

Zeitschrift: Archives des sciences physiques et naturelles
Band: 29 (1947)

Artikel: L'acide o-phénylène-cyclophosphorique : un ester cyclique de l'acide phosphorique (note préliminaire)
Autor: Cherbuliez, Emile / Schwarz, Meier
DOI: <https://doi.org/10.5169/seals-742295>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. 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. [Siehe Rechtliche Hinweise.](#)

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. [Voir Informations légales.](#)

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. [See Legal notice.](#)

Download PDF: 04.10.2024

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

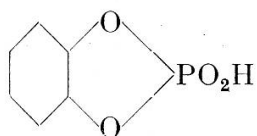
phosphorique, la baryte se montre incapable de fournir des sels dérivés de la forme complètement hydratée. Il sera intéressant d'étudier le comportement de dérivés organiques des acides polyphosphoriques vis-à-vis des hydroxydes alcalino-terreux pour vérifier si ici encore un phénomène analogue de dégradation rapide des liaisons polyphosphoriques intervient.

Université de Genève.

Laboratoire de chimie pharmaceutique.

Emile Cherbuliez et Meier Schwarz. — *L'acide o-phénylène-cyclophosphorique, un ester cyclique de l'acide phosphorique* (note préliminaire).

Genvresse ¹ a décrit en 1898 l'acide o-hydroxy-phényl-phosphorique ($C_6H_4(OH)OPO_3H_2$), obtenu par traitement de la pyrocatechine par l'anhydride phosphorique, distillation du produit de réaction dans le vide et cristallisation du distillat huileux dans l'eau. Un examen un peu plus approfondi de cette réaction a montré que le corps étudié par Genvresse possède bien la constitution que cet auteur lui assigne, mais qu'il résulte d'une hydrolyse subséquente du produit primitif de la réaction. Ce dernier est en réalité l'acide o-phénylène-cyclo-phosphorique:



Comme l'un de nous a pu le montrer récemment ², l'anhydride phosphorique se comporte vis-à-vis des corps hydroxylés comme on pouvait le concevoir a priori du fait que P_2O_5 est en réalité un anhydride polyphosphorique. Avec les alcools (comme avec les phénols) ce corps fournit un mélange d'acide mono- et d'acide di-alcoyl-phosphorique, en quantités à peu près équi-

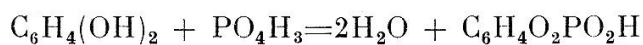
¹ C. R. Acad. Sciences, 127, p. 522 (1898).

² Helv. Chim. Acta, 28, p. 1584 (1945).

moléculaires, à côté de petites quantités d'acide o-phosphorique, voire de phosphate neutre d'alcyle. Dans la réaction de l'anhydride phosphorique avec la pyrocatechine, on devrait prévoir à priori la formation des produits de réaction correspondants. Comment expliquer que l'acide phénylène-cyclo-phosphorique apparaisse de manière tout à fait prépondérante ? Nous estimons que cela doit résulter du fait que, seul parmi les produits nombreux que cette phosphorylation d'un diphenol par l'anhydride phosphorique peut fournir, l'acide monopyrocatechyl-phosphorique ou hydroxyphényl-phosphorique se cyclise aisément avec départ d'eau en un produit distillable, l'acide phénylène-cyclo-phosphorique; aux températures élevées (supérieures à 200°) auxquelles on travaille, l'eau ainsi formée hydrolyse les dérivés di- ou triarylés de l'acide phosphorique et les dérivés diphosphorylés de la pyrocatechine qui ont pu prendre naissance, en les retransformant en acide mono-arylé, c'est-à-dire en acide oxyphénylphosphorique, susceptible de se cycliser en fin de compte, à son tour, en acide phénylène-cyclo-phosphorique. Lorsqu'on chauffe le mélange de phosphorylation dans le vide à une température suffisamment élevée, on observe d'abord le départ de l'eau, puis (sous 12 mm à 265°) la distillation de l'acide phénylène-cyclo-phosphorique; cette rupture d'équilibre rend la formation de ce dernier corps pratiquement quantitative.

Si cette interprétation est exacte, on doit obtenir le même produit de réaction en remplaçant dans cette réaction l'anhydride phosphorique par l'acide métaphosphorique ou un acide polyphosphorique, capables l'un et l'autre de phosphoryler les phénols, voire même par l'acide orthophosphorique. En effet, à une température nettement inférieure au point d'ébullition de la pyrocatechine, l'acide orthophosphorique commence déjà à se transformer en acide polyphosphorique. L'expérience a confirmé ces conclusions: il suffit par exemple de chauffer de l'acide orthophosphorique du commerce (à 84%), dans le vide à reflux pendant quelques heures avec une molécule de pyrocatechine pour observer le départ progressif, d'abord de l'eau contenue dans la solution d'acide o-phosphorique, ensuite des deux molécules d'eau que comporte l'estérification de

l'acide phosphorique par la pyrocatechine selon l'équation globale suivante:



La distillation dans le vide fournit alors l'acide phénylène-cyclo-phosphorique. La constitution du produit obtainable avec un excellent rendement (plus de 80%) par phosphorylation de la pyrocatechine au moyen de l'acide orthophosphorique ou d'un de ses dérivés partiellement ou complètement déshydratés, résulte des observations suivantes. Traité par l'eau à la température ordinaire et soumis à la cristallisation à basse température, il se transforme en acide o-hydroxy-phénylphosphorique dont Genvresse a déjà établi la constitution. Le produit fraîchement distillé, qui se présente à la température ordinaire sous forme d'une huile incolore extrêmement visqueuse et que nous n'avons pas encore pu faire cristalliser, a une teneur en phosphore et, en milieu anhydre, un pouvoir neutralisant vis-à-vis d'une base tertiaire (triéthylamine dans du chloroforme) correspondant à la formule proposée. Dissous dans l'eau, en présence d'alcali, l'huile présente par neutralisation au méthyl-orange un poids équivalent conforme à la théorie. La solution neutre au méthylorange consomme encore une certaine quantité d'alcali pour sa neutralisation à la phénolphtaléine. Cette quantité est toutefois d'autant plus faible que l'opération de titrage est menée plus rapidement; la solution neutralisée à la phénolphtaléine se décolore lentement au repos et plus rapidement à l'ébullition; pour finir elle consomme un second équivalent en tout pour cette deuxième neutralisation: il y a eu transformation de l'acide phénylène-cyclo-phosphorique (monovalent) en acide oxyphénylphosphorique (bivalent). Lorsqu'on a provoqué cette hydrolyse de l'ester cyclique à chaud, on constate que la solution contient aussi une petite quantité de pyrocatechine et d'acide phosphorique libres, résultant d'une hydrolyse intégrale.

Il est assez surprenant de voir la facilité avec laquelle on peut transformer l'anhydride phosphorique et tous ses produits d'hydratation jusqu'au stade d'acide orthophosphorique, en un ester cyclique distillable sans aucune décomposition, malgré

les températures élevées qu'on est obligé d'atteindre pour cette dernière opération. Il est intéressant de noter aussi qu'un dérivé de l'acide phosphorique ortho, dans lequel ne subsiste plus qu'une fonction hydroxyle unique, ne présente aucune tendance à se déshydrater, à des températures où les acides phosphoriques ou polyphosphoriques perdent progressivement de l'eau pour se condenser. Nous croyons pouvoir rapprocher cette faible tendance à la déshydratation d'un corps de ce type, de la stabilité de l'acide métaphosphorique à des températures fort élevées. Dans les deux cas il s'agit de dérivés de l'acide phosphorique ne possédant plus qu'une fonction hydroxyle par atome de phosphore.

Université de Genève.

Laboratoire de chimie pharmaceutique.

Iván-Th. Beck et **Edouard Frommel**. — *De l'action de la pénicilline et des sulfamides sur la survie des spermatozoïdes du cobaye.*

L'action des bactériostatiques s'étend-t-elle aux spermatozoïdes ? Telle est la question qui, au point de vue expérimental et clinique revêt une certaine importance. L'on connaît depuis longtemps l'action défavorable des sulfamides sur la spermatogenèse en clinique (Jaubert et Motz, Barbeillon et Torès-Léon), quoique les études expérimentales n'aient point confirmé cette action chez la souris, le rat et le lapin (Palazzoli, Nitti, Bovet et Levinson, Levaditi et Vaisman, Frommel et Berner).

Technique.

Pour obtenir du sperme de cobaye, nous lui injectons 0,20 gr/kg de coramine puis 5 minutes après, nous le soumettons à une électrisation (50 V. 25 périodes, électrodes sur la colonne vertébrale).

Le sperme est alors dilué dans 10 cc de liquide de Tyrode. Puis nous faisons des dilutions de pénicilline (pénicilline cristallisée Commercial Solvents Co N. Y.) à 20.000, 2.000, 200 et 20 unités dans un cc. On mélange alors 1 cc de ces dilutions avec 1 cc Tyrode-sperme et l'on obtient des dilutions de 10.000,