

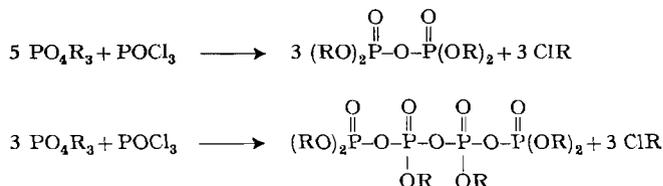
66. Recherches sur la formation et la transformation des esters XIV<sup>1)</sup>Notes sur l'action de l'oxychlorure de phosphore  
et de l'acide phosphorique sur les esters phosphoriques tertiaires

par Emile Cherbuliez, G. Cordahi et J. Rabinowitz

(12 I 59)

A. *Oxychlorure de phosphore*. Mis en présence des esters orthophosphoriques tertiaires  $\text{PO}_4\text{R}_3$ , à des températures inférieures à leur décomposition, l'oxychlorure de phosphore les transforme en de nombreux produits, selon la nature du radical R, la température de réaction et les proportions relatives des deux composants.

D'après des brevets américains<sup>2)</sup>, on obtient respectivement des esters pyro- et tétraphosphoriques en chauffant de l'oxychlorure de phosphore et des esters orthophosphoriques tertiaires 30 minutes à 150°, dans les proportions données par les équations suivantes:



Toujours d'après les brevets cités, ces indications ne sont valables que si R est un radical aliphatique (ou alicyclique) comportant 1 à 4 atomes de C.

D'après les équations citées, il se formerait donc des groupes P-O-P d'après le schéma:



1° Cette réaction devrait à priori se poursuivre dans chaque cas jusqu'à épuisement de l'un ou l'autre des deux groupes fonctionnels intéressés; en présence de quantités équimoléculaires d'ester et de chlorure, on devrait obtenir de l'anhydride phosphorique selon:



Effectivement, à partir des phosphates d'éthyle, de butyle, d'octyle, nous avons pu obtenir ainsi un produit d'une composition assez voisine de celle de  $\text{P}_2\text{O}_5$ , se transformant comme  $\text{P}_2\text{O}_5$  au contact de l'eau, avec sifflement, en une masse pâteuse (acide métaphosphorique) qui se dissout lentement dans l'eau.

Mais au lieu du chlorure d'alcoyle prévu, nous constatons la formation, en quantités tout à fait prépondérantes, de gaz chlorhydrique et d'hydrocarbure non saturé.

<sup>1)</sup> XIII: E. CHERBULIEZ & J. RABINOWITZ, Helv. **41**, 1168 (1958).

<sup>2)</sup> FRANKLIN D. SMITH, USP 2554 756 du 29 mai 1951; FRANKLIN D. SMITH & JOHN S. HARRIS, USP 2554 757 du 29 mai 1951.

Exemple: 7,66 g d'oxychlorure de phosphore (0,05 mole) sont ajoutés graduellement et sous bonne agitation à 13,46 g de phosphate de butyle (0,05 mole) préalablement chauffés à 150° dans un ballon qui plonge dans un bain d'huile réglé à 170°. Ce ballon est muni d'un réfrigérant à reflux, sur lequel on fixe un réfrigérant descendant relié à un ballon (refroidi dans un bain d'eau glacé) qui communique avec un ballon contenant une solution de NaOH titrée. Dès le début de la réaction, on constate un fort dégagement de gaz chlorhydrique. On chauffe une heure à 150° et 15 heures à 140°. Le produit contenu dans le ballon devient de plus en plus visqueux (formation d'esters d'acides polyphosphoriques de plus en plus condensés) et on obtient finalement un résidu brunâtre exempt d'odeur de  $\text{POCl}_3$  et qui ne contient pas de produit distillable jusqu'à 100° sous vide. Ce résidu pèse 8,1 g (théoriquement on devrait obtenir 7,1 g de pentoxyde de phosphore). Une prise de ce produit projetée dans de l'eau produit un sifflement en se transformant en une masse pâteuse qui se dissout progressivement, absolument comme  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Cette solution est portée à l'ébullition puis titrée par NaOH: elle présente des acidités égales au méthylorange et à la phénolphaléine (acide phosphorique). Les dosages de phosphore minéral (précipitation comme phosphomolybdate) montrent que 9/10mes du phosphore sont sous forme minérale, ce qui correspond à un mélange de pentoxyde de phosphore avec un peu de polyphosphate de butyle (2 g environ). D'autre part rien ne s'est condensé dans le ballon refroidi (le butène bout à -5°, le chlorure de butyle-1 à 78°), alors que nous recueillons 0,12 mole de HCl (théoriquement nous aurions dû en recueillir 0,15 mole). Ces quelques constatations nous permettent de conclure que le produit principal de la réaction est une substance voisine du pentoxyde de phosphore. Nous n'avons pas isolé le butène qui est volatil dans nos conditions de travail.

Dans le cas des phosphates d'éthyle et d'octyle, les résultats furent analogues. La réaction avec  $\text{PO}_4(\text{C}_8\text{H}_{17})_3$  a fourni un résidu contenant 33% de phosphore ( $\text{P}_2\text{O}_5$ : P = 43,6%), dont 94% étaient à l'état minéral (un mélange de 28% de  $\text{PO}_4(\text{C}_8\text{H}_{17})_3$  et de 72% de  $\text{P}_2\text{O}_5$  contient le 6% de son phosphore à l'état organique et possède 33,6% de P total).

Chaque fois il y a dégagement prépondérant, non pas de chlorure d'alcyle (seulement respectivement 20% de  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ , Eb. 12,1°, et 6% de  $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{Cl}$ , Eb. 180°), mais de gaz chlorhydrique (recueilli respectivement 70% et 75%) et respectivement d'éthylène (69%, identifié par transformation en  $\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$ , Eb. 131°) et d'octène (90%, Eb. 121°).

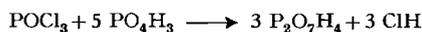
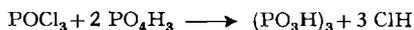
2° Les observations concernant la formation d'hydrocarbure non saturé et non du chlorure d'alcyle attendu soulèvent la question du mécanisme de la réaction. A côté de la condensation avec élimination de chlorure d'alcyle, on doit envisager la succession suivante de réactions: décomposition d'un reste alcoxy en hydrocarbure non saturé et fonction -OH, par exemple:



suivie d'une réaction de condensation entre la fonction acide phosphorique ainsi créée et  $\text{POCl}_3$  selon:



Cette interprétation est corroborée par le fait que  $\text{POCl}_3$  réagit très facilement avec l'acide phosphorique. GEUTHER<sup>3)</sup> avait déjà obtenu les acides «métaphosphorique» et pyrophosphorique en chauffant au bain-marie un mélange de  $\text{POCl}_3$  et  $\text{PO}_4\text{H}_3$  selon:



Quand on chauffe des quantités équimoléculaires des deux composants à la flamme nue jusqu'à cessation du dégagement de ClH, on obtient effectivement un résidu qui ne contient plus que des traces de chlore, titre 41,9% de phosphore ( $\text{P}_2\text{O}_5$ : calculé P 43,6%) et se comporte vis-à-vis de l'eau comme le pentoxyde de phosphore.

<sup>3)</sup> A. GEUTHER, J. Prakt. Chem. [2] **8**, 359 (1874).

D'autre part, soit  $\text{PO}_4\text{H}_3$ , soit  $\text{POCl}_3$  catalysent la décomposition thermique des esters phosphoriques avec dégagement d'hydrocarbure non saturé.

Exemple: 10,0 g de phosphate d'octyle (0,023 mole) sont introduits dans un ballon taré. On élève graduellement la température (à la pression atmosphérique); le produit se met en ébullition à  $300^\circ$  et un liquide distille (Eb.  $120^\circ$ : octène). Dès que la décomposition du phosphate d'octyle est amorcée, la température tombe brusquement et se stabilise vers  $200^\circ$  jusqu'à la fin de la réaction. Nous recueillons 7,2 g d'octène (0,064 mole), soit presque 3 molécules d'octène par molécule de phosphate d'octyle ce qui correspond à une décomposition totale de l'ester.

Nous répétons cette expérience en présence d'une pointe de spatule de  $\text{PO}_4\text{H}_3$  et enfin d'une goutte de  $\text{POCl}_3$ . Nous recueillons dans chaque cas 7,2 g d'octène (décomposition totale de l'ester), mais la température initiale de décomposition de l'ester est plus basse, de  $270^\circ$  et  $245^\circ$  respectivement.

On comprend dès lors qu'il n'y a pas de réaction de condensation entre phosphate de phényle et oxychlorure de phosphore. Le groupement  $-\text{P}-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_5$  est très stable; la formation d'un hydrocarbure par arrachement d'un hydrogène du reste phényle conduirait au déhydro-benzène qui ne se forme que très difficilement; quant à une double décomposition avec production de chlorobenzène, elle est également très improbable a priori puisque les fonctions ester phénylique sont incapables de subir une scission halolytique, par un chlorure minéral<sup>4</sup>).

Après 16 heures de chauffe à  $150^\circ$ , un mélange équimoléculaire de  $\text{POCl}_3$  et de  $\text{PO}_4(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  n'avait subi aucune transformation (sur 16,3 g de phosphate de phényle mis en œuvre, 16,0 g ont été récupérés).

Le cas du phosphate de méthyle présente un intérêt particulier; ici la réaction avec l'oxychlorure de phosphore débute déjà à  $80^\circ$ , elle est achevée à  $120^\circ$ . (En présence d'une quantité équimoléculaire d'iode, cette réaction n'avait pas encore débuté à  $140^\circ$ .)

0,05 moles de chaque composant ont été chauffées ensemble 1 h dans un bain d'huile réglé à  $120^\circ$ . Les gaz dégagés ont passé successivement par un flacon-laveur contenant de la soude caustique titrée, puis par un flacon laveur chargé d'une solution de brome dans du tétrachlorure de carbone; les gaz non absorbés ont été recueillis sur de l'eau.

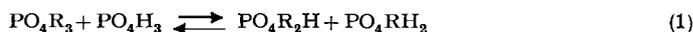
Il s'est formé un résidu se rapprochant de la composition de  $\text{P}_2\text{O}_5$ ; 15 millimoles de  $\text{ClH}$  ont été titrées et on a recueilli 1800 ml de gaz combustible halogéné ( $\text{CH}_3\text{Cl}$ ), soit respectivement 10% et 48% de la théorie. La solution dans le tétrachlorure de carbone a fourni après lavage avec de l'alcali, par fractionnement 0,3 g de bromure d'éthylène (Eb.  $131^\circ$ ), contenant 2% des restes  $\text{CH}_3$  de l'ester mis en œuvre.

Les choses semblent donc s'être passées comme si à côté de la double décomposition fournissant du chlorure de méthyle, et qui est prépondérante ici, il y avait eu formation (en faible quantité) d'un reste non saturé qui ici ne peut être que le radical  $\text{CH}_2$ ; ce dernier se serait polymérisé en partie en éthylène ( $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ ): aux 10% de  $\text{ClH}$  dosés s'opposent 2% de restes méthyle retrouvés sous forme du dérivé bromé de l'éthylène. — Nous nous proposons d'étudier de plus près cette réaction.

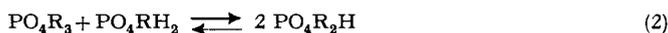
B. *Acide orthophosphorique*. L'action de  $\text{PO}_4\text{H}_3$  sur des esters phosphoriques simples a été peu étudiée. CHERBULIEZ & LEBER<sup>4</sup>) ont constaté que, chauffé, le phosphate d'éthyle commence à se décomposer au dessus de  $180^\circ$  en éthylène et en dérivés de moins en moins estérifiés, décomposition qui est catalysée par les fonctions acides phosphoriques prenant naissance au cours même de la réaction. Mais à  $159^\circ$ ,

<sup>4</sup>) EMILE CHERBULIEZ & J. P. LEBER, Helv. **35**, 644 (1952).

le phosphate d'éthyle, même en présence d'acide phosphorique, ne subit aucune décomposition de ce type (pas de dégagement d'éthylène). Par contre, il y a acidolyse. Celle-ci débute par la réaction réversible (1) où  $R = C_2H_5$ :



Il va de soi que les quatre composants de ce mélange peuvent encore entrer en réaction par paires quelconques. Mais la composition du mélange n'est modifiée que dans les cas suivants: interaction ou bien entre deux molécules identiques contenant à la fois OR et H, ou entre deux molécules présentant entre elles une différence de 2 dans les nombres respectifs des restes OR et des atomes d'hydrogène, soit selon (2) et (3):



Effectivement, CHERBULIEZ & LEBER<sup>4)</sup> ont obtenu par 13 h de chauffe à 159° d'un mélange à peu près équimoléculaire de phosphate d'éthyle et d'acide phosphorique, un mélange<sup>5)</sup> des quatre composants de l'équation (1).

Nous avons fait quelques essais de phosphorolyse du phosphate de phényle, complétant l'essai de disproportionnement, selon (3), de l'acide diphenylphosphorique (voir tableau) fait par CHERBULIEZ & LEBER<sup>4)</sup>.

*Acidolyse entre  $PO_4H_3$  et ses esters (chiffres en mmoles ou en milli-équivalents)*

Chauffe	Durée	$PO_4H_3$	$PO_4(C_6H_5)_2H_2$	$PO_4(C_6H_5)_2H$	$PO_4(C_6H_5)_3$	$C_6H_5OH$	$\Sigma P$ <sup>a)</sup>	$\Sigma H$ <sup>a)</sup>	$\Sigma C_6H_5$ <sup>a)</sup>
190°	début	50	—	—	50	—	100	150	150
	12 h	15	33,6	33,0	11,6	4,2	93,2	145,2	138,6
	50 h	14	41,0	10,0	30,2	3,7	95,4	156	155,3
210°	b) début	—	2,1	97,9	—	—	100	102,1	197,9
	c) 60 h	—	14,2	72,7	16,5	—	103,4	101,1	210,1

a) Les chiffres  $\Sigma$  du début sont calculés d'après la composition initiale du mélange

b) Chiffres tirés de <sup>4)</sup>

c) Cette transformation d'ester secondaire en ester primaire et en ester tertiaire se fait également à partir du chlorure de l'acide diphenylphosphorique<sup>7)</sup> selon:  $2 (C_6H_5O)_2POCl = C_6H_5OPOCl_2 + (C_6H_5O)_3PO$

Dans un ballon avec agitateur et réfrigérant à reflux surmonté d'un tube à silicagel, on maintient un mélange équimoléculaire de  $PO_4(C_6H_5)_3$  et de  $PO_4H_3$  (25 à 100 millimoles de chaque composant) à 190°. Après respectivement 12 h et 50 h, on titre sur des prises a) les acidités

<sup>5)</sup> Les dosages de  $PO_4H_3$  ont été faits par ces auteurs à l'aide du titrage argentométrique de la 3ème acidité de l'acide orthophosphorique selon BRUNISHOLZ<sup>6)</sup>. Ce titrage est gêné par la présence d'ester phosphorique primaire qui joue le rôle de tampon dans la zone de virage de l'indicateur utilisé (rouge de chlorophénol: pH de virage autour de 6,5). Ces auteurs n'ont pas tenu compte de cet effet et leur titrage de la 3ème acidité de l'acide phosphorique se trouve donc faussé.

<sup>6)</sup> G. BRUNISHOLZ, *Helv.* **30**, 2028 (1947).

<sup>7)</sup> P. BRIGL & H. MÜLLER, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **72**, 2121 (1939).

fortes (au méthylorange) et faibles (phénolphtaléine), b) le P minéral (précipitation comme phosphomolybdate), c) le P total (désagrégation, puis précipitation comme phosphomolybdate). Le mélange réactionnel est repris par environ 10 ml d'eau par millimole d'ester mise en œuvre. On extrait à l'éther  $\text{PO}_4(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  et le phénol libéré éventuellement. La solution étherée est évaporée à siccité. Le phénol est extrait du résidu par de l'alcali aqueux, remis en liberté par acidulation et extrait à nouveau par l'éther. L'ester neutre et le phénol sont pesés; le premier est identifié par son F. et F. de mélange, et le dernier, par transformation en son ester benzoïque (F. et F. de mélange). Le dosage gravimétrique de  $\text{PO}_4(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ , les dosages acidimétriques et les dosages de P minéral et total permettent de calculer les quantités respectives de tous les composants. Les chiffres du tableau indiquent les résultats en millimoles, rapportés à 100 millimoles du mélange initial.

La formation d'un peu de phénol libre est due probablement à la formation d'un peu d'eau et d'acide polyphosphorique à partir de  $\text{PO}_4\text{H}_3$  à la température de l'essai (190°).

Le bilan respectif des atomes de P, des protons et des restes  $\text{C}_6\text{H}_5$  retrouvés est relativement satisfaisant vu la multiplicité des dosages qui interviennent. Cette conclusion vaut aussi pour les chiffres cités de *CHERBULIEZ & LEBER* (essai avec  $\text{PO}_4(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{H}$ ).

Ces chiffres montrent que les diverses réactions d'acidolyse stipulées dans les équations (1), (2) et (3) ont lieu à une vitesse mesurable à 190° avec les dérivés phénylés de l'acide phosphorique. Même à cette température relativement élevée, elles sont lentes, et au bout de 50 à 60 h, l'équilibre n'est pas encore atteint. La réaction (1) semble être relativement la plus rapide puisque au bout de 12 h de chauffe du mélange  $\text{PO}_4\text{R}_3 + \text{PO}_4\text{H}_3$ , le mélange réactionnel obtenu correspond à une transformation exclusivement selon (1).

#### SUMMARY

In the known reaction of  $\text{POCl}_3$  and  $\text{PO}_4\text{R}_3$  which yields P-O-P bonds, the elimination of Cl and R respectively does not proceed only by production of  $\text{RCl}$ , but a large amount of  $\text{HCl}$  and alkene is also formed. The production of P-O-P bonds proceeds until one of the reacting groups is exhausted. An equimolecular mixture of  $\text{POCl}_3$  and  $\text{PO}_4\text{R}_3$  yields at about 150° C a substance the composition of which is close to  $\text{P}_2\text{O}_5$ , with elimination mainly of  $\text{HCl}$  and alkene. Triphenylphosphate does not react with  $\text{POCl}_3$ .

In the transesterification reaction between phosphoric esters and phosphoric acid, the arylphosphates react as well as the alkylphosphates. An equimolecular mixture of  $\text{PO}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  and  $\text{PO}_4\text{H}_3$  gives in a first step up to 70% equimolecular quantities of  $\text{PO}_4(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{H}$  and  $\text{PO}_4\text{C}_6\text{H}_5\text{H}_2$ . The four components of the mixture then undergo further transesterification.

Laboratoires de chimie organique et pharmaceutique  
de l'Université de Genève