Zeitschrift: Archives des sciences physiques et naturelles
Herausgeber: Société de Physique et d'Histoire Naturelle de Genève
Band: 20 (1938)

Artikel: Recherches sur l'acidolyse des esters
Autor: Cherbuliez, Emile / Fuld, Maria
DOI: https://doi.org/10.5169/seals-742958

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

On construit un graphique de Hertzsprung-Russel en portant en abscisses le type spectral et en ordonnées la magnitude absolue M. Pour plus de précision, on préfère souvent choisir la quantité $\frac{b}{T}$ comme abscisse.

Cela étant, faisons subir une anamorphose aux abscisses, et portons sur cet axe, au lieu de $\frac{b}{T}$, l'expression $\log\left(a\lambda_s + \frac{b}{T}\right)$. Dans ces conditions, sur le graphique, les courbes passant par les points correspondant à des étoiles de diamètre constant sont des droites parallèles. Pour abréger, nous les appelons des isodiamétrales.

Pratiquement, l'anamorphose ci-dessus se réduit à un changement d'échelle. En effet, $\frac{b}{T}$ varie de 0,3 à 5. Les log correspondants sont 1,43 et 1,50. Le domaine de variation de la nouvelle variable est petit. Le rapport des dérivées aux extrémités de ce domaine est égal à celui des arguments du log, soit moins de 1,05. Par rapport à une valeur moyenne, la variation d'échelle due à l'anamorphose est d'environ 2%. Déterminer à cette précision l'abscisse d'un point du diagramme suppose qu'on connaît le type spectral à moins de deux dixièmes de classe spectrale, ce qui est exceptionnel.

Les isodiamétrales d'un diagramme de Hertzsprung-Russel, où les abscisses sont les inverses des températures, sont donc des droites parallèles.

Observatoire de Genève.

Emile Cherbuliez et Maria Fuld. — *Recherches sur l'acidolyse des esters.*

Dans l'étude des relations entre acides, alcools et esters, on a examiné jusqu'à présent surtout les réactions d'éthérification et de saponification d'un côté, et d'alcoolyse de l'autre, réactions représentées par les équations suivantes:

I. $RCOOR_1 + H_2O \gtrless RCOOH + HOR_1$ (éthérification et saponification)

II. $RCOOR_1 + HOR_2 \gtrless RCOOR_2 + HOR_1$ (alcoolyse)

En principe, il y a lieu d'envisager également la réaction d'équilibre suivante:

III. $RCOOR_1 + HOOCR' \gtrless R'COOR_1 + HOOCR$

Cette réaction III revient donc au déplacement, dans un ester, du radical acide par celui d'un autre acide, déplacement réalisé par l'action d'une molécule de l'autre acide, avec mise en liberté de l'acide primitivement éthérifié. Ce phénomène sera désigné tout naturellement par le terme d'acidolyse. Il ne semble guère avoir été étudié systématiquement, à l'exception du cas particulier des acidolyses effectuées par l'acide sulfurique ou un acide sulfonique.

Quant à la réaction d'acidolyse elle-même, il est facile de la mettre en évidence: il suffit de porter pendant quelque temps à l'ébullition de l'oxalate d'éthyle en présence d'acide acétique pour constater la formation d'acide oxalique libre et d'éther acétique.

Un moyen très simple de suivre le phénomène de l'acidolyse consiste à employer comme ester de l'éther acétylacétique. Dans ce cas, l'acide acétylacétique mis en liberté se décompose au fur et à mesure de sa formation, en acétone et en anhydride carbonique; la réaction ne conduit donc pas à un équilibre, et la mesure du gaz carbonique dégagé permet d'en suivre à chaque instant la progression.

Parmi les constatations générales que nous avons faites, nous n'en résumerons ici que deux.

La rapidité de l'acidolyse n'est pas fonction de la force de l'acide au point de vue de son ionisation dans l'eau: l'acide acétique et l'acide butyrique réagissent bien plus rapidement que l'acide benzoïque, par exemple.

La réaction est nettement catalysée par l'eau, par l'acide sulfurique concentré, mais pas par le gaz chlorhydrique, malgré l'action très marquée que ce dernier corps exerce sur les vitesses des réactions I et II (éthérification et alcoolyse). Ce fait semblerait montrer que le mécanisme de cette acidolyse n'est pas tout simplement celui d'une saponification de l'ester par les traces d'eau qui sont toujours présentes, suivie d'une estérification de

l'acide libre ajouté par l'alcool résultant de cette saponification, ce qui régénère la molécule d'eau intervenant, puisque ces deux transformations sont fortement accélérées par le gaz chlorhydrique.

Laboratoire de Chimie organique et pharmaceutique de l'Université de Genève.

Don Zimmet. — *Acide ascorbique, acétylcholine et pression sanguine.*

Au cours de nos recherches sur la vitamine C, nous avons été amenés à étudier l'action de l'acétylcholine sous l'influence de l'acide ascorbique.

On sait que de petites doses d'acétylcholine telles que 1 cm³ d'une solution à 1 pour 1.000.000 introduites par voie intraveineuse produisent déjà une chute notable de la pression nettement visible au tracé kymographique. Mais nous avons constaté que si l'on injectait préalablement au lapin de l'acide ascorbique l'injection d'acétylcholine se trouvait de ce fait inefficace.

Ainsi donc, nous avons ordonné une série d'expériences pour préciser cette action et essayer d'en expliquer le mécanisme.

Des lapins de 2 à 3 kg préparés au kymographe reçoivent à titre d'essai, soit pour le contrôle de la substance, soit pour le contrôle de la sensibilité de l'animal, en injection, par la canule carotidienne ou par l'artère centrale de l'oreille 1 cm³ d'une solution d'acétylcholine à 1 pour 1.000.000. On observe alors la chute typique de la pression.

Quelques minutes après nous injectons 2 cm³ d'acide ascorbique sous forme sodique (Redoxon-Roche en ampoules, 1 cm³ = 0,05 gr d'acide ascorbique, soit 1000 unités intern. de vitamine C); on observe alors une élévation de la pression mais elle n'est pas immédiate et se produit une à deux minutes environ après l'injection. De temps à autre on observe une élévation spontanée de la pression, analogue à la première. La pression tend à se maintenir, en général, un peu au-dessus de la pression initiale.

On injecte alors à nouveau, à plusieurs intervalles, 1 cm³ d'acétylcholine à 1 pour 1.000.000 et l'on n'observe aucune