

La lumière

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.

Il serait naturel de penser que le glyoxal qui est une di-aldéhyde — CHO.CHO — fournit en se décomposant une grande quantité d'oxyde de carbone. L'expérience a prouvé le contraire :

Anhydride carbonique	26 %
Hydrocarbures en C_nH_{2n}	7 %
Hydrogène	67 %

A. de Hemptinne explique cette anomalie en admettant que la molécule de glyoxal est dédoublée en $C_2H_2 + O_2$ et que, dans une réaction secondaire, il se forme de l'anhydride carbonique et de l'eau. L'acétylène donne de l'hydrogène sous l'influence des oscillations électriques.

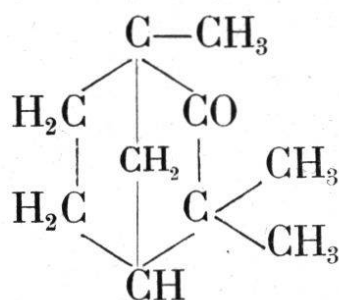
III. La Lumière.

Le rôle de la lumière comme agent de décomposition est connu depuis bien longtemps, et l'on sait couramment que, parmi les radiations qui composent le spectre solaire, les rayons violets et ultra-violets ont des actions chimiques nettement établies.

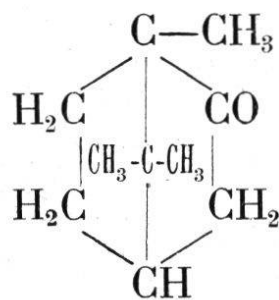
Giacomo Ciamician et P. Silber¹ ont entrepris quantité d'expériences pour étudier l'influence de la lumière solaire sur les composés les plus variés. En exposant à la lumière, depuis le mois de mai au mois de janvier, du fenchone contenu dans un tube fermé, ces auteurs constatèrent que 150 grammes de substance mélangée à 450 g. d'alcool et à 300 g. d'eau fournissent à côté d'autres produits, liquides ou solides, un litre d'un mélange gazeux constitué principalement par de l'oxyde de carbone qui fut caractérisé par ses réactions analytiques ordinaires (flamme bleue — absorption par le chlorure cuivreux et spectre d'absorption de la carboxyhémoglobine). Ce fait est d'autant plus remarquable que le camphre, très sem-

¹) Ber... 43, 1347 [1910].

blable au fenchone par sa formule de constitution ne donne pas une décomposition analogue.



Fenchone. ¹⁾



Camphre.

On ne sait pas encore par quel stade de régression on arrive à la décarbonylation du fenchone.

La même expérience effectuée sur d'autres cétones ne donna que des résultats négatifs.

Quelques composés organiques, certaines aldéhydes et certaines cétones entre autres peuvent subir une dislocation moléculaire accompagnée d'une décarbonylation lorsqu'on les soumet à l'action photochimique des rayons violets et ultra-violets du spectre.

Daniel Berthelot et Henri Gaudechon produisent ces radiations lumineuses à l'aide d'une lampe en quartz à vapeurs de mercure. (Lampe Heræus ou lampe Westinghouse). Ils ont imaginé d'appliquer ces propriétés des rayons violets et ultra-violets à l'étude de l'assimilation chlorophyllienne dans le règne végétal et de rechercher si la seule influence de la lampe à mercure pouvait remplacer la chlorophylle dans la fixation de l'eau et de l'anhydride carbonique et réaliser ainsi « in vitro » la synthèse des hydrates de carbone.

Dans une note à l'Académie des Sciences²⁾, ils signalent, comme réalisés, la décomposition de l'anhydride carbonique en oxygène et oxyde de carbone, la décomposition de l'eau en hydrogène et oxygène et leur recomposition,

¹⁾ Pour la formule du fenchone voir *Semmler*. *Chemiker-Zeitung* 29, 1313 [1905]. Voir aussi *Semmler*: *Die Ätherischen Öle*, III^e vol., 575 [1906].

²⁾ *Comptes rendus*, 150, 1691 [1910].

la synthèse de l'aldéhyde formique par combinaison de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène et le dédoublement de cette aldéhyde, enfin la synthèse de la formamide à partir de l'oxyde de carbone et du gaz ammoniac.

Dans une nouvelle communication, D. Berthelot et Gaudechon¹ font remarquer, entre, autres que la température de la réaction photochimique est abaissée de beaucoup et que sa vitesse est accélérée. Des solutions sucrées à 10⁰/₀ ont été exposées durant 10 heures à la lampe à vapeurs de mercure. Au bout de ce temps, on fit l'analyse des produits gazeux et on trouva que, des sucres employés, lévulose, glucose, maltose et saccharose, c'était le lévulose, sucre à fonction cétonique qui donnait la plus grande quantité d'oxyde de carbone, puis venait le saccharose. Le glucose et le maltose donnaient la même quantité de gaz (CO). Ce fait n'a rien de surprenant puisque le maltose se dédouble en deux molécules de glucose. Dans ces expériences, la température ne s'élevait qu'à 80—90⁰.

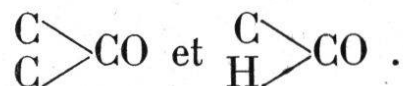
Les rayons violets et ultra-violets produisent une décomposition profonde que l'on peut comparer à celle de l'électrolyse ou de la fermentation². Ils agissent sur les matières organiques en donnant toujours comme produits ultimes, à côté de l'hydrogène et du méthane de l'oxyde de carbone dont la proportion varie avec la fonction chimique considérée. En comparant l'action de la lampe à mercure sur les trois premiers homologues des fonctions alcooliques, aldéhydiques et acides, on remarque que ce sont les aldéhydes qui subissent le plus complètement la décarbonylation.

Un phénomène vraiment remarquable est la décomposition presque immédiate de l'acétone qui fournit un abondant volume d'oxyde de carbone. On doit considérer ici une aptitude toute particulière du groupe carbonyle à se détacher de certains composés cétoniques sous l'influence

¹) Comptes rendus, **151**, 395 [1910].

²) *Daniel Berthelot et Gaudechon*. Ibid. **151**, 480 [1910].

des radiations ultra-violettes. Le même fait a été signalé plus haut à propos du lévulose. La décomposition des cétones¹ ne donne pas d'hydrogène, celle des aldéhydes en fournit au contraire. Cette particularité montre bien la différence de constitution des groupements fonctionnels



Les auteurs font remarquer en outre que « la proportion d'oxyde de carbone par rapport à l'hydrogène augmente quand on avance dans la série : ainsi avec l'aldéhyde œnanthylique le gaz dégage 93 0/0 d'oxyde de carbone.

« L'aldéhyde acrylique (acroléine), corps à fonction éthylénique — CH₂:CH.COH — qui se polymérise spontanément en quelques jours sous forme d'un solide jaun-brun, commence à manifester cette condensation, au bout de quelques minutes, sous l'action des rayons ultra-violetts ; il dégage un gaz formé de 80 vol. CO + 5 vol. CO₂ + 5 vol. H₂ + 10 vol. d'un carbure éthylénique absorbable par le brome.

« Le citral C₉H₁₅COH, aldéhyde plus élevée à fonction éthylénique, dégage 90 vol. CO + 10 vol. H₂. »²

Le camphre, composé cétonique qui, d'après les expériences de Ciamician et Silber, ne met pas d'oxyde de carbone en liberté lorsqu'on l'expose aux rayons solaires (p. 151) fournit, par la photolyse un gaz formé des 5/6 d'oxyde de carbone et de 1/6 de méthane.

L'activité de la décomposition photolytique se ralentit à mesure que l'on avance dans une même série de corps à structure linéaire : les termes élevés, comme l'alcool éthanolique, — CH₃ — (CH₂)₁₄ — CH₂OH — donnent de 10 à 20 fois moins de gaz que les premiers termes (éthyléique, propylique, butylique). Cette remarque est générale pour les alcools, les aldéhydes et les acides³.

¹) *Berthelot et Gaudechon*. Comptes rendus, 151, 1351 [1910].

²) *Ibid.* 151, 1351 [1910].

³) *Ibid.* 151, 1350 [1910].

Dans les acides à fonction cétonique¹, la décomposition ne suit pas une loi générale. Ainsi l'acide pyruvique : $\text{CH}_3\text{—CO—COOH}$ ne donne par la photolyse que de l'anhydride carbonique comme produit gazeux, tandis que l'acide lévulique, acide γ -cétonique :



donne un mélange de 30 volumes d'anhydride carbonique, 33 volumes de carbures gazeux et 37 volumes d'oxyde de carbone.

Le dédoublement de l'acide pyruvique au moyen de l'acide sulfurique fournit au contraire, d'après Bistrzycki et Siemiradzki² une grande quantité d'oxyde de carbone. Le rendement devient même quantitatif, si le groupe méthyle est remplacé par un groupe phényle (acide benzoylformique : $\text{C}_6\text{H}_5\text{.CO—COOH}$). Voici d'ailleurs les chiffres mentionnés par ces auteurs :

Quantité de CO calculée d'après la formule 18.66 %.

Quantité de CO obtenue 18.31 %.

Les mêmes recherches photolytiques³ tentées par Berthelot et Gaudechon sur des composés de la série cyclique ont donné des résultats constamment négatifs. « On n'obtient ni dégagement de gaz, ni transformation apparente du produit ». Les noyaux hétérocycliques, (pyrrol — furfurool — pyridine) ainsi que ceux d'autres corps à constitution plus complexe (nicotine — cocaïne — caféine) sont également réfractaires à la photolyse. Si le composé cyclique possède une chaîne latérale, le dégagement gazeux a lieu, mais d'une manière très atténuée.

Cette facile décarbonylation des composés cétoniques avait été constatée quelques semaines auparavant dans une note publiée par MM. Henri Bierry, Victor Henri et Albert Ranc⁴. Ils employèrent du d-fructose purifié par

¹) Comptes rendus. 152, 262, [1911].

²) Ber. 39, 57 [1906].

³) Comptes rendus. 152, 376 [1911].

⁴) Ibid. 151, 316 [1910].

crystallisations répétées dans l'alcool absolu et ils en firent des solutions de 4 à 10⁰/₀ dans l'eau distillée qu'ils soumirent ensuite à l'action des rayons ultra-violetts. Le mémoire à l'Académie décrit l'appareil employé et le mode opératoire suivi. Après 24 heures d'exposition, ils recueillirent pour 30 cm³ de solution, 37 cm³ de gaz formés par le mélange de 34,6 cm³ d'oxyde de carbone, de 0,7 cm³ de gaz absorbé par l'eau et caractérisé comme méthanal et 1,7 cm³ de gaz absorbé par la potasse. Dans les produits liquides, ils trouvèrent de l'aldéhyde formique et de l'alcool méthylique. La même expérience répétée avec des sucres à fonctions aldéhydiques (glucose — arabinose — galactose) fournit un dégagement gazeux extrêmement faible qui ne renferme qu'une infime proportion d'oxyde de carbone. La décarbonylation se fait aussi bien à froid qu'à chaud ; la température n'intervient ici que pour accélérer la vitesse du phénomène. Les auteurs terminent leur note par cette conclusion : « Sous l'influence des rayons ultra-violetts, la molécule de d.-fructose subit une dégradation profonde jusqu'à formation d'aldéhyde formique et d'oxyde de carbone ; c'est la première fois que, sans ferments ni agents chimiques, on obtient une telle dégradation de ce sucre. »

En opérant à basse température et en solution très légèrement alcaline, Paul Mayer¹ n'a jamais observé la décomposition complète du sucre en oxyde de carbone, anhydride carbonique, hydrogène et méthane, comme l'ont constaté Berthelot et Gaudechon.

IV. L'Acide sulfurique.

On sait depuis longtemps, et les recherches de Bistrzycki et de ses élèves sont venues le confirmer, que l'acide sulfurique se comporte dans de nombreuses réactions comme un agent de décarbonylation et que, dans certains cas, le groupe carbonyle est détaché totalement. Cette propriété a été étudiée jusqu'ici plus spécialement

¹) Biochemische Zeitschrift, 32, 7 [1911].