

# Les autres agents chimiques

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.

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 Belohoubek<sup>1</sup> 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 modéré<sup>2</sup>, 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.

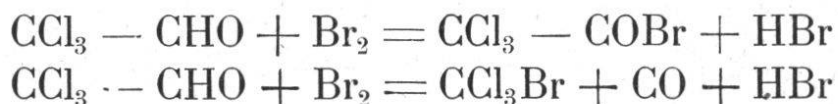
D'après A. Ogliadoro<sup>3</sup>, on obtient également de l'oxyde de carbone comme produit de décomposition, en faisant agir une molécule de brome sur une molécule de chloral

<sup>1</sup>) Chemisches Zentral-Blatt, 1898, I, 558 et 663.

<sup>2</sup>) *L. Rosenthaler* et *Reis*. Ibid. 1907, II, 891.

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

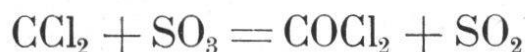
que l'on chauffe en tube fermé à 140°—150° jusqu'à disparition presque complète du brome. En même temps, il se forme du bromure de trichlorométhane, du bromure de l'acide trichloracétique et de l'acide bromhydrique :



On peut réaliser une autre décomposition du chloral au moyen de l'acide sulfurique fumant; à 10<sup>0</sup>/<sub>0</sub> de SO<sup>3</sup>, et en chauffant à 50°<sup>1</sup>. On obtient alors des produits gazeux (acide chlorhydrique, oxyde de carbone, anhydride carbonique, anhydride sulfureux, oxychlorure de carbone) et du chlorure de sulfuryle. Le dédoublement se fait dans le processus suivant :



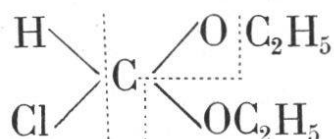
Le bichlorure de carbone est oxydé en même temps sous l'action de l'anhydride sulfurique.



L'oxychlorure de carbone est dédoublé par une deuxième molécule d'anhydride sulfurique et l'on obtient de l'anhydride carbonique et du chlorure de sulfuryle :



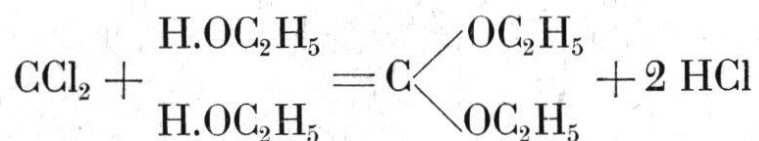
On peut rapprocher de l'action de la potasse sur l'hydrate de chloral, une réaction portant sur des composés de constitution analogue, celle de l'alcoolat de sodium sur le chloroforme. En effet, dans la préparation de l'ester orthoformique, (chloroforme et alcoolat de sodium), on recueille comme produit gazeux de l'oxyde de carbone. Cette décarbonylation serait due probablement, d'après T. Hullemann<sup>2</sup> à la décomposition d'un produit intermédiaire.



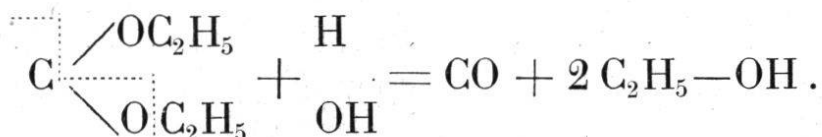
<sup>1</sup>) *J. Boeseken*. Chemisches Zentral-Blatt, 1910, I, 1002.

<sup>2</sup>) Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas, 8, 389, [1889].

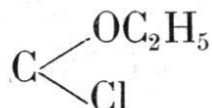
Mössler<sup>1</sup> a étudié d'une façon plus approfondie l'action de la potasse alcoolique concentrée sur le chloroforme. Avec de l'oxyde de carbone, on recueille de l'éthylène dans la proportion de 3 molécules d'oxyde de carbone pour une molécule d'éthylène et de l'acide formique. Il explique cette réaction en admettant la formation intermédiaire d'un bichlorure de carbone  $\text{CCl}_2$  qui réagirait avec l'alcool pour donner des dérivés de l'oxyde de carbone analogues à ceux auxquels donne naissance l'acide carbonique



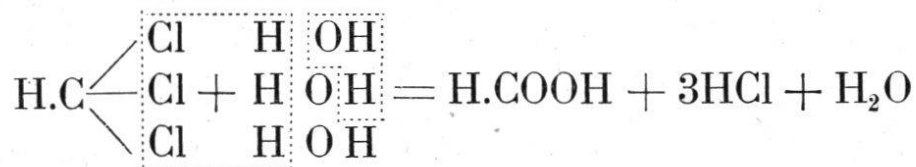
Par saponification de cet éther, on a de l'oxyde de carbone et de l'alcool



Quant à l'éthylène, il proviendrait de l'« ester chlorhydrique de l'oxyde de carbone »



qui se dédoublerait en  $\text{CO}$  et  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ . Ce chlorure d'éthyle se transformerait sous l'action de la potasse alcoolique en éthylène et acide chlorhydrique. L'acide formique que l'on recueille peut être considéré comme le produit de saponification normale du chloroforme

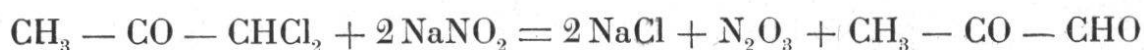


L'*a*-dichloracétone<sup>2</sup>, traitée par le nitrite de sodium, ne donne pas, comme Wohl l'avait supposé du méthylgly-

<sup>1</sup>) Monatshefte für Chemie, 29, 573 [1908].

<sup>2</sup>) A. Wohl. Ber. 41, 3606 [1908].

oxal. L'équation ci-dessous ne se réalise pas en pratique

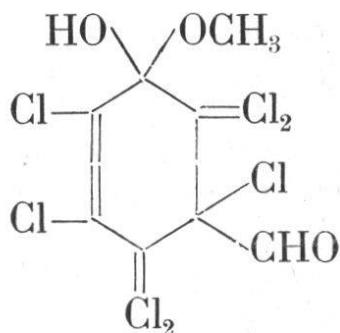


Si l'on chauffe pendant quelques heures, au réfrigérant à reflux, un mélange de 5 cm<sup>3</sup>. de dichloracétone, 7 g. de nitrite de sodium et 20 cm<sup>3</sup>. d'eau, on observe une vive effervescence et le dégagement gazeux est continu. L'analyse montre que le gaz est composé de :

CO <sub>2</sub>	. . . . .	28,6 %
CO	. . . . .	38,4 %
O <sub>2</sub>	. . . . .	12,4 %
Résidu	. . . . .	20,6 %
		100,0 %

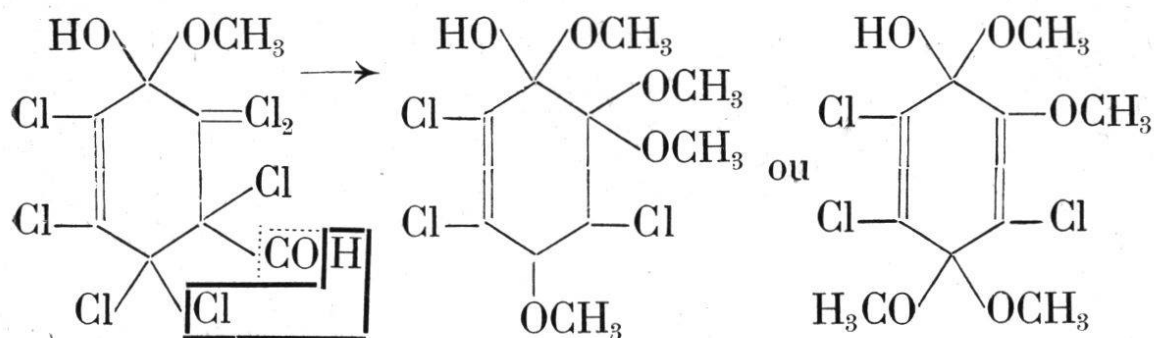
et qu'il s'est fait une décomposition complète. En remplaçant l'eau, comme solvant, par l'alcool méthylique dilué, le dédoublement se fait déjà à la température ordinaire ; l'addition d'une petite quantité de cuivre augmente l'intensité de l'effervescence.

On provoque une décarbonylation du composé obtenu par chloruration prolongée de l'aldéhyde méta-oxybenzoïque (page 161) en le traitant par une solution de sodium dans l'alcool méthylique<sup>1</sup>. A une température de -10 à -12°, il se fait un produit d'addition qui a, pour constitution :



Si l'on prolonge la réaction, 3 atomes de chlore sont remplacés par 3 groupes —OCH<sub>3</sub>, et, en même temps, le groupe aldéhydique réagit avec un atome de chlore pour donner de l'oxyde de carbone et de l'acide chlorhydrique :

<sup>1</sup>) *Zincke et Bræg. Liebigs Annalen, 363, 227 [1908].*



Les auteurs ne mentionnent pas les méthodes à l'aide desquelles ils se sont convaincus que le dégagement gazeux était réellement de l'oxyde de carbone.

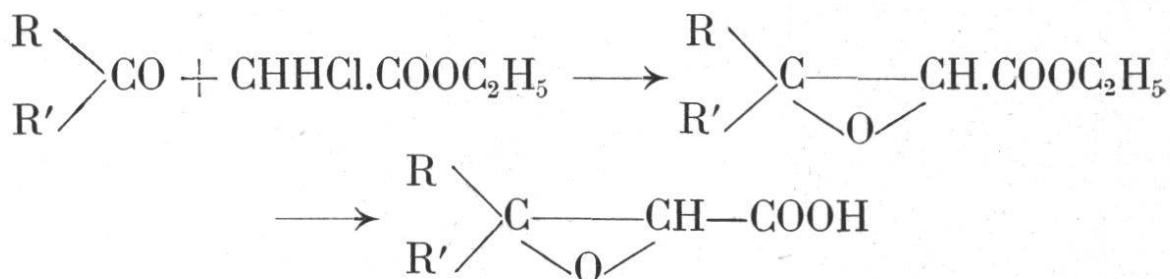
Nous avons déjà vu plus haut (p. 161) que l'aldéhyde métabenzoïque heptachlorée fournit également un dégagement d'oxyde de carbone quand on le traite par l'acide sulfurique ou quand on le chauffe à la température de 240°.

Harries et von Splawa-Neymann<sup>1</sup> ont préparé l'ozonide du pinène (dont la constitution n'est d'ailleurs pas exactement connue) en traitant par de l'ozone le pinène dissout dans l'acide acétique jusqu'à ce qu'une solution acétique de brome que l'on ajoute peu à peu ne soit plus décolorée. Si l'on chauffe lentement la solution acétique jusqu'à 90°, au bain-marie, on observe une ébullition tumultueuse et le dégagement d'un gaz qui brûle avec une flamme bleue — vraisemblablement de l'oxyde de carbone. Les auteurs croient qu'il s'est formé une aldéhyde pinonique, mais ils n'expliquent pas l'origine de ce dégagement gazeux. Nous ne pensons pas qu'il s'agisse dans ce cas d'une décarbonylation proprement dite, mais plutôt d'une oxydation.

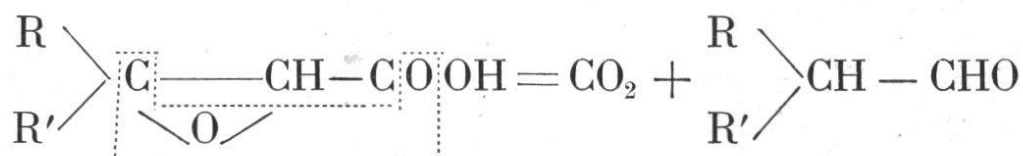
Les esters glycidiques  $\beta$  substitués, sont obtenus<sup>2</sup> au moyen de la condensation de l'ester monochloracétique avec les cétones, en employant l'éthylate de sodium, comme agent de condensation. La saponification de l'ester formé donne l'acide lui-même :

<sup>1</sup>) Ber., 42, 880 [1909].

<sup>2</sup>) Darzens. Comptes rendus, 139, 1214 [1904].

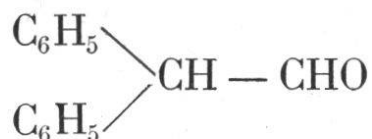


Les premiers termes de ces acides glycidiques ne sont pas stables. Ils se décomposent au moment de leur formation en anhydride carbonique et aldéhyde, réaction que Darzens explique par l'équation suivante :

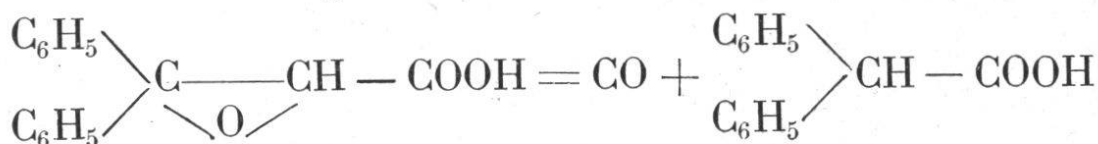


Cette décomposition s'effectue pour les termes supérieurs par la distillation dans le vide.

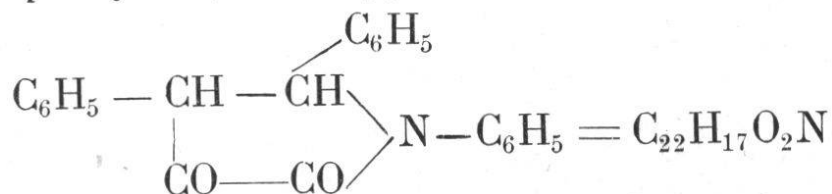
René Pointet<sup>1</sup> a voulu obtenir, à l'aide de cette méthode, l'aldéhyde diphenylacétique



Mais, à l'encontre des faits précédents, il se forma à la distillation, non pas de l'anhydride carbonique, mais bien de l'oxyde de carbone et le dosage du gaz montre que pour un mol d'acide glycidique on obtient un mol d'oxyde de carbone. Le produit que l'on reçoit n'est pas l'aldéhyde, c'est l'acide diphenylacétique. La décomposition a dû se faire suivant l'équation :



W. Borsche<sup>2</sup> a observé qu'en soumettant le composé :  $\alpha$ - $\beta$ -N-triphenyl- $\alpha'$ - $\beta'$ -dicetopyrrolidine



<sup>1</sup>) Comptes rendus 148, 417-419 [1909].

<sup>2</sup>) Ber. 42, 4077 [1909].

à la distillation sèche, il se fait une décomposition et l'on recueille du stilbène, des produits liquides et des produits gazeux. Dans le vase à distiller, il reste une poudre brunâtre qui, après cristallisation dans l'acide acétique glacial donne des aiguilles incolores, fondant à 338° environ, dont la composition chimique correspond à peu près à la formule  $C_{21}H_{17}ON$ . Cette formule ne diffère de la précédente que par le groupe carbonyle. Il y a donc eu décarbonylation :



Il est regrettable que l'auteur ne mentionne pas s'il a recueilli et analysé l'oxyde de carbone dont il signale la formation.