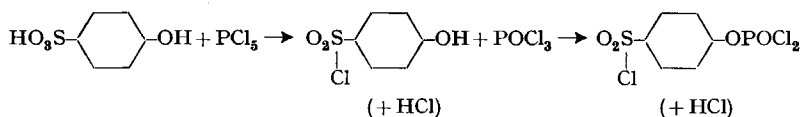




La phosphorylation des acides phénolsulfoniques par l'acide polyphosphorique ne donne pas de bons résultats; mais on obtient d'une façon satisfaisante les 3 acides phénolsulfoniques phosphorylés par action du pentachlorure de P sur les acides phénolsulfoniques, et hydrolyse sélective subséquente des fonctions chlorure d'acide du produit obtenu.

Les termes intermédiaires de la réaction n'ont pas été étudiés; si nous formulons la réaction avec 2 mol. de  $\text{PCl}_5$  au lieu d'une selon <sup>3)</sup>:



c'est que le rendement avec 1  $\text{PCl}_5$  est moins bon; en utilisant 2 mol. de  $\text{PCl}_5$ , le rendement est supérieur et on constate la formation de  $\text{POCl}_3$ .

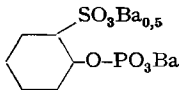
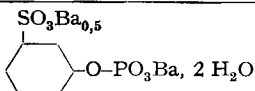
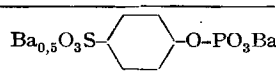
A) *Acides phénolsulfoniques.* Les acides o- et p-phénolsulfoniques ont été préparés par sulfonation du phénol selon OBERMILLER<sup>4)</sup> et séparation des isomères o- et p- par cristallisation fractionnée, alors que l'acide m-phénol-sulfonique l'a été par diazotation de l'acide méthanilique et décomposition hydrolytique du sel de diazonium.

La diazotation se fait de la façon décrite dans la littérature<sup>5)</sup>, mais nous avons isolé le sel barytique de l'acide m-phénol-sulfonique comme suit:

Après diazotation en milieu sulfonique, on chauffe pour détruire le dérivé de diazonium; après refroidissement, on ajoute du  $\text{BaCO}_3$  jusqu'à pH 4,5. On filtre le précipité de sulfate de Ba, concentre le filtrat sous vide et précipite le m-hydroxybenzènesulfonate de Ba par addition d'un volume d'alcool. Pour obtenir l'acide libre, on dissout le sel dans  $\text{H}_2\text{O}$ , ajoute la quantité calculée d'acide sulfurique titré, filtre le précipité de sulfate de Ba et évapore le filtrat sous vide à sec.

B) *Phosphorylation des acides phénolsulfoniques.* On ajoute 0,2 mole de  $\text{PCl}_5$  par petites portions et sous agitation, à 0,1 mole d'acide phénolsulfonique, en ayant soin de refroidir le mélange. Après adjonction de la totalité du  $\text{PCl}_5$ , on laisse reposer  $\frac{1}{2}$  h, puis distille sous vide l'oxychlorure de P formé par la réaction. Le résidu est repris par de l'eau de baryte (il est peu

Tableau I. *Phosphorylation des acides phénolsulfoniques par  $\text{PCl}_5$*

Produit obtenu	Rendement %	Analyses					
		P. calc. %	P. tr. %	Ba calc. %	Ba tr. %	P. M. calculé	P. M. *) trouvé
	46	6,8	6,9	45,0	43,7	457	454
	50	6,3	6,5	41,7	41,6	493	495
	35	6,8	6,7	45,0	42,0	457	460

\*) P. M. déterminé par dosage acidimétrique entre methylorange et phénolphtaléine.

<sup>3)</sup> R. ANSCHÜTZ, Liebigs Ann. Chem. 358, 92 (1908).

<sup>4)</sup> J. OBERMILLER, Ber. deutsch. chem. Ges. 40, 3637 (1907); 41, 701 (1908).

<sup>5)</sup> J. OBERMILLER, Liebigs Ann. Chem. 381, 115 (1911).

soluble dans de l'eau) et chauffé pendant 10 à 15 min, le pH du milieu étant maintenu au-dessus de 8 (on ajoute de la baryte au besoin). On refroidit ce mélange, amène le pH à 8,4 par addition de  $\text{CO}_2$  ou d'acide sulfurique, filtre les précipités de phosphate, carbonate et sulfate de Ba, concentre le filtrat sous vide à 250 ml, et précipite l'acide sulfophénylphosphorique sous forme de sel sesquibarytique par addition d'un volume d'alcool. Si le précipité contient du chlorure de Ba, on le redissout dans l'eau et précipite à nouveau par addition d'un volume d'alcool. Rendement: 35 à 50%.

Les produits obtenus, les rendements et les résultats analytiques figurent dans le tableau I.

C) *Hydrolyses des acides phosphorylés*. Nous avons effectué ces hydrolyses à 100°, en solution 0,1 M, aux pH 0 (HCl 1N), 4,5 et 14 (NaOH 1N). Dans ces conditions, la scission du groupement ester phosphorique se fait selon une cinétique du 1<sup>er</sup> ordre. Les résultats ( $t_{1/2}$ , en h) ainsi que les  $t_{1/2}$  de l'acide sulfo-2-éthyl-1-phosphorique à titre de comparaison, sont consignés dans le tableau II.

Tableau II. *Temps de demi-hydrolyse du groupement ester phosphorique, en h, en solution 0,1 M à 100°, de quelques esters phosphoriques sulfonés*

Acide	Milieu			Remarques
	HCl 1N	pH = 4,5	NaOH 1N	
sulfo-2-éthyl-1-phosphorique <sup>a)</sup> .	48	13	82	En milieu NaOH 2N, $t_{1/2} = 16 \text{ h}^6)$
o-sulfophénylphosphorique . . .	0,87	0,33	450	En milieu NaOH 2N ( $t_{1/2} = 400 \text{ h}$ ) la vitesse d'hydrolyse est légèrement plus élevée qu'en milieu NaOH 1N
m-sulfophénylphosphorique . .	—	0,33	550	
p-sulfophénylphosphorique . . .	0,5	0,4	350	

Ces divers esters sulfophénylphosphoriques ont des temps de demi-hydrolyse à 100° en milieu NaOH 1N de l'ordre de 500 h; ils sont donc attaqués beaucoup plus lentement que l'acide sulfo-2-éthyl-1-phosphorique, la grande labilité en milieu acide (HCl 1N et pH 4,5) étant propre au groupement phénylphosphorique.

#### SUMMARY

*o*-, *m*- and *p*-sulfophenylphosphoric acids have been prepared from  $\text{PCl}_5$  and the corresponding phenolsulfonic acids. The rates of hydrolysis of these phosphoric esters at pH 0 (HCl 1N), 4,5 and 14 (NaOH 1N) and at 100° have been established.

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

<sup>6)</sup> E. CHERBULIEZ & J. RABINOWITZ, *Helv.* 40, 526 (1957).