

# Recherches sur l'acidolyse des esters

Autor(en): **Cherbuliez, Emile / Fuld, Maria**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Archives des sciences physiques et naturelles**

Band (Jahr): **20 (1938)**

PDF erstellt am: **10.08.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-742958>

## **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.

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 abrégé, nous les appelons des isodiamétrales.

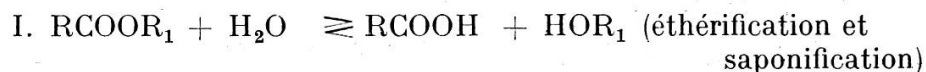
Pratiquement, l'anamorphose ci-dessus se réduit à un changement d'échelle. En effet,  $\frac{b}{T}$  varie de 0,3 à 5. Les log correspondants sont 1,43 et 1,50. Le domaine de variation de la nouvelle variable est petit. Le rapport des dérivées aux extrémités de ce domaine est égal à celui des arguments 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.

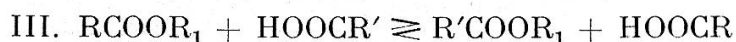
*Observatoire de Genève.*

**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:



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



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 étherifié. 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 (étherification et alcoololyse). 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 cm<sup>3</sup> 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 cm<sup>3</sup> 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 cm<sup>3</sup> d'acide ascorbique sous forme sodique (Redoxon-Roche en ampoules, 1 cm<sup>3</sup> = 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 cm<sup>3</sup> d'acétylcholine à 1 pour 1.000.000 et l'on n'observe aucune