

Les divers modes de décarbonylation

Objekttyp: **Chapter**

Zeitschrift: **Mémoires de la Société Fribourgeoise des Sciences Naturelles.
Chimie = Mitteilungen der Naturforschenden Gesellschaft in
Freiburg. Chemie**

Band (Jahr): **3 (1907-1913)**

Heft 3: **Contribution à l'étude de la décarbonylation dans les composés
organiques**

PDF erstellt am: **23.07.2024**

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.

Les divers modes de décarbonylation.

I. La chaleur et les catalysateurs.

Si l'on soumet certains composés oxygénés à l'action de la chaleur seule, ou si l'on combine cette action à celle d'agents catalysateurs appropriés, on obtient des dédoublements moléculaires et, parmi les produits de décomposition de ces composés on trouve de l'oxyde de carbone.

Par une longue série d'expériences, Ipatiew a établi les conditions dans lesquelles se faisait ce dédoublement et en a proposé une explication. L'essentiel de ses observations est rappelé dans le travail de Bistrzycki et Siemiradzki¹, ainsi qu'un résumé des recherches analogues poursuivies par d'autres savants. (Nef, Senderens, Tischtschenko.).

Dans une communication plus récente, Ipatiew² montre que l'alcool benzylique, chauffé dans un tube de fer à 400° se dédouble en aldéhyde benzoïque et hydrogène. Une décomposition ultérieure transforme la benzaldéhyde en oxyde de carbone et benzène, tandis que l'hydrogène réduit l'alcool benzylique non encore décomposé en toluène et dibenzyle.

Les catalysateurs n'ont pas tous la même influence sur le dédoublement des aldéhydes en oxyde de carbone et hydrocarbures saturés³. Le plus actif est le nickel,

¹) Ber. 39, 65. Remarques [1906].

Voir aussi *Siemiradzki*. Thèse de doctorat, page 94 et suivantes.

²) *Ipatiew*, Ber. 41, 995 [1908].

³) *W. Ipatiew*. Chem. Zentral-Blatt. 1908. II. 1098.

ensuite viennent, par ordre décroissant, le cobalt, le fer et enfin le manganèse dont le rôle est à peu près nul.

A la température de 530°—570°, l'acide acétique subit également une transformation en cétone et hydrogène. La cétone, à son tour, se dédouble au moment de sa formation en oxyde de carbone et en hydrocarbures saturés et non saturés¹. Cette décomposition ressemble donc à celle de la benzaldéhyde.

Les vapeurs de formaldéhyde se décomposent presque totalement en hydrogène et en oxyde de carbone. Cette décarbonylation ne se fait qu'au-dessus de 500° et la réaction est réversible².

Armand Gautier³ est arrivé au même résultat en faisant passer des vapeurs de formaldéhyde dans un tube de porcelaine à la température de 800°. Il obtint un mélange d'hydrogène et d'oxyde de carbone. Le dédoublement se fait suivant l'équation :



On est redevable à Paul Sabatier et à J.-B. Sendrens⁴ d'une nouvelle méthode d'hydrogénation des composés organiques qui consiste à faire passer dans un tube en verre renfermant un certain métal obtenu par réduction de son oxyde un courant de vapeurs de la substance qui doit subir l'hydrogénation. Ces vapeurs sont entraînées d'une façon régulière par un courant d'hydrogène chimiquement pur et sec. Ces savants constatèrent⁵ que des vapeurs d'alcool éthylique, au contact de certains métaux réduits et chauffés à température convenable, donnent naissance à de l'aldéhyde. Celle-ci est détruite à température plus élevée et l'on recueille des produits gazeux (méthane, oxyde de carbone, hydrogène).

¹) Chem. Zentral-Blatt. 1908 II, 1099.

²) Bone et Smith. Journal of the Chem. Soc. 87, 911 [1905].

Walther Loeb. Ber. 37, 395 [1904].

³) Comptes rendus. 150, 1725 [1910].

⁴) Annales de Physique et de Chimie 4 [8], 399 [1905].

⁵) Comptes rendus. 136, 738 [1903].

Les agents catalysateurs employés par Sabatier et Senderens sont, par ordre d'activité décroissante :

Nickel réduit (Destruction de l'aldéhyde à 178°).

Cuivre réduit (Destruction de l'aldéhyde à 420°).

Cobalt réduit.

Mousse de platine.

Ces expériences étendues à d'autres alcools¹ primaires forméniques ont confirmé leurs conclusions premières, à savoir la formation puis la destruction d'une aldéhyde avec dégagement d'oxyde de carbone et formation d'un carbure forménique.

Les alcools secondaires donnent des cétones dont la stabilité est plus grande que celle des aldéhydes.

Les alcools tertiaires² ne donnent ni aldéhydes, ni cétones.

Inversément, en dirigeant sur du nickel maintenu à température relativement basse des vapeurs d'aldéhydes forméniques, on obtient des alcools primaires par fixation d'hydrogène³. Mais si l'on élève trop la température il se fait une décarbonylation de l'aldéhyde et on recueille de l'oxyde de carbone⁴. Cette température est de 220° si l'on emploie le nickel comme réducteur.

Avec les aldéhydes cycliques, la réaction est la même. A 220°, l'aldéhyde benzoïque⁵ donne du benzène et de l'oxyde de carbone suivant l'équation :



L'oxyde de carbone recueilli est pur.

Cette dissociation de la benzaldéhyde par la chaleur avait déjà été constatée longtemps auparavant par Barreswill et Boudault⁶, qui, en faisant passer ses va-

¹) Comptes rendus, 136, 921 [1903].

²) Ibid. page 984.

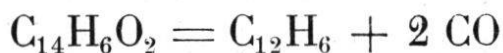
³) Ibid. page 395.

⁴) Comp. page 143.

⁵) Annales de Physique et de Chimie, 4 [8], 474 [1905].

⁶) Ann. der Chemie, 52, 360 [1844].

peurs sur une couche de pierre ponce au rouge, remarquèrent la formation de benzène et d'oxyde de carbone d'après l'équation (notation ancienne) :



Essence d'amandes amères = Benzène + oxyde de carbone.

Sabatier et Senderens¹ ont observé que, dans un courant d'hydrogène, la propanone est dissociée d'une manière plus complexe que la benzaldéhyde. La température est également plus élevée (270°), et l'on recueille de l'oxyde de carbone, de l'anhydride carbonique, du méthane et de l'éthylène.

La décomposition de l'alcool benzylique a été opérée en dirigeant ses vapeurs sur du nickel maintenu entre 210° et 235°. On ne recueille pas d'aldéhyde benzoïque dans les produits liquides, mais seulement de l'eau et un mélange de benzène, de toluène et de carbures cyclohexaniques². Les produits gazeux se composent d'oxyde de carbone, d'anhydride carbonique, de méthane et d'hydrogène. Cette décomposition de l'alcool benzylique est donc moins simple que celle de l'aldéhyde correspondante. En la rapprochant de l'observation d'Ipatiew qui indique que l'alcool benzylique n'est dédoublé en benzaldéhyde et hydrogène qu'à 400°³, on remarque immédiatement la réduction puissante exercée par l'hydrogène en présence du nickel réduit agissant comme catalysateur.

La dislocation des composés organiques dans un courant d'hydrogène, par le cuivre réduit, est beaucoup moins énergique⁴. Ainsi l'alcool benzylique n'est dédoublé en benzaldéhyde et hydrogène qu'au voisinage de 300°; au-dessus de 380° la réaction est plus compliquée. Le mé-

¹) Annales de Physique et de Chimie, 4 [8], 474 (1905).

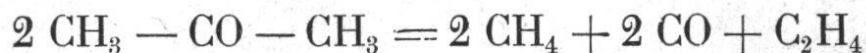
²) Ibid. 4 [8], 399 (1905).

³) Comp. page 143.

⁴) *Sabatier* et *Sanderens*. Annales de Physique et de Chimie, 4 [8], 464 (1905).

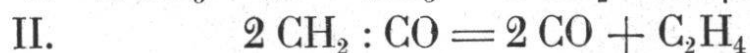
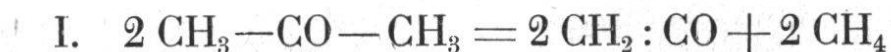
lange gazeux renferme de l'hydrogène, de l'oxyde de carbone et de l'anhydride carbonique.

Barbier et Leroux¹ ont étudié la décomposition de l'acétone passant dans un tube de cuivre chauffé au rouge vif (environ 1000°). L'analyse des produits gazeux les a conduits à formuler l'équation de dissociation de la manière suivante :



La même expérience, répétée avec la benzophénone et l'acétophénone donne naissance également à un dégagement gazeux avec présence prédominante d'oxyde de carbone.

A quelques années de distance, Schmidlin et Bergmann² ont repris ces recherches sur le dédoublement de l'acétone dont ils faisaient passer les vapeurs dans un tube de verre rempli de morceaux d'argile et chauffé à 500—600°. Ils recueillirent comme produits de dédoublement du cétène et du méthane. Mais le cétène est un produit intermédiaire, car si l'on élève la température au-dessus de 600° il est décomposé à son tour en oxyde de carbone et éthylène. La décarbonylation de l'acétone se fait donc en deux phases :



Nous remarquerons une fois de plus l'action favorisante du catalysateur qui, dans le cas actuel, permet d'opérer à une température beaucoup plus basse et d'isoler un produit intermédiaire.

Le départ d'oxyde de carbone peut être obtenu, même à température relativement basse, mais alors la décomposition n'est pas complète et ne va pas jusqu'aux combinaisons à constitution simple telles que le méthane, l'éthane, l'éthylène etc....

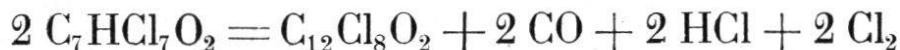
Ainsi l'aldéhyde méta-oxybenzoïque heptachlorée³ dont

¹) Bulletin de la Société chimique 46 [2], 268 (1886).

²) Ber. 43, 2821 [1910].

³) Zincke et Brœg. Liebigs Annalen, 363. 229 et 237 [1908].

nous donnons plus loin la préparation et la formule de constitution¹ fournit, quand on la chauffe à 240°, un composé C₁₂Cl₈O₂ qui, vraisemblablement, est un dérivé du diphényle. La formation de ce corps binucléaire peut être représentée par l'équation suivante :



Dans cette décarbonylation, les auteurs, Zincke et Broeg, n'indiquent pas s'ils ont caractérisé le dégagement d'oxyde de carbone par ses réactifs ordinaires.

D'autre part, on sait, depuis longtemps déjà², que le camphre dont nous donnons plus loin la formule (p. 152), se décompose, lorsqu'on le chauffe pendant 20 à 22 heures à une température assez élevée (350°), en donnant un gaz brûlant avec une flamme bleue qui, vraisemblablement, est de l'oxyde de carbone.

Haller³, en opérant à la même température, mais en chauffant pendant des intervalles de un à huit jours, a constaté que le camphre se décompose, tantôt en partie, tantôt en totalité, en donnant un liquide brun noirâtre et des torrents de gaz brûlant avec une flamme bleue.

Malheureusement, dans ces deux expériences, il n'a pas été fait de recherches soit qualitatives, soit quantitatives et nous sommes réduits à des présomptions sur la nature du gaz formé.

II. L'Electricité.

L'énergie électrique est également capable de produire le dédoublement de certaines aldéhydes lorsqu'on l'emploie sous forme de décharges silencieuses.

L'acétaldéhyde, en passant dans l'ozonisateur de Berthelot, est dédoublé en volumes égaux d'oxyde de carbone

¹) Voir page 161 de ce travail.

²) *de Montgolfier*. Ann. de Chimie et de Physique 64 [1878], [5], 14.

³) Voir dans *Wurtz*: Dictionnaire de Chimie pure et appliquée, Suppl. II, vol. 2, page 896.