

## 67. Recherches sur la formation et la transformation des esters XV<sup>1)</sup>

### Action des acides polyphosphoriques et phosphorique sur les glycols et les hydroxy-éthers

par **Emile Cherbuliez, G. Cordahi et J. Rabinowitz**

(12 I 59)

L'action des acides polyphosphoriques et phosphorique sur les glycols et les hydroxy-éthers (éthers phénoliques et aliphatiques) est très complexe du fait de la multiplicité des réactions qui peuvent se produire.

A. *Phosphorylation des glycols*. L'acide polyphosphorique agit souvent comme agent de condensation et ceci notamment lorsque le dérivé hydroxylé à phosphoryler contient dans sa molécule d'autres groupements fonctionnels susceptibles de réagir avec le groupement hydroxyle. Ainsi, comme nous l'avons déjà fait remarquer dans un précédent mémoire<sup>2)</sup>, la phosphorylation des hydroxy-acides par l'acide polyphosphorique ne peut se faire avec un rendement convenable que si on bloque le groupement acide carboxylique (en le transformant en groupe ester, amide ou nitrile), autrement c'est la réaction entre groupes –OH et –COOH (réaction inter- et/ou intramoléculaire: formation d'esters et/ou de lactones) qui est prédominante. Dans le cas des amino-alcools<sup>3)</sup>, on obtient soit des produits monophosphorylés (il n'y a pas de formation d'amide avec l'acide polyphosphorique), soit des produits de condensation ou de cyclisation (inter- ou intramoléculaires) ou bien un mélange de ces 2 genres de produits, ou encore, lorsque la condensation laisse subsister des groupes –OH libres (qui sont alors phosphorylés par l'acide polyphosphorique présent), des produits de condensation et de phosphorylation simultanées.

Quant au traitement des glycols par l'acide polyphosphorique, nous avons déjà indiqué que dans les conditions de phosphorylation habituelles (température voisine de 100°, 1 molécule ou davantage d'acide pyrophosphorique par groupe –OH à phosphoryler) les résultats obtenus sont très décevants (rendements très faibles en produits phosphorylés); par contre, la phosphorylation des chlorhydrines correspondantes (le Cl pouvant être remplacé par un autre halogène), dans les mêmes conditions, conduit presque toujours aux acides chloro-(ou halogéno-)alcoylphosphoriques avec de très bons rendements; la liaison ester phosphorique primaire étant très stable en milieu alcalin, ces acides subissent en ce milieu une hydrolyse limitée à la fonction halogénée, et on obtient ainsi à partir des acides halogénoalcoylphosphoriques les acides hydroxyalcoylphosphoriques correspondants, avec un rendement pres-

1) XIV: E. CHERBULIEZ, G. CORDAHI & J. RABINOWITZ, *Helv.* **42**, 590 (1959).

2) E. CHERBULIEZ & J. RABINOWITZ, *Helv.* **39**, 1461 (1956).

3) E. CHERBULIEZ & J. RABINOWITZ, *Helv.* **41**, 1168 (1958).

que quantitatif<sup>4</sup>). Nous reviendrons sur ce point dans un prochain mémoire pour décrire des réactions particulières d'un autre type qui peuvent se produire avec ce genre de produits; ici nous montrerons que dans les conditions de travail que nous précisons plus loin, la phosphorylation directe des glycols par l'acide polyphosphorique peut quand même se faire dans une certaine et quelquefois large mesure, sans pouvoir pour autant concurrencer la méthode à partir des chlorhydrines.

Les acides polyphosphoriques et phosphorique, à température relativement élevée (températures voisines de 300°) catalysent les déshydrations intramoléculaires<sup>5</sup>) (on peut obtenir des diènes, par exemple le butadiène, à partir des dérivés di- ou polyhydroxylés correspondants); certains auteurs<sup>6</sup>) préconisent l'emploi d'acide phosphorique (ou même polyphosphorique) à haute température pour scinder les éthers phénoliques, cette réaction se faisant avec un rendement variable (0 à 90%) suivant l'éther de départ (remarquons qu'il s'agit là du rendement en phénol et que ces auteurs n'ont pas étudié les autres produits formés par cette réaction).

De plus, les acides polyphosphoriques et surtout phosphorique, favorisent dans certains cas et sous certaines conditions l'éthérification des groupes -OH (cette éthérification se faisant entre 2 molécules d'alcool ou, lorsqu'il s'agit d'une molécule polyhydroxylée, elle peut se faire entre 2 groupes -OH d'une même molécule).

Il faudra, par conséquent, tenir compte de la possibilité de toutes ces réactions et établir pour chaque cas ou pour chaque groupe de produits les conditions optima pour la phosphorylation.

La phosphorylation des alcools par l'acide polyphosphorique conduit en général à des esters phosphoriques primaires; nous verrons, pourtant, que dans certains cas particuliers on obtient des esters phosphoriques secondaires et qu'il est même possible de favoriser la formation de l'ester secondaire au détriment de l'ester primaire. Nous reviendrons dans un prochain mémoire sur le mécanisme de la formation de ces esters secondaires.

*Phosphorylation des glycols.* On introduit dans un ballon à 3 cols 0,1 mole de glycol et 0,5 à 2,0 moles d'acide pyrophosphorique (ou plus exactement la quantité correspondante, par le nombre de liaisons -P-O-P-, d'acide polyphosphorique de degré de condensation  $n=3$  à 4) et agite avec une baguette de verre jusqu'à obtention d'un mélange homogène. (En général, la masse s'échauffe; si cet échauffement est trop violent, on refroidit le contenu du ballon en plongeant ce dernier dans un bain d'eau froide.) On fixe alors au ballon un agitateur mécanique, un réfrigérant à reflux et un thermomètre et porte le contenu du ballon (qui plonge dans un bain d'huile) à une température de 100 à 150° pendant une durée de 3 à 24 heures. Après refroidissement, on reprend la masse réactionnelle par de l'eau et neutralise par du carbonate de Ba d'abord (jusqu'au pH 4 environ) et par de la baryte ensuite jusqu'au pH de virage de la phénolphthaléine. On sépare la solution contenant les phosphates organiques, du précipité de phosphate et polyphosphates de Ba par filtration ou centrifugation, lave le précipité avec peu d'eau, et concentre sous vide les solutions aqueuses réunies. On précipite les sels barytiques des esters phosphoriques en ajoutant à la solution concentrée 1 à 2 volumes d'alcool, filtre et sèche le produit à l'étuve. On obtient des rendements variant de 12,5 à 55% en produits phosphorylés, rendements qui dépendent essentiellement de la concentration en acide polyphosphorique et de la température. Le meilleur rendement en produits phosphorylés s'obtient lorsque la réaction se fait à 100° et avec 0,5 mole d'acide pyro-

<sup>4</sup>) E. CHERBULIEZ, H. PROBST & J. RABINOWITZ, *Helv.* **41**, 1691 (1958).

<sup>5</sup>) FARBENFABRIKEN VORM. BAYER & Co., brevet allemand 261642 du 24 décembre 1911.

<sup>6</sup>) V. PREY, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **75**, 537 (1942).

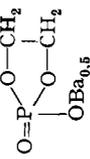
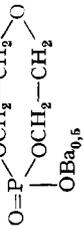
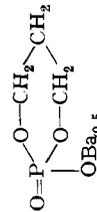
Tableau I. Phosphorylation des glycols par l'acide polyphosphorique, sous pression atmosphérique

Glycol	Quantité utilisée en g	Acide polyphosphorique n = 3 à 4 Quantité utilisée en g	Température en °C	Durée en h	Rendement en produits phosphorylés %	Ester primaire* en % du produit obtenu	Ester secondaire** en % du produit obtenu	Remarques
Ethylène-glycol	6,2 (0,1 mole)	9,0 (0,05 mole acide pyrophosphorique + léger excès)	100	18	25,9	68	35	
Diéthylène-glycol	10,6 (0,1 mole)	35,6 (0,2 mole „ „)	100	3	12,5	96	traces	Formation de di-oxane de plus en plus importante avec l'élévation de la température
	10,6 (0,1 mole)	17,8 (0,1 „ „)	100	3	24,0	96	traces	
	10,6 (0,1 mole)	8,9 (0,05 „ „)	100	24	55,0	82	15	
	10,6 (0,1 mole)	8,9 (0,05 „ „)	145	7	26,0	82	15	
Triméthylène-glycol	7,6 (0,1 mole)	9,0 (0,05 „ „)	100	6	29,0	90	10	

\*) On détermine le rendement en ester primaire par un dosage acidimétrique entre méthylorange (MO) et phénolphaléine (PP). En effet, un ester primaire possède 2 H acides, l'un titrable au MO et l'autre à la PP, alors qu'un ester secondaire ne contient qu'un H acide titrable au MO. Par conséquent:  $\frac{P.M. \text{calculé (ester primaire)}}{P.M. \text{trouvé (titrage entre MO et PP)}} \times 100 = \text{rendement en ester primaire (\% d'ester primaire contenu dans le produit obtenu)}$ .

\*\*) Le rendement en ester secondaire se détermine soit par dosage du phosphore total après désagrégation d'une prise du produit:  $P_{\text{total}} = P_{\text{ester I}} + P_{\text{ester II}}$  ( $P_{\text{ester I}}$  déterminée par dosage entre MO et PP), soit après hydrolyse d'une prise en milieu alcalin, l'augmentation de l'acidité entre MO et PP correspond à la transformation de l'ester secondaire en ester primaire.

Tableau II. Analyse des produits phosphorylés obtenus par traitement des glycols par l'acide polyphosphorique selon Tableau I

Glycol de départ	Produits obtenus	P.M. <sup>*)</sup> calc. (ester I <sup>re</sup> )	P.M. <sup>tr.</sup>	P calc. (ester I <sup>re</sup> )	P <sub>tr.</sub>	Ba <sub>calc.</sub> (ester I <sup>re</sup> )	Ba <sub>tr.</sub>	Produits obtenus après hydrolyse alcaline	P.M. <sup>tr.</sup>	P <sub>tr.</sub>	Ba <sub>tr.</sub>
HO(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OH Ethylèneglycol	HOCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OPO <sub>3</sub> Ba et (HOCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> PO <sub>2</sub> Ba <sub>0,5</sub> et éventuellement 	277,3	405	11,2	12,0	49,6	43,0	HOCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OPO <sub>3</sub> Ba	280	11,0	48,0
HO(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> O (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OH Diéthylène- glycol	HOCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OPO <sub>3</sub> Ba et (HOCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> PO <sub>2</sub> Ba <sub>0,5</sub> et éventuellement 	321,3	332 332 390 390	9,7	9,2 9,6 9,0 9,3	42,7	42,5 40,6 35,8 36,0	HOCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OPO <sub>3</sub> Ba	324	9,4	40,5
HO(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> OH Triméthylène- glycol	HOCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OPO <sub>3</sub> Ba et (HOCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> PO <sub>2</sub> Ba <sub>0,5</sub> et éventuellement 	291,3	322	10,6	10,5	47,1	41,0	HOCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OPO <sub>3</sub> Ba	300	10,3	45,6

\*) Le P.M.<sub>calc.</sub> est celui de l'ester primaire. Le P.M.<sub>tr.</sub> est déterminé par un titrage acidimétrique entre MO et PP; l'ester secondaire (l'acide titrable au MO) joue ici le rôle d'impureté, ce qui explique les P.M.<sub>tr.</sub> élevés des produits avant hydrolyse (dus à des quantités plus ou moins importantes d'esters secondaires non cycliques ou cycliques).

phosphorique par molécule de glycol. On obtient en général un mélange d'esters primaires et secondaires (peu d'ester secondaire si on travaille avec beaucoup d'acide polyphosphorique et davantage lorsqu'on travaille avec peu d'acide polyphosphorique). Le tableau I résume les conditions de travail et les rendements obtenus, alors que dans le tableau II figurent les résultats analytiques.

Si l'on désire obtenir uniquement les esters phosphoriques primaires, c'est à dire les acides hydroxyalcoylphosphoriques, il faut transformer les esters phosphoriques secondaires formés (qu'ils soient cycliques ou non) en esters primaires par une hydrolyse sélective à pH approprié. Comme les esters phosphoriques primaires sont généralement stables en milieu alcalin, il conviendra de travailler de la façon suivante: le mélange réactionnel (glycol + acide polyphosphorique) est repris par de l'eau comme précédemment, mais on neutralise par de la baryte jusqu'à obtention d'une solution fortement alcaline (excès de baryte), on filtre pour séparer du précipité de phosphate et polyphosphates minéraux, rajoute au besoin au filtrat de la baryte et chauffe à ébullition pendant 5 à 20 heures. Cette manière de procéder permet de transformer l'ester secondaire éventuellement présent en ester primaire qui ne subit aucune hydrolyse dans ce milieu pendant ce laps de temps. Après refroidissement, on ramène la solution au pH de virage de la phénolphtaléine par du  $\text{CO}_2$ , filtre et lave avec un peu d'eau le précipité de carbonate de Ba de la façon déjà décrite.

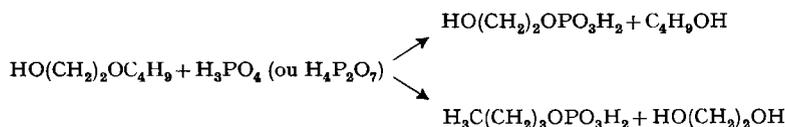
Nous reviendrons dans un prochain mémoire sur la vitesse d'hydrolyse des esters phosphoriques secondaires (cycliques ou non cycliques) en fonction du pH.

B. *Phosphorylation des hydroxy-éthers*. La phosphorylation des hydroxy-éthers par l'acide polyphosphorique conduit en général aux esters phosphoriques primaires correspondants si l'on prend soin de travailler au-dessous de la température de scission (différente dans chaque cas) des hydroxy-éthers en question. Pour les hydroxy-éthers aliphatiques, il convient d'effectuer cette phosphorylation à des températures inférieures à  $150^\circ$ .

Par conséquent, à la réaction de phosphorylation:



peut s'ajouter la réaction de scission de l'hydroxy-éther sous l'effet de l'acide phosphorique ou polyphosphorique présent:

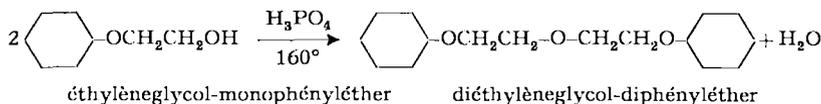


les alcools formés peuvent être à leur tour phosphorylés; on obtient ainsi un mélange de différents esters phosphoriques primaires, sans parler de l'éthérisation possible des alcools présents et de la formation éventuelle d'esters phosphoriques secondaires (surtout s'il y a formation de glycols). On évite toutes ces complications, en travaillant à des températures voisines de  $120^\circ$  dans le cas des hydroxy-éthers aliphatiques.

Dans certains cas, on obtient facilement des esters secondaires, ceci surtout avec les hydroxy-éthers phénoliques, en particulier avec l'éthylèneglycol-monophényl-éther. Sous C, nous étudierons séparément le comportement de l'éthylèneglycol-monophényl-éther vis-à-vis de l'acide polyphosphorique et de l'acide phosphorique.

*Procédé de phosphorylation*: On introduit dans un ballon à 3 cols, 0,1 mole d'hydroxy-éther et 0,1 mole d'acide pyrophosphorique (ou la quantité correspondante d'acide polyphosphorique de degré de condensation  $n = 3$  à 4). On procède de la même manière que pour les glycols (le temps de chauffe variant de 5 à 24 heures à des températures voisines de  $120^\circ$ ) et isole les esters phosphoriques formés, sous forme de leurs sels de Ba de la façon déjà décrite. Le tableau III résume les conditions de travail et les rendements obtenus, alors que dans le tableau IV figurent les résultats analytiques.

*C. Traitement de l'éthylèneglycol-monophényl-éther par les acides polyphosphorique et phosphorique*. Nous avons phosphorylé l'éthylèneglycol-monophényl-éther par l'acide polyphosphorique dans différentes conditions et avons constaté qu'il se forme essentiellement l'ester secondaire surtout lorsqu'on utilise 0,5 mole d'acide pyrophosphorique pour 1 mole d'hydroxy-éther. En faisant réagir l'acide phosphorique sur l'éthylèneglycol-monophényl-éther à  $160^\circ$  (à cette température l'acide phosphorique se transforme lentement en acide pyrophosphorique), une partie de l'hydroxy-éther est phosphorylée et une autre partie éthérifiée:



Nous résumons les différents essais que nous avons effectués dans le tableau V et indiquons le mode opératoire général:

On introduit dans un ballon à 3 cols, 0,1 mole d'éthylèneglycol-monophényl-éther et la quantité voulue d'acide polyphosphorique ou d'acide phosphorique anhydre. On agit avec une baguette de verre jusqu'à obtention d'une masse homogène. On fixe au ballon un agitateur mécanique, un réfrigérant à reflux et un thermomètre. On porte le contenu du ballon qui plonge dans un bain d'huile, à une température variant de  $120$  à  $160^\circ$  et que l'on maintient, sous bonne agitation, pendant 20 à 72 h. Après refroidissement, on reprend la masse réactionnelle par un peu d'eau; l'ester phosphorique secondaire  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{PO}_2\text{H}$  et le diéthylèneglycol-diphényl-éther  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}$  y sont pratiquement insolubles, alors que l'ester phosphorique primaire  $\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OPO}_3\text{H}_2$  est soluble. On filtre, lave le précipité avec un peu d'eau (pour éliminer toutes traces d'acide polyphosphorique ou phosphorique et d'ester phosphorique primaire qui pourraient être retenus par le précipité). La solution aqueuse, qui contient l'ester phosphorique primaire, est neutralisée par du carbonate de Ba d'abord et par de la baryte ensuite jusqu'au pH de virage de la phénolphtaléine; on filtre, lave le précipité de phosphate et polyphosphates minéraux avec un peu d'eau, concentre le filtrat à petit volume et précipite le sel dibarytique de l'ester phosphorique primaire par addition de 2 à 3 volumes d'alcool. Après filtration, on sèche le précipité à l'étuve.

Le précipité insoluble dans l'eau (il se forme quelquefois d'abord une huile mais celle-ci cristallise assez rapidement) et qui est composé d'un mélange d'ester phosphorique secondaire et de diéthylèneglycol-diphényl-éther est traité de la façon suivante: on ajoute au précipité 50 à 100 ml d'éther éthylique, le diéthylèneglycol-diphényl-éther s'y dissout alors que l'ester phosphorique secondaire y est très peu soluble. On filtre, lave le précipité avec 10 à 20 ml d'éther et le sèche dans le vide (sur  $\text{P}_2\text{O}_5$ ). Il s'agit de l'ester phosphorique secondaire de l'éthylèneglycol-monophényl-éther, F.  $121^\circ$  et dont les résultats d'analyse figurent plus loin. La solution étherée

Tableau III. *Phosphorylation des hydroxy-éthers par l'acide polyphosphorique*  
(sous pression atmosphérique sauf le dernier essai, conduit sous 40-50 Torr)

Hydroxy-éther	Quantité utilisée en g	Acide polyphosphorique n = 3 à 4 Quantité utilisée en g	Température en °C	Durée en h	Rendement en produits phosphorylés %	Remarques
Ethylène glycol-monopropyl-éther	10,4 (0,1 mole)	20 (0,1 mole acide pyrophosphorique + léger excès)	100	5	46,0	ester primaire exclusivement
$\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OC}_3\text{H}_7$	10,4 (0,1 mole)	20 (0,1 mole acide pyrophosphorique + léger excès)	140	10	33,2	mélange d'esters (scission)
	10,4 (0,1 mole)	10 $\text{H}_3\text{PO}_4$ (0,1 mole)	140-150	8	12,4	mélange d'esters
Ethylène glycol-monobutyl-éther	11,8 (0,1 mole)	20 (0,1 mole acide pyrophosphorique + léger excès)	110	12	35,4	ester primaire exclusivement
$\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OC}_4\text{H}_9$	11,8 (0,1 mole)	20 (0,1 mole acide pyrophosphorique + léger excès)	150	12	25,0	mélange d'esters (scission)
Diéthylène glycol-monobutyl-éther	16,2 (0,1 mole)	20 (0,1 mole acide pyrophosphorique + léger excès)	120	12	31,8	ester primaire exclusivement
$\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OC}_4\text{H}_9$	16,2 (0,1 mole)	20 (0,1 mole acide pyrophosphorique + léger excès)	150	12	15,5	mélange d'esters
Diéthylène glycol-monophényl-éther	18,2 (0,1 mole)	18 (0,1 mole acide pyrophosphorique)	140	10	11,5	ester primaire exclusivement
$\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_5$	18,2 (0,1 mole)	9 (0,05 mole " " )	120	24	15,0	ester primaire exclusivement
	18,2 (0,1 mole)	9 (0,05 mole " " )	140	10	15,0	ester primaire exclusivement

Tableau IV. Analyse des esters phosphoriques obtenus par phosphorylation des hydroxy-éthers selon Tableau III

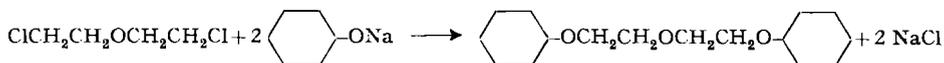
Hydroxy-éther de départ	Produit obtenu	P.M. calc.	P.M. tr.	P. calc. %	P. tr. %	Ba calc. %	Ba tr. %
Ethylèneglycol-monopropyléther	$H_7C_3OCH_2CH_2OPO_3Ba$	319,3	329	9,7	9,4	43,0	42,4
Ethylèneglycol-monobutyléther	$H_9C_4OCH_2CH_2OPO_3Ba$	333,3	340	9,3	9,5	41,8	40,9
Diéthylèneglycol-monobutyléther	$H_9C_4OCH_2CH_2OCH_2CH_2OPO_3Ba$	377,3	370	8,3	8,7	36,4	36,8
Diéthylèneglycol-monophényléther	 - $OCH_2CH_2OCH_2CH_2OPO_3Ba$	397,3	393	7,8	7,7	34,6	34,8

\*) Par dosage acidimétrique entre MO et PP (2° acidité).  
 \*\*) Par désagrégation et précipitation par mélange molybdique.  
 \*\*\*) Par complexométrie: complexon III en présence de pourpre de phtaléine comme indicateur.

Tableau V. Traitement de l'éthylèneglycol-monophényléther (prises de 0,1 mole = 13,8 g) par l'acide polyphosphorique et l'acide phosphorique sous pression atmosphérique

Acide utilisé	Temp. en °C	Durée en h	Produits obtenus (Rendements rapportés à l'alcool)		
			 - $OCH_2CH_2OPO_3Ba$ ester primaire %	 - $(OCH_2CH_2O)_2PO_2H$ ester secondaire F. 121° %	 - $OCH_2CH_2OCH_2CH_2O$ -  diéthylèneglycol-diphényléther F. 65-66° %
21 g acide polyphosphorique n = 3 à 4 (correspond à 0,1 mole acide pyrophosphorique + excès 20%)	120	20	14,2	27	traces
10,7 g acide polyphosphorique n = 3 à 4 (correspond à 0,05 mole acide pyrophosphorique + excès 20%)	120	20	8,8	53	traces
9,8 g $H_3PO_4$ (0,1 mole)	160	72	11,9	4,4	21,4
4,9 g $H_3PO_4$ (0,05 mole)	160	72	5,1	7,1	14,7

est évaporée à sec; le produit obtenu, le diéthylèneglycol-diphényléther, est lavé avec un peu d'eau de baryte (afin d'éliminer le peu d'ester secondaire encore présent) puis avec de l'eau et on le recristallise dans un mélange eau-alcool (25% d'eau environ). Le produit séché dans un dessiccateur à vide (sur  $P_2O_5$ ) fond à 65–66° et est identique avec du diéthylèneglycol-diphényléther authentique (pas d'abaissement du F. du mélange), obtenu par la réaction suivante<sup>7)</sup>:



Analyses des esters phosphoriques obtenus:

Ester phosphorique primaire:  $\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OPO}_3\text{Ba}$

$\text{C}_8\text{H}_9\text{O}_5\text{PBa}$  calculé P 8,8 Ba 38,8% P.M. 353,3 trouvé P 9,1 Ba 38,2% P.M. 350

Ester phosphorique secondaire:  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{PO}_2\text{H}$  (F. 121°)

$\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{O}_6\text{P}$  calculé P 9,3% P.M. 338 trouvé P 9,6% P.M. 330

#### SUMMARY

The action of polyphosphoric and orthophosphoric acids on glycols and hydroxyethers is described. Apart the phosphorylation of these compounds, some of the side reactions which may occur (etherification of the hydroxy-compound, scission of the hydroxy-ether, etc.) are studied.

The case of ethyleneglycol monophenylether is particular in so far as we obtain the dialkylphosphoric ester with a good yield when one molecule of this hydroxyether is heated with 0,5 molecule of pyrophosphoric acid (or the corresponding amount of polyphosphoric acid), while anhydrous phosphoric acid reacts in this case mainly as an etherification agent to yield diethyleneglycol diphenylether.

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

<sup>7)</sup> L. H. CRETCHER, J. A. KOCH & W. H. PITTENGER, J. Amer. chem. Soc. **47**, 1173 (1925).