Sur l'halolyse des esters phosphoriques (note préliminaire)

Autor(en): **Bouvier, Marcel / Cherbuliez, Emile**

Objekttyp: **Article**

Zeitschrift: **Archives des sciences [1948-1980]**

Band (Jahr): **3 (1950)**

Heft 6

PDF erstellt am: **31.05.2024**

Persistenter Link: https://doi.org/10.5169/seals-739469

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.
Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.
Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

Ein Dienst der *ETH-Bibliothek*
ETH Zürich, Rämistrasse 101, 8092 Zürich, Schweiz, www.library.ethz.ch

http://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.

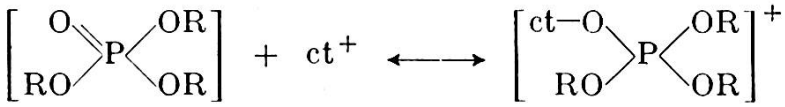
L'halolyse peut aussi avoir lieu en solution, soit organique, soit aqueuse. Comme dissolvant organique, nous avons utilisé notamment l'acide acétique glacial. C'est ainsi que par exemple une solution de 50 millimoles de $PO_4(C_2H_5)_3$ dans 100 cm^r d'acide acétique glacial, contenant 150 milliéquivalents 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-

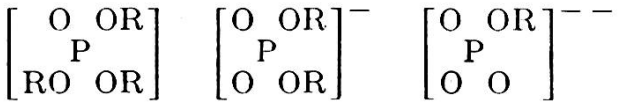
[1] CHERBULIEZ, LEBER et BOUVIER, *Arch. des Sciences*, *3*, 255, 1950.

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.