

Sur le mécanisme de l'estérification et de quelques transformations des esters (note préliminaire)

Autor(en): **Cherbuliez, Emile / Leber, Jean-Pierre / Bouvier, Maurice**

Objektyp: **Article**

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

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

Heft 3

PDF erstellt am: **22.07.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-739459>

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.

Emile Cherbuliez, Jean-Pierre Leber et Maurice Bouvier. —
*Sur le mécanisme de l'estérification et de quelques transformations
des esters (Note préliminaire).*

I. *Estérification.*

Les mécanismes de l'estérification directe d'un acide par un alcool ont souvent été discutés. On invoque généralement la formation intermédiaire d'ions ou de radicaux, formés par addition ou par dissociation à partir de l'acide. Ces vues seraient en théorie applicables à l'acide phosphorique aussi bien qu'à un acide carboxylique, mais l'acide phosphorique se distingue par la difficulté exceptionnelle de son estérification directe.

Un examen de la cinétique de l'estérification de l'acide orthophosphorique nous a montré qu'en première approximation la vitesse de la réaction est proportionnelle non pas au produit de la concentration de l'alcool et de l'acide, mais au carré de la concentration de l'acide; en outre, la vitesse d'estérification par l'éthanol (un alcool primaire) et par le phénol (comparable à un alcool tertiaire) est du même ordre de grandeur, et cette réaction n'est pas catalysée par les ions hydrogènes. L'interprétation la plus simple des faits observés fait appel à la formation intermédiaire d'un groupement anhydride entre deux molécules d'acide:



L'acide pyrophosphorique formé réagit avec un alcool selon la réaction classique anhydride + alcool = acide + ester.

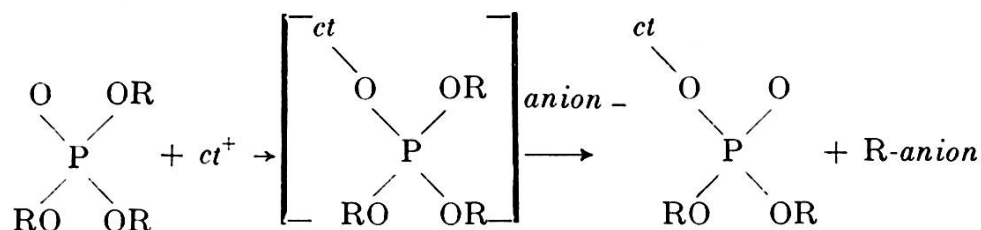
Cette interprétation est confirmée par le fait qu'aux températures où se fait l'estérification de l'acide phosphorique, ce dernier forme déjà lentement des acides polyphosphoriques qui réagissent effectivement facilement avec les alcools.

Qu'est-ce qui distingue l'acide phosphorique d'autres acides? Cela nous semble être le fait qu'il s'agit d'un acide coordinativement saturé (P est coordinativement tétravalent vis-à-vis de l'oxygène), et particulièrement stable sous cette forme. Sont faciles à estérifier les acides non saturés coordinativement

(par exemple acides carboxyliques) ou donnant facilement naissance à des anhydrides (par exemple acides nitreux ou hypochloreux).

II. Saponification.

Là encore, les esters phosphoriques se distinguent de la plupart des autres esters par la difficulté de leur saponification qui va croissant des phosphates neutres (relativement facilement saponifiés) aux acides mono-alcoyl-phosphoriques extrêmement résistants à l'hydrolyse. Si l'ester d'un acide à groupement non saturé coordinativement peut donner en principe un produit d'addition analogue à celui qui se forme dans l'estérification — ce qui expliquerait la saponification aisée — il n'en est plus de même avec un ester ortho-phosphorique. Ici nous considérons comme probable la formation intermédiaire d'un produit d'addition d'un cation (proton) à l'oxygène à liaison hémipolaire, selon le schéma suivant :



Cet ion peut subir avec un anion (saponification acide) une décomposition avec élimination d'un nouvel ester qui subira alors une hydrolyse ordinaire; effectivement on constate avec l'acide chlorhydrique aqueux formation de chlorure d'éthyle à partir de $\text{PO}_4(\text{C}_2\text{H}_5)_2$. En milieu alcalin, l'ion OH^- provoque par une réaction d'interposition l'élimination d'un ion $^- \text{OR}$ qui se stabilise avec un proton en HOR. Ces vues sont confirmées par le fait que l'hydrolyse alcaline est fonction dans sa vitesse non seulement de la concentration en ion OH^- , mais encore de la nature du cation de la base: $\text{Ca}^{\cdot\cdot}$ agit plus rapidement que Li^{\cdot} qui agit plus vite que Na^{\cdot} .

III. Halolyse.

Si ces vues sont exactes, l'action simultanée d'un cation et d'un anion appropriés doit permettre de transformer un ester

tel que le phosphate d'éthyle en sel phosphorique avec élimination des radicaux alcooliques sous forme d'un nouvel ester. Avec des chlorures notamment, on devrait constater la formation de chlorures d'alcoyle accompagnant la transformation de l'ester phosphorique en sel. Ce phénomène que nous désignons par le terme d'halolyse a effectivement été observé soit en absence d'eau, soit en milieu aqueux.

*Université de Genève.
Laboratoire de Chimie pharmaceutique.*

Jean-Ph. Buffle et Edmond Pongratz. — *Sur la nature d'une zoogée rencontrée à la surface du lac de Genève.*

Vers la fin du mois de mars dernier on signalait à l'un de nous que la surface du Petit-lac était recouverte depuis quelque temps d'une sorte de film, presque invisible lorsqu'on regardait normalement la surface liquide, mais qui se manifestait davantage à la vue, sous forme d'une surface faiblement granulée, lorsque le rayon visuel frappait très obliquement la surface lacustre.

Ce phénomène était très général puisqu'on pouvait l'observer d'une rive à l'autre entre Chambésy et la Belotte. Son étendue dans le sens perpendiculaire à cette direction était de plusieurs centaines de mètres.

La substance de ce film s'attachait à tous les corps ou objets qui venaient en contact avec elle: cailloux de la rive, coque des bateaux, ventre des cygnes, etc. Elle s'étalait en un enduit noirâtre qui donnait un aspect particulièrement sale à la surface ainsi recouverte. Lorsqu'on plongeait un bâton dans l'eau et qu'on le sortait avec précaution en le maintenant parallèle à la surface de l'eau, on retirait un film très mince, transparent, semblable en apparence à une lame d'huile minérale s'écoulant d'un large ajutage. C'est peut-être cette ressemblance, toute superficielle d'ailleurs, qui a fait supposer aux premiers observateurs du phénomène qu'il s'agissait d'une nappe de mazout ou d'essence répandue sur le lac. L'absence d'irisation, si caractéristique des couches minces d'hydro-