Zeitschrift: Archives des sciences [1948-1980]
Herausgeber: Société de Physique et d'Histoire Naturelle de Genève
Band: 3 (1950)
Heft: 6

Artikel: Sur l'halolyse des esters phosphoriques (note préliminaire)
Autor: Bouvier, Marcel / Cherbuliez, Emile
DOI: https://doi.org/10.5169/seals-739469

Nutzungsbedingungen
Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Mehr erfahren

Conditions d'utilisation
L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. En savoir plus

Terms of use
The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. Find out more

Download PDF: 09.07.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, https://www.e-periodica.ch

Marcel Bouvier et **Emile Cherbuliez.** — *Sur l'halolyse des esters phosphoriques.* (Note préliminaire.)

Nous avons désigné par le terme d'halolyse [1] la double décomposition qui peut avoir lieu entre le sel d'un acide 1 et l'esther d'un acide 2, avec production du sel de l'acide 2 et de l'ester de l'acide 1. Voici quelques observations sur l'halolyse d'esters phosphoriques par des chlorures.

Tout comme dans l'élimination des restes alcoyle d'un ester phosphorique par saponification, leur élimination par halolyse se fait de plus en plus difficilement lorsqu'on passe de l'ester neutre au sel d'un acide dialcoylphosphorique, puis à celui d'un acide monoalcoylphosphorique. Chauffant du phosphate d'éthyle avec des quantités équivalentes des chlorures anhydres de zinc, de fer^{III} et de calcium, nous avons pu recueillir près de trois molécules de chlorure d'éthyle avec les deux premiers sels, tandis que le chlorure de calcium n'a provoqué l'halolyse que de deux fonctions ester du phosphate neutre.

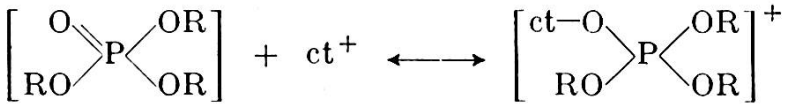
L'halolyse peut aussi avoir lieu en solution, soit organique, soit aqueuse. Comme dissolvant organique, nous avons utilisé notamment l'acide acétique glacial. C'est ainsi que par exemple une solution de 50 millimoles de $PO_4(C_2H_5)_3$ dans 100 cm^r d'acide acétique glacial, contenant 150 milliéquivalents de Cl_2Ca, a présenté une halolyse de 48% (environ une fonction ester et demie) après 72 heures d'ébullition à reflux, et de 64% (soit pratiquement deux fonctions ester sur les trois) après 204 heures: la limite vers laquelle tend l'halolyse est donc ici la même qu'en absence de dissolvant.

L'halolyse intervient même en solution aqueuse, où elle fait concurrence à l'hydrolyse qui l'accompagne forcément. D'après nos chiffres, en solution aqueuse, l'halolyse semble être limitée à la première fonction ester; c'est-à-dire qu'elle cesse pratiquement dès qu'il n'y a plus d'ester neutre. Sa vitesse est de nou-

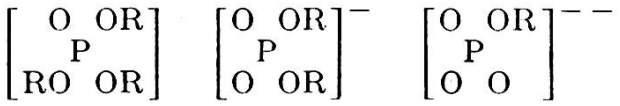
[1] CHERBULIEZ, LEBER et BOUVIER, *Arch. des Sciences*, *3*, 255, 1950.

veau fonction de la nature du cation, le chlorure de calcium étant un peu plus actif que les chlorures de sodium ou de lithium.

D'après nos conceptions [1], la réaction passe par l'étape intermédiaire d'un complexe formé par addition du cation du sel halolysant sur la liaison hémipolaire du groupement PO_4:



On conçoit dès lors que la tendance à former ce complexe par incorporation d'un cation à la sphère *interne* du groupe PO_4 — et partant la facilité avec laquelle se fait l'halolyse — soit d'autant plus faible que le groupement PO_4 en question porte une charge négative plus grande:



vitesse d'halolyse décroissant de gauche à droite.

Cela explique le ralentissement progressif de l'halolyse lorsqu'on passe de l'ester neutre aux acides dialcoyl- et monoalcoylphosphoriques, ainsi que le fait que l'emploi d'un dissolvant ionisant — l'eau — est défavorable à l'halolyse, comme le montrent les quelques résultats consignés dans cette note.

Université de Genève.
Laboratoire de Chimie pharmaceutique.

Claude Giddey et **Emile Cherbuliez.** — *Sur un acide polyméthylènecrésolsulfonique et son action sur la coagulation du sang.* (Note préliminaire).

Il s'agit d'un produit obtenu par condensation du formol avec un acide crésolmonosulfonique, correspondant à la formule $[-CH_2-C_6H(CH_3)(OH)(SO_3H)-]_n$, utilisé en thérapie comme antiseptique, acidifiant et agent antihémorragique, soit en application locale, soit *per os*. Le produit que nous avons

[1] *Arch. des Sciences*, loc. cit.