

L'acide sulfurique

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.

crystallisations répétées dans l'alcool absolu et ils en firent des solutions de 4 à 10⁰/₀ dans l'eau distillée qu'ils soumièrent 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].

avec cet acide, bien que l'on connaisse nombre de décompositions analogues où le départ d'oxyde de carbone est provoqué par l'intervention d'une énergie chimique différente. (Anhydride phosphorique, Trichlorure et pentachlorure de phosphore, chlorure de zinc, etc...)

Cette action, Bistrzycki et Siemiradzki¹ l'ont étudiée systématiquement sur toutes les classes de composés susceptibles de fournir de l'oxyde de carbone, mais particulièrement sur les acides carboniques. Nous retiendrons, parmi leurs observations, celles qui concernent les aldéhydes et les cétones; c'est en effet à ce point de vue que nous devons examiner le problème de la décarbonylation.

Les résultats obtenus ne sont pas concluants, parce qu'aucun fait antérieur n'autorisait ces auteurs à fonder une hypothèse en faveur d'un dédoublement plus ou moins facile de ces composés et qu'aucune considération de structure, de substituant ou d'isomérisation n'était venue préciser l'orientation à donner à leurs investigations et les limiter.

Leurs expériences personnelles n'ont porté que sur deux combinaisons: la pentadécyl-p-tolylcétone et le glucose qui ont été traités suivant la méthode que nous exposons plus loin en détail. (Voir p. 169).

La pentadécyl-p-tolylcétone² qui a pour formule:



ne fournit qu'un faible dégagement d'oxyde de carbone (à peine 2% au lieu de la quantité calculée de 8,75%) malgré la haute température à laquelle elle fut soumise (240°).

Le glucose, au contraire, subit déjà une décomposition au-dessous de 100° avec production d'oxyde de carbone. La quantité de gaz augmente avec la température jusqu'à 240°. On constate en même temps un abondant dégagement d'anhydride sulfureux qui s'explique par une désa-

¹) Ber. 39, 51 [1906].

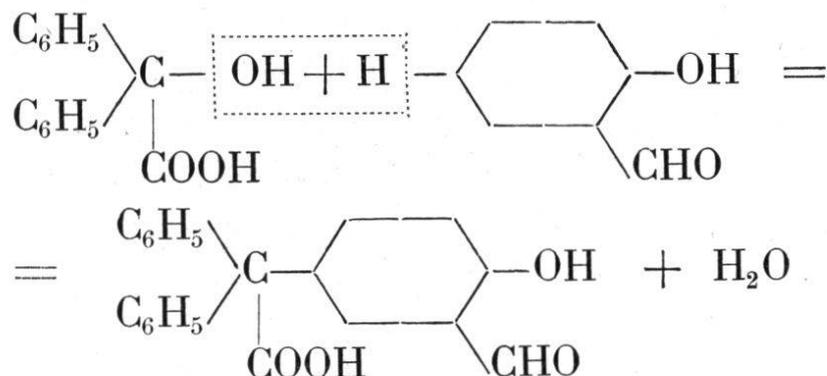
²) *Krafft*. Ber. 21, 2266 [1888].

grégation profonde de la molécule. La proportion d'oxyde de carbone est plus forte que dans la détermination précédente ; elle atteint les $\frac{2}{3}$ de la quantité théorique.

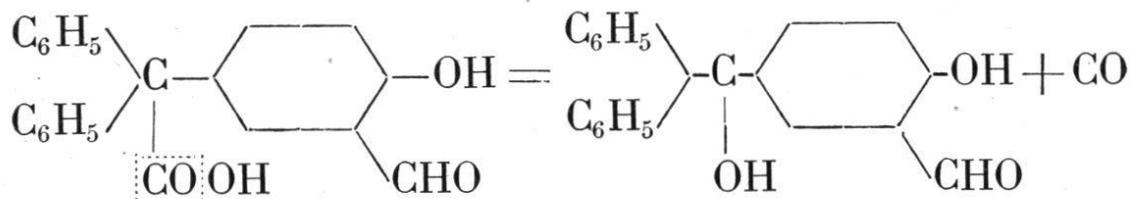
	Trouvé	Calculé pour $(C_6H_{12}O_6 + H_2O) \cdot CO$
CO	9,27 %	14,14 %

En soumettant à la décarbonylation, le produit de condensation de l'acide benzylique avec l'aldéhyde salicylique, Bistrzycki et Fellmann¹ observèrent des différences entre les chiffres théoriques d'oxyde de carbone calculés sur le dédoublement du seul groupe carbonyle et la quantité de ce gaz réellement dégagé.

Ce produit de condensation se prépare en faisant agir une molécule d'acide benzylique sur une molécule d'aldéhyde salicylique en solutions benzénique. L'agent de condensation est le tétrachlorure d'étain anhydre dont on prend une molécule :



L'acide 4-oxy-3-aldéhydoditriphénylacétique est un acide tertiaire qui doit donner par élimination d'oxyde de carbone un carbinol, comme l'ont démontré les nombreux travaux antérieurs de Bistrzycki et de ses élèves :



On obtient en effet l'acide 4-oxy-3-aldéhydoditriphénylacétique, qui, soumis à la décarbonylation par l'acide

¹) Ber. 43, 773 [1910].

sulfurique concentré, fournit un volume gazeux plus grand que ne l'indique la formule :

	Trouvé	Calculé pour $C_{21}H_{16}O_4 - CO$
CO	{ 10,62 %	8,43 %
	{ 11,69 %	

Cet excès d'oxyde de carbone ne peut provenir que du groupe aldéhydique, puisque l'acide p-oxytriphénylacétique qui ne diffère du précédent que par CHO, fournit à la décarbonylation un résultat quantitatif¹.

Bistrzycki et Fellmann² soumirent donc à la décomposition par l'acide sulfurique concentré quelques aldéhydes qui, effectivement, leur donnèrent en quantités variables un dégagement d'oxyde de carbone. Leurs observations que nous reproduisons dans la partie expérimentale de ce travail ont trait à la benzaldéhyde, aux trois oxybenzal-déhydes isomères, aux trois aldéhydes toluïques isomères, à l'acide o-phtalaldéhydique et à une aldéhyde de la série grasse, l'aldéhyde œnanthylique.

Nous avons continué les recherches de Bistrzycki et Fellmann dans le sens qu'ils indiquaient à la fin de leur mémoire pour arriver à connaître les facteurs qui favorisent ou retardent la mise en liberté d'oxyde de carbone dans les aldéhydes et leurs analogues immédiats — les cétones.

Nous ajouterons, pour terminer ce chapitre, deux autres réactions où le dégagement d'oxyde de carbone est provoqué par l'intervention de l'acide sulfurique.

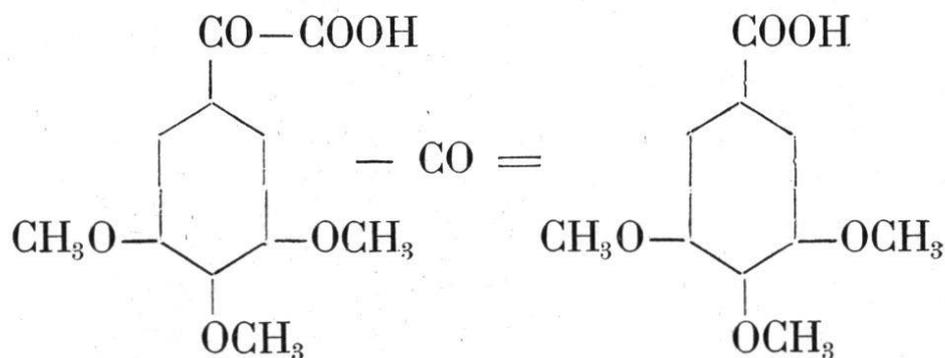
Dans l'étude de la synthèse de l'aldéhyde triméthylgallique, F. Mauthner³ a trouvé que l'acide 3.4.5 triméthoxyphényl-1-glycolique traité à l'ébullition par les acides ou les alcalis étendus se transforme par scission du groupe carbonyle en acide triméthylgallique. L'acide cétonique se dissout dans l'acide sulfurique concentré en donnant une coloration rouge. Si l'on chauffe la solution sul-

¹) *Bistrzycki et Siemiradzki.*, Ber. 39, 63. Rem. 3 [1906].

²) Ber. 43, 772 et suiv, [1910].

³) Ber. 41, 923 [1908].

furique au bain-marie, on remarque un dégagement d'oxyde de carbone et en même temps une décoloration du liquide avec formation d'acide triméthylgallique.

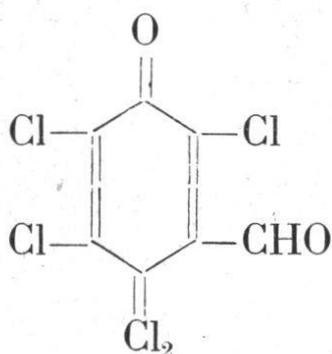


Il y a deux possibilités d'expliquer cette décarbonylation. On peut admettre une scission du groupement fonctionnel cétonique ($-\text{CO}-\text{COOH}$) ou un dédoublement du groupe carbonyle ($-\text{CO}-\text{COOH}$). Dans l'un et l'autre cas, le résultat est le même, mais la deuxième hypothèse paraît plus vraisemblable si l'on rapproche cette décomposition de l'acide triméthoxyphénylglycolique de celle que subissent les acides tertiaires dans les mêmes conditions. Nous ne possédons pas malheureusement les données numériques qui nous permettraient de faire une comparaison entre cette réaction et la décarbonylation de l'acide pyruvique et de l'acide benzoylformique réalisée par Bistrzycki et Siemiradzki¹. Nous serions ainsi en mesure d'apprécier le rôle joué par les trois groupes $-\text{OCH}_3$.

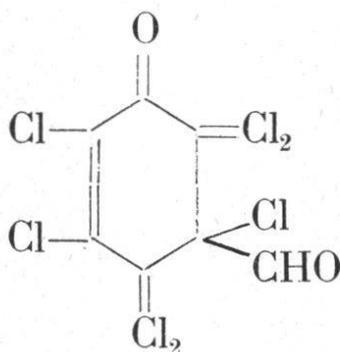
Enfin Biltz et Kammann² ont obtenu un composé pentachloré en faisant agir le chlore sur l'aldéhyde métaoxybenzoïque en solution d'acide acétique à 90%. Sa formule de constitution est la suivante :

¹) Voir plus haut page 17.

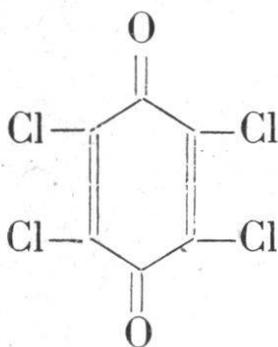
²) Ber. 34, 4119 [1901].



Par une chloruration prolongée, on obtient le composé heptachloré¹



qui, chauffé avec de l'acide sulfurique en solution acétique donne, avec un bon rendement, la tétrachlore-p-benzoquinone.



Cette réaction s'explique facilement : elle peut être exprimée par l'équation



mais les auteurs n'ont pas démontré expérimentalement la formation d'oxyde de carbone.

En chauffant l'aldéhyde triphénylacétique avec de l'acide sulfurique, Schmidlin² a constaté un très faible

¹) *Zincke et Bræg.* Ann. der Chem., 363, 226 [1908].

²) Ber. 43, 1143 [1910].

dégagement d'oxyde de carbone. Le même fait se produit lorsque l'on porte ce composé à sa température de fusion (223,5°). Nous ne connaissons pas malheureusement ni les modifications qu'a subies l'aldéhyde ni la quantité du gaz dégagée par rapport à la décarbonylation totale.

V. Les autres agents chimiques.

En parcourant les périodiques, nous avons recueilli quelques réactions isolées des aldéhydes et des cétones qui fournissent dans des conditions particulières un dégagement d'oxyde de carbone.

La potasse en agissant sur l'hydrate de chloral détermine une décarbonylation et Belohoubek¹ auquel on doit cette observation l'explique par l'équation suivante :



L'ammoniaque en solution aqueuse agit d'une manière analogue ; elle donne, à côté des produits déjà connus (chloroforme et formiate), de l'oxyde de carbone et du sel ammoniac. L'action de l'éthylamine est plus compliquée encore. Comme produits de réaction, on obtient du chloroforme, un formiate, du chlorhydrate d'éthylamine, de l'isocyanure d'éthyle et de l'oxyde de carbone.

Avec un alcali plus modéré², tel que la magnésie calcinée, et de l'eau, l'hydrate de chloral se décompose en chloroforme et formiate et donne dans une réaction secondaire, qui exige une quantité d'alcali plus considérable que la réaction principale, de l'oxyde de carbone et un chlorure.

D'après A. Ogliadoro³, on obtient également de l'oxyde de carbone comme produit de décomposition, en faisant agir une molécule de brome sur une molécule de chloral

¹) Chemisches Zentral-Blatt, 1898, I, 558 et 663.

²) *L. Rosenthaler* et *Reis*. Ibid. 1907, II, 891.

³) Le résumé de ce travail a été fait par Schiff et a paru dans les « *Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft* » 7, 1461 [1874].