

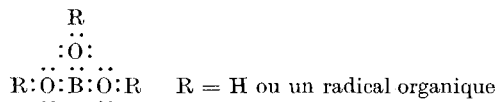
116. Recherches sur la formation et les transformations des esters IV¹⁾. Sur le comportement des esters orthoboriques

par Emile Cherbuliez, Jean-Pierre Leber et Anne-Marie Ulrich.

(28 III 53)

Dans les réactions de formation et de transformation des esters, le degré de saturation coordinative de l'atome central de la fonction acide, la stabilité des combinaisons aux divers degrés de saturation coordinative et la présence éventuelle d'un atome d'oxygène à liaison hémipolaire sont des facteurs essentiels, comme nous l'avons vu dans des mémoires antérieurs²⁾. Mais la configuration électronique de ce même atome central joue également un rôle important, comme nous voudrions le montrer aujourd'hui dans le cas des esters orthoboriques.

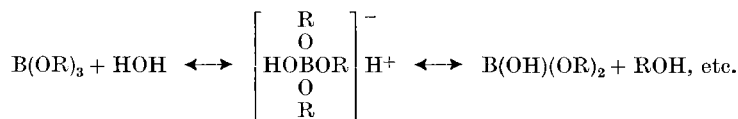
Le carbone de la fonction carboxyle, le phosphore de l'acide phosphorique ou phosphoreux possèdent un octet électronique complet. Dans l'acide orthoborique et ses dérivés par contre, l'atome de bore est caractérisé par une lacune d'un doublet électronique, le bore y étant d'ailleurs non saturé coordinativement:



Par conséquent, s'il y a formation d'une combinaison d'addition, celle-ci comportera la fixation directe, sur l'atome de bore, d'un atome porteur d'un doublet libre. Exemples: les nombreux sels tétralcyl-oxyboriques de *H. Meerwein & Th. Bersin*³⁾, $[\text{B}(\text{OR})_4]\text{Na}$, etc.

Cette conception va expliquer d'une manière satisfaisante le cours, parfois surprenant, de diverses réactions de transformation – hydrolyse, alcoolyse, acidolyse, halolyse – que nous allons envisager chez les esters boriques.

a) *Hydrolyse proprement dite:*



La facilité de passage du bore de la triple coordination à la quadruple coordination et vice-versa explique, pour les dérivés boriques,

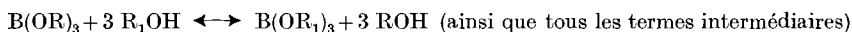
¹⁾ IIIe communication: *Helv.* **36**, 537 (1953).

²⁾ *Helv.* **35**, 2589 (1952).

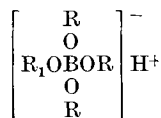
³⁾ *A.* **476**, 113 (1929).

la rapidité avec laquelle se font généralement estérification et saponification. Dans le cas des alcools polyvalents, les combinaisons d'addition intermédiaires, complexes chélatés qui sont des acides relativement forts, sont assez stables pour permettre leur titrage acidimétrique en présence d'un excès suffisant d'alcool; le titrage classique de $B(OH)_3$ en présence d'un excès de glycérol en est un exemple. — *Scattergood* et coll.¹⁾ ont déjà proposé pour l'hydrolyse des esters boriques un mécanisme impliquant le passage du B tricoordiné à l'état tétra-coordiné par fixation d'une molécule d'eau.

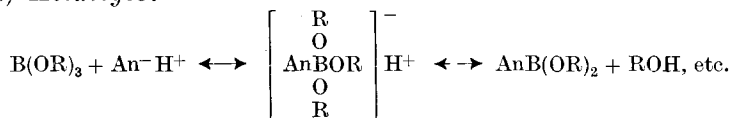
b) *Alcoolyse*: La facilité étonnante avec laquelle se fait cette réaction²⁾ selon:



s'explique à notre avis par un mécanisme tout à fait analogue, les complexes d'addition étant constitués par des acides tétralcocyloxyboriques, p. ex.:



c) *Acidolyse*:

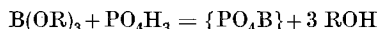


Ici, si la réaction se poursuit selon ce schéma, elle doit conduire à la formation d'un anhydride mixte entre l'acide borique et l'acide mis en œuvre, avec libération de l'alcool primitivement estérifié, contrairement à la réaction classique d'acidolyse des esters exprimée par l'équation:



C'est effectivement ce qui se passe. La réaction entre ester borique et acide orthophosphorique est particulièrement probante, car vu la vitesse extrêmement réduite de l'estérification directe entre PO_4H_3 et alcools, une réaction secondaire entre l'alcool mis en liberté et l'acide utilisé pour la scission de l'ester borique n'intervient pratiquement pas.

Il suffit de chauffer de l'acide orthophosphorique anhydre avec un ester borique pour réaliser la réaction:



La faible solubilité de l'anhydride phosphoborique dans le mélange réactionnel favorise le progrès de la réaction de gauche à droite.

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

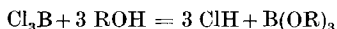
2) *L. H. Thomas, Soc. 1946, 823.*

Mais la réversibilité de celle-ci est mise en évidence lorsqu'on chauffe l'anhydride phosphorique avec un excès d'alcool: quand on peut éliminer l'ester borique par distillation, la transformation de l'anhydride mixte en ester borique et acide phosphorique devient intégrale. La différence de comportement des atomes de phosphore et de bore dans l'anhydride mixte se traduit par le fait que son alcoololyse fournit ici exclusivement de l'ester borique et de l'acide phosphorique libre, et non un ester phosphorique et de l'acide borique libre.

Ce type particulier d'acidolyse des esters boriques se retrouve encore dans le cas de Cl_3B et de $\text{B}(\text{OH})_3$ lui-même. Nous avons constaté que l'action du gaz chlorhydrique conduisait à la mise en liberté d'alcool, mais non pas à la formation de chlorure d'alcoyle¹). Dans le cas de l'acidolyse par $\text{B}(\text{OH})_3$, l'estérification secondaire de cet acide n'est pas gênante à cause de la rapidité de sa réversibilité. En chauffant du borate d'éthyle avec une quantité environ équimoléculaire de $\text{B}(\text{OH})_3$, on obtient de l'éthanol qui distille et un résidu contenant une certaine proportion d'anhydride borique, et ceci à une température à laquelle la déshydratation thermique de $\text{B}(\text{OH})_3$ est encore très lente; il y a donc eu formation de fonctions anhydride par acidolyse.

Avec d'autres acides tels que SO_4H_2 , CH_3COOH ou $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$, on observe la formation d'une certaine quantité de leurs esters à côté de la libération d'alcool, comme si, ici, la réaction suivait au moins en partie le cours classique de l'acidolyse des esters. Mais à notre avis, ces observations ne sont pas en contradiction avec nos conceptions de l'acidolyse des esters boriques, car il s'agit maintenant d'acides qui s'estérifient facilement avec les alcools, surtout en présence d'acides boriques complexes qui ont un effet catalysant sur cette réaction. La formation d'esters est donc attribuable ici, selon nous, à un processus secondaire et non à la réaction d'acidolyse proprement dite. Il est intéressant de noter que, parmi les trois acides envisagés en ce moment, SO_4H_2 donne naissance à de l'alcool éthylique (avec $\text{B}(\text{OEt})_3$) d'une manière particulièrement nette, et ceci

¹) Ici encore, la réaction est réversible. Cl_3B réagit avec un alcool en excès (*Ebelmen & Bouquet*, Ann. Chim. Phys. [3] **17**, 54 (1846)) selon:



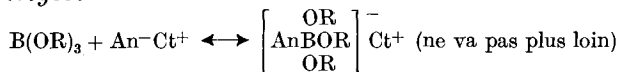
Quant à l'iodure de bore, il fait exception en apparence puisque, traité par $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ absolu en excès, il donne naissance à de l'iodure d'éthyle et à de l'acide borique (*H. Moissan*, C. r. **112**, 717 (1891)) selon l'équation globale:



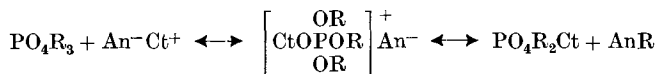
Mais ici, nous pensons qu'intervient l'estérification, très rapide, de $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ avec IH anhydre, réaction qui produit de l'eau qui à son tour hydrolyse, soit l'iodure de bore non transformé (en acide borique et gaz iodhydrique) soit le borate d'éthyle engendré d'abord (en acide borique et alcool). On obtiendra ainsi pratiquement exclusivement de l'acide borique et de l'iodure d'éthyle.

malgré la facilité avec laquelle l'acide sulfurique s'estérifie en absence d'eau. Cela est dû probablement à ce que l'addition de SO_4H_2 au borate d'éthyle – avec formation du complexe $[\text{SO}_4\text{HB}(\text{OEt})_3]\text{H}$ – est rapide, et que la dissociation de ce complexe avec libération d'alcool est lente, si bien que ce dernier constituant n'apparaît qu'une fois qu'il n'y a plus de SO_4H_2 libre quand on opère avec un excès de borate d'éthyle.

d) *Halolyse*:



Pour bien montrer la différence d'avec l'halolyse d'un ester phosphorique p. ex., réaction qui s'effectue facilement, il suffit d'écrire la formule du complexe intermédiaire correspondant:



Dans le cas du complexe phosphorique, Ct et R occupent des positions identiques, et la dissociation du complexe peut fournir AnR aussi bien que AnCt. Dans le cas des complexes boriques, il n'en est rien. Effectivement, on n'observe pas d'halolyse des esters boriques dans des conditions dans lesquelles les esters phosphoriques sont halolysés.

Partie expérimentale.

I. Procédés analytiques.

Lorsque des précisions ne sont pas données, les dosages de l'acide phosphorique ont été effectués par titrage des trois acidités, resp. à l'orangé de méthyle, à la phénolphthaléine et au nitrate d'argent. Par comparaison avec les deux premiers, ce dernier titrage permet de vérifier l'absence d'acides phosphoriques alcoylés. Les esters et anhydrides boriques ont été dosés comme acide borique, après hydrolyse, selon le procédé classique au glycérol. En cas de présence simultanée de PO_4H_3 et de $\text{B}(\text{OH})_3$, le titrage à l'orangé de méthyle permet de doser le premier des deux acides, le second étant dosé à la phénolphthaléine, en présence de glycérol, avec déduction de la part afférente à PO_4H_3 et déterminée par le premier titrage. Pour plus de précision, le virage à l'orangé de méthyle n'étant pas net ici, les trois acidités de PO_4H_3 sont titrées globalement sur une autre prise ($\text{B}(\text{OH})_3$ ne gêne pas) et la valeur correspondant au titrage à l'orangé de méthyle de la première fonction acide de PO_4H_3 est calculée à partir de ce résultat. A côté de $\text{B}(\text{OH})_3$, l'acide chlorhydrique est titré à l'orangé de méthyle, ou bien on procède par argentométrie en milieu neutre.

L'acide acétique et l'acide benzoïque (en présence de $\text{B}(\text{OH})_3$) ont été titrés au rouge neutre.

Les borates d'éthyle et de n-butyle forment avec l'alcool correspondant des azéotropes à Eb. voisins de ceux des alcools en question. La distillation fournit donc en général des mélanges¹⁾ dans lesquels l'ester borique a été dosé comme $\text{B}(\text{OH})_3$ après hydrolyse (qui, ici, est presque instantanée); l'alcool a été généralement dosé par différence; lors

¹⁾ Dans le système n-butanol-borate de butyle, un azéotrope n'apparaît qu'à la distillation à pression relativement élevée (pression atmosphérique); par fractionnement dans le vide de la trompe à eau, les deux constituants peuvent être séparés.

lentement: en chauffant 1,388 g (14,15 mmoles) PO_4H_3 et 4,13 g (28,3 mmoles) $\text{B}(\text{OEt})_3$ quelques min. seulement au bain-marie et en filtrant immédiatement le solide formé, on obtient 2,667 g d'un produit qui, séché à la trompe à mercure 2 h. à 60° , perd encore 1,058 g. Le résidu, qui fournit par l'hydrolyse 14,0 mmoles PO_4H_3 et 7,42 mmoles $\text{B}(\text{OH})_3$, correspond dans sa composition à un mélange de $(\text{PO}_4\text{H}_2)_2\text{BOEt}$, de $[(\text{PO}_4\text{H}_2)_2\text{B}(\text{OEt})_2]\text{H}$ et de PO_4B . Les acides éthoxyborophosphoriques intermédiaires ne réagissent que lentement et à température relativement élevée avec du borate d'éthyle pour donner finalement naissance à la molécule $(\text{PO}_4\text{B})_n$.

3° L'anhydride phosphorique se forme également en présence d'un excès d'alcool, grâce à sa solubilité relativement faible dans le mélange réactionnel: une solution de 5,095 g (52 mmoles) PO_4H_3 dans 1,885 g (41 mmoles) $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ est additionnée de 10,5 g (72 mmoles) $\text{B}(\text{OEt})_3$; il y a formation de 2 phases. Aucun changement après repos de 3 h. On chauffe à reflux. Après $\frac{1}{2}$ h., apparition d'un précipité volumineux qui, après décantation, lavage à l'éther et dessiccation à l'air pèse 3,31 g. Séché à 110° , il perd encore 8,5% de son poids et contient alors 95% de PO_4B d'après les titrages (rapport P: B = 0,98).

Comme l'acide borique est estérifié très rapidement, il suffit de mélanger des solutions, dans de l'éthanol absolu, de $\text{B}(\text{OH})_3$ et de PO_4H_3 , de chauffer quelque temps à reflux et de distiller, pour obtenir un anhydride phosphorique partiel. L'éthanol en excès entraîne une partie de l'eau formée; du résidu on retire, par lavage à l'éther (qui enlève PO_4H_3 resté libre) et à la pyridine (qui entraîne $\text{B}(\text{OH})_3$ non combiné) un produit correspondant à un anhydride phosphorique contenant encore quelques fonctions hydroxyle libres, dont celles qui proviennent de l'acide phosphorique sont salifiées par de la pyridine qui peut être éliminée par calcination. 98 g (une mole) PO_4H_3 dans 20 cm^3 d'alcool absolu et 62 g (une mole) $\text{B}(\text{OH})_3$ dans 290 cm^3 d'alcool absolu (solution saturée à chaud) sont mélangés et chauffés à reflux pendant 2 h. De la solution restée limpide, on distille au bain d'huile 300 cm^3 qui contiennent 0,285 moles $\text{B}(\text{OEt})_3$, mais qui sont exempts de P. Le résidu est lavé avec 300 cm^3 d'éther sec, 300 cm^3 de pyridine et 500 cm^3 d'éther. L'éther contient 0,37 moles PO_4H_3 et 0,04 moles $\text{B}(\text{OH})_3$; la pyridine en contient resp. 0,02 et 0,095 moles. Le résidu, séché au vide à 70° , n'a plus l'odeur de pyridine et pèse 62,1 g. Il fournit par hydrolyse (dosé sur une prise) 0,469 moles PO_4H_3 et 0,475 moles $\text{B}(\text{OH})_3$; il est exempt de fonctions éthoxyle hydrolysables. Sa composition correspond à un anhydride phosphorique partiel intermédiaire entre PO_4B et $\text{PO}_4\text{H}-\text{BOH}$, dont les fonctions OH provenant de l'acide phosphorique ont retenu par salification, de la pyridine. Une prise de 10 g, calcinée, fournit 1 g d'eau et 0,4 g de pyridine; pas de dégagement d'éthylène, il n'y a donc pas de fonctions éthoxyle ni sur le phosphore ni sur le bore.

4° Réversibilité de l'acidolyse phosphorique du borate d'éthyle. Une prise de 288,7 mg d'un anhydride phosphorique à 95% PO_4B (2,58 mmoles PO_4B) est chauffée 10 min. à reflux avec 30 cm^3 d'éthanol absolu. On distille 25 cm^3 et reprend encore 2 fois le résidu avec 25 cm^3 d'éthanol qu'on distille chaque fois. Les distillats contiennent 2,6 mmoles $\text{B}(\text{OH})_3$, le résidu contient 2,5 mmoles PO_4H_3 .

b) *Acidolyse phosphorique du borate de butyle.* Deux essais suffiront à montrer l'analogie de cette réaction avec l'acidolyse du borate d'éthyle:

13 mmoles PO_4H_3 et 31,6 mmoles $\text{B}(\text{OBu})_3$ sont maintenus 24 h. à 80° . Dès le début, un précipité commence à se former. Après refroidissement, le précipité, centrifugé, est lavé à l'éther, à la pyridine et à l'éther. Dans les liqueurs de lavage on trouve: éther: 0,5 mmoles PO_4H_3 , 19 mmoles $\text{B}(\text{OBu})_3$ et, par différence, 30,1 mmoles BuOH ; pyridine: moins de 1 mmole PO_4H_3 et 1,7 mmole $\text{B}(\text{OBu})_3$. Par différence doivent se trouver dans le résidu, P correspondant à 11 mmoles PO_4H_3 et B correspondant à 10,9 mmoles $\text{B}(\text{OBu})_3$; butanol libéré, trouvé 30 mmoles, calculé $3 \times 11 = 33$ mmoles. Dans le résidu (1,51 g), le rapport P: B est de 1:1,1; après calcination (perte de 28,3%) il contient 98% PO_4B à côté d'un peu d'anhydride borique en excès.

53 mmoles PO_4H_3 sont additionnées de 29 mmoles $\text{B}(\text{OBu})_3$ il y a prise en masse en 15 min. Après chauffage au reflux (110°) de 1 h. on extrait la masse refroidie à l'éther et sèche le résidu 24 h. à 40° et 12 h. à 110° . Le produit obtenu (2,85 g) fournit par hydro-

lyse 25,9 mmoles PO_4H_3 et 24,2 mmoles $\text{B}(\text{OH})_3$ (au lieu des 26,9 mmoles de chaque acide que fournirait PO_4B pur); rapport P : B = 1,07. L'extrait éthéré est distillé sous vide jusqu'au passage de la fraction 20—35°/10 mm¹): 5,31 g qui, à la pression ordinaire, passent sans résidu à 115—116° (butanol, Eb. 117,7°). Le résidu de la première distillation contient 19 mmoles PO_4H_3 (pas d'acide alcoylphosphorique) et 5,3 mmoles $\text{B}(\text{OBu})_3$.

c) *Acidolyse borique du borate d'éthyle*. On chauffe à reflux 64,8 mmoles $\text{B}(\text{OH})_3$ suspendus dans 58,3 mmoles $\text{B}(\text{OEt})_3$; tout finit par se dissoudre après 15 h. A la distillation, on recueille d'abord 4 g passant à 79—81° (bain à 140°), puis la distillation se ralentit et pour qu'elle continue (quoique toujours plus lentement) il faut élever la température du bain à 250°. Obtenu 6,51 g contenant 13,6 mmoles $\text{B}(\text{OEt})_3$ (titrage) et 98,4 mmoles EtOH (par différence); dans la colonne, on récupère 7 mmoles EtOH; total: 105,1 mmoles, soit $\frac{2}{3}$ de la quantité théorique. Le sirop résiduel jaunâtre est séché dans le vide de la trompe à eau 1 h. à 55°; il reste 4,34 g d'un solide vitreux pour lequel le dosage de $\text{B}(\text{OH})_3$ et d'alcool dans une prise dissoute dans l'eau conduit à une composition exprimable en mmoles par 30,6 B_2O_3 + 4,8 $\text{B}(\text{OEt})_3$ + 24,0 $\text{B}(\text{OH})_3$: il y a eu formation de groupements d'anhydride borique.

d) *Acidolyse chlorhydrique des esters boriques*. 1° *Borate d'éthyle*. On fait barboter du ClH sec dans 8,7 g $\text{B}(\text{OEt})_3$ refroidi. Il se dépose un liquide insoluble dans ce dernier; on interrompt lorsqu'il atteint 1 cm³ env. et on le prélève le mieux possible: il contient des quantités env. équimoléculaires de ClH et de $\text{B}(\text{OEt})_3$ à côté d'alcool; 0,5 g sont distillés et libèrent 0,15 g d'éthanol. La couche supérieure (8,5 g) ne contient pratiquement que du borate d'éthyle (distillation puis titrage) avec une faible quantité d'une fraction Eb. 100—115° qui, dissoute dans l'eau, titre Mé 2,3, phph + Gly 10,7 méq. NaOH (en partie $\text{ClB}(\text{OEt})_2$ (?) à côté de $\text{B}(\text{OEt})_3$). Le condensat (piège refroidi à l'acétone-glace carbonique à la sortie de l'appareil) est minime, il contient de l'alcool avec un peu de $\text{B}(\text{OEt})_3$ et de ClH, mais n'a pas l'odeur caractéristique de ClEt, n'entre pas en ébullition à l'air et ne perd pratiquement pas de poids à temp. ordinaire: pas de chlorure d'éthyle révétable.

2° *Borate de butyle*. Un barbotage rapide de ClH sec dans 16,13 g (70,3 mmoles) $\text{B}(\text{OBu})_3$ (léger échauffement) dans un tube à essai plongeant dans de la glace est interrompu après 1 h. $\frac{1}{2}$; il conduit à l'absorption de 1,32 g (36 mmoles) ClH. Dans le gaz qui se dégage, on ne peut pas déceler de constituant condensable (pas de chlorure de n-butyle; Eb. 78°). La liqueur dans le tube s'est séparée en deux phases. Une prise de 14 g de la phase supérieure, distillée, ne fournit rien au-dessous de 100°: pas de chlorure de butyle; à 105—115° passent 152 mg d'un produit soluble dans l'eau: un peu de butanol; le reste est du borate de butyle (dosé par titrage de $\text{B}(\text{OH})_3$).

Phase inférieure: 905 mg ont pu être prélevés qui sont facilement et entièrement solubles dans l'eau: pas de ClC_4H_9 . D'après les titrages, le rapport Cl : B est très voisin de 3 (trouvé 2,95). Il s'agit probablement d'un mélange de Cl_3B ou de $[\text{Cl}_3\text{BOBu}]\text{H}$ avec de petites quantités de termes intermédiaires de l'acidolyse, termes plus pauvres en chlore tels que $[\text{Cl}_2\text{B}(\text{OBu})_2]\text{H}$, etc. Les résultats des titrages de ce mélange peuvent être exprimés par la composition globale suivante: 1,65 mmoles $[\text{Cl}_3\text{BOBu}]\text{H}$ + 0,18 mmoles $\text{B}(\text{OBu})_3$ + 5,7 mmoles BuOH.

e) *Acidolyses sulfurique, acétique et benzoïque du borate d'éthyle*. Dans tous ces cas, la réaction d'acidolyse, lente, s'accompagne inévitablement d'une estérification secondaire de l'acide utilisé avec l'éthanol libéré. Nous nous contenterons donc d'exposer ici, dans chaque cas, la mise en évidence soit de la libération d'alcool, soit de la formation d'un anhydride borique mixte.

1° *Acidolyse sulfurique*. Après avoir chauffé 5 h. à reflux 47,0 mmoles $\text{B}(\text{OEt})_3$ avec 22,4 mmoles SO_4H_2 100%, on distille tout ce qui passe avec une temp. du bain allant jusqu'à 200°. Obtenu entre 76—96°, 4,09 g contenant 12,15 mmoles de $\text{B}(\text{OEt})_3$ et 50,2 mmoles $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$.

1) Voir note 1, page 913.

²⁰ *Acidolyses acétique et benzoïque.* Après une chauffe à reflux de 94,5 mmoles CH_3COOH avec 30 mmoles $\text{B}(\text{OEt})_3$ pendant 4 h., on obtient par distillation un mélange de 55,9 mmoles d'acide acétique, de 37 mmoles d'acétate d'éthyle et de 15,3 mmoles de borate d'éthyle non transformé; le résidu, titré, a la composition d'un anhydride acéto-borique partiel, estérifié en partie par l'éthanol et fournissant par hydrolyse 1,7 mmoles CH_3COOH , 14,45 mmoles $\text{B}(\text{OH})_3$ et 7 mmoles $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (calculé par différence). Au total on retrouve 94,7 mmoles d'acide acétique libre ou estérifié et 29,75 mmoles acide borique libre ou estérifié. Ici, la formation d'un acide acéto-borique complexe par addition de CH_3COOH à l'ester borique semble être suffisamment lente pour que l'éthanol formé par dissociation du complexe trouve de l'acide acétique qui l'estérifie, l'eau formée hydrolysant à son tour du borate d'éthyle non encore acidolysé ou bien des fonctions acéto-boriques; on note toutefois la formation de groupements anhydride acéto-borique apparaissant dans le résidu de la distillation.

Après une chauffe à reflux de 4 h. d'un mélange de 29,2 mmoles $\text{B}(\text{OEt})_3$ et de 14,6 mmoles $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$, le produit réactionnel fournit à la distillation fractionnée de 76–116° 3,4 g de liquide contenant 8,27 mmoles d'éthanol (0,38 g) à côté de 3,02 g (20,7 mmoles) de $\text{B}(\text{OEt})_3$. Sur les 8,5 mmoles de $\text{B}(\text{OEt})_3$ acidolysés, un tiers de l'alcool est trouvé à l'état libre, le reste est retrouvé en partie sous forme de benzoate d'éthyle (dans la 2ème fraction du distillat passant jusqu'à 210°: 4,13 mmoles) et dans le résidu (1,7 mmoles). La cause des pertes dans le bilan des fonctions éthoxyles n'a pas été élucidée.

III. Halolyse comparée d'esters phosphoriques et boriques.

Pour les esters éthyliques, la solution ou la suspension du sel dans l'ester est chauffée au bain d'huile dans un appareil à distiller comprenant une grande colonne *Vigreux*, un réfrigérant et une allonge pénétrant dans une éprouvette à filtrer dont la tubulure latérale, prolongée par un tube capillaire, conduit le gaz susceptible de se dégager au fond d'une seconde éprouvette à filtrer, plongée dans un mélange acétone-glace carbonique et jointe par sa tubulure à un tube à gel de silice bleu, ouvert. L'appareil est d'abord disposé de façon que l'on puisse chauffer à reflux, puis on le renverse pour la distillation.

Pour les esters butyliques, on utilise un appareil à distiller à petite colonne *Vigreux*, reliée, le cas échéant, à un dispositif pour recueillir le gaz dégagé.

Halolyse du phosphate d'éthyle. a) *par CLi.* Ce sel anhydre se dissout dans le phosphate d'éthyle avec libération de chaleur; lorsqu'on chauffe la solution au-dessus de 100°, il se dégage du chlorure d'éthyle si rapidement qu'on peut l'allumer. En même temps apparaît un précipité pulvérulent dans la solution. — On chauffe lentement 40 mmoles PO_4Et_3 sur 40 mmoles CLi anhydre: vif dégagement de gaz dès 115° qui cesse après 15 min. malgré chauffe jusqu'à 200°. Le mélange réactionnel est devenu complètement solide. Recueilli 2,3 g ClC_2H_5 (36,5 mmoles): liquide à odeur douçâtre, Eb. 10,5–13°. (On recueille les vapeurs d'une portion dans de l'alcool ammoniacal, abandonne 4 jours, acidule par NO_3H et titre les Cl^- ; trouvé 5 méq. Cl^-). Le résidu (6,5 g) est repris par l'eau où il se dissout complètement; solution neutre; ajouté 0,4 cm^3 pour obtenir le virage au rose léger de la phénolphthaléine et titré les Cl^- par NO_3Ag 1-n. (indicateur CrO_4K_2): 3,5 méq. Cl^- . Sur les 40 méq. d'ion chlorure introduits, 36,5 ont donc été transformés en chlorure d'éthyle.

b) *Par Cl₂Ca.* 20 mmoles PO_4Et_3 et 30 mmoles Cl_2Ca refondu. Le dégagement de chlorure d'éthyle débute à 130° et se maintient rapide sans chauffage ultérieur. Lorsqu'il ralentit, on chauffe graduellement jusque vers 230°, maintient jusqu'à l'arrêt complet du dégagement (20 min. à 230°). Obtenu: 20,2 mmoles ClC_2H_5 . La perte de poids du milieu réactionnel est de 2,56 g (correspondant à 39,7 mmoles ClC_2H_5 formé). Le résidu est traité par l'eau: 3,2 g sont insolubles. Dissous dans l'acide et titrés, ils correspondent à de l'éthylphosphate de calcium. La solution, neutralisée à phph, consomme 18,6 cm^3 NO_3Ag 1-n. Ce résultat correspond à l'halolyse intégrale de 2 fonctions ester de PO_4Et_3 .

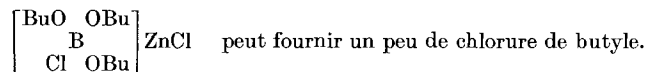
Halolyse du phosphate de butyle. a) *Par CLi.* On chauffe 30 mmoles phosphate de butyle et 30 mmoles CLi . Dès 155°, il distille d'abord très rapidement, puis lentement, 13,5 mmoles de chlorure de butyle, Eb. 70–75°; à la redistillation Eb. 74–75°.

b) *Par Cl₂Ca*. Chauffe de 10 mmoles PO₄Bu₃ et 30 mmoles Cl₂Ca. La réaction débute à 170° et le chlorure de butyle distille très lentement, le thermomètre indiquant 73—74°. La réaction s'arrête après distillation de 8,7 mmoles ClBu, même si l'on chauffe fortement.

Essais d'halolyse du borate d'éthyle. On mélange 56 mmoles B(OEt)₃ et 150 mmoles *CLi* fondu: aucune réaction visible. Après une chauffe à reflux tumultueux (bain à 185° à la fin) de 50 min., on ne constate ni dégagement de gaz ni disparition appréciable du borate ou de l'ion chlorure mis en œuvre.

Un essai analogue avec Cl₂Zn donne le même résultat négatif.

Essais d'halolyse du borate du butyle. Un essai de chauffe à reflux de 45 min. de borate de butyle avec 3 mol. *CLi* est entièrement négatif. Un essai analogue avec chauffe à reflux de 45 min. avec 2 mol. Cl₂Ca est tout aussi négatif, pas de disparition d'ion chlorure. En chauffant 40 mmoles B(OBu)₃ avec 58 moles Cl₂Zn fondu, on constate vers 250° dégagement d'un gaz qui se laisse condenser. Eb. 1—3°: c'est du butène; l'épreuve au chlore de *Beilstein* est négative. L'identification du gaz dégagé a été faite par transformation, par addition de brome, en un liquide incolore, Eb. env. 160° (dibromo-1,2-butane, Eb. 166°). Dans un autre essai avec les mêmes quantités de produits (soit 9,2 g B(OBu)₃) on a recueilli après chauffe du mélange jusqu'à 300° un liquide qui, au fractionnement, a fourni 1,9 g d'un produit à odeur âcre formant 2 couches. La couche supérieure (0,77 g), neutre, contient 8,3% de chlore (dosé après saponification par KOH alcoolique); il s'agit probablement d'un mélange du butanol (Eb. 117,7°) et de chlorure de butyle (Eb. 78°; 38,4% Cl). Le chlore trouvé dans cette fraction correspondrait à 1,8 mmoles ClC₄H₉. Par titrage au nitrate d'argent du résidu repris à l'acide nitrique dilué et filtré d'un peu de résidu charbonneux, on retrouve 109 méq. Cl⁻ sur les 116 méq. introduits. Ce n'est donc que dans des conditions très drastiques que le complexe



Nous remercions vivement le *Fonds pour l'Encouragement des Recherches Scientifiques* de la Confédération et le *Fonds National Suisse de la recherche scientifique* de l'aide qu'ils nous ont accordée.

SUMMARY.

Orthoboric esters have a particular behaviour. Submitted to acidolysis, they easily yield free alcohol and the corresponding mixed boric anhydride. On the other hand, they undergo halolysis only with great difficulty, as compared to phosphoric esters for instance.

These peculiarities as well as the easy hydrolysis and alcoholysis of orthoboric esters are interpreted in terms of electronic structure and coordinative non saturation of the boron atom in orthoboric acid and its esters.

Laboratoire de Chimie organique et pharmaceutique
de l'Université de Genève.