthyl-orange après 4 h. ½ correspond à 26 méq.; soit une acidité d'environ 0,3-n. La formation de chlorure d'éthyle débute immédiatement et n'exige donc pas la présence d'acide chlorhydrique libre: c'est un effet de l'halolyse.

Un essai à blanc où 100 cm³ d'une solution aqueuse contenant 50 mmol. PO₄H₃, 50 mmol. Cl₂Ca et 50 mmol. C₂H₅OH ont été chauffés à reflux pendant 15 h., n'a pas donné de chlorure d'éthyle; la teneur en Cl⁻ de la solution n'a pas diminué.

2. *Action comparée de ClNa et Cl₂Ca aqueux sur PO₄Et₃.* On chauffe dans un bain-marie bouillant des solutions de chaque fois 29,2 mmol. PO₄Et₃ dans 115 cm³ de sol. 1-m. respectivement de ClNa et de Cl₂Ca. Dans des prises aliquotes, on titre les acidités au méthyl-orange et à la phénolphthaléine, ainsi que l'ion Cl⁻ (ce dernier au pH 5 à 6 par NO₃Ag 0,1-n. en présence de CrO₄K₂).

Durée		6 h. 10	13 h. 10	20 h. 25	40 h. 55	97 h. 10	146 h.
ClNa	Mé	2,92	5,63	7,79	11,21	13,40	13,20
	Phph.	0,08	0,30	0,55	1,50	2,20	6,20
	Cl ⁻	9,42	9,30	9,02	9,02	8,72	pas dosé
Cl ₂ Ca	Mé	3,48	6,34	8,22	9,84	9,52	9,45
	Phph.	0,10	0,36	0,74	2,61	6,48	10,44
	Cl ⁻	18,98	18,80	18,60	13,53	12,40	pas dosé

Dans ces solutions 4 fois plus diluées en ce qui concerne le phosphate d'éthyle, par comparaison avec l'essai précédent dans lequel la solution était à peu près 1-m. en ce constituant, l'halolyse est beaucoup moins marquée, tout en restant très appréciable. A noter la diminution de l'acidité titrable à l'orangé de méthyle que présentent ces solutions après respectivement 97 h. (ClNa) et 40 h. (Cl₂Ca).

3. *Halolyse de phosphate d'éthyle par ClLi aqueux.* Des prises exactement pesées d'environ 3 g d'une solution aqueuse de 50 mmol. PO₄Et₃ et de 150 mmol. ClLi dans un volume total de 100 cm³ sont chauffées à 95° (thermostat) et titrées comme d'habitude.

De nouveau l'acidité titrable au méthylorange passe par un maximum.

Nous remercions vivement le *Fonds pour l'encouragement des recherches scientifiques* de l'aide qu'il nous a accordée.

Durée	4 h.	29 h.	52 h.	113 h.	163 h.	264 h.	498 h.
Mé	1,4	13,7	18,4	21,7	21,3	23,6	21,9
Th ¹⁾	0,2	0,9	2,2	5,9	8,1	11,2	15,1
Ca ^{+2 1)}	0	0,2	0,3	1,5	3,0	5,9	11,2
Cl ⁻ disp.	0,40	6,5	8,9	11,2	11,9	15,5	15,0

SUMMARY.

From the study of the hydrolytic splitting of phosphoric esters the authors conclude that the saponification of an ester containing a hemipolar oxygen atom, and in which the acyl function is saturated in coordinative valency, proceeds by the intervention of a cation which fixes itself on this oxygen atom, thus giving rise to the formation of a complex cation. The further reaction may take place along the two following paths:

a) By interposition an anion replaces one OR⁻ group of the complex; this OR⁻ ion fixes a proton and gives ROH.

b) By dissociation one of the OR groups of the cation loses one R radical thus forming the compound «R-anion». The oxygen involved becomes hemipolar.

Depending on the nature of the cation and the anion in question, one observes: (a) the real hydrolysis (H⁺ and OH⁻), (b) acidolysis (H⁺ and An⁻) resulting in the elimination of a radical of alcohol in the form of a new ester R–An, (c) basolysis (Ct⁺ and OH⁻) resulting in the production of ROH in analogy to the real hydrolysis, and (d) halolysis (Ct⁺ and An⁻ of a salt) with elimination of a radical R of the initial ester as a new ester R–An (as is the case in acidolysis).

In esters containing a hemipolar oxygen atom in which the acyl group is unsaturated in coordinative valency (e. g. carboxylic esters) the central atom is capable of fixing an anion directly.

In the saponification of esters of the type X(OR)_n one must again distinguish two cases: esters in which the central atom is saturated in coordinative valency and esters in which it is not.

In the first case, saponification proceeds by proton fixation on an oxygen atom (formation of an oxonium salt) and is catalysed by protons only. In the second case addition of ions onto the central atom may occur.

Laboratoire de chimie pharmaceutique de l'Université
de Genève.

¹⁾ La 2e acidité de PO₄H₂R et de PO₄H₃ a été titrée ici à la thymolphtaléine; la 3e acidité de PO₄H₃ a été dosée, après titrage des 2 premières acidités, par addition de Cl₂Ca et neutralisation de l'acidité apparue.