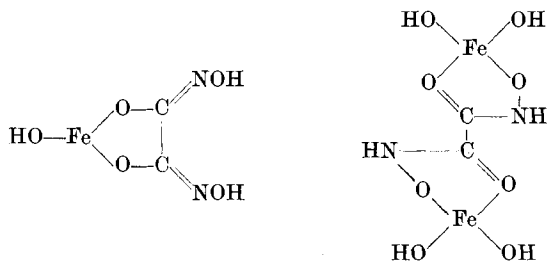


Nous proposons comme formules développées de ces complexes



Nos remerciements vont au Professeur *B. Susz* pour l'aide qu'il nous a apportée dans l'étude des spectres infrarouges.

RÉSUMÉ.

L'étude de l'acide oxaldihydroxamique solide aux rayons infrarouges, a permis d'en donner la formule probable; les constantes des couples acide-base de ce composé ont été déterminées par pH-métrie en tenant compte des activités ($K_1 = 1,08 \cdot 10^{-7}$ et $K_2 = 1,01 \cdot 10^{-9}$). Le produit de solubilité du sel de calcium a été obtenu par conductibilité ($S = 1,8 \cdot 10^{-8}$ à 25°) et par pH-métrie. Enfin, on a mis en évidence, en milieu perchlorique, avec Fe^{III} , la formation des complexes 1 Fe + 1 acide et 2 Fe + 1 acide. Les constantes apparentes de ces complexes sont de: $3,6 \cdot 10^{-4}$ pour le premier et $5,3 \cdot 10^{-8}$ pour le second.

Laboratoire de Chimie Minérale, de Chimie Analytique
et de Microchimie de l'Université de Genève.

65. Recherches sur la formation et les transformations des esters. XI¹⁾.

Note sur la variation de la vitesse d'hydrolyse des acides monoalcoylphosphoriques en fonction du pH

par Emile Cherbuliez et J. Rabinowitz.

(25 I 57)

La vitesse d'hydrolyse des acides monoalcoylphosphoriques varie en fonction du pH d'une manière particulièrement compliquée, comme beaucoup d'auteurs l'ont constaté²⁾: assez grande en milieu très acide, la vitesse d'hydrolyse passe généralement par un minimum vers le

¹⁾ X: Helv. **39**, 1844 (1956).

²⁾ Pour une bibliographie très complète jusqu'en 1950 voir notamment *A. Desjobert*, thèses présentées à l'Université de Paris (Lons-le-Saunier 1951).

pH 0 à 1 pour atteindre un maximum au pH 4,5 (qui correspond à la neutralisation de la première fonction acide du reste $-\text{PO}_3\text{H}_2$), puis la vitesse diminue de nouveau avec l'augmentation du pH pour devenir pratiquement nulle au-delà du pH 7 environ.

Si ce schéma général correspond à la réalité, les acides monoalcoylphosphoriques simples seraient donc pratiquement non hydrolysables en milieu alcalin. Il est vrai qu'il existe des monoesters phosphoriques – p. ex. l'acide β -cyanoéthyl-phosphorique – qui sont très facilement hydrolysables en milieu alcalin, mais il s'agit alors de corps dans lesquels un facteur constitutionnel particulier intervient, évidemment selon un mécanisme réactionnel spécifique³⁾; ici, nous allons faire abstraction de ces corps.

Mais, même en dehors de ces cas, il nous a paru peu probable qu'une fonction monoester phosphorique ne serait pas hydrolysable du tout en milieu alcalin. Effectivement, nous avons pu trouver quelques cas où la vitesse d'hydrolyse, considérée en fonction du pH, ne présente non seulement le minimum et le maximum «classiques» aux pH respectivement d'environ 0 et 4,5, mais où on trouve un second minimum entre les pH 11 et 14. Il s'agit des acides amino-4-butylphosphorique, amino-5-pentylphosphorique et phospho-iséthionique. Dans le tableau on trouvera les constantes apparentes des vitesses d'hydrolyse au pH 0 et à divers pH supérieurs à 0; l'hydrolysabilité en milieu très acide étant connue, nous n'avons pas consigné les chiffres correspondant à ces fortes acidités.

Tableau.

Constantes des vitesses d'hydrolyse ($k \cdot 10^3$, en h^{-1}) de quelques acides monoalcoylphosphoriques à divers pH, en solution 0,1-m., à 100° (mode opératoire voir¹⁾).

Minima alcalins en italique.

Substance \ pH ^{a)}	0	4,5	6,4	9,2	10,6	13,7	14,0	14,3
$\text{H}_2\text{NCH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{OPO}_3\text{H}_2^b)$.	5,4	22	12	1,5	0,41	<i>0,17</i>	0,21	0,41
$\text{H}_2\text{NCH}_2(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2\text{OPO}_3\text{H}_2^b)$.	9,1	28			0,60	<i>~ 0,05</i>	<i>~ 0,07</i>	<i>~ 0,14</i>
$\text{HO}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{OPO}_3\text{H}_2^c)$	1,4	54		0,95	0,50 ^{d)}	1,9	8,4	46

a) Les pH ont été réalisés comme suit: 0: sol. dans ClH 1-n.; 13,7, 14,0 et 14,3: sol. dans NaOH resp. 0,5-n., 1-n. et 2-n.; ces pH ont été calculés d'après la concentration resp. de l'acide et de la base; 6,4, 9,2 et 10,6: addition de NaOH 0,5-n. en quantité voulue (contrôle au pH-mètre); 4,5: sol. des ac. aminoalcoyl-phosphoriques sans tampon; sol. de l'ac. phospho-iséthionique amenée au pH voulu par addition de 2 équivalents de NaOH (contrôle au pH-mètre).

b) Préparation: *Helv.* **39**, 1455 (1956).

c) Préparation: *Helv.* **39**, 1465 et 1851, note 8a (1956).

d) Minimum observé: 0,4 à pH 11,9.

³⁾ *E. Cherbuliez & J. Rabinowitz, Helv.* **39**, 1844 (1956).

Nous estimons que ces résultats permettent d'admettre que la courbe des constantes de vitesse d'hydrolyse des monoesters phosphoriques en fonction du pH présente en réalité deux minima entourant un maximum situé au pH 4,5, même si en raison de la très grande lenteur de l'hydrolyse alcaline des acides monoalcoylphosphoriques les plus simples le deuxième minimum situé à un pH alcalin échappe pratiquement à l'observation.

L'allure très particulière de cette courbe ne peut guère s'expliquer que par la superposition de plusieurs mécanismes de scission d'un ester en acide et alcool. Nous voudrions rappeler à ce sujet les conceptions que nous avons développées quant à la multiplicité des mécanismes d'hydrolyse⁴), caractérisés par la nature des ions qui interviennent: à savoir, à côté de l'hydrolyse proprement dite⁵), l'acidolyse, l'halolyse et la basolyse; ceci indépendamment des cas où se produit une dissociation d'un ester, soit en ions, soit en radicaux.

L'un de nous (J. R.) remercie très vivement le *Fonds Firmenich* de l'appui qu'il a bien voulu lui accorder.

SUMMARY.

Some arguments are advanced to show that the curve representing the apparent constants of the rate of hydrolysis of monoalkyl phosphoric acids as function of the pH offers not only the well known minimum at about pH 0 and maximum at pH 4.5, but a second minimum at high pH. The interpretation of this curve requires the intervention of at least three mechanisms of hydrolysis, such as acidolysis, halolysis and basolysis, as postulated earlier by the authors, apart from hydrolysis *sensu stricto*.

Laboratoires de chimie organique et
pharmaceutique de l'Université de Genève.

⁴) E. Cherbuliez & J. P. Leber, *Helv.* **35**, 2589 (1952).

⁵) L'hydrolyse proprement dite des acides mono-alcoylphosphoriques comporte peut-être une chélation de l'ion ROPO_3' par une molécule d'eau, selon J. Kumamoto & F. H. Westheimer, *J. Amer. chem. Soc.* **77**, 2515 (1955).
