Zeitschrift: Archives des sciences physiques et naturelles

Herausgeber: Société de Physique et d'Histoire Naturelle de Genève

Band: 43 (1917)

Artikel: De l'influence des substituants sur la capacité de réaction des combinaisons organiques non saturées

Autor: Staudinger, H.

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-743040

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: 13.07.2025

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

Le rapport de M. Fichter (Bâle) concernant la création d'un « Bulletin suisse de Chimie » donne lieu à une longue et intéressante discussion; finalement l'assemblée décide de charger le Comité de poursuivre cette étude, et de convoquer une commission consultative qui établira un rapport pour la prochaine assemblée d'été.

Au dîner, d'aimables paroles d'adieu furent adressées au président sortant de charge, M. le prof. Cérésole.

H. Staudinger (Zurich). — *De l'influence des substituants sur la capacité de réaction des combinaisons organiques non saturées.*

L'auteur a été guidé pour les recherches sur ce sujet par l'idée suivante: parmi les combinaisons non saturées de constitution analogue les combinaisons colorées devraient être moins saturées que les incolores, ce qui devrait se traduire par une capacité de réaction plus grande. Dans plusieurs cas, l'expérience l'a confirmé.

Les dérivés de l'acide oxalique, les éthers-sels thioniques, les thioamides, les éthers-sels de l'acide nitreux et les nitrosamines, puis les éthers diazoïques et composés amido-diazoïques sont incolores ou faiblement colorés en comparaison des α-dicétones et thiocétones, ainsi que des combinaisons nitrosées et composés azoïques, ce que Kaufmann signalait déjà en indiquant que la liaison directe des groupes chromophores et auxochromes provoque un éclaircissement de couleur. Des recherches démontrèrent que dans les combinaisons colorées le groupe chromophore est capable de réaction, que, par exemple, des doubles décompositions pouvaient avoir lieu avec des cétènes ou des composés diazoïques aliphatiques comme le diphenyldiazométhane.

On a obtenu par des réactions semblables entre des composés nitrosés, des composés azoïques, des thiocétones et des cétènes ainsi que des composés diazoïques alipathiques de nombreux corps nouveaux, et des groupes de corps intéressants sont devenus accessibles. Par contre avec les combinaisons sus-mentionnées, peu colorées ou incolores, ces doubles décompositions n'ont pu se produire. On peut essayer de prendre pour la combinaison moins saturée celle qui est la plus capable de réagir et d'exprimer dans la formule son état moins saturé par des valences partielles plus grandes. En faisant cette supposition, nous avons alors une relation entre la couleur et l'état non saturé.

Mais la question se complique à différents points de vue. Si l'on recherche l'influence des substituants sur le groupe du cétène, comme le Dr Schneider l'a fait dans un travail étendu, on arrive à un résultat remarquable. On devrait supposer qu'en comparaison du cétène simple, le cétène dichloré, l'éthylcétène chloré, le

diéthoxycétène, l'éthyléthoxycétène dussent être très stables de même que les combinaisons carbonyliques correspondantes, le phosgène, le chlorure de l'acide propionique, les éthers-sels de l'acide carbonique et de l'acide priopionique sont beaucoup plus stables que l'aldéhyde formique.

$$H_2C=CO\,;\ Cl_2C=CO\,;\ \begin{matrix}C_2H_5\\Cl\end{matrix}\!\!>C=CO;\ \begin{matrix}C_2H_5O\\C_2H_5O\end{matrix}\!\!>C=CO\,;\ \begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5O\end{matrix}\!\!>C=CO\,.$$

$$H_2C=O\,;\ Cl_2C=O\,;\ \begin{matrix}C_2H_5\\Cl\end{matrix}\!\!>C=O\,;\ \begin{matrix}C_2H_5O\\C_2H_5O\end{matrix}\!\!>C=O\,;\ \begin{matrix}C_2H_5O\\C_2H_5O\end{matrix}\!\!>C=O\,.$$

On devrait obtenir ces nouveaux cétènes au moyen des anhydrides facilement accessibles de l'acide malonique ou de ses anhydrides mixtes. Mais l'éthylcétène chloré jaune ne subsiste que très peu de temps même à — 80° ; l'éthylcétène bromé brun-rouge se polymérise presque instantanément à —20°. Le céténe dichloré est impossible à préparer, de même le diéthoxycétène qui, comme semiacétal de l'oxyde de carbone bimoléculaire, aurait été d'un grand intérêt. Les deux produits se polymérisent beaucoup trop rapidement. Le diphénoxycétène est excessivement instable et son existence n'a pu être démontrée que par sa transformation en une β-lactame stable après addition à la benzylidène-aniline.

$$\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\!\!>C=CO + C_6H_5-CH=NC_6H_5 \rightarrow \begin{matrix}(C_6H_5O)_2\,.\,C-CO\\ \quad\quad\quad\quad | \quad\quad |\\ C_6H_5\,.\,CH\ \ NC_6H_5\end{matrix}$$

Ce qui surprend, c'est que l'influence des substituants sur le groupe du cétène est tout autre que sur le carbonyle. L'halogène, et plus encore le groupement OR, augmente la capacité de réaction et renforce en proportion la couleur. Des recherches sur l'influence du groupe amido seraient intéressantes, mais jusqu'à présent elles n'ont pu être exécutées.

Non seulement le groupe du cétène mais aussi la double liaison du carbone dans l'éthylène, se comporte tout autrement que le groupe carbonyle et les autres chromophores. L'éthylène bromé et dibromé sont, comme on le sait, instables, de même l'éther vinylique ; et les acétals du cétène, jusqu'à présent malheureusement peu connus, sont, semble-t-il, capables de réagir d'une façon analogue aux cétènes.

Il est impossible de donner aujourd'hui une explication sur le fait remarquable que la double liaison du carbone dans le cétène et l'éthylène a une influence autre que dans les groupes carbonyle, nitrosé, azoïque et S=S. Cette constatation ne peut qu'expliquer le fait surprenant que le groupement OR ne produit l'auxochro-

mie que par substitution dans le noyau benzénique et non pas par liaison directe avec le groupe chromophore.

C'est précisément là que le caractère non saturé de la double liaison du noyau benzénique devient plus prononcé et par suite la couleur renforcée. La même chose devrait avoir lieu pour le groupement amido.

Pour établir des règles il faut sans doute agir prudemment car les recherches de Suter ont démontré que le styrol chloré ainsi que les methoxystyrols sont beaucoup plus stables que le styrol et que dans ce cas la double liaison du carbone est influencée de nouveau différemment par des substituants que s'il s'agit de l'éthylène et du cétène. Le résultat des recherches du Dr Hirzel sur l'éther de l'acide cétènedicarbonique était tout aussi surprenant. L'éther-sel de l'acide éthylcétène dicarbonique se polymérise plus facilement que le diéthylcétène, l'éther-sel de l'acide phénylcétène-carbonique plus facilement que le diphénylcétène. On croirait d'après cela que l'éther de l'acide cétènedicarbonique devrait être excessivement instable, d'autant plus que l'éther-sel méthylènemalonique se polymérise très facilement. Mais, chose remarquable, cet éther-sel est une combinaison parfaitement stable et, ce qu'il y a de plus surprenant encore, c'est qu'il est incolore tandis que les cétènes disubstitués sont généralement colorés. Ici justement on devrait attendre une coloration, puisque nous avons à faire à un système de liaisons doubles croisées, ressemblant à celui de l'éther-sel de l'acide oxymalonique jaune. Tout cela prouve qu'il faut beaucoup de prudence dans l'établissement de règles, en chimie organique.

H. Staudinger (Zurich). — *Sur les chlorures de l'acide thionique.*

Les chlorures de l'acide thionique sont intéressants comme substances de départ pour la préparation des thiocétènes dont la comparaison avec les cétènes est importante. De même que l'on obtient le chlorure de l'acide diphénylchoracétique par l'action du phosgène sur le diphényldiazométhane, on devrait pouvoir préparer, en partant du thiophosgène, le dérivé thionique correspondant, produit de départ du diphénylthiocétène,

$$(C_6H_5)_2CN_2 + CSCl_2 \rightarrow (C_6H_5)_2CClCSCl + N_2 \rightarrow \quad + Zn$$
$$\rightarrow \quad (C_6H_5)_2C{=}CS + ZnCl_2$$

Mais le corps qui résulte de cette réaction n'a pas les propriétés d'un chlorure d'acide. Comme on ne connaissait pas jusqu'à présent d'autres chlorures de l'acide thionique que le thiophosgène,