

Partie expérimentale

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.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

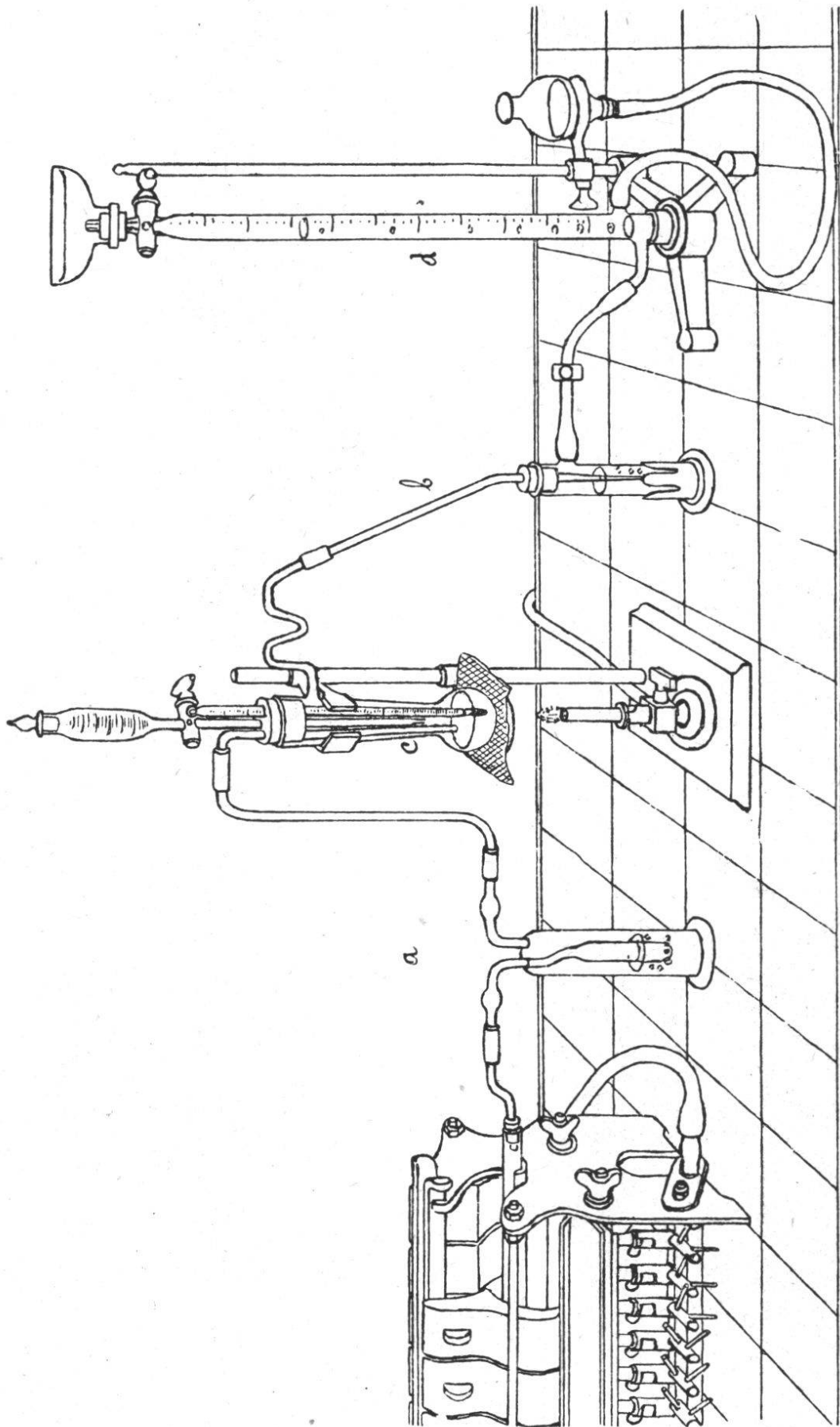
La méthode et les appareils employés dans nos dé-carboxylations sont ceux avec lesquels Bistrzycki et ses élèves ont réalisé leurs recherches analogues. Nous allons les décrire en détail.

La substance est contenue dans un ballon rond (*c*), d'environ 75 cm³ de capacité, à col évasé et fermé par un bouchon en caoutchouc à trois orifices. Dans l'un de ces orifices passe le tube d'amener de l'anhydride carbonique qui entraîne l'air d'abord, puis l'oxyde de carbone au fur et à mesure de sa formation ; l'autre est muni d'un thermomètre et le troisième porte un entonnoir gradué à robinet et terminé à sa partie inférieure par une longue tige. Le col du ballon doit être suffisamment long pour qu'on puisse suivre les indications thermométriques jusqu'à des températures assez élevées (220—230°) sans que la lecture soit interrompue par le passage de l'échelle au travers du bouchon. Le gaz carbonique est produit en décomposant par la chaleur le bicarbonate de sodium ; il est desséché par barbotement dans un flacon laveur (*a*) contenant de l'acide sulfurique concentré. Le ballon porte latéralement un tube de dégagement à contours sinueux dans lequel se condensent les vapeurs d'acide sulfurique qui peuvent être entraînées à

une température élevée. Ce tube le relie à un petit cylindre de verre renfermant une solution de bicarbonate de sodium saturée à froid et destinée à retenir l'anhydride sulfureux produit lorsqu'à la décarbonylation viennent s'ajouter des phénomènes d'oxydation. Enfin le mélange gazeux est recueilli dans un azotomètre de Schiff¹ -*d*- terminé à sa partie supérieure par un ajutage à robinet et rempli d'une solution de potasse analytique qui n'absorbe que l'anhydride carbonique. L'oxyde de carbone, en effet, est pratiquement insoluble dans la potasse analytique.

Au début de l'expérience, on pèse la substance dans le ballon que l'on ferme ensuite à l'aide du bouchon muni de son tube d'amener, du thermomètre et de l'entonnoir gradué contenant déjà la quantité nécessaire d'acide sulfurique pur et concentré ($D = 1,84$). On doit veiller à ce que la tige de l'entonnoir soit complètement remplie d'acide jusqu'à son extrémité inférieure et ne contienne pas de bulles d'air qui, lors de l'écoulement du liquide, pourraient être entraînées avec l'oxyde de carbone dans l'azotomètre. On raccorde ensuite le ballon ainsi monté d'une part au flacon laveur et de l'autre au tube *b*. On chasse complètement l'air de l'appareil au moyen d'un courant assez rapide de gaz carbonique ce qui demande de 20 à 25 minutes environ. Lorsque l'air est chassé, on relie enfin l'azotomètre au tube à bicarbonate et on diminue le débit du courant gazeux que l'on peut d'ailleurs facilement contrôler par son passage dans le flacon laveur. Nous avons attendu en effet que la plus grande partie de l'air soit expulsée avant de relier l'azotomètre au reste de l'appareil; nous évitons ainsi une saturation prématurée de la potasse analytique par l'anhydride carbonique. On laisse couler lentement l'acide sulfurique sur la substance en notant toutes les modifications qu'elle peut subir. Il est essentiel en effet de savoir si la décar-

¹) Ber. 13, 881 [1880].



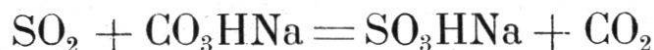
bonylation se fait déjà à froid. Dans la négative, on chauffe doucement le ballon jusqu'à ce qu'on ait atteint la température à laquelle se fait le dégagement d'oxyde de carbone. Dans la presque totalité de nos observations, cette température oscille entre 155° et 165°, tandis que la plupart des acides acétiques triarylés sont décomposés à la température ordinaire. Au moment où le dégagement d'oxyde de carbone s'établit d'une façon régulière, on règle le brûleur de façon à ne pas s'écarter trop sensiblement des limites que l'on juge favorable à la décarbonylation. Lorsque la libération du gaz se ralentit au point de ne plus donner dans l'azotomètre qu'un accroissement de volume insignifiant, on augmente la température de 20 à 30° environ. Dans certains cas, on constate une deuxième formation d'oxyde de carbone; on attend alors la fin de ce dégagement pour porter de nouveau la température du ballon à 20 ou 30 degrés plus haut. Si au contraire l'accroissement de volume devient négligeable (0,1 — 0,2 cm³ ou quelquefois encore moins, en l'espace de cinq minutes) la décarbonylation est terminée et l'on éteint les flammes.

On pourrait supposer qu'à la température à laquelle nous effectuons nos décarbonylations, il y ait une certaine quantité d'oxyde de carbone formé par emprunt d'oxygène à l'acide sulfurique. Si ce dernier agit comme oxydant, il doit dans la plupart des cas, attaquer les atomes d'hydrogène des composés organiques soit par simple déshydrogénation soit par formation de composés oxhydrilés. Dans ces conditions, la production d'oxyde de carbone est peu vraisemblable, et, en tous cas, excessivement rare. Ainsi, comme l'ont montré Bistrzycki et Siemiradzki¹, si l'on chauffe du charbon de sucre avec de l'acide sulfurique aux environs de 160°, on constate déjà, à cette température, une oxydation manifestée par le dégagement d'anhydride carbonique sans qu'on ait pu remarquer

¹) Ber. 39, 35 [1906].

la présence d'oxyde de carbone. Dans la suite de ce travail, nous relaterons également plusieurs expériences dans lesquelles des composés, qui ne renferment pas le groupement aldéhydique C—CHO, peuvent être chauffés à haute température, avec de l'acide sulfurique concentré, sans donner lieu à un dégagement d'oxyde de carbone. Par contre, des combinaisons analogues ne différant que par la présence du groupe —CHO. subissent la décarbonylation lorsqu'on les soumet au même agent (Comp. p. 203).

Cependant, il se fait une réduction de l'acide sulfurique et ce phénomène est rendu manifeste par la production d'anhydride sulfureux qui est absorbé par la solution saturée de bicarbonate de sodium au fur et à mesure de sa formation. On voit alors apparaître dans l'éprouvette, au sein de la solution et à l'extrémité du tube abducteur *b*, à côté des grosses bulles provenant du tube générateur d'anhydride carbonique, d'autres, toutes petites, constituées également par de l'anhydride carbonique dont la présence s'explique très facilement par l'équation :



Le bisulfite de sodium reste dissout et le gaz carbonique se combine à la solution de potasse de l'azotomètre.

Cette réduction, suivant Bistrzycki et Siemiradzki¹, est due à l'oxyde de carbone lui-même et se produit à une température élevée. Dans ce cas, le volume gazeux serait insuffisant, une partie de l'oxyde de carbone étant oxydée en anhydride carbonique absorbé par la potasse de l'azotomètre.

Cependant, à la suite de ces auteurs, mais dans quelques observations seulement, nous avons remarqué que la décarbonylation précède l'apparition des petites bulles gazeuses dans l'éprouvette tubulée et qu'elle est terminée alors que le dégagement d'anhydride sulfureux dure encore ;

¹) Ber. 39, 54 [1906].

en outre la température d'oxydation est sensiblement supérieure à celle de la décarbonylation. On peut aussi, en chauffant avec ménagement, arriver à scinder le groupe carbonyle et éviter les phénomènes d'oxydation. Cette précaution, nous nous sommes efforcé de l'apporter dans toutes nos déterminations en n'opérant qu'au voisinage immédiat de la limite inférieure de la température nécessaire pour obtenir un dégagement régulier d'oxyde de carbone.

Lorsque la décarbonylation est terminée, on sépare l'azotomètre du tube *b* et on le place dans un local dont la température est à peu près constante. On plonge dans le réservoir de l'azotomètre un thermomètre dont on note l'indication lorsqu'on estime, au bout de quelques heures, que le liquide et le gaz sont en équilibre de température. On mesure le volume gazeux après avoir amené le liquide à être, sur un même plan horizontal, dans le tube gradué et dans le réservoir et on lit à un baromètre la pression extérieure. Mais le gaz est toujours mélangé de l'air occlus dans le bicarbonate de soude et dans l'acide sulfurique¹. On peut en calculer assez exactement la valeur en absorbant l'oxyde de carbone par une solution ammoniacale de chlorure cuivreux. Cette absorption se fait de la manière suivante : L'ajutage de l'azotomètre est muni d'une capsule en verre qui fonctionne comme cuve à eau. Sur cette capsule, on renverse une burette à gaz remplie de solution cuivreuse et dans laquelle on fait passer le gaz en élevant le réservoir de l'azotomètre. On agite la burette de façon à ce que l'absorption soit absolument complète et on mesure le volume du gaz résiduel à la pression extérieure en plongeant la burette dans un grand cylindre plein d'eau et en amenant les niveaux des deux liquides à être sur le même plan.

Winkler² prépare ainsi la solution ammoniacale de

¹) *R. Meyer et Spengler. Ber., 38, 951 [1905].*

²) *Lehrbuch der technischen Gasanalyse. 2^e édition [1892], p. 77—78.*

chlorure cuivreux. Il dissout 250 g. de chlorure d'ammonium dans 750 cm³ d'eau ; cette solution est mise dans un flacon fermé hermétiquement par un bouchon de caoutchouc. On y ajoute 200 g. de chlorure cuivreux qui se dissout en grande partie, si l'on agite fréquemment le flacon, en ne laissant qu'un dépôt minime d'oxychlorure de cuivre. On obtient un liquide coloré en brun, se conservant indéfiniment dans des récipients fermés lorsqu'on a soin d'y faire plonger une spirale de cuivre dont la longueur doit dépasser la hauteur du liquide dans le flacon. Au contact de l'air, la solution brune laisse déposer de l'oxychlorure de cuivre vert. Au moment de s'en servir, on ajoute à la solution $\frac{1}{3}$ de son volume d'ammoniaque de densité 0,905, c'est-à-dire à 25 0/0. Un centimètre cube de cette solution absorbe 16 cm³. d'oxyde de carbone.

Le résidu gazeux non absorbé n'est pas de l'air, mais de l'azote (avec les autres gaz de l'air : argon, etc...) puisque le chlorure cuivreux se combine également avec l'oxygène. Sachant que l'azote entre pour les $\frac{4}{5}$ environ dans la composition de l'air, il est facile de calculer la quantité de gaz mélangé à l'oxyde de carbone. On la retranche du volume primitif lu dans l'azotomètre et on connaît ainsi la quantité d'oxyde de carbone produit dans la décarbonylation.

On possède donc toutes les données qui permettent de calculer le rendement en oxyde de carbone. On emploie la formule suivante :

$$\begin{aligned} \text{CO } \% &= \frac{V (h-w) \cdot 0,00125658 \times 100}{S \cdot 760 (1 + 0,003665 \cdot t)} \\ &= \frac{V (h-w)}{S \frac{(1+0,003665 \cdot t) \times 760}{0,00125658 \times 100}} = \frac{V (h-w)}{S.A.} \end{aligned}$$

dans laquelle

V = volume lu en centimètres cubes.

h = hauteur barométrique lue en millimètres.

w = tension de vapeur du liquide de l'azotomètre.

0,00125658 = poids en grammes d'un centimètre cube
(d'azote ou) d'oxyde de carbone. (Voir plus bas.)

0,003665 = Coefficient de dilatation des gaz.

t = température du liquide de l'azotomètre.

S = poids en grammes de la substance employée.

$$A = \frac{(1 + 0,003665 t) \times 760}{0,00125658 \times 100}.$$

Les tables de Wolff et Baumann (Berlin, Julius Springer, éditeur, 1886), indiquent les valeurs de A pour les différentes températures. Elles donnent également la valeur w que prend la tension de vapeur de la potasse à 30 % contenue dans l'azotomètre à la température de l'expérience. Cette formule employée pour le dosage de l'azote sert également à doser la teneur en oxyde de carbone. Elle n'est pas strictement exacte à l'heure actuelle puisque les déterminations récentes ont fixé pour le poids du centimètre cube d'azote un chiffre un peu plus faible ($N_2 = 0,0012507$). Mais comme la différence ne porte que sur la sixième décimale et que, d'autre part, les poids d'un centimètre cube d'azote et d'un centimètre cube d'oxyde de carbone ($CO = 0,00125078$) sont à peu près les mêmes¹, on peut, sans erreur appréciable, appliquer la formule indistinctivement dans un cas ou dans l'autre.

La présence d'anhydride sulfureux se constate facilement par la décoloration que subit une solution très étendue d'iodo-iodure de potassium que l'on ajoute à la solution de bicarbonate légèrement acidulée. Nous avons vu plus haut (p. 172) que l'on peut se rendre compte durant l'expérience du dégagement d'anhydride sulfureux. Il est impossible en effet de confondre, en raison de leur dimension, les bulles très fines d'anhydride carbonique, auquel il donne naissance en se neutralisant, avec celles qui proviennent de la décomposition du bicarbonate de sodium par la chaleur. La méthode iodométrique fournit un moyen commode de doser la quantité d'anhydride sulfureux

¹) *Richter-Klinger* : Lehrbuch der anorg. Chem., 12^e édition [1910].

mise en liberté durant la décarbonylation¹. Nous rappellerons, en les confirmant par nos déterminations personnelles, les observations de Bistrzycki et de Siemiradzki² concernant la grande variabilité des résultats obtenus. La teneur en anhydride sulfureux diffère pour une même substance; elle dépend de la nature du produit soumis à la décarbonylation, de la température et de la durée de l'expérience.

Enfin, nous avons tenu, dans certains cas, à nous convaincre de la présence de l'oxyde de carbone dans l'azotomètre par une propriété autre que l'affinité de ce gaz pour le chlorure cuivreux ammoniacal. Sa combustion à l'air donne une flamme caractéristique d'un bleu très franc, dont l'intensité est modifiée généralement par la présence d'un élément étranger.

Quant aux composés soumis à l'expérience, ils n'ont été employés que lorsque leur point de fusion ou leur point d'ébullition et la constance de leur poids après dessiccation permettaient de les regarder comme suffisamment purs. Ceux qui présentaient des différences ont été cristallisés ou distillés jusqu'à ce qu'on obtienne un résultat satisfaisant. En outre, les composés ont été soumis à la décarbonylation sitôt après leur préparation ou leur purification, cela afin d'éviter une diminution du rendement. Bistrzycki et Fellmann³ ont constaté en effet que l'aldéhyde para-oxybenzoïque tout récemment cristallisé donne une plus grande quantité d'oxyde de carbone (17,16 %) que celui qui a séjourné trois mois environ en tube fermé, exposé à la lumière diffuse (15,42 %). Cette modification de propriétés ne se traduit pas sur le point de fusion qui est resté le même.

¹) *Treadwell*. Lehrbuch der analytischen Chemie, 3^e édition, 2^e volume, p. 500,

²) Ber. 39, 54 [1906].

³) Ber. 43, 775 [1910].

Fellmann. Thèse de doctorat, p. 62.

Voir aussi *Ciamician* et *Silber*: Ber. 34, 1530 [1901] et 36, 1575 [1903].

Avant d'aborder l'examen détaillé de nos expériences personnelles, nous avons jugé nécessaire de faire figurer en résumé les résultats obtenus par Bistrzycki et Fellmann dans la décarbonylation de l'aldéhyde benzoïque et des trois aldéhydes toluïques. Les quantités d'oxyde de carbone qu'ils recueillirent dans le dédoublement des aldéhydes oxybenzoïques sont mentionnées à leur place dans la suite de ce travail (p. 190). Le rappel de ces chiffres nous permettra de coordonner toutes les expériences faites jusqu'ici dans cette même direction et d'en déduire plus facilement les conclusions.

Nous voyons que dans les trois aldéhydes toluïques, le composé para fournit la plus grande quantité d'oxyde de carbone; le composé méta est celui qui en fournit le moins. Dans le premier cas, la décarbonylation porte sur le 66 % du volume gazeux total; avec le composé ortho, la proportion descend jusqu'au 47 %. Elle n'est plus que de 16 % pour l'aldéhyde méta toluïque. Le radical méthyle facilite donc la scission du groupe carbonyle quand il se trouve en position 1—2 ou 1—4 par rapport au groupement fonctionnel aldéhydique; il est sans action lorsque les substituants sont en position 1—3.

Nous avons répété les expériences de Bistrzycki et Fellmann en faisant agir, au lieu d'acide sulfurique seul, un mélange d'acide sulfurique monohydraté (9 parties en poids) et d'acide acétique glacial absolument pur (1 partie en poids). Nous avons eu en effet l'occasion de suivre de près les recherches de Rostworowski¹ qui venait d'établir que, pour certains composés, le mélange d'acides sulfurique et acétique détermine une décarbonylation complète à une température beaucoup plus basse que ne le fait l'acide sulfurique employé seul.

On pouvait donc espérer pour les aldéhydes un résultat analogue surtout si l'on choisissait dans cette classe de

¹) *Comte de Rostworowski*. Thèse de doctorat [1911], Fribourg (Suisse).

| Nom du composé | Calculé pour : | Trouvé : | Températures | |
|--|----------------------|-------------------|----------------------------|----------------|
| | | | optimum de décarboxylation | Finales |
| Aldéhyde benzoïque | C_7H_6O-CO 26,41 % | 3,28 % 11,04 % | 170 ° 140 ° | 210 ° 230 ° |
| Aldéhydes toluïques { ortho meta para | C_8H_8O-CO 23,33 % | 3,73 % 15,46 % | 160 ° 140 ° | 230 ° 230 ° |

composés l'un de ceux dont la décarbonylation présente, avec le moins de difficultés, un dégagement gazeux suffisamment abondant. Nous avons pris *l'aldéhyde para-toluique*.

L'aldéhyde est soluble dans le mélange auquel elle communique une coloration rouge-brun. Le dégagement d'oxyde de carbone semble commencer vers 90—100° mais, à en juger par le volume que le gaz occupe dans l'azotomètre, il est de minime importance. Au bout d'un certain temps, on chauffe jusqu'à 140° environ, pendant une heure, pour activer la scission du groupe carbonyle. Le résultat est à peine meilleur. La couleur de la solution sulfurique vire peu à peu au brun, puis au noir. Enfin on élève la température à 160—165°. Le volume gazeux de l'azotomètre n'augmente plus que de quantités insignifiantes. On arrête l'expérience après avoir chauffé pendant 20 minutes environ à 190—200°. On remarque alors à cette température une augmentation du dégagement gazeux qui est dû probablement à la décomposition de l'acide acétique. Vers 160°, on observe quelques bulles d'anhydride carbonique dans le tube à bicarbonate, provenant, comme nous l'avons déjà dit (p. 172), de la réaction de l'anhydride sulfureux sur la solution de bicarbonate. Leur nombre augmente avec la température.

0,1700 g. de substances ont donné (10,6—1,6)¹ =
9 cm³ d'oxyde de carbone mesurés à la température de
17,5° et sous 715 mm. de pression.

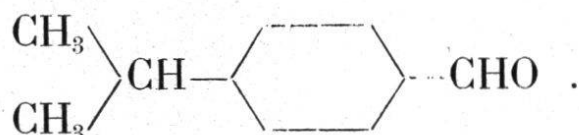
| | Trouvé | Calculé pour C ₈ H ₈ O—CO |
|----|--------|---|
| CO | 5,78 % | 23,33 % |

L'emploi du mélange n'a pas donné les résultats attendus. La quantité d'oxyde de carbone est même inférieure de beaucoup à celle que l'on recueille d'après la méthode ordinaire (15,46 %).

¹) Cette notation que nous reproduisons à propos de toutes les décarbonylations doit s'interpréter ainsi: le premier nombre indique le volume brut lu à l'azotomètre, le second le volume d'air calculé d'après le résidu gazeux non absorbé par le chlorure cuivreux.

L'oxyde de carbone provient-il réellement de la scission du groupe fonctionnel aldéhydique ou se forme-t-il aux dépens d'un autre dédoublement? La question peut être tranchée d'une manière très simple. Il suffit de soumettre à la décarbonylation un composé de constitution analogue à l'une de nos aldéhydes mais en différant par l'absence du groupe CHO. Ainsi nous comparerons aux aldéhydes o- et p- toluïques les *acides correspondants*. Soumis aux mêmes conditions, ces derniers ne donnent qu'un volume gazeux insignifiant, insuffisant pour que l'absorption par le chlorure cuivreux puisse fournir des résultats certains. Ces expériences permettent d'affirmer que l'oxyde de carbone provient exclusivement du groupe CHO et que le groupe carbonyle (COOH) est réfractaire à la décarbonylation, du moins dans les composés que nous considérons.

CUMINAL



L'aldéhyde cuminique ou cuminal est un homologue de l'aldéhyde p-toluique, dans lequel le radical méthyle est remplacé par un groupe isopropyle. Le produit sur lequel nous avons essayé la décarbonylation provient de la maison C. A. F. Kahlbaum et a été purifié par deux distillations sous pression réduite; la deuxième s'est faite à 141,5°—143,5° sous 58 mm. de pression. D'après G. W. Kahlbaum¹, le cuminal doit distiller à 141,4° avec une pression de 57,1 mm.

L'aldéhyde cuminique est soluble dans l'acide sulfurique concentré et froid avec une coloration brun-rouge foncée. Vers 80°, le contenu du ballon prend une teinte

¹) *Kahlbaum*. Siedetemperatur und Druck, Leipzig 1885, p. 86.

violacée et aux environs de 105° la couleur rappelle celle du permanganate de potassium. L'oxyde de carbone commence à se dégager vers $135-140^{\circ}$. A quelque dix degrés plus haut, on constate l'apparition d'anhydride sulfureux. La température est maintenue à 160° lorsque le dégagement gazeux paraît être optimum. A cette même température, on observe déjà un commencement de carbonisation.

A la fin de l'expérience, la température est poussée jusqu'à $178-180^{\circ}$ et y est maintenue pendant 15 minutes. Le volume gazeux de l'azotomètre pouvait être regardé comme sensiblement constant. Pendant toute la décarbonylation, le dégagement d'anhydride sulfureux a été très abondant.

Le contenu du ballon versé dans l'eau donne un liquide très noir.

0,3016 g. de cuminal ont donné (13,7—1,8) =
11,9 cm³. de gaz mesurés à la température de
 15° et sous 709 mm. de pression.

| | Trouvé. | Calculé pour $C_{10}H_{12}O-CO$. |
|----|---------|-----------------------------------|
| CO | 4,32 % | 18,90 % |

La quantité d'anhydride sulfureux produite durant la décarbonylation est de 0 g. 4270, soit 149,2 cm³.

Ce résultat inattendu est vraiment remarquable. La substitution du groupe isopropyle au groupe méthyle a eu pour effet de diminuer considérablement la quantité d'oxyde de carbone dégagée qui tombe de 15,46 % à 4,32 %. A noter également l'abondante production de gaz sulfureux.

ALDÉHYDES BENZOÏQUES CHLORÉES

$Cl - C_6H_4 - CHO$

Aldéhyde benzoïque ortho-chlorée.

Le produit existant dans la collection du laboratoire et provenant de la maison Schuchardt à Gœrlitz a été purifié par distillation à la pression ordinaire. La dis-

tillation a commencé à partir de 205° et l'on a recueilli le distillat jusqu'à la température de 214°. La colonne thermométrique n'a pas cessé de monter graduellement pendant ce temps. Bien que le point d'ébullition de l'aldéhyde o-chlorée soit de 213—214°,¹ cette différence de 9° dans les températures initiales et finales ne peut être une objection à la pureté du composé employé parce que nous n'avons qu'une petite quantité de substance et que, dans ces conditions, il est difficile d'avoir une opération régulièrement conduite. De plus, les indications d'Erdmann et Kirchoff se rapportent à une pression extérieure différente de la nôtre.

La benzaldéhyde ortho-chlorée se colore en jaune citron, à froid, par l'acide sulfurique concentré. La solution est trouble; à la surface du liquide surnage une couche plus foncée. Vers 120°, le liquide commence à brunir et le dégagement a lieu aux environs de 185°. La température a été maintenue entre 180 et 190°.

0,3000 g. de substance ont donné (7,4—1) =
6,4 cm³. de gaz mesurés à la température de
17° et sous la pression de 708 mm.

| | Trouvé. | Calculé pour C ₇ H ₅ ClO - CO. |
|----|---------|--|
| CO | 2,32 % | 19,93 % |

Nous n'avons pas pu, dans cette décarbonylation, procéder à la détermination de la quantité d'anhydride sulfureux absorbée par la solution de bicarbonate de soude.

Aldéhyde benzoïque m-chlorée.

Le produit de la maison Bender et Hobein a été purifié par distillation à la pression extérieure et l'on a recueilli le distillat entre les températures de 206 et 213°. Le point d'ébullition est à 213—214° suivant certains auteurs² et suivant d'autres³ à 210,5—211,5°.

¹) *Erdmann et Kirchoff*. Liebig's Annalen, **247**, 368 [1888].

²) *Erdmann et Schwechten*. Liebig's Annalen, **260**, 59 (1890).

³) *Eichengrün et Einhorn*. Ibid., **262**, 135 [1891].

Pour des raisons identiques aux précédentes, cette purification peut être regardée comme satisfaisante.

La benzaldéhyde métachlorée se dissout dans l'acide sulfurique concentré et froid avec une couleur jaune citron. Le liquide brunit légèrement à mesure que la température augmente. A 115° environ, la couleur est devenue nettement brune; elle passe peu à peu au brun foncé (160°). A la fin de l'expérience, le ballon a été maintenu pendant 15 minutes à la température de 207° sans qu'on ait pu observer un accroissement sensible du volume gazeux de l'azotomètre. En outre, à aucun moment on n'a remarqué une augmentation des bulles gazeuses qui correspondrait à la décomposition du groupement aldéhydique.

Le contenu du ballon est partiellement carbonisé.

0,3094 g. de substance ont donné (3—1) =
2 cm³. de gaz mesurés à la température de
16° et sous la pression de 707 mm.

| | Trouvé. | Calculé pour C ₇ H ₅ ClO - CO. |
|--------|---------|--|
| CO (?) | 0,70 % | 19,93 % |

La quantité d'anhydride sulfureux dégagée durant la décarbonylation est de 0 g. 0305, soit 10,6 cm³.

Aldéhyde benzoïque p-chlorée.

Le produit de la maison Schuchardt a été purifié par distillation à la pression ordinaire (708 mm. pour Fribourg) à la température de 206—208°. Erdmann et Kirchoff¹ lui ont assigné 213—214° comme point d'ébullition.

La benzaldéhyde para-chlorée est double à froid dans l'acide sulfurique concentré. Elle donne une solution opalescente, d'un blanc sale, avec des reflets légèrement violacés.

Le contenu du ballon jaunit légèrement lorsque la température augmente, sans jamais devenir limpide. Vers 80°, il est rougeâtre et, vers 110°, brun violacé. A

¹) Liebig's Annalen der Chemie, 247, 368 [1888].

115° environ, la coloration brune est devenue plus intense; elle est franchement brune à 140° et elle vire au noir dès 160°. À ce moment, on ne constate aucun dégagement, ni oxyde de carbone, ni anhydride sulfureux.

Ce n'est qu'aux environs de 175° que la décarbonylation devient manifeste. On règle le brûleur de façon à ne pas trop s'écarter de cette température. Lorsque le dégagement d'oxyde de carbone commence à se ralentir, on chauffe jusqu'à 200° environ et on arrête la décarbonylation au moment où le volume gazeux de l'azotomètre peut-être regardé comme sensiblement constant.

L'anhydride sulfureux n'apparaît que tardivement dans le tube à bicarbonate et le dégagement cesse avant la fin de l'expérience.

Versé dans l'eau, le contenu du ballon donne une solution brune, limpide, sans précipité.

I. 0 g. 3287 de substance ont donné 18,1 cm³. d'un mélange gazeux à la température de 21° et sous la pression de 707 mm. On en brûle 3,3 cm³.; la combustion présente la flamme bleue caractéristique. Le reste est soumis à l'absorption par le chlorure cuivreux et laisse un résidu de 1,6 cm³. Rapporté au volume initial, ce résidu est de 1,9 cm³., soit 2,3 cm³ d'air. Le volume net d'oxyde de carbone dégagé est donc de 18,1 cm³—2,3 = 15,8 cm³.

II. Dans une deuxième expérience, la température de décarbonylation a été maintenue entre 180 et 185°, supérieure donc de 10° à la température de la précédente détermination. A la fin on chauffe jusqu'à 210—215° sans que le volume gazeux prenne un accroissement notable.

0,3385 g. de substance ont donné (21,7—1,5 = 20,2 cm³. de gaz mesurés à la température de 18° et sous 706 de pression.

| | Trouvé. | | Calculé pour C ₇ H ₅ OCl—CO. |
|----|---------|--------|--|
| | I. | II. | |
| CO | 5,10 % | 6,42 % | 19,93 % |

Les quantités d'anhydride sulfureux mises en liberté dans ces deux expériences sont les suivantes :

- I. 0 g. 04642 soit 16,2 cm³.
II. 0 g. 05250 soit 18,3 cm³.

Nous ne pensons pas que la différence des résultats entre la première et la seconde expérience soit due à la formation d'oxyde de carbone par oxydation. Dans ce cas, le dégagement gazeux aurait continué à la température à laquelle nous avons arrêté la décarbonylation.

ALDÉHYDES BENZOÏQUES NITRÉES



Aldéhyde benzoïque o-nitrée.

Le produit de la maison Kahlbaum que nous avons employé, fond à 44°. Le point de fusion du produit pur est à 43,5—44,5°¹. La benzaldéhyde orthonitrée est soluble à froid dans l'acide sulfurique concentré avec une couleur jaune citron. A partir de 30° déjà, la solution commence à devenir plus foncée. Vers 125°, elle brunit et dès ce moment, l'intensité de la coloration augmente plus rapidement. Il semble y avoir un commencement de décarbonylation vers 145°. Le contenu du ballon est teinté alors en brun-rougeâtre. A 170°, il est brun très foncé et le dégagement gazeux a atteint son optimum. On maintient cette température pendant un certain temps, et, lorsque les bulles de gaz diminuent de volume, le ballon est chauffé jusqu'à 200—205°.

La décarbonylation a été arrêtée lorsque le volume gazeux de l'azotomètre pouvait être regardé comme constant.

Versé dans l'eau, le contenu du ballon donne un précipité amorphe noirâtre, surmonté d'un liquide de couleur brune.

¹) *Gabriel et Meyer*. Ber. 14, 829 [1881.]

- I. 0,2754 g. de substance ont donné (11,7—2,7) =
9 cm³. de gaz mesurés à la température de
17 ° et sous la pression de 713 mm.
- II. 0,3658 g. de substance ont donné (12,6—1,8) =
10,8 cm³. de gaz mesurés à la température de
12,5 ° et sous la pression de 701 mm.

| Trouvé. | | Calculé pour C ₇ H ₅ O ₃ N—CO. |
|---------|--------|---|
| I. | II. | |
| CO | 3,57 % | 18,54 % |
| | 3,23 % | |

La quantité d'anhydride sulfureux dégagée dans la première expérience était de 0 g. 3412, soit 119,2 cm³ et dans la seconde, de 0 g. 3900, soit 136,3 cm³.

On a pu constater dans une expérience préliminaire que le gaz brûlait avec une flamme nettement bleue.

Aldéhyde benzoïque m-nitrée.

Le composé dont nous avons étudié la décarbonylation sort de la maison C. A. F. Kahlbaum. Il fond à 61 °, soit 3 ° plus haut que ne l'ont observé Lippmann et Hawliczek¹

La benzaldéhyde méta-nitrée est soluble à froid dans l'acide sulfurique concentré ; la solution demeure incolore et on ne constate pas de dégagement gazeux à la température ordinaire. Vers 80 °, la solution commence à brunir et à 150 °, elle est devenue rose. A aucun moment de l'expérience, on n'a remarqué dans l'azotomètre un dégagement plus considérable qui permette de déterminer la température pour laquelle se fait la décarbonylation. Néanmoins, à en juger par la contraction du volume gazeux mis en présence de chlorure cuivreux ammoniacal, il est possible qu'il y ait eu production d'oxyde de carbone. A la fin de la détermination, le ballon a été chauffé jusqu'à 210 ° et la solution sulfurique avait une teinte brune.

0,1680 g. de substance ont donné (1,4—0,75) =
0,65 cm³. de gaz mesurés à la température de
16,5 ° et sous la pression de 718 mm.

¹) Ber. 9, 1463 [1876].

| | Trouvé. | Calculé pour $C_7H_5O_3N-CO$. |
|----|---------|--------------------------------|
| CO | 0,43 % | 18,54 % |

Quantité d'anhydride sulfureux dégagée 0 g. 008978, soit 3,13 cm³.

Versé dans l'eau, le contenu du ballon donne un précipité gélatineux, brun foncé, surmonté d'un liquide limpide de couleur brun clair.

Aldéhyde benzoïque p-nitrée.

Ce composé a été fourni par la maison C. A. F. Kahlbaum. Le point de fusion que nous avons observé (109°) dépasse de trois degrés environ celui que l'on attribue à cette aldéhyde¹ (106°).

La p-nitrobenzaldéhyde est soluble à la température ordinaire dans l'acide sulfurique concentré. La solution est de couleur jaune très clair. Cette teinte est plus faible que celle du composé ortho. Aux environs de 115—120°, la solution sulfurique est brun-rose. A 135°, elle est rose. Le dégagement semble commencer vers 140°. Aux environs de 145°, la solution sulfurique est de couleur groseille et, à 165°, la décarbonylation s'effectue régulièrement. La température est maintenue à ce point durant toute la détermination; lorsque le dégagement d'oxyde de carbone semble se ralentir, on chauffe jusqu'à 200—208°. On arrête la décarbonylation au moment où le volume gazeux de l'azotomètre peut être regardé comme constant.

- I. 0,2855 g. de substance ont donné (15,4—7,5) = 7,9 cm³. de gaz mesurés à la température de 17,5° et sous 698 mm. de pression.

Quantité d'anhydride sulfureux dégagée 0 g. 1459, soit 50,9 cm³.

- II. 0,2050 g. de substance ont donné (9,8—2,5) = 7 cm³. de gaz mesurés à la température de 15° et sous 707 mm. de pression.

¹) *Otto Fischer*. Ber. 14, 2525 [1881].

Quantité d'anhydride sulfureux dégagée 0 g. 08715, soit 30,4 cm³.

III. 0,4059 g. de substance ont donné (17,3—2,6) = 14,7 cm³. de gaz mesurés à la température de 16,5° et sous 713 mm. de pression.

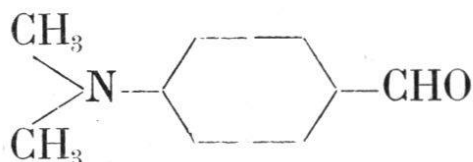
Quantité d'anhydride sulfureux dégagée 0 g. 3245, soit 113,4 cm³.

| | Trouvé. | | | Calculé pour C ₇ H ₅ O ₃ N—CO. |
|----|---------|--------|--------|---|
| | I. | II. | III. | |
| CO | 2,95 % | 3,89 % | 3,96 % | 18,54 % |

En comparant les résultats précédents, on remarque que les différences constatées dans la décarbonylation des trois aldéhydes toluïques ne sont pas un fait isolé. La quantité d'oxyde de carbone dégagée est en relation avec la place qu'occupe le substituant dans le noyau benzénique. Le groupe carbonyle se détache plus facilement de l'isomère para que de l'isomère ortho. Le composé méta fournit un volume de gaz insignifiant. De plus, la présence d'un atôme de chlore remplaçant un reste méthyle protège plus efficacement le groupe aldéhydique contre l'action de l'acide sulfurique.

Dans des conditions analogues, les aldéhydes benzoïque mononitrées subissent la décarbonylation de manière très incomplète. Les chiffres qui représentent cette décomposition sont inférieurs à ceux du composé chloré correspondant. Ils sont comparables en grandeur à ceux de l'aldéhyde benzoïque.

p-DIMETHYLAMINO—BENZALDÉHYDE



Le produit de la maison Schuchardt a été purifié par cristallisation dans l'alcool étendu. Le point de fusion observé est celui qui est indiqué dans les publications¹.

¹) *Bössneck*. Ber. 18, 1520 [1885].

Cette aldéhyde est soluble à froid dans l'acide sulfurique concentré avec une couleur jaune-clair sans donner de dégagement gazeux. Vers 75°, la solution est devenue légèrement plus foncée. Aux environs de 110°, elle commence à brunir et à 120°, elle est brun-violacé. Vers 132°, elle est brun-rouge et brun-acajou à 160°. Pendant 15 minutes, la température est maintenue à 160° sans que l'on observe un dégagement d'oxyde de carbone, puis elle est poussée sans résultat jusqu'à 183—187°. Au bout de 25 minutes, on arrête la détermination. Le contenu du ballon sent l'anhydride sulfureux, bien qu'on n'ait pas remarqué le dégagement caractéristique de bulles de gaz carbonique dans le tube à bicarbonate et que la détermination volumétrique n'accuse que des traces de ce gaz.

Versé dans l'eau, le contenu du ballon donne une solution jaune clair sans précipité.

0,1988 g. de substance ont fourni (1,7—1,25) =
0,45 cm³. de gaz mesurés à la température de
15° et sous 703 mm. de pression.

| | | |
|----|---------|--|
| | Trouvé. | Calculé pour C ₉ H ₃₁ ON—CO. |
| CO | 0,25 % | 18,79% |

La présence d'un groupement aminé substitué a empêché complètement pour ainsi dire la mise en liberté du groupe carbonyle, bien que le substituant se trouvât dans la position la plus favorable à la décarbonylation.

ALDÉHYDES OXYBENZOÏQUES

Bistrzycki et Fellmann¹ ont déjà étudié les conditions dans lesquelles le groupe carbonyle est mis en liberté lorsqu'on fait agir l'acide sulfurique concentré sur ces aldéhydes. Nous nous bornerons à rapporter succinctement leurs observations.

¹) Ber. 43, 774, [1910].

| | | | | |
|---|---|--|---|---------------------------|
| <p>Nom du composé :</p> | <p>Calculé pour :</p> | <p>Trouvé :</p> | <p>Températures</p> | |
| | | | <p>optimum de décarbony- lation</p> | <p>Finales</p> |
| <p>Aldéhydes oxy- benzoïques</p> <p style="text-align: center;"> } </p> <p style="margin-left: 100px;">ortho</p> <p style="margin-left: 100px;">méta</p> <p style="margin-left: 100px;">para</p> | <p>$C_7H_6O_2 - CO.$ 22,95 %</p> | <p style="text-align: center;"> } </p> <p style="margin-left: 100px;">I. 14,72 %</p> <p style="margin-left: 100px;">II. 14,75 %</p> <p style="margin-left: 100px;">III. 14,85 %</p> <p>Pas d'oxyde de carbone.</p> <p style="margin-left: 100px;"> } </p> <p style="margin-left: 100px;">I. 17,16 %</p> <p style="margin-left: 100px;">II. 15,42 %</p> | <p>160°—170°</p> | <p>260 °</p> <p>210 °</p> |

Dans la décarbonylation de l'aldéhyde salicylique, il est nécessaire d'atteindre une température supérieure à 100° pour obtenir le dégagement d'oxyde de carbone. Liebermann et Schwarzer¹ avaient supposé au contraire qu'en traitant cette aldéhyde à froid par l'acide sulfurique concentré, il se fait déjà à la température ordinaire une scission du groupe carbonyle et qu'il suffit de ne chauffer le mélange que quelques instants pour favoriser le doublement.

Nous avons répété l'expérience dans les conditions indiquées par Liebermann et Schwarzer et nous avons trouvé que, même à l'ébullition du bain-marie, (ce qui, pour Fribourg, correspond à une température de 98° environ) il n'y a aucun dégagement d'oxyde de carbone. Malgré la grande quantité d'aldéhyde employée — 5 grammes environ — nous n'avons recueilli qu'un volume gazeux excessivement faible, (0,9 cm³ à 15° et sous 710 mm. de pression). Il est impossible, d'après le mode opératoire suivi, d'admettre la mise en liberté d'oxyde de carbone dans cette réaction. Pour ne pas encourir le reproche d'une expérimentation trop hâtive, nous avons chauffé très lentement le ballon et nous l'avons maintenu pendant 25 minutes à la température d'ébullition du bain-marie.

Bistrzycki et Fellmann² ont constaté que l'aldéhyde salicylique traitée par l'acide sulfurique concentré donne un dégagement d'oxyde de carbone par doublement de son groupement fonctionnel aldéhydique. Dakin³ a montré que ce composé subit une décomposition analogue lorsqu'on le traite en solution alcaline par du peroxyde d'hydrogène (eau oxygénée) à 2—3 0/0. On n'obtient pas d'oxyde de carbone mais de l'acide formique et le groupement aldéhydique est remplacé par un oxhydrile. Ainsi l'aldéhyde salicylique donnera de la pyrocatechine et la

¹) Ber. 9, 800 [1876].

²) Ber., 43, 774 [1910].

³) Amer. Chem. Journ. 42, 477 [1909]. Voir aussi Chem. Zentral-Blatt 1910, I, 634.

p. oxybenzaldéhyde dans les mêmes conditions fournira de l'hydroquinone. Mais, chose très curieuse à noter, la réaction ne se fait pas avec l'aldéhyde m-oxybenzoïque, et cette anomalie rend plus intéressant encore le rapprochement entre les observations de Dakin et celles de Bistrzycki et Fellmann.

Enfin nous rappellerons que le groupement CHO est attaqué par l'acide sulfurique concentré, même si l'aldéhyde salicylique entre dans la constitution d'un composé complexe comme celui qu'ont préparé Bistrzycki et Fellmann¹. L'acide 4-oxy-3-aldéhydodriphénylacétique subit une double décarbonylation, comme acide tertiaire et comme aldéhyde. Les résultats obtenus que nous avons cités plus haut (p. 158) ont confirmé cette hypothèse.

ALDÉHYDES MÉTHOXYBENZOÏQUES.

Aldéhyde ortho-méthoxybenzoïque.

Ce composé a été préparé à partir de l'aldéhyde salicylique, d'après les indications de Kostanecki et Katschawski², par méthylation en solution alcaline au moyen du sulfate neutre de méthyle. Son point de fusion (38°) est identique à celui qui est indiqué par les auteurs précités.

Le produit est entièrement soluble à froid dans l'acide sulfurique concentré qu'il colore en rouge orangé. La couleur est très semblable à celle de la solution aqueuse de bichromate de potassium. Elle vire peu à peu au brun à mesure que s'élève la température. Aux environs de 130°, le contenu du ballon est devenu brun-rouge; vers 140°, la solution sulfurique est brun foncé; le dégagement d'oxyde de carbone commence mais il n'atteint son optimum qu'à 155—160°. Lorsqu'il se ralentit, on chauffe jusqu'à 180—185°; à cette température il se fait une nouvelle décomposition. On continue à chauffer le ballon

¹) Ber. 43, 772 [1910].

²) Ber. 37, 2347 [1904], Remarque ⁴).

aussi longtemps que l'on peut constater un accroissement du volume du gaz de l'azotomètre. Enfin, on termine l'expérience à 205—210°. Le volume gazeux reste alors constant.

Vers 160°, on remarque un dégagement d'anhydride sulfureux dans le tube à bicarbonate; il semble diminuer avant la fin de la décarbonylation.

Versé dans l'eau, le contenu du ballon donne une solution brune sans précipité.

Après avoir lu la dépression du liquide de l'azotomètre, on brûle une petite partie du gaz; la combustion fournit une flamme bleue très nette.

I.— 0 g. 3360 de substance ont donné 29,5 cm³. d'un mélange gazeux mesurés à la température de 14° et sous 708 mm. de pression. Après la combustion, il reste 27,3 cm³. qui sont absorbés par le chlorure cuivreux sauf 1,4 cm³. Rapporté au volume initial, ce résidu est de 1,51 cm³., soit 1,9 cm³. d'air. Le volume net d'oxyde de carbone dégagé est donc de 29,5—1,9=27,6 cm³.

II. — Dans une deuxième détermination, on a cherché à obtenir un dégagement d'oxyde de carbone à une température plus basse afin de constater si la température observée dans l'expérience précédente est bien l'optimum thermique de la décarbonylation de cette aldéhyde. Le ballon a donc été chauffé jusqu'à 140—145°. On remarque, en effet, que la décomposition se produit dans ces conditions également et l'on maintient la température entre ces limites tant que le volume gazeux de l'azotomètre continue à s'accroître. Lorsque le dégagement se ralentit, on chauffe jusqu'à 160—165°. On constate une nouvelle production d'oxyde de carbone. Lorsque cette seconde phase est terminée, on pousse la température à 180—185° et on arrête l'expérience au moment où le volume gazeux peut être regardé comme constant.

0,1765 g. de substance ont donné (20,3—1,75) = 18,55 cm³. de gaz mesurés à la température de 14° et sous 710,5 mm. de pression.

III. Une troisième détermination a été faite en modifiant de nouveau les conditions de température. Le ballon est chauffé pendant un certain temps à 135—140° puis à 165—170°. A la fin de l'expérience, le volume gazeux était constant dans l'azotomètre.

0,2356 g. de substance ont donné (17,3—2,5) =
14,8 cm³. de gaz mesurés à la température de
17° et sous la pression de 708 mm.

IV. Dans cette décarbonylation, le ballon a été chauffé autant que possible aux mêmes températures que dans l'expérience précédente

0,2596 g. de substance ont donné (24,5—5) =
19,4 cm³. de gaz mesurés à la température de
20° et sous la pression de 699 mm.

L'importance anormale du volume gazeux non absorbé par le chlorure cuivreux tient probablement à la durée exceptionnelle de la décarbonylation (8 heures environ).

V. — La deuxième détermination ayant donné le meilleur rendement, nous avons cherché dans cette cinquième expérience à nous placer autant que possible dans des conditions de température identiques. La solution sulfurique a été maintenue un certain temps, d'abord aux environs de 140—145°, puis à 165—170°, puis à 185—190° et enfin à 208—210°. A ce moment, on n'observe plus d'augmentation du volume gazeux dans l'azotomètre et la décarbonylation est arrêtée.

0,2624 g. de substance ont donné (26,8—2,7) =
24,1 cm³. de gaz mesurés à la température de
18° et sous la pression de 708 mm.

| | Trouvé. | | | | Calculé pour C ₈ H ₈ O ₂ - CO | |
|----|--|--------|-------|-------|--|--------|
| | I. | II. | III. | IV. | V. | |
| CO | 9,02% | 11,59% | 6,80% | 7,86% | 9,91% | 20,59% |
| | Températures finales. | | | | | |
| | 205°-210°; 180°-185°; 165°-170°; 165°-170°; 208°-210°. | | | | | |

Les résultats obtenus dans les expériences III et IV permettent de constater que la décarbonylation n'est pas

terminée à la température de 165—170° et qu'à une température supérieure il y a un nouveau dégagement d'oxyde de carbone.

L'anhydride sulfureux, absorbé par la solution de bicarbonate de sodium, a été dosé par titration et l'on a obtenu les chiffres suivants pour chacune des décarbonylations :

- I. 0g. 0418 soit 14,6 cm³.
- II. 0g. 0157 soit 5,4 cm³.
- III. 0g. 0500 soit 17,4 cm³.
- IV.
- V. 0g. 0308 soit 10,7 cm³.

Nous n'avons pas constaté, durant la décarbonylation N° IV, l'apparition d'anhydride sulfureux dans l'éprouvette tubulée renfermant la solution de bicarbonate de sodium.

Aldéhyde méta-méthoxybenzoïque.

Ce composé a été préparé, comme son isomère ortho, en traitant l'oxybenzaldéhyde correspondante par du sulfate neutre de méthyle (CH₃)₂ SO₄. Le produit qu'on obtient distille à la température de 225—226° sous la pression ordinaire. Le point d'ébullition observé par Tiemann et Ludwig¹ est à 230°.

Le composé est soluble à froid dans l'acide sulfurique concentré, sans dégagement gazeux, avec une coloration jaune-brun.

Vers 40°, la teinte brune commence à s'accroître davantage ; à 70° elle est nettement brune et à 90° le contenu du ballon est brun-noir. Il semble que la décarbonylation commence à 140°. A 150°, la solution sulfurique est complètement noire.

A la fin de l'expérience, le ballon est chauffé jusqu'à 200—205° sans qu'on puisse observer un accroissement notable du volume gazeux dans l'azotomètre.

¹) Ber. 15, 2048 [1882].

Lorsqu'on débouche le ballon encore chaud, on perçoit une forte odeur d'anhydride sulfureux. Le contenu du ballon versé dans l'eau donne une suspension noire, opaque, qui ne s'éclaircit pas, même après un long repos.

0,1516 g. de substance ont donné (1,6—1,1) =
0,5 cm³. de gaz mesurés à la température de
15 ° et sous la pression de 706 mm.

| | | |
|----|---------|--|
| | Trouvé. | Calculé pour C ₈ H ₈ O ₂ —CO. |
| CO | 0,36 % | 20,59 % |

La quantité d'anhydride sulfureux recueillie dans le tube à bicarbonate est de 0 g. 0276, soit 9,6 cm³.

Aldéhyde para-méthoxybenzoïque. — Aldéhyde anisique.

Le produit de la maison Kahlbaum a été purifié par distillation à la température de 241 ° sous la pression ordinaire (p. 45). D'après les indications de la bibliographie, le point d'ébullition du produit pur est à 247—248 ° sous 733 mm. de pression¹.

L'aldéhyde anisique se dissout à froid dans l'acide sulfurique concentré avec une coloration rouge-brun. Vers 130—140 °, le liquide commence à brunir et les premières bulles d'oxyde de carbone semblent se dégager vers 130—135 °. Mais la décarbonylation ne devient régulière qu'à partir de 160—165 °. On règle l'arrivée du gaz de façon à ce que la température se maintienne entre 170 et 180 °. A la fin de l'expérience, on chauffe jusqu'à 198—200 °; le volume gazeux de l'azotomètre demeure constant.

I. 0,4528 g. de substance ont donné (56,7—1,7) =
55 cm³. de gaz mesurés à la température de
18,5 ° et sous 700 mm. de pression.

II. — Une deuxième expérience a été faite dans des conditions identiques à la première. Voici les résultats obtenus :

¹) *Rosset*, Ann. der Chem., 151, 31 [1869].

0,2788 g. d'aldéhyde anisique ont donné (39,8—1,7) = 38,1 cm³. de gaz mesurés à la température de 20° et sous la pression de 704 mm.

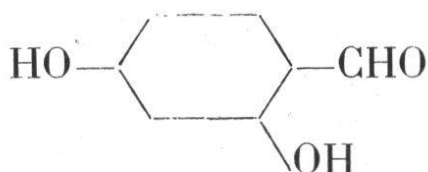
| | Trouvé: | | Calculé pour C ₈ H ₈ O ₂ —CO: |
|----|---------|---------|--|
| | I. | II. | |
| CO | 12,93 % | 14,53 % | 20,59 % |

Dans la première détermination il s'est dégagé 0 g. 0665, soit 23,2 cm³ d'anhydride sulfureux et dans la seconde 0 g. 0366, soit 12,8 cm³.

Cette série de détermination confirme ce qui a été dit précédemment (p. 188) sur le rôle joué dans la dé-carbonylation par la place du substituant. La quantité d'oxyde de carbone dégagée est supérieure à celle que fournissent les aldéhydes benzoïques chlorées ou nitrées. La présence du groupe méthoxyle a donc une influence favorable sur la scission du groupe carbonyle; elle est moins efficace cependant que celle du groupe oxhydrile.

ALDÉHYDES DIOXYBENZOÏQUES.

Aldéhyde résorcylique.



Le produit de la maison C. A. F. Kahlbaum a été purifié par cristallisation dans le benzène. Il fond à 137,5°, c'est-à-dire à une température supérieure de deux à trois degrés au point de fusion indiqué par certains auteurs (134—135°)¹.

Cette aldéhyde est difficilement soluble à froid dans l'acide sulfurique concentré. La solution prend une teinte

¹) *Tiemann et Lewy*. Ber. 10, 2213 [1877].

Gattermann et Berchemann. Ber. 31, 1768 [1898].

Dimroth et Zöppritz. Ber. 35, 995 [1902].

jaune clair. A 125°, elle est jaune d'or franc. Vers 135° elle commence à brunir. A 145°, elle est brun acajou et, aux environs de 150°, le dégagementt paraît commencer. Il est optimum vers 158° et la température de décarbonylation est maintenue entre 158° et 163°. A 165°, la solution sulfurique est rouge foncé par transparence.

A la fin de la décarbonylation, la température est poussée jusqu'à 185—190°; au bout de 20 minutes, on arrête la détermination après avoir constaté que le volume gazeux de l'azotomètre est demeuré constant.

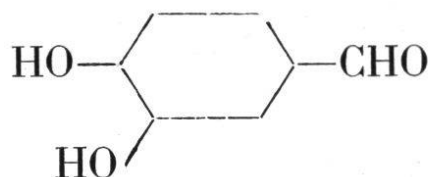
Versé dans l'eau, le contenu du ballon donne un liquide coloré qui, vu par transparence, paraît brun, et vert lorsqu'on le regarde à la lumière réfléchie.

- I. 0,2199 g. de substance ont donné (28,5—1,6) = 26,9 cm³. de gaz mesurés à la température de 17,5° et sous 714 mm. de pression.
- II. 0,1808 g. de substance ont donné (24,8—1,7) = 23,1 cm³. de gaz mesurés à la température de 16,5° et sous une pression de 702 mm.

| | Trouvé: | | Calculé pour C ₇ H ₆ O ₃ - CO : |
|----|---------|---------|--|
| | I. | II. | |
| CO | 13,34 % | 13,76 % | 20,29 % |

La quantité d'anhydride sulfureux recueillie dans le tube à bicarbonate et titré est de 0 g. 0175, soit 6,1 cm³. Nous avons été empêché de faire une détermination analogue dans la première expérience.

Aldéhyde protocatéchique.



Le produit de la maison C. A. F. Kahlbaum a été employé sans nouvelle cristallisation. Il fond à 154°. Le

point de fusion varie suivant les auteurs. Il est à 150° selon Fittig et Remsen¹ et à 153° d'après Wegscheider².

Les premières gouttes d'acide sulfurique concentré en tombant sur cette aldéhyde lui font prendre une coloration brun-noir. Elle est entièrement dissoute à 45° et la solution sulfurique se présente avec une teinte café. Le dégagement d'oxyde de carbone commence à se faire à 135° et la température de décarbonylation est maintenue à 145—150°. Au début, on constate la production d'une petite quantité d'anhydride sulfureux, mais le dégagement augmente vers la fin de l'expérience. Il est très abondant à 168°. Lorsqu'on juge que la décomposition est près d'être terminée, on pousse la température jusqu'à 180—185°. Après un certain temps, la décarbonylation est arrêtée, bien que le volume gazeux de l'azotomètre continue à augmenter. Les bulles ne paraissent plus être absorbées de la même manière par la potasse, ce qui laisserait supposer une nouvelle mise en liberté d'oxyde de carbone, formé cette fois-ci, par oxydation probablement. Les résultats de la deuxième décarbonylation semblent confirmer cette hypothèse.

Une expérience préliminaire a permis de constater que le gaz brûle avec une flamme bleue.

Versé dans l'eau, le contenu du ballon se sépare en un précipité floconneux brun-noir et un liquide jaune clair.

0,1306 g. de substance ont donné (27,6—3,8) =
23,8 cm³. de gaz mesurés à la température de
17° et sous la pression de 710 mm.

II. — La décarbonylation commence à 135—140°. Lorsque le dégagement d'oxyde de carbone se ralentit, on chauffe à 175—180°, puis à 200—205°.

La production d'anhydride sulfureux, très faible lorsque la température n'est qu'à 135—140°, devient très abondante à partir de 175—180°.

¹) Ann. der Chem. 139, 148 [1871].

²) Monatshefte, 3, 792 [1882].

L'expérience est arrêtée sans que le volume gazeux de l'azotomètre soit devenu constant.

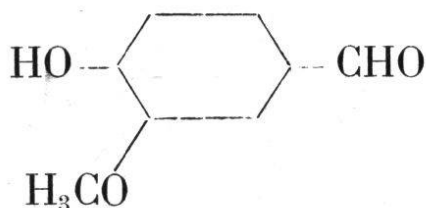
0,1990 g. de substance ont donné (44,6--9,2) == 35,4 cm³. de gaz mesurés à la température de 16 ° et sous la pression de 708 mm.

| Trouvé : | | Calculé pour C ₇ H ₆ O ₃ - CO : |
|----------|--------------------|--|
| I. | II. | |
| CO | 19,81 % 24,38 % | 20,28 % |

La quantité d'anhydride sulfureux produite dans la deuxième expérience est de 0 g. 4054, soit 141,5 cm³. Par suite d'une erreur de manipulation, nous ne pouvons pas communiquer les chiffres relatifs à la première décarbonylation.

VANILLINE

(Ether monométhylque de l'aldéhyde protocatéchique).



Le produit de la maison C. A. F. Kahlbaum a été employé sans nouvelle cristallisation ; son point de fusion concordait avec celui que mentionne Carles¹ (80—81 °).

La vanilline est soluble à froid dans l'acide sulfurique concentré avec une couleur jaune clair. On n'observe pas de dégagement gazeux à la température ordinaire. La coloration commence à foncer légèrement à partir de 35 °, mais ce changement de teinte est à peine perceptible jusqu'à 135 ° environ. Le dégagement d'oxyde de carbone semble commencer à cette température. L'intensité de la coloration augmente alors rapidement ; elle est brun clair à 140 °. Le dégagement est optimum vers 153 °. La solution sulfurique a pris alors une teinte brun foncé. La

¹) Bulletin de la Société Chimique, 17, 12 [1872]. Nouvelle Série.

température de la décarbonylation est maintenue entre 155° et 165° , puis le ballon est chauffé jusqu'à 180 — 190° pendant une demi heure environ. Le volume gazeux de l'azotomètre continue à augmenter de façon assez sensible. Néanmoins l'opération est interrompue.

I. — 0 g. 1970 de substance ont donné $32,8 \text{ cm}^3$. de gaz mesurés à la température de 18° et sous 712 mm. de pression. On brûle un certain volume de gaz ce qui permet de constater la flamme franchement bleue de l'oxyde de carbone. Le reste, soit $24,9 \text{ cm}^3$., est soumis à l'absorption par le chlorure cuivreux ammoniacal. Le volume non absorbé est de 1 cm^3 ., ce qui représente pour le total un résidu de $1,3 \text{ cm}^3$., soit $1,6 \text{ cm}^3$. d'air. La quantité d'oxyde de carbone dégagée pendant l'expérience est de $31,2 \text{ cm}^3$.

Il s'est formé 0 g. 3163 d'anhydride sulfureux, soit $110,5 \text{ cm}^3$. durant la décarbonylation.

II. — Dans cette deuxième expérience, le produit de Kahlbaum a été purifié par cristallisation dans la ligroïne. Le produit ainsi recristallisé fond à 82° .

La température de décarbonylation est maintenue entre 157° et 164° . La température finale a atteint 200 — 202° .

0,1730 g. de substance ont donné (33,2—2,7) =
 $30,5 \text{ cm}^3$. de gaz mesurés à la température de
 15° et sous 708 mm. de pression.

0 g. 3833 d'anhydride sulfureux — soit $133,9 \text{ cm}^3$.
— ont été recueillis dans le tube à bicarbonate.

Dans cette détermination, de même que dans la précédente, le volume gazeux n'avait pas atteint une valeur constante. On pourrait supposer dans ce cas une formation d'oxyde de carbone par oxydation, hypothèse qui semble confirmée par l'abondance du dégagement d'anhydride sulfureux. Mais nous ne possédons malheureusement aucune indication permettant de différencier l'oxyde de carbone formé par oxydation de l'oxyde de carbone provenant de la décarbonylation. Aussi les résultats ci-dessous ne peuvent-ils pas être regardés comme exacts.

III. — La décarbonylation a été maintenue aux environs de 158° et la température finale a atteint 180—185°.

0,2598 g. de vanilline ont donné (45,1—2,25) = 42,85 cm³. de gaz mesurés à la température de 15,5° et sous la pression de 709 mm.

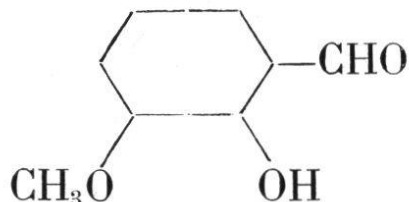
La quantité d'anhydride sulfureux recueillie dans le tube à bicarbonate est de 0 g. 4681, soit 163,5 cm³.

Cette décarbonylation a été continuée jusqu'à ce que le volume du gaz ait pris une valeur constante. L'expérience est arrêtée au bout de 15 minutes pendant lesquelles le niveau du liquide de l'azotomètre n'a pas varié.

| | Trouvé: | | | Calculé pour C ₈ H ₈ O ₃ — CO: |
|----|---------|---------|---------|---|
| | I. | II. | III. | |
| CO | 17,19 % | 19,28 % | 18,02 % | 18,42 % |

ORTHO-VANILLINE.

Aldéhyde o-oxy-m-méthoxybenzoïque,



Le produit sur lequel nous avons essayé la décarbonylation a été préparé pour la première fois par F. Nœlting¹. Il a été purifié par distillation dans la vapeur d'eau surchauffée et fond à la température qu'à indiquée l'auteur, soit 45,5°.

L'ortho-vanilline se dissout à froid dans l'acide sulfurique concentré avec une couleur orange², très semblable à celle que donne dans l'eau le bichromate de potassium. Vers 80°, la coloration commence à devenir plus foncée. A 95° la solution est brune. Le dégagement d'oxyde de carbone semble commencer vers 135°, mais la température

¹) Annales Chim. Phys., [8], 19, 476 [1910].

²) Ibid., page 484.

optimum est située à 165—170°. A la fin de l'expérience, on chauffe jusqu'à 195°. La décarbonylation est arrêtée à cette température bien que le volume gazeux de l'azotomètre, malgré la longue durée de la décarbonylation, n'ait pas pris une valeur constante.

Le contenu du ballon, versé dans l'eau, donne un précipité de couleur noirâtre et une solution brune.

0,1044 g. de substance ont donné (19,7—1) =
18,7 cm³. de gaz mesurés à la température de
19° et sous la pression de 707 mm.

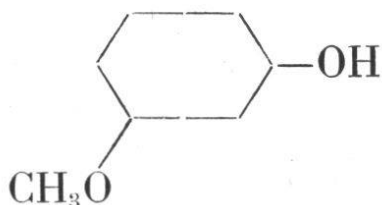
II. — Dans cette détermination, la solution sulfurique est maintenue un certain temps à la température de 165—170°, puis, lorsque le dégagement d'oxyde de carbone s'est ralenti, à 175—180° et pour finir, à 195—200°. De même que dans la première expérience, le volume gazeux de l'azotomètre n'a pas pris une valeur constante. La production d'anhydride sulfureux, faible au début, s'est considérablement accrue au cours de l'opération. Cependant, elle avait diminué au moment où nous avons interrompu la décarbonylation.

0,2392 g. de substance ont donné (42,6—5) =
37,6 cm³. de gaz mesurés à la température de
15° et sous 706 mm. de pression.

| Trouvé : | | Calculé pour C ₈ H ₈ O ₃ —CO : |
|----------|--------------------|---|
| I. | II. | |
| CO | 19,21 % 17,14 % | 18,42 % |

La quantité d'anhydride sulfureux recueillie dans le tube à bicarbonate est de 0 g. 1793, soit 62,6 cm³. dans la première expérience et de 0 g. 4543, soit 158,6 cm³., dans la deuxième.

ÉTHER MONOMÉTHYLIQUE DE LA RÉSORCINE



Les résultats élevés obtenus dans les deux déterminations précédentes nous faisaient craindre qu'une partie de l'oxyde de carbone ne provint de la décomposition du groupe méthoxyle. Pour nous éclairer, nous avons expérimenté un composé de constitution analogue à celle de la vanilline et de l'ortho-vanilline, mais qui en diffère par l'absence du groupement fonctionnel aldéhydique : l'éther monométhyle de la résorcine. Le dégagement gazeux a été si faible que l'on peut regarder l'expérience comme négative.

Le produit de la maison C. A. F. Kahlbaum a été purifié par distillation à la pression ordinaire¹, à la température de 234,5 — 236,5° (lecture faite sans correction). Le point d'ébullition du produit pur est de 243—244°².

L'éther monométhyle de la résorcine est soluble dans l'acide sulfurique, concentré et froid. Les premières gouttes d'acide en tombant sur le liquide déterminent une coloration jaune qui passe au vert, puis au bleu verdâtre. A 100°, la solution commence à brunir, mais il n'y a pas encore de dégagement d'anhydride sulfureux. Il devient très abondant par contre à la fin de l'expérience, mais on peut chauffer jusqu'à 210—220° sans observer de décarbonylation. A cette température, le produit est entièrement carbonisé.

Versé dans l'eau, le contenu du ballon se sépare en un précipité amorphe, brun, très foncé et un liquide jaune clair.

0,2348 g. de substance ont donné (1,6—0,87) =
0,73 cm³. de gaz mesurés à la température de
16,5° et sous 706 mm. de pression.

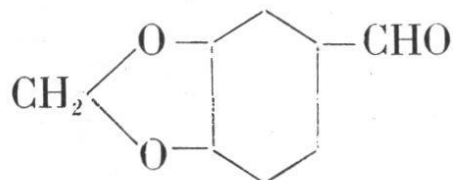
| | |
|-----------|--|
| Trouvé : | Calculé pour C ₇ H ₈ O ₂ — CO : |
| CO 0,34 % | 22,58 % |

¹) Voir page 183 de ce travail.

²) *Habermann*, Ber., 10, 869 [1877].

PIPÉRONAL.

Le pipéronal peut être rapproché de l'aldéhyde protocatéchique à cause de sa constitution qui est la suivante :



Le produit de la maison Kahlbaum que nous avons employé fond à 36,5°. Son point de fusion coïncide donc avec celui qu'indique la littérature¹.

Le pipéronal est entièrement soluble à froid dans l'acide sulfurique concentré qu'il colore en jaune citron. On n'observe pas de dégagement gazeux à la température ordinaire. La solution commence à brunir vers 70°, elle est brun-noirâtre vers 90—95°. Il semble que la décomposition se fait à 140° déjà, mais le dégagement est optimum pour la température de 155—165° à laquelle est maintenue le ballon tant que la décarbonylation est régulière.

A la fin de l'expérience, on chauffe jusqu'à 185—190° pendant 30 minutes environ. Le volume gazeux est sensiblement constant.

Un essai préalable a permis de constater que le gaz brûle avec une flamme nettement bleue.

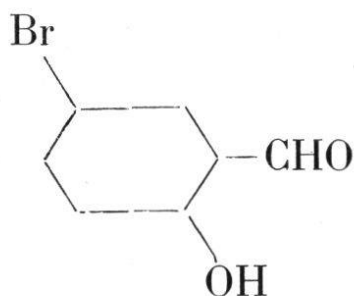
0,2131 g. de substance ont donné (20—1,7) =
18,3 cm³. de gaz mesurés à la température de
17° et sous la pression de 712 mm.

| | |
|-----------|---|
| Trouvé : | Calculé pour C ₈ H ₆ O ₃ —CO : |
| CO 9,36 % | 18,66 % |

On a recueilli 0 g. 3260, soit 113,9 cm³ d'anhydride sulfureux dans le tube à bicarbonate.

¹) *Fittig et Mielch.* Ann. der Chem., 152, 38 [1869].

ALDÉHYDE SALICYLIQUE 5-MONOBROMÉE.



Le produit de la maison Kahlbaum a été purifié par cristallisation dans l'alcool étendu; il fond à 105°. Le point de fusion indiqué dans la littérature est de 104—105°¹.

Ce composé est facilement soluble à froid dans l'acide sulfurique concentré avec une belle couleur jaune-clair. A 70—75°, la coloration est devenue un peu plus foncée et son intensité augmente avec la température; à 125°, elle est brun rougeâtre. A 145° environ, le dégagement d'oxyde de carbone semble avoir commencé et le liquide du ballon s'est coloré en brun acajou. La décarbonylation se fait à 160°, température à laquelle est maintenue le ballon pendant l'expérience. La solution sulfurique a pris la teinte du brome et en a l'odeur. La décarbonylation a été interrompue lorsque le volume gazeux a atteint une valeur suffisamment constante.

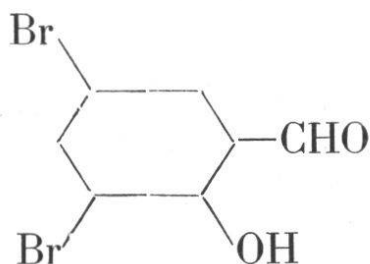
0,1718 g. de substance ont donné (9,4—1,1) =
8,3 cm³. de gaz mesurés à la température de
17,5° et sous la pression de 700 mm.

| | |
|-----------|---|
| Trouvé : | Calculé pour C ₇ H ₅ O ₂ Br—CO : |
| CO 5,16 % | 13,93 % |

La solution de bicarbonate a absorbé 0 g. 0222, soit 7,7 cm³. d'anhydride sulfureux.

¹) *Bradley*, Ber. 22, 1135 [1889].

ALDÉHYDE SALICYCLIQUE 3.5-DIBROMÉE



Le produit de la maison Schuchardt a été cristallisé dans le mélange benzène-ligroïne. Il fond à 84°, ce qui correspond d'ailleurs aux données de la bibliographie¹.

Ce composé se dissout en partie à froid dans l'acide sulfurique concentré avec une couleur jaune. A 65°, le contenu du ballon est encore trouble, mais la coloration est devenue plus foncée et, à 75°, elle est rougeâtre.

Aux environs de 85°, tout est dissout, la solution prend alors une teinte brun-rouge. Avec l'aldéhyde salicylique monobromée, cette teinte n'apparaît que vers 120°. Le dégagement gazeux paraît commencer vers 125°, mais la température optimum se trouve à 140°. Cette température sera maintenue tant que la mise en liberté d'oxyde de carbone se produira régulièrement. Pour le composé monobromé, elle est de 160°.

A la fin de la décarbonylation, la température est poussée jusqu'à 158—165° et y est maintenue pendant 20 minutes sans qu'on puisse remarquer un changement de volume trop sensible dans l'azotomètre.

Le contenu du ballon sent fortement le brome. Versé dans l'eau, il se sépare en un léger précipité brun et un liquide presque incolore.

0,2372 g. de substance ont donné (13,1—2,0) =
11,1 cm³. de gaz mesurés à la température de
17° et sous 700 mm. de pression.

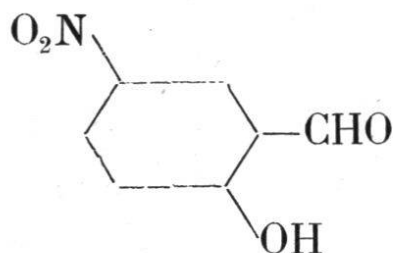
| | |
|-----------|---|
| Trouvé : | Calculé pour C ₇ H ₄ O ₂ Br ₂ —CO : |
| CO 5,01 % | 10,00 % |

¹) *Bradley*, Ber. 22, 1136 [1889].

La quantité d'anhydride sulfureux dégagée pendant la décarbonylation est de 0,0128 g., soit 4,4 cm³.

5-NITROSALICYLALDÉHYDE-1-2.

Aldéhyde 2-oxy-5-nitro-benzoïque.



Ce composé a été préparé d'après les indications de Miller¹. Le point de fusion que nous avons constaté (126°) coïncide avec celui qu'a observé l'auteur.

La nitrosalicylaldehyde se dissout à froid dans l'acide sulfurique concentré avec une belle couleur jaune clair. Vers 100°, la solution devient plus foncée et vers 130° elle commence à brunir. A 160° la coloration brune est très nette; le dégagement gazeux est alors optimum. On règle le brûleur de façon à ce que la température reste comprise entre 160 et 170°. Le contenu du ballon devient de plus en plus noir, à mesure que se prolonge la durée de l'expérience. Le dégagement d'anhydride sulfureux, très faible au début, devient plus abondant à la fin de la décarbonylation.

On termine l'expérience en chauffant le ballon jusqu'à 180—185°, sans observer un accroissement sensible du volume gazeux de l'azotomètre.

Versée dans l'eau, la solution sulfurique se sépare en un précipité floconneux noirâtre et un liquide brun clair.

0,2330 g. de substance ont donné (30,2—6,2) =
24 cm³. de gaz mesurés à la température de
17,5° et sous 707 mm. de pression.

¹) Ber. 20, 1928 [1887].

| | |
|------------|--------------------------------|
| Trouvé: | Calculé pour $C_7H_5O_4N-CO$: |
| CO 11,13 % | 16,76 % |

La quantité de gaz non absorbée par le chlorure cuivreux ammoniacal dépasse de beaucoup le volume résiduel que nous observons ordinairement dans nos décarbonylations, ce qui laisse supposer une réduction du groupe NO_2 . Cette hypothèse expliquerait peut-être aussi le dégagement plus considérable d'oxyde de carbone par rapport aux produits bromés.

La quantité d'anhydride sulfureux absorbée par la solution de bicarbonate est de 0 g. 0608, soit 21,2 cm³.

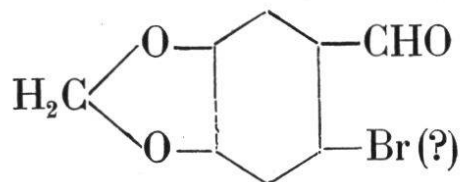
Le remplacement d'un atôme d'hydrogène de l'aldéhyde salicylique par un atôme de brome a pour effet de diminuer le rendement en oxyde de carbone. On ne recueille plus que les 37,04 % du volume total calculé alors que l'aldéhyde salicylique fournit une quantité de gaz à peu près double, 64,35 %. Par contre, l'entrée d'un deuxième atôme de brome dans la molécule favorise la décarbonylation qui porte sur les 50,1 % du volume théorique. La présence d'un groupe $-NO_2$ est encore plus favorable enfin à une scission du groupe carbonyle. En effet, la quantité d'oxyde de carbone mise en liberté est supérieure au volume gazeux obtenu en traitant l'aldéhyde salicylique dans les mêmes conditions, si l'on admet toutefois qu'il n'y a pas eu d'oxyde de carbone formé par oxydation. L'expérience a montré que l'aldéhyde salicylique mononitrée peut perdre les 66,4 % de la quantité théorique d'oxyde de carbone.

PIPERONAL MONOBROMÉ.

Le composé employé provient de la collection du laboratoire. Il fond à 129°. Ce point de fusion coïncide donc avec celui qui a été donné par Fittig et Mielch¹,

¹) Ann. Chem. Pharm., 152, 49, [1869].

puis par Oelker¹. Il est inférieur de 2° au point de fusion observé par Piccinini², (131°). Sa formule de constitution est la suivante, mais on ignore encore la place exacte à attribuer à l'atome de brome.



Le pipéronal monobromé est très soluble à froid dans l'acide sulfurique concentré dans lequel il se dissout avec une coloration brune. La couleur devient plus foncée déjà à 30°. A 50°, elle est brun verdâtre et à 80°, elle est brun-noir. A 120° commence le dégagement qui devient optimum pour la température de 135—140°. La solution sulfurique est maintenue à cette température tant que la mise en liberté d'oxyde de carbone s'effectue régulièrement.

A 130°, un faible dégagement gazeux se manifeste dans le tube à bicarbonate.

A la fin de l'expérience, la température est poussée jusqu'à 155°. La décarbonylation est interrompue au bout de 15 minutes lorsque le volume gazeux de l'azotomètre ne s'accroît plus que d'une manière insignifiante. A ce moment, on ne voit plus de dégagement d'anhydride sulfureux dans le tube à bicarbonate.

Le contenu du ballon sent le brôme.

0,1940 g. de substance ont donné (8,7—1,5) =
7,2 cm³. de gaz mesurés à la température de
13,5° et sous 711,5 mm. de pression.

| | |
|-----------|--|
| Trouvé: | Calculé pour C ₈ H ₅ O ₃ Br—CO: |
| CO 4,09 % | 12,23 % |

La quantité d'anhydride sulfureux produite durant la décarbonylation est de 0,0982, soit 34,3 cm³.

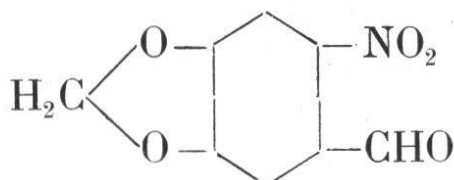
¹) Ber., 24, 2593 [1891].

²) Chemisches Zentral-Blatt, 1905, [2], 622.

NITROPIPÉRONAL.

Le nitropipéronal employé dans cette décarbonylation a été préparé d'après la méthode de Salway¹. Son point de fusion (98°) concorde avec les indications de l'auteur.

Sa formule de constitution est la suivante² :



Il est très soluble à froid dans l'acide sulfurique concentré avec une belle couleur rouge cerise. A 85—90°, la solution commence à brunir. A 110°, la coloration est nettement brune. On ne constate le dégagement d'oxyde de carbone qu'à partir de 135—140°; lorsqu'il se ralentit, on chauffe jusqu'à 160—165°. La décarbonylation est arrêtée lorsque l'accroissement du volume gazeux de l'azotomètre ne varie plus que d'une quantité insignifiante.

A 140°, commence à apparaître le dégagement d'anhydride sulfureux qui devient très abondant à la température de 160°.

Versé dans l'eau, le contenu du ballon se sépare en un liquide rouge-brun et un précipité floconneux noir.

0,1916 g. de substance ont donné (25,6 - 2) =
23,6 cm³. de gaz mesurés à la température de
19° et sous la pression de 716 mm.

| | |
|------------|--|
| Trouvé : | Calculé pour C ₈ H ₅ O ₅ N—CO : |
| CO 13,38 % | 14,35 % |

La quantité d'anhydride sulfureux dégagée durant l'expérience est de 0 g. 0865, soit 30,2 cm³.

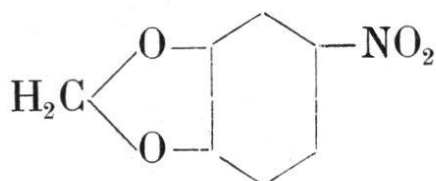
L'entrée d'un atome de brome ou d'un groupe nitré dans

¹) Journ. of the Chem. Soc. 95, 1163 [1909].

²) Sur la constitution du nitropipéronal voir *Elfisio Mameli*, *Chemisches Zentral-Blatt*, 1906, I, 190.

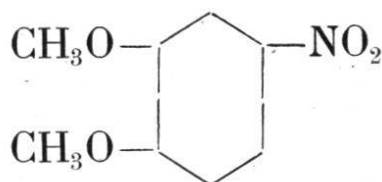
la formule du pipéronal par remplacement d'un atome d'hydrogène du noyau benzénique donne lieu aux mêmes différences que nous avons observées à propos de l'aldéhyde salicylique. La quantité d'oxyde de carbone mise en liberté dans le pipéronal atteint les 50,1 % du volume gazeux total. Cette proportion descend jusqu'à 33,4 % pour le produit monobromé. Elle remonte au contraire jusqu'à 93,2 % avec le nitropipéronal.

Salway¹ a signalé la formation de deux composés lorsqu'on traite le pipéronal par l'acide nitrique à 1,41 de densité. L'un est le nitropipéronal que nous venons d'étudier ; l'autre est le 4-nitro-1.2 méthylènedioxybenzène, qui fond à 148 °¹ et qui ne diffère du premier que par l'absence du groupement fonctionnel aldéhydique auquel s'est substitué le groupe nitré. Sa formule est la suivante :



Il peut y avoir eu ici une décarbonylation ou simplement oxydation avec dégagement d'anhydride carbonique. Le départ d'oxyde de carbone a été masqué par l'abondante production de vapeurs nitreuses auxquelles cette réaction donne naissance.

Dans les mêmes conditions, l'acide nitrique provoque une élimination du groupe -CHO dans l'éther méthylique de la vanilline et son remplacement par un groupe nitré. On obtient le 4-nitrovératrol dont la formule est :

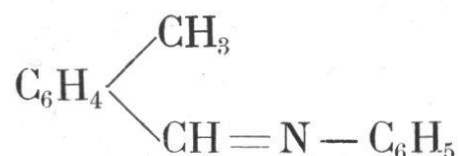


¹) Journ. of. the Chem. Soc., 95, 1163 [1909].

ACTION DE L'ACIDE SULFURIQUE CONCENTRÉ SUR LES PRODUITS DE COMBINAISON DES ALDÉHYDES AVEC D'AUTRES FONCTIONS (AMINE, HYDROXYLAMINE, HYDRAZINE).

On connaît la facilité avec laquelle les aldéhydes réagissent sur les amines, les hydroxylamines, les hydrazines, etc... pour donner, avec élimination d'eau, des « Bases de Schiff », des oximes, des hydrazines. L'acide sulfurique concentré est capable de mettre en liberté l'aldéhyde « in statu nascendi » dans ces composés, le fait étant d'ailleurs certain pour les bases de Schiff au moins. On peut se demander alors si le groupe fonctionnel -CHO sera encore dédoublé sous cette forme particulière et si nous obtiendrons un dégagement d'oxyde de carbone. Pour élucider la question, nous avons institué une série d'expériences dont nous allons exposer les résultats.

p-Toluyladéhyde-Aniline,



La préparation de ce composé n'ayant pas encore été réalisée jusqu'ici, nous indiquerons d'abord la manière de l'obtenir.

Pour 6 grammes d'aldéhyde paratoluique (une molécule), on emploie 5 grammes d'aniline (soit un peu plus d'une molécule). On ajoute peu à peu l'aniline à l'aldéhyde. La réaction se fait avec un assez fort dégagement de chaleur et on obtient un précipité blanc-jaunâtre qui disparaît dans la suite. Lorsque toute l'aniline a été ajoutée, on chauffe pendant 40 minutes environ au bain-marie pour achever la réaction; il se forme un liquide huileux, brun, sur lequel on voit des gouttelettes d'eau

non miscibles. Après refroidissement, on lave cette huile dans un entonnoir à robinet avec de l'eau légèrement acidulée par de l'acide acétique pour enlever l'excès d'aniline et on l'extrait par l'éther. On décante, on sèche, on distille la plus grande partie de l'éther dont on chasse les dernières traces par évaporation au bain-marie. On laisse reposer une nuit et le produit se dépose sous forme de cristaux mélangés à une huile brune. On le sèche sur de la porcelaine poreuse qui absorbe la masse huileuse et laisse de beaux cristaux en paillettes d'un blanc de neige. On les purifie par une cristallisation dans l'alcool étendu.

La toluylaldéhyde-aniline fond à 47°. Elle se présente sous formes de cristaux polygonaux, en généralité rectangulaires. Elle est insoluble dans l'eau, facilement soluble dans l'alcool à température ordinaire, très soluble à froid dans l'éther, le benzène, l'acide acétique glacé. Elle se dissout facilement, dans les mêmes conditions de température, dans la ligroïne et dans l'acétone.

La substance soumise à l'analyse a été desséchée dans le vide jusqu'à poids constant.

- I. 0,1984 g. de substance ont donné
0,6272 g. d'anhydride carbonique et
0,1242 g. d'eau.
- II. 0,2869 g. de substance ont donné
18,6 cm³. d'azote mesurés à la température de
13° et sous 715,7 mm. de mercure.

| | Trouvé : | Calculé : |
|---|----------|-----------|
| C | 86,48 % | 86,15 % |
| H | 6,97 % | 6,66 % |
| N | 7,23 % | 7,17 % |

La toluylaldéhyde-aniline est soluble à froid dans l'acide sulfurique concentré avec une coloration jaune clair. A 90° la couleur n'a pas encore changé. Vers 110°, elle devient légèrement plus jaunâtre et elle commence à brûler aux environs de 160°. On ne remarque pas de dégagement d'oxyde de carbone à cette température. A 210°

la solution est brun-foncé. La température est maintenue pendant 20 minutes à 220—225° sans qu'on puisse observer un changement notable du volume gazeux de l'azotomètre.

Ce n'est que vers la fin de l'expérience que l'on constate la formation d'une petite quantité d'anhydride sulfureux.

Versée dans l'eau, la solution sulfurique donne un liquide jaune très clair sans précipité.

0,2038 g. de substance ont donné (2,8—2) =
0,8 cm³. de gaz mesurés à la température de
14° et sous 716,8 mm. de pression.

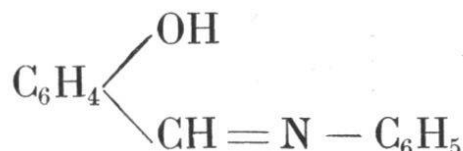
II. — La toluylaldéhyde-aniline employée dans cette décarbonylation a été cristallisée une deuxième fois dans l'alcool étendu. A 140°, la solution commence à brûler et vers 165°, il semble se faire un dégagement d'oxyde de carbone. La température est maintenue à 160—166° pendant la décarbonylation. Vers la fin de l'expérience, la température est poussée jusqu'à 180—185° et y est maintenue pendant 20 minutes. Le volume gazeux peut être regardé comme constant.

0,2414 g. de substance ont donné (4,1—1,75) =
2,35 cm³. de gaz mesurés à la température de
17° et sous 722 mm. de pression.

| Trouvé : | | Calculé pour C ₁₄ H ₁₃ N—CO : |
|----------|------------------|---|
| I. | II. | |
| CO | 0,44 % 1,07 % | 14,35 % |

Les quantités d'anhydride sulfureux dégagées sont : dans la première détermination de 0 g. 0504, soit 17,6 cm³. et dans la deuxième de 0,0430, soit 15 cm³.

p-Oxybenzaldéhyde-Aniline,



Ce composé a été préparé d'après les données de Herzfeld¹. Il fond à 189°, soit à une température un peu inférieure à celle qu'a indiquée l'auteur (190—191°).

La p. oxybenzaldéhyde-aniline est difficilement soluble à froid dans l'acide sulfurique concentré. Le mélange prend une teinte rouge orangé. A 30°, le produit est entièrement dissout. Vers 140°, la solution sulfurique brunit et vers 160°, la décarbonylation semble commencer, pour devenir régulière à 165—170°. Cette température est maintenue tant que le dégagement d'oxyde de carbone demeure facilement appréciable. A la fin de l'expérience, elle est poussée jusqu'à 182—189° pendant 20 minutes. Le volume gazeux de l'azotomètre est sensiblement constant.

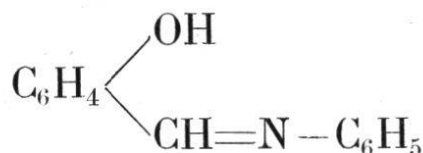
0,1892 g. de substance ont donné (11,2—1,8) = 9,4 cm³. de gaz mesurés à la température de 15° et sous 715 mm. de pression.

| | |
|-----------|--|
| Trouvé : | Calculé pour C ₁₃ H ₁₁ ON—CO : |
| CO 5,48 % | 14,21 % |

La quantité d'anhydride sulfureux dégagé pendant la décarbonylation est de 0 g. 0285, soit 9,9 cm³.

Versé dans l'eau, le contenu du ballon donne un liquide jaune clair sans précipité.

Salicylaldéhyde-Aniline,



Ce composé est connu depuis longtemps. Il a été étudié par Schischkoff², puis par Schiff³ et par Emmerich⁴. Schischkoff ne mentionne pas le point de fusion

¹) Ber. 10, 1271 [1877].

²) Liebig's Ann, 104, 373 [1857].

³) Ibid. 150, 193 [1869].

⁴) Ibid. 241, 343 [1887].

exact des cristaux qu'il a préparés. Schiff ne réussit pas à faire cristalliser l'huile qu'il obtint. Enfin Emmerich recommande l'emploi d'un mélange réfrigérant pour obtenir de beaux cristaux bien formés, mais ceux-ci sont encore souillés d'une huile dont on les débarrasse par lavage à l'alcool et compression.

Quant à nous, nous n'avons éprouvé, au contraire, aucune difficulté dans la préparation de la salicylaldéhyde-aniline et nous sommes arrivé sans peine à un produit bien cristallisé. Voici d'ailleurs le mode de préparation que nous avons suivi et qui, dans son ensemble, diffère très peu de la méthode décrite par les auteurs précédents : On chauffe au bain-marie, pendant 40 minutes environ, volumes égaux de salicylaldéhyde et d'aniline. On obtient une huile qu'on lave dans un entonnoir à robinet par agitation avec de l'eau légèrement acidulée d'acide acétique qui éloigne l'excès d'aniline. Au bout de une à deux minutes, cette huile se prend en une masse jaune amorphe. On filtre à la trompe, on lave à l'eau et on dissout dans une petite quantité d'alcool à 96 0/0. On obtient une solution alcoolique limpide qui, par refroidissement, laisse déposer un produit huileux au fond du récipient. Par agitation, cette huile cristallise instantanément en provoquant une élévation de température assez sensible. Les cristaux sont séparés des eaux mères par filtration, lavés avec un peu d'alcool et séchés entre plusieurs couches de papier à filtrer. La substance qui doit servir à la décarbonylation est soumise à la dessiccation dans le vide, sur de l'acide sulfurique jusqu'à poids constant. Le point de fusion que nous avons observé (50,5°) est identique à celui qu'Emmerich attribue au produit pur.

I.— Les premières gouttes d'acide sulfurique qui tombent sur la salicylaldéhyde-aniline déterminent une légère élévation de température. Le produit est soluble à froid avec une couleur jaune serin. Vers 135°, la solution commence à prendre une teinte plus foncée et, vers 145°, elle brunit légèrement. A 160°, elle est brun-rouge et à

166° le dégagement d'oxyde de carbone est optimum ; on règle alors le brûleur pour la température de 165—170°. A ce moment, on remarque un faible dégagement d'anhydride sulfureux. A 170°, le contenu du ballon est devenu rouge-cerise et cette teinte se fonce de plus en plus à mesure que se prolonge la durée de l'expérience.

A la fin de la décarbonylation, le dégagement d'anhydride sulfureux n'est plus manifeste. La température est poussée jusqu'à 194—200° sans qu'on puisse noter un changement sensible du volume gazeux.

Le contenu du ballon, versé dans l'eau, donne une solution d'un jaune très clair sans précipité.

0,2048 g. de substance ont donné (11,6—1,6) =
10 cm³. de gaz mesurés à la température de
15° et sous 704 mm. de pression.

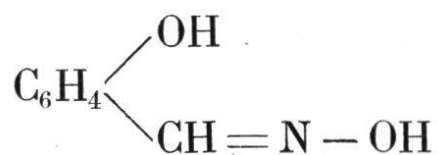
II. — La salicylaldehyde-aniline employée dans cette décarbonylation a été cristallisée une deuxième fois dans l'alcool à 96 0/0.

0,2268 g. de substance ont donné (17,6—2,75) =
14,85 cm³. de gaz mesurés à la température de
20° et sous 699 mm. de pression.

| Trouvé : | | Calculé pour C ₁₃ H ₁₁ ON—CO : |
|----------|----------------------|--|
| I. | II. | |
| CO | 5,30 0/0 6,91 0/0 | 14,21 0/0 |

La quantité d'anhydride sulfureux dégagée pendant la première décarbonylation est de 0 g. 0251, soit 8,7 cm³, et pendant la deuxième de 0 g. 0229 soit 7,9 cm³. Nous donnerons plus loin (p. 221) les conclusions tirées de ces deux expériences.

Salicylaldoxime,



La salicylaldoxime a été préparée suivant les données

de Lach¹. Le point de fusion observé (59°) est un peu supérieur à celui qu'indique l'auteur (57°).

La salicylaldoxime est entièrement soluble à froid dans l'acide sulfurique concentré avec une couleur jaune pâle sans donner de dégagement d'oxyde de carbone. Vers 105°, la coloration augmente légèrement d'intensité et à 155° la solution commence à brunir. Aux environs de 165°, elle est de couleur rouge orangé et le dégagement gazeux paraît être optimum. La décarbonylation est maintenue à la température de 160—165°. Au bout d'un certain temps, on remarque un faible dégagement d'anhydride sulfureux dans le tube à bicarbonate.

Lorsque l'accroissement du volume gazeux dans l'azotomètre est devenu insignifiant, la température est poussée jusqu'à 185—190° et l'on continue à chauffer ainsi pendant 20 minutes. La détermination est arrêtée au moment où l'on peut regarder la quantité d'oxyde de carbone comme constante.

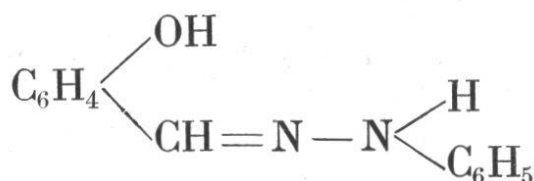
Le liquide du ballon est de couleur brun foncé et limpide; versé dans l'eau, il donne une solution jaune très claire sans précipité.

0,2514 g. de substance ont donné (5,2—1,1) =
4,1 cm³. de gaz mesurés à la température de
18,5° et sous 720 mm. de pression.

| | |
|-----------|--|
| Trouvé : | Calculé pour C ₇ H ₇ O ₂ N—CO : |
| CO 1,78 % | 20,43 % |

La quantité d'anhydride sulfureux dégagée durant l'expérience est de 0 g. 0232, soit 8,1 cm³.

Salicylaldéhyde-Phénylhydrazone.



¹) Ber. 16, 1782 [1883].

Ce composé a été préparé d'après les indications de A. Rössing¹. Le point de fusion observé dépasse de 2° environ celui qu'a indiqué l'auteur et qui se trouve à 142—143°.

Sa solution dans l'acide sulfurique concentré est colorée en brun verdâtre. Vers 65°, la solution devient moins foncée et vire brusquement au rouge cerise. A 100°, elle est rouge clair. Le dégagement d'oxyde de carbone commence vers 150° et il devient optimum à la température de 155—160° à laquelle on maintient le ballon tant que la décarbonylation est régulière. La production d'anhydride sulfureux est assez abondante. Avant d'interrompre la détermination, on chauffe à 185—190° pendant 20 minutes sans que l'on puisse noter un accroissement sensible du volume gazeux de l'azotomètre.

Une épreuve préalable a permis de constater que le gaz brûle avec la flamme bleue caractéristique de l'oxyde de carbone.

La quantité de gaz recueillie est de 13,1 cm³. à 15° et sous la pression de 716 mm. pour 0 g. 1664 de substance employée. Contrairement au cas général, l'absorption par le chlorure cuivreux ammoniacal laisse un résidu considérable. Cette opération est répétée plusieurs fois et à chacune, le volume diminue mais il ne descend pas au-dessous de 3,7 cm³.

Dans une deuxième expérience, on a constaté que la décarbonylation se faisait déjà à une température plus basse, 145—150°, inférieure donc de dix degrés environ à la précédente.

0 g. 2230 de substance ont donné un volume gazeux de 17,3 cm³. mesurés à la température de 15° et sous 719 mm. de pression. Soumis à l'absorption par une solution fraîchement préparée de chlorure cuivreux ammoniacal, ce volume a subi les diminutions indiquées dans le tableau suivant :

¹) Ber., 17, 3004 [1884].

| | | |
|---------------------------------------|---|------------------------|
| Après la première absorption il reste | . | 11,6 cm ³ . |
| » » deuxième » » » | . | 11,6 cm ³ . |
| » » troisième » » » | . | 10 cm ³ . |
| » » quatrième » » » | . | 7,6 cm ³ . |
| » » cinquième » » » | . | 7,6 cm ³ . |
| » » sixième » » » | . | 7,6 cm ³ . |

Des épreuves qualitatives ont permis de constater que le gaz ne bleuit pas le tournesol ; de plus il est incolore.

La difficulté d'obtenir aisément et rapidement une quantité suffisante de gaz pour une analyse quantitative complète et l'absence dans ces recherches d'une méthode bien déterminée ont fait renoncer pour le moment à une étude plus approfondie.

Cette série d'expériences montre que la décarbonylation ne se poursuit pas d'une manière identique pour chacune d'elles. Tout d'abord, signalons le dégagement d'oxyde de carbone dans des composés tels que la salicylaldéhyde-aniline, la p. oxybenzaldéhyde-aniline et la salicylaldoxime dont les formules ne contiennent aucun groupement aldéhydique apparent. On doit supposer pour les deux premiers corps que l'acide sulfurique produit une scission du composé en aldéhyde d'une part et de l'autre en aniline. Une autre partie de l'acide sulfurique agit sur cette aldéhyde à l'état naissant et met en liberté l'oxyde de carbone. La salicylaldéhyde-aniline et son isomère, la p. oxybenzaldéhyde-aniline fournissent à peu près la même quantité de gaz. Quant à la salicylaldoxime, sa décarbonylation met en liberté un volume beaucoup plus faible d'oxyde de carbone, les oximes donnant vraisemblablement dans ces conditions un nitrile intermédiaire.

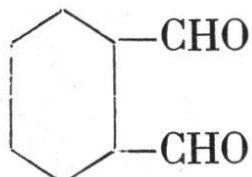
Nous devons signaler enfin l'anomalie que présente la décarbonylation de la p. toluylaldéhyde aniline. Alors que l'aldéhyde p. toluïque est facilement décomposée à l'état libre, elle demeure réfractaire à l'action de l'acide sulfurique après sa combinaison avec l'aniline.

Quant à la phénylhydrazone, elle doit être mise hors

cadre à cause des phénomènes inexplicables auxquels donne naissance l'absorption par le chlorure cuivreux du mélange gazeux dégagé durant l'expérience.

ALDÉHYDES PHTALIQUES.

Aldéhyde ortho-phtalique,



Le produit de la maison Kahlbaum fond à 55 — 56°. Son point de fusion coïncide donc à peu près avec celui qui est assigné au produit pur, soit 56 — 56,5°. D'autre part, Thiele et Winter² ont préparé une aldéhyde orthophtalique dont le point de fusion se trouve à 55 — 56°.

Cette aldéhyde est peu soluble à froid dans l'acide sulfurique concentré qu'elle colore en brun très foncé. Les premières gouttes d'acide en tombant sur le produit déterminent un dégagement de chaleur. A 40°, tout est dissout. Vers 168°, on constate l'apparition d'une faible quantité d'anhydride sulfureux dans le tube à bicarbonate, mais on n'observe pas de dégagement d'oxyde de carbone. A la fin de l'expérience, la température est poussée jusqu'à 195—200°, et la détermination est arrêtée au bout de 20 minutes, lorsque le volume gazeux de l'azotomètre demeure constant.

0,2470 g. de substance ont donné (1,5—1,25) =
0,25 cm³. de gaz mesurés à la température de
17° et sous la pression de 697 mm.

| | |
|-----------|---|
| Trouvé: | Calculé pour C ₈ H ₆ O ₂ —2CO: |
| CO 0,11 % | 41,79 % |

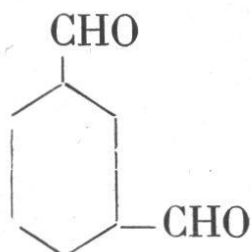
La quantité d'anhydride sulfureux dégagée durant l'expérience est de 0 g. 0180, soit 6,3 cm³.

¹⁾ Thiele et Günther, Ann. der Chem. 347, 107 [1906].

²⁾ Ann. der Chem., 311, 360 [1900].

La solution sulfurique versée dans l'eau donne une solution brun foncé, sans précipité.

Aldéhyde isophtalique,



Le produit de la maison Kahlbaum fond à 89°, c'est-à-dire au point de fusion qui correspond au produit pur¹.

L'aldéhyde isophtalique ne se dissout pas complètement à froid dans la quantité d'acide sulfurique employée pour la décarbonylation. La partie soluble a une coloration blanc-jaunâtre qui commence à virer légèrement au brun vers 40°. A 47° environ, la dissolution est complète. Vers 98°, le contenu du ballon devient un peu plus foncé, il est de couleur saumon vers 115°, rouge vers 135° et rouge-groseille vers 140°. A 160°, la solution sulfurique commence à noircir et aux environs de 170° elle devient brun chocolat; à ce moment, la carbonisation a commencé. Le contenu du ballon est entièrement noir à 200°.

Vers la fin de l'expérience seulement, à la température de 180 — 200°, on a constaté un faible dégagement d'anhydride sulfureux. Le ballon a été maintenu pendant 20 minutes à la température de 200° sans que l'on puisse remarquer un dégagement notable d'oxyde de carbone.

Versé dans l'eau, le contenu du ballon se sépare en un précipité brun-noirâtre, peu abondant et une solution brune.

¹) *Victor Meyer*. Ber., 20, 2005 [1887].

Thiele et Winter, Ann. der Chem. 311, 359 [1900].

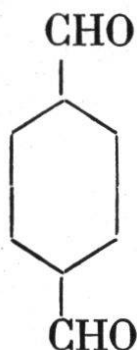
Thiele et Günther, ibid., 347, 110 [1906].

0,2993 g. de substance ont donné (1,3—0,75) =
0,55 cm³. de gaz mesurés à la température de
16,5° et sous 710 mm. de pression.

| | |
|-----------|--|
| Trouvé : | Calculé pour C ₈ H ₆ O ₂ —2CO : |
| CO 0,20 % | 41,79 % |

La quantité d'anhydride sulfureux dégagée pendant l'expérience a été de 0,0152, soit 5,3 cm³.

Aldéhyde téréphtalique,



Le point de fusion du produit employé (116°) et provenant de la maison C. A. F. Kahlbaum correspond à celui que mentionnent les publications¹.

L'aldéhyde téréphtalique est assez peu soluble à froid dans l'acide sulfurique concentré avec une couleur jaune clair. A 35°, tout est dissout. Vers 75°, la couleur a bruni légèrement et son intensité augmente peu à peu avec la température. Aux environs de 120°, la solution est de couleur brun très clair, légèrement violacé, et, vers 135°, elle est rouge violacé. Il semble y avoir un faible dégagement d'oxyde de carbone entre 120 et 130°. A 160°, la solution a une teinte beaucoup plus foncée que celle du composé ortho à la même température. On maintient un certain temps le ballon à cette température et on observe alors que la solution sulfurique commence à noircir et qu'il y a formation d'une petite quantité d'anhydride sulfureux.

Le volume gazeux n'augmentant pas, la température est

¹) Löw (116°), Ann. der Chem., 231, 363 [1885].

Thiele et Winter (115°-116°), Ibid., 311, 359 [1900].

poussée jusqu'à 200° environ; elle y est maintenue 20 minutes sans qu'on puisse constater un dégagement appréciable de gaz.

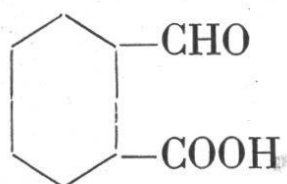
0,1992 g. de substance ont donné
2 cm³. de gaz mesurés à la température de
19° et sous la pression de 706,5 mm.

| | |
|-----------|--|
| Trouvé : | Calculé pour C ₈ H ₆ O ₂ —2CO : |
| CO 1,07 % | 41,79 % |

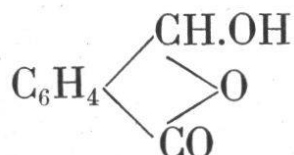
Mais ce chiffre est trop fort; il doit être diminué de la quantité d'air que l'on trouve mélangée à l'oxyde de carbone dans toutes les décarbonylations. En effet, nous n'avons pas fait absorber le gaz par le chlorure cuivreux ammoniacal. Nous avons essayé d'en faire la combustion, malheureusement le volume est trop restreint pour une observation précise. Néanmoins, on entend une légère explosion lorsque le gaz vient en contact avec une allumette enflammée.

La quantité d'anhydride sulfureux dégagée pendant l'expérience est de 0,0237 g., soit 8,2 cm³.

ACIDE o-PHTALALDÉHYDIQUE.



Bistrzycki et Fellmann¹ ont soumis ce composé à l'action de l'acide sulfurique concentré. Ils n'observèrent aucun dégagement d'oxyde de carbone, même en chauffant jusqu'à 240°. Ils supposent, pour expliquer ce résultat négatif, que l'acide o-phthalaldéhydrique existe en solution sulfurique sous forme d'éther d'un composé tautomère

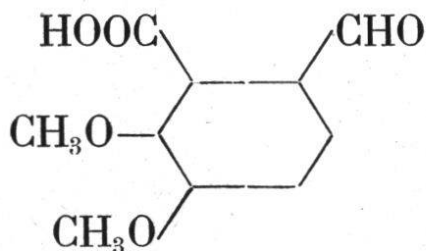


¹) Ber. 43, 776 [1910].

et serait par conséquent plus stable que l'aldéhyde ortho-oxybenzoïque ou que l'aldéhyde ortho-méthylbenzoïque.

ACIDE OPIANIQUE.

(Acide 1-méthylal-3-4 diméthoxy-benzèncarbonique 2),



Le produit a été préparé par oxydation de la narcotine d'après les indications de Mathiessen et Foster¹. Il a été purifié par deux cristallisations dans l'eau chaude et desséché jusqu'à poids constant. Il fond à 150°.

L'acide opianique est soluble à la température ordinaire dans l'acide sulfurique concentré qu'il colore en jaune-brun. Vers 40°, la solution est jaune orangé et rouge vers 60°. L'intensité de la coloration augmente avec la température. Aux environs de 80°, la solution sulfurique commence à devenir brun foncé. Elle est brun noirâtre à 125°. C'est à ce moment que commence la décarbonylation et l'on maintient la température entre 130° et 135°. Le dégagement d'oxyde de carbone se fait lentement et difficilement. La production d'anhydride sulfureux est très faible au début.

Lorsque la décarbonylation se ralentit, on chauffe à 155—160° pendant 25 minutes, puis à 182—185° pendant 20 minutes, mais le volume gazeux de l'azotomètre n'augmente pas d'une façon sensible malgré cette élévation de température et la décarbonylation est arrêtée.

A la fin de l'expérience, le contenu du ballon est noir violacé et il sent fortement l'anhydride sulfureux. Versé dans l'eau, il se sépare en un abondant précipité

¹) Journ. Chem. Soc. New Series I, 345 (1863).

amorphe brun-noir et un liquide transparent de couleur brun clair.

Ce précipité noir est la rufiopine



colorant obtenu en traitant l'acide opianique par l'acide sulfurique. Liebermann et Chojnacki¹ expliquent la formation de ce composé par une action oxydante de l'acide sulfurique concentré. Le reste méthyle des deux groupements méthoxyles et l'oxyde de carbone oxydés en anhydride carbonique sont scindés et il se fait un dégagement d'anhydride sulfureux et de gaz carbonique. Puisque la rufiopine peut être obtenue également à partir de l'acide

hémipique — $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_2 \begin{array}{c} \diagup \text{COOH} \\ \diagdown \text{COOH} \end{array}$ — il est très possible

que le groupement aldéhydique de l'acide opianique, sous l'influence de l'acide sulfurique concentré, soit d'abord oxydé en —COOH, puis éliminé sous forme d'anhydride carbonique.

0,2066 g. de substance ont donné (4,9—1) =
3,9 cm³. de gaz mesurés à la température de
16° et sous la pression de 710,5 mm.

| | |
|-----------|---|
| Trouvé : | Calculé pour C ₁₀ H ₁₀ O ₅ —CO : |
| CO 2,06 % | 13,33 % |

Dans une expérience préliminaire, on a constaté que le gaz brûle avec une flamme bleue.

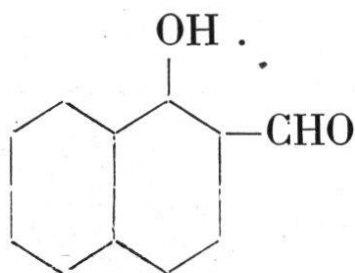
Les expériences précédentes montrent que l'introduction d'un deuxième groupe —CHO par substitution à un atome d'hydrogène du noyau entrave le dégagement d'oxyde de carbone dans les aldéhydes phtaliques. Les résultats sont à peu près négatifs, alors que Bistrzycki et Fellmann ont observé que l'aldéhyde benzoïque peut fournir 3,28 % d'oxyde de carbone, soit une quantité beaucoup plus grande (voir p. 178).

¹) Ann. der Chem. 162, 322 et 323 [1872].

La décarbonylation de l'acide ortho-phtalaldéhydrique qui ne diffère de l'aldéhyde ortho-phtalique que par l'échange d'un groupe CHO contre un carboxyle est également négative, d'après les recherches de Bistrzycki et Fellmann.

Dans l'acide opianique, qui est un acide ortho-phtalaldéhydrique dont les positions 3 et 4 sont occupées par des groupes méthoxyles, ceux-ci favorisent la scission du groupe carbonyle et le volume d'oxyde de carbone dégagé, quoique faible n'est plus négligeable. Nous avons déjà remarqué une influence analogue du groupe méthoxyle dans les aldéhydes méthoxybenzoïques (voir p. 197).

ALDÉHYDE α -OXY- β -NAPHTOÏQUE



Ce produit nous a été communiqué très obligeamment par Monsieur le Docteur Bezdzik¹ qui l'a préparé ; mais le point de fusion que nous avons observé 55—55°5 est un peu inférieur à celui qui est mentionné dans la bibliographie (59°).

L'aldéhyde α -oxy- β -naphthoïque se dissout à froid dans l'acide sulfurique concentré avec une belle couleur rouge sang. Vers 50—60°, cette coloration disparaît pour faire place à une teinte jaune, semblable à celle du chlorure ferrique¹. A 120° environ, la solution commence à brunir et, à 140°, la coloration est devenue brun verdâtre. Le dégagement d'oxyde de carbone semble commencer vers 145°, et la température est maintenue à 150—155°. Lorsque la décarbonylation se ralentit, on chauffe le ballon jusqu'à 175—178°. Le volume gazeux de l'azotomètre

¹) Monatshefte für Chemie, 30, 277 [1909].

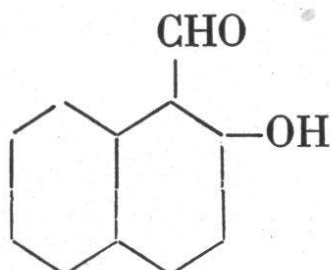
demeure constant. Le contenu du ballon est un liquide brun noirâtre qui, versé dans l'eau, ne donne pas de précipité.

0,2456 g. de substance ont donné (24,9—1,7) =
23,2 cm³. de gaz mesurés à la température de
18° et sous 709 mm. de pression.

| | |
|------------|--|
| Trouvé : | Calculé pour C ₁₁ H ₈ O ₂ —CO ; |
| CO 10,21 % | 16,27 % |

La quantité d'anhydride sulfureux dégagée pendant la décarbonylation est de 0 g. 2100, soit 73,3 cm³.

ALDÉHYDE β -OXY- α -NAPHTOÏQUE



Le produit a été préparé d'après les indications de Fosse¹, à partir du β naphthol en appliquant la réaction de Reimer et Tiemann. Il a été distillé à la température de 194—198°, sous 48 mm. de pression. Après cristallisation dans l'alcool à 96 %, il fond à 80—81°, soit à quatre degrés plus haut que ne l'indique l'auteur.

Les premières gouttes d'acide en tombant sur la substance donnent une coloration brun-verdâtre opalescente. L'aldéhyde β -oxy- α -naphthoïque est entièrement soluble à froid. A mesure que s'élève la température, la solution devient plus foncée. Vers 100°, la couleur vert foncé est très nette lorsqu'on regarde le ballon à la lumière réfléchie ; mais, par transparence, la solution sulfurique paraît brune.

La décarbonylation semble commencer vers 135—140° et l'on maintient cette température tant que le dégagement d'oxyde de carbone est régulier. On remarque l'apparition d'anhydride sulfureux, en petite quantité seulement ; la

¹) Bulletin de la Société Chimique, III^e série, 25, 373, 1901.

production de ce gaz augmente avec la durée de l'expérience. La coloration verte diminue peu à peu et la solution vire lentement au brun. A la fin de la décarbonylation, le contenu du ballon est brun violacé. Lorsque le dégagement d'oxyde de carbone devient insignifiant, on pousse la température jusqu'à 158—160°. Elle y est maintenue 20 minutes sans que le volume gazeux s'accroisse d'une façon sensible.

Versée dans l'eau, la solution sulfurique donne une coloration brune sans précipité.

Une expérience préliminaire a permis de constater que le gaz brûle avec la flamme caractéristique de l'oxyde de carbone.

0,2123 g. de substance ont donné (25—1,37) =
23,63 cm³. de gaz mesurés à la température de
18° et sous 713 mm. de pression.

II. Cette décarbonylation a été réalisée à une température inférieure à la précédente afin de savoir si l'optimum thermique n'a pas été dépassé dans la première expérience. La solution sulfurique a été chauffée à 120—125°. Lorsque le dégagement gazeux se ralentit, on chauffe jusqu'à 145—150°; le volume gazeux de l'azotomètre a alors acquis une certaine valeur qui ne s'accroît plus que d'une quantité insignifiante si l'on prolonge la durée de l'expérience.

0,2935 g. de substance ont donné (26,4—1,0) =
25,4 cm³. de gaz mesurés à la température de
17,5° et sous la pression de 711 mm.

| Trouvé: | | Calculé pour C ₁₁ H ₈ O ₂ —CO: |
|---------|----------------|---|
| I. | II. | |
| CO | 12,10 % 9,40 % | 16,27 % |

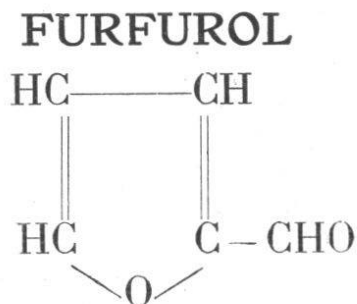
La quantité d'anhydride sulfureux dégagée dans la première expérience est de 0,0160, soit 5,6 cm³; la deuxième expérience n'a donné que des traces de ce gaz. Les chiffres précédents montrent bien que la température de la décarbonylation dans la deuxième détermination

n'était pas suffisamment élevée, quoique le temps de chauffe ait été à peu près le même dans les deux cas.

Les aldéhydes oxynaphtoïques se rapprochent par leur constitution de l'aldéhyde salicylique. Dans le premier cas, les groupes OH et CHO sont attachés à un noyau naphthalénique et dans le second à un noyau benzénique. L'accolement des deux noyaux benzéniques de la naphthaline fait naître un nouveau cas d'isomérisie suivant que le groupement aldéhydique est en position α ou β et il semble que la proximité d'un carbone commun aux deux noyaux rende la scission du groupe carbonyle plus facile.

Si nous comparons le volume d'oxyde de carbone dégagé au volume total, nous voyons que le rendement est à peu près le même dans l'aldéhyde salicylique et dans l'aldéhyde α -oxy- β -naphtoïque (64,3 % et 62,7 %). La proportion est plus forte pour l'aldéhyde β -oxy- α -naphtoïque, elle atteint les 74,3 % du volume total.

La décarbonylation de l'aldéhyde β -oxynaphtoïque a été également observée par Mundici¹, mais dans d'autres conditions. Traitée par l'acide chlorhydrique, cette aldéhyde perd facilement son groupe formyle, et si l'on fait agir le chlore ou l'acide nitrique, on obtient les dérivés du β -naphthol qui ne possèdent plus le groupement aldéhydique. L'ester méthylique de l'aldéhyde se comporte de même. La communication ne dit rien sur la manière dont le groupement est éliminé; on ne sait si la scission se fait sous forme d'oxyde de carbone, d'acide formique ou d'un produit de transformation de cet acide.



¹) Gazz. chim. Ital., 39, II, 123 [1909].

Voir aussi Chem. Zentral-Blatt, 1909, II, 1340.

Le produit de la collection du laboratoire a été purifié par distillation à la température constante de 155—156° et à la pression ordinaire (environ 708 mm., voir p. 183). D'après Schiff¹ le point d'ébullition du produit pur est à 160,5—160,7°, sous la pression de 742 mm.

Les premières gouttes d'acide sulfurique en tombant sur le furfurol déterminent la formation d'un précipité noir qui se dissout dans un excès d'acide. La température du ballon monte de quelques degrés. La solution sulfurique est brun violacé. La décarbonylation semble commencer à partir de 100°, mais elle ne devient certaine qu'à partir de 130°. La température est alors maintenue entre 135 et 140°. L'apparition d'anhydride sulfureux ne se manifeste que longtemps après le dégagement régulier d'oxyde de carbone.

Lorsque le volume gazeux de l'azotomètre ne s'augmente plus que d'une manière insensible, la température est poussée jusqu'à 157—163°. A ce moment, le dégagement a recommencé et ne s'est pas ralenti, même après une heure et demie.

Bien qu'on n'ait pas obtenu un volume gazeux sensiblement constant, l'expérience est néanmoins arrêtée, vu l'heure avancée.

Versé dans l'eau, le contenu du ballon donne un précipité noirâtre, abondant, que surmonte un liquide limpide. Il s'est fait une carbonisation partielle du furfurol.

0,1493 g. de substance ont donné (30,9—1,5) =
29,4 cm³. de gaz mesurés à la température de
20° et sous 711 mm. de pression.

La quantité d'anhydride sulfureux dégagée est de 0 g. 1759, soit 61,4 cm³.

Dans une expérience préliminaire, on a pu constater que le gaz brûle avec une flamme nettement bleue.

II. Dans cette deuxième décarbonylation, nous avons

¹) Ann. der Chem., 220, 103 [1883].

remarqué que le dégagement d'oxyde de carbone semble commencer à partir de 120° . La température de la décarbonylation est maintenue à $130-140^{\circ}$; puis, lorsque le volume gazeux de l'azotomètre ne s'accroît plus que de quantités minimales, elle est poussée jusqu'à $155-160^{\circ}$. Il se fait un nouveau départ d'oxyde de carbone; on chauffe le ballon pendant une heure et dix minutes dans les mêmes limites de température qu'on augmente ensuite jusqu'à 200° , sans arriver à un volume constant. Néanmoins la décarbonylation est interrompue.

0,1824 g. de furfurol ont donné $(38,3-2,1) = 36,2$ cm³. de gaz mesurés à la température de 18° et sous la pression de 698,5 mm.

III. Pour cette troisième détermination, nous avons employé un produit de la maison C.A.F. Kahlbaum qui a été purifié par distillation à la température de $156,5-157,5^{\circ}$ et à la pression de 710 mm.

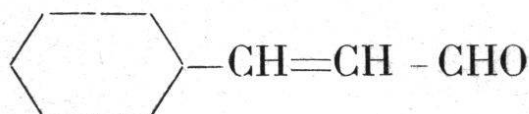
Le dégagement d'oxyde de carbone se fait vers $135-140^{\circ}$ et l'on poursuit l'expérience aux environs de cette température. En même temps, on observe l'apparition de grandes quantités d'anhydride sulfureux. Au bout d'une heure et demie, on chauffe à $150-160^{\circ}$; on ne remarque aucun ralentissement dans la formation soit d'oxyde de carbone, soit d'anhydride sulfureux. On maintient cette température pendant deux heures et quart, puis on la pousse rapidement jusqu'à 200° . Le dégagement d'oxyde de carbone augmente; on termine la décarbonylation après avoir constaté que le volume gazeux de l'azotomètre s'accroît continuellement, même si l'on conserve le ballon pendant plus de 25 minutes à la température de $198-204^{\circ}$. L'état de la solution sulfurique et la température très élevée à laquelle nous sommes arrivés ne permettent plus alors d'affirmer que l'acide sulfurique effectue seulement une décarbonylation.

0,1998 g. de furfurol ont donné $(49,3-4) = 45,3$ cm³. de gaz mesurés à la température de 11° et sous la pression de 711 mm.

| | Trouvé : | | | Calculé pour C ₅ H ₄ O ₂ - CO : |
|----|----------|---------|---------|--|
| | I. | II. | III. | |
| CO | 21,14 % | 21,12 % | 25,34 % | 29,16 % |

La quantité d'anhydride sulfureux dégagée dans la deuxième décarbonylation est de 0 g. 2859, soit 99,9 cm³ et dans la troisième de 0 g. 3724, soit 130,1 cm³.

ALDÉHYDE CINNAMIQUE.



L'aldéhyde cinnamique est une acroléine dont un hydrogène méthylénique a été remplacé par un reste phényle. Elle appartient donc à la fois aux composés aliphatiques et aux composés cycliques. Mais si on la considère au point de vue de la décarbonylation, elle se classe parmi les composés de la série grasse qui se prêtent très difficilement à une scission du groupe carbonyle, comme nous le verrons plus loin.

Le produit de la maison Kahlbaum a été distillé dans le vide à la température de 128—130° et sous 20 mm. de pression. Dans une deuxième opération, on a recueilli le distillat passant sous la même pression, entre 123 et 125°. Le point d'ébullition du produit pur est à 128—130°, sous pression de 20 mm.¹

L'aldéhyde cinnamique est soluble dans l'acide sulfurique concentré et froid avec une coloration brune, presque noire. Il n'y a pas de dégagement gazeux à la température ordinaire. Vers 110°, la solution prend une teinte bleue noire. Il semble y avoir un dégagement d'oxyde de carbone. A 165° environ, la décarbonylation paraît avoir atteint son optimum. A la fin de l'expérience, on chauffe jusqu'à 204° et on arrête la décarbonylation lorsque le volume gazeux peut être regardé comme constant.

¹) *Peine*, Ber. 17, 2110 [1884].

Le contenu du ballon sent fortement l'anhydride sulfureux.

0,2462 g. de substance ont donné (1,8—1,37) =
0,43 cm³. de gaz mesurés à la température de
20 ° et sous 697 mm. de pression.

| | |
|-----------|---|
| Trouvé: | Calculé pour C ₉ H ₈ O—CO : |
| CO 0,18 % | 21,21 % |

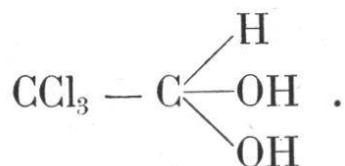
Durant la décarbonylation, on a recueilli dans le tube à bicarbonate 0g. 3266 d'anhydride sulfureux, soit 114,1 cm³.

ALDÉHYDE ŒNANTHYLIQUE.



Bistrzycki et Fellmann¹ ont déjà étudié l'action de l'acide sulfurique concentré sur cette aldéhyde. Le dégagement d'oxyde de carbone est très faible (2,2 % au lieu de 24,56 %) bien que la température ait atteint 190 °. Il est difficile de dire dans ces conditions si l'oxyde de carbone provient du dédoublement du groupement fonctionnel aldéhydique ou si l'on doit le considérer comme un produit d'oxydation de la molécule.

HYDRATE DE CHLORAL



La décomposition du chloral par l'acide sulfurique, et la décarbonylation qui en résulte, est un phénomène connu de longue date. Städeler², le premier, admet la possibilité d'un dégagement d'oxyde de carbone mais sans le contrôler pratiquement. La démonstration expérimentale en est faite par Kekulé³ qui constate l'absorption par

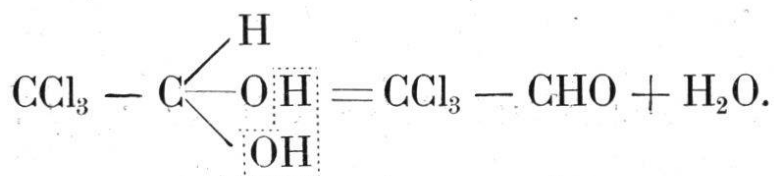
¹) Ber., 43, 776 [1910].

²) Ann. der Chem. 61, 111 [1847] et 106, 255 [1858].

³) Ibid. 105, 293 (1857).

le chlore cuivreux et la combustibilité du gaz mis en liberté. Ces résultats sont confirmés par les recherches de Grabowski¹ et de Wallach².

Dans cette décarbonylation, nous avons cherché à savoir si la présence du groupe CCl₃ rend la mobilité du groupe carbonyle plus grande dans l'hydrate de chloral que dans les aldéhydes aliphatiques ordinaires. Ce composé est en effet la forme « ortho » d'une aldéhyde qui, sous l'action de l'acide sulfurique concentré, se dédouble en une molécule de chloral et une molécule d'eau :



Malgré une première cristallisation dans le chloroforme, le produit de la maison Merck — marque Liebreich — a un point de fusion de 4° inférieur à celui indiqué dans la littérature³ (53° au lieu de 57°).

Après avoir vainement cherché à obtenir, soit dans le commerce, soit par des cristallisations répétées un corps fondant à 57°, nous avons demandé la raison de cette différence à la maison Merck de Darmstadt qui met sur le marché le chloral « Liebreich » regardé comme le plus pur. Il nous fut obligeamment répondu que l'hydrate de chloral se ramollit à 49° et est complètement fondu à 53°. En outre, la maison n'a pas encore préparé un produit ayant un point de fusion aussi élevé (57°) et il est difficile, d'après elle, d'en obtenir un semblable.

Le produit se dissout immédiatement dans l'acide sulfurique concentré sans donner la moindre coloration. Il n'y a pas de dégagement gazeux à la température ordinaire. Vers 130°, la décarbonylation se produit en don-

¹) Ber., 8, 1433 [1875].

²) Ann. der Chem. 193, 17 [1878].

³) Meyer et Dulk, Ann. der Chem., 171, 75 [1874].

Au sujet du point de fusion de l'hydrate de chloral, voir C. von Rossem, Zeitschrift für physikalische Chemie, 62, 681 [1908].

Voir aussi : Chemisches Zentral-Blatt 1908, II, 582.

nant de grosses bulles d'oxyde de carbone. La température est maintenue à 130°. A la fin de l'expérience, elle est poussée jusqu'à 158—160°. Au bout d'un temps assez long, on arrête la décarbonylation sans avoir pu obtenir un volume constant du gaz de l'azotomètre.

Le contenu du ballon est resté parfaitement clair; versé dans l'eau, il n'a donné ni précipité, ni coloration.

0,1942 g. de substances ont donné
45,5 cm³. de gaz mesurés à la température de
15,5° et sous 706 mm. de pression.

20 centimètres cubes de ce gaz ont été brûlés; leur combustion a donné une flamme nettement bleue. Le volume restant, soit 25,5 soumis à l'absorption par le chlorure cuivreux a laissé un résidu non absorbable de 0,8 cm³, soit 1 cm³ d'air, ce qui représente pour le volume total du gaz une quantité de 1.82. La quantité d'oxyde de carbone dégagée est donc de 43,68 cm³.

La solution de bicarbonate de soude ne présente pas la réaction de l'anhydride sulfureux. Par contre, si on l'acidifie par de l'acide nitrique et qu'on la traite par une solution de nitrate d'argent, elle donne le précipité caractéristique des chlorures, comme, d'ailleurs Grabowski l'avait observé¹.

II. Dans cette deuxième expérience, la solution sulfurique a été chauffée très lentement afin de connaître la température la plus basse à laquelle commence la décarbonylation. On observe un abondant dégagement gazeux déjà vers 115—120°. A la fin de l'expérience, la température a été poussée jusqu'à 135—140° et y a été maintenue pendant 15 minutes environ. La décarbonylation a été arrêtée lorsque le volume gazeux de l'azotomètre pouvait être regardé comme sensiblement constant.

¹) Ber. 8, 1401—1433 [1875]. Städeler (Ann. der Chem. 61—105 [1847] avait constaté au contraire que parmi les gaz dégagés on trouve de l'anhydride sulfureux.

0,2540 g. de substance ont donné (32,9—1,2) =
31,7 cm³. de gaz mesurés à la température de
17° et sous 713,5 mm. de pression.

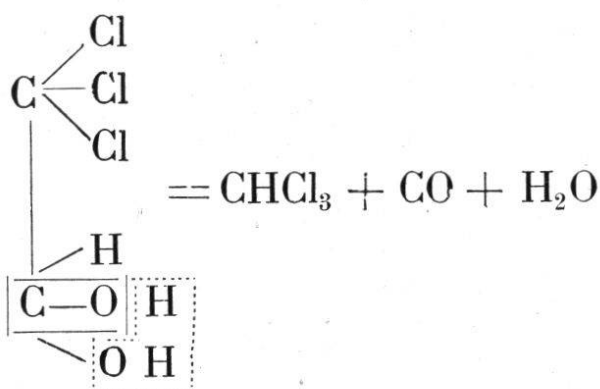
De même que la première fois, on n'a pas pu déceler la présence d'anhydride sulfureux dans la solution de bicarbonate.

III. La température de décarbonylation a été maintenue entre 120 et 130°; elle a été poussée jusqu'à 150—155° à la fin de l'expérience. La détermination a été arrêtée lorsque le volume pouvait être regardé comme sensiblement constant.

0,1849 g. de substance ont donné (37,3—0,62) =
36,68 cm³. de gaz mesurés à la température de
16,5° et sous la pression de 708 mm.

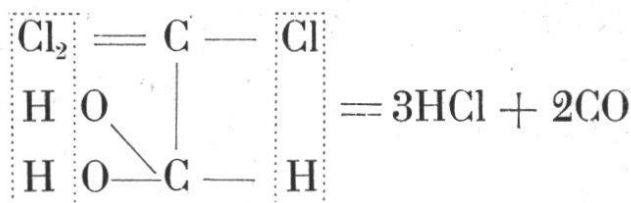
| | Trouvé : | | | Calculé pour C ₂ H ₃ O ₂ Cl ₃ —CO : |
|----|----------|---------|---------|---|
| | I. | II. | III. | |
| CO | 24,47 % | 22,24 % | 21,55 % | 16,92 % |

Les résultats que nous avons obtenus et qui dépassent les prévisions du calcul ne doivent pas faire envisager la décarbonylation de l'hydrate de chloral suivant le schéma ordinaire.



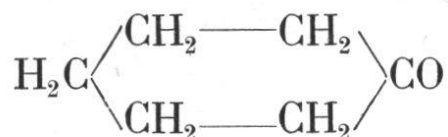
La décomposition est plus complexe. Il est très vraisemblable que les atomes de chlore s'unissent aux atomes d'hydrogène pour donner de l'acide chlorhydrique, qu'on retrouve d'ailleurs dans le tube à bicarbonate.

Les atomes de carbone rendus libres forment avec l'oxygène de l'oxyde de carbone. La décarbonylation peut donc être représentée sous cette forme :



Cette décomposition est susceptible d'ailleurs d'interprétations différentes.

CÉTONES — CYCLOHEXANONE



Nous n'avons pas contrôlé personnellement la pureté du produit de la maison Poulenc frères à Paris, parce qu'une détermination antérieure du point d'ébullition avait établi sa concordance avec les chiffres indiqués par Markownikow¹.

La cyclohexanone donne une coloration jaune, opalescente avec l'acide sulfurique concentré. On ne remarque pas de dégagement gazeux à la température ordinaire. Le contenu du ballon prend une teinte plus foncée à mesure que s'élève la température. Vers 85°, il commence à brûler et, vers 98°, il est légèrement rougeâtre. Aux environs de 105°, il paraît rouge orangé par transparence et, vers 125°, il est brun très foncé. Il semble qu'un commencement de décarbonylation se manifeste à 145°. La température est maintenue à 175—180°, tant que le dégagement d'oxyde de carbone se produit régulièrement. A 180°, le contenu du ballon est brun noir; il se décompose.

A 170° environ, on constate la formation d'une faible quantité d'anhydride sulfureux. La détermination est arrêtée à la température de 198—203° lorsque le volume gazeux de l'azotomètre ne s'accroît plus que d'une quantité insignifiante.

¹) Ann. der Chem. 302, 19 [1898].

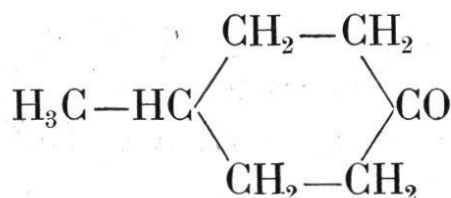
Le contenu du ballon versé dans l'eau donne un liquide noir qui ne laisse pas déposer de précipité, même après un temps assez long.

0,1870 g. de substance ont donné (4,8—1,7) =
3,1 cm³. de gaz mesurés à la température de
20 ° et sous la pression de 707 mm.

| | |
|-----------|--|
| Trouvé : | Calculé pour C ₆ H ₁₀ O—CO : |
| CO 1,77 % | 28,57 % |

La quantité d'anhydride sulfureux recueillie dans le tube à bicarbonate est de 0 g. 3611, soit 126,1 cm³.

p-MÉTHYLCYCLOHEXANONE



De même que pour la cyclohexanone, nous nous sommes fié à un contrôle antérieur, exécuté dans ce laboratoire et qui avait constaté la pureté suffisante du produit de la maison Poulenc frères. D'après Einhorn et Ehret¹, la p. méthylcyclohexanone bout à 163—165 °.

Cette cétone se dissout à froid dans l'acide sulfurique concentré avec une coloration jaune d'or clair sans donner de dégagement gazeux. Dès que la température s'élève la solution sulfurique prend une teinte plus forcée. Vers 80 ° elle commence à brunir et elle est brun orangé vers 100 °. A 115 ° environ, elle est brune avec des reflets olives. A partir de ce moment, l'intensité de la coloration augmente plus rapidement. A 170—175 °, on constate la formation d'anhydride sulfureux. Il n'est pas possible de fixer une température précise à la décarbonylation. La température finale a atteint 205 ° et l'expérience est arrêtée lorsque le volume gazeux est à peu près constant.

Le contenu du ballon versé dans l'eau se sépare en

¹) Ann. der Chem., 295, 186 [1897].

un précipité noir amorphe et un liquide transparent de couleur brun clair.)

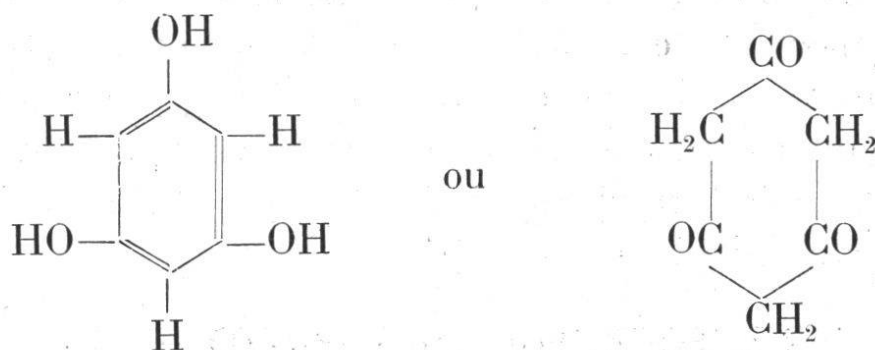
0,2955 g. de substance ont donné (2,5—2) =
0,5 cm³ de gaz mesurés à la température de
19,5° et sous 711 mm. de pression.

| | |
|-----------|--|
| Trouvé : | Calculé pour C ₇ H ₁₂ O—CO : |
| CO 0,18 % | 25,00 % |

0 g. 2397 d'anhydride sulfureux, soit 83,7 cm³ ont été absorbés par la solution de bicarbonate.

Les deux déterminations précédentes montrent que les cétones alicycliques sont réfractaires à la décarbonylation, du moins dans les conditions où nous avons expérimenté. En effet, par rapport au volume gazeux prévu par le calcul, la cyclohexanone ne fournit que la moitié de la quantité d'oxyde de carbone dégagée par la benzaldéhyde, 6,2 % au lieu de 12,4. Le fait est surtout intéressant pour la p. méthylcyclohexanone comparable à certains égards, à l'aldéhyde para-toluique. Le radical méthyle qui est en position para, par rapport au groupement fonctionnel cétonique ne favorise pas la scission du groupe carbonyle, alors que l'on peut compter l'aldéhyde para toluïque parmi les composés donnant la plus forte quantité de gaz à la décarbonylation.

PHLOROGLUCINE



Comme le montrent les deux formules de constitution ci-dessus, la phloroglucine est un composé tautomère qui peut réagir comme phénol et comme cétone.

La phloroglucine soumise à l'expérience provient de la maison Kahlbaum. La quantité d'acide sulfurique employée dans cette recherche est insuffisante pour dissoudre entièrement le composé à la température ordinaire. Le liquide est coloré en jaune verdâtre tout-à-fait clair; cette teinte verte augmente à 25—30°. A 40°, tout est dissout et la coloration passe au vert olive. Vers 88°, la solution se trouble, elle devient opalescente et cette opalescence augmente avec la température. A 150°, une partie de la substance est carbonisée et la décarbonylation semble commencer vers 155—160°. On constate à ce moment un dégagement d'anhydride sulfureux. La température de l'expérience est maintenue entre 160° et 170°, puis, poussée jusqu'à 198—200° lorsque la décarbonylation se ralentit. Au moment où l'on arrête la détermination, le volume gazeux de l'azotomètre peut être regardé comme constant.

0,1830 g. de substance ont donné (2,6—1,37) =
1,23 cm³. de gaz mesurés à la température de
17,5° et sous la pression de 711 mm.

| | |
|-----------|--|
| Trouvé : | Calculé pour $(C_6H_6O_3 + 2H_2O) - 3CO$ |
| CO 0,71 % | 51,85 % |

Le contenu du ballon versé dans l'eau donne un précipité brun foncé et le liquide surnageant est incolore.

La quantité d'anhydride sulfureux recueillie dans le tube à bicarbonate est de 0 g. 2762, soit 96,5 cm³.

Notons en terminant que l'augmentation du nombre des groupements carbonyles dans la molécule entrave le dégagement d'oxyde de carbone. Ce fait est à rapprocher de la décarbonylation des aldéhydes phtaliques qui, malgré leur double groupement fonctionnel, donnent des résultats pour ainsi dire négatifs.

RECHERCHE DES PRODUITS DE DÉCOMPOSITION

La facilité avec laquelle les composés de la série aromatique donnent des combinaisons sulfonées par subs-

titution directe est une de leurs propriétés distinctives. Nous étions donc conduit à étudier l'action de l'acide sulfurique sur le produit soumis à la décarbonylation. En effet, dans la plupart des cas, nous avons constaté qu'en versant dans l'eau après refroidissement, la solution de l'aldéhyde dans l'acide sulfurique nous n'obtenions aucun précipité. Ce fait laissait présumer qu'il s'était formé un acide sulfoné soluble dans l'eau et, pour l'isoler, nous avons adopté la méthode suivante. Elle consiste à neutraliser la solution sulfurique par du carbonate de baryum *absolument pur* en suspension dans de l'eau chaude et à faire cristalliser par évaporation l'arylsulfonate de baryum soluble. A l'aide de ce sel de baryum, on prépare le sel de potassium ou de sodium; il suffit d'ajouter du carbonate de potassium ou de sodium jusqu'à ce que la solution *commence* à devenir alcaline. Le détail de ces diverses opérations se trouve dans le livre de Lévy et Bistrzycki¹.

De nombreuses tentatives ont été réalisées sur différentes aldéhydes pour produire en quantité suffisante un arylsulfonate de potassium. Ces efforts ont été malheureusement infructueux. A la température de décarbonylation, le produit est partiellement carbonisé, totalement même dans certains cas. Le carbone se trouve à un état de division extrême; il n'est pas retenu par les filtres les plus durs, il traverse les bougies de Pukall² et il est impossible de le séparer par décantation. Il est très difficile dans ces conditions, d'obtenir un produit pur. Néanmoins, dans un cas, nous avons isolé un sel de potassium cristallisant dans l'alcool étendu. On l'obtient en traitant à 155—160° l'aldéhyde p-toluique par de l'acide sulfurique concentré, pendant une demi-heure environ.

Le dosage du potassium et de l'eau de cristallisa-

¹) Organische Präparate, 4^{me} édition [1902], page 140 et suivantes.

²) Ber., 26, 1164 [1893].

tion permet de supposer qu'il s'agit d'un composé ayant deux groupes sulfoniques¹.

| | |
|---|----------|
| Calculé pour $\text{CH}_3 - \text{C}_6\text{H}_3(\text{SO}_3\text{K})_2 + \text{H}_2\text{O}$: | Trouvé : |
| K 23,78 % | 23,93 % |
| H ₂ O 5,20 % | 5,60 % |

Le potassium a été dosé comme sulfate et l'eau, par dessiccation jusqu'à poids constant à la température de 155—160°.

En raison du faible rendement en produit pur, nous n'avons pas pu préparer une quantité suffisante de toluyl-sulfonate de potassium qui nous permit d'étudier la place des substituants dans le noyau benzénique.

La vanilline et l'aldéhyde anisique ont été traitées d'une manière analogue sans que l'on puisse même isoler la quantité de substance nécessaire à une analyse. Nous avons obtenu un produit tellement souillé d'impuretés provenant d'une carbonisation avancée que nous avons dû abandonner cette recherche. A température plus basse, en chauffant la vanilline au bain-marie avec son poids d'acide sulfurique, Hoogewerff et van Dorp² ont obtenu un produit d'addition fondant entre 95° et 102° et se décomposant très facilement.

Dans les mêmes conditions, le pipéronal donne des tablettes qui fondent à 70—79° et qui sont facilement décomposables.

Pour la séparation des produits sulfonés, nous nous sommes adressés également à une autre méthode, moins connue peut-être et qui est due à Gattermann³. En voici le principe.

On traite à froid le composé à sulfoner par de l'acide sulfurique fumant et on sépare le produit de réaction en le versant goutte à goutte dans une solution saturée

¹) *Blomstrand*, Ber. 5, 1085 [1872].

Gnehm et *Forrer*, *ibid.*, 10, 543 [1877].

²) Recueil des Travaux chimiques des Pays-Bas, 21, 356 [1902].

³) Die Praxis des organischen Chemikers, 9^{me} édition [1909], page 247.

à froid de chlorure de sodium. Le sulfonate se dépose au bout de quelque temps dans cette solution.

Nous avons modifié légèrement la technique de Gattermann en ce sens que le produit de la réaction de l'acide sulfurique concentré sur l'aldéhyde anisique n'a été versé dans la solution saturée de chlorure de sodium qu'après avoir été chauffé pendant une vingtaine de minutes à la température de décarbonylation, c'est-à-dire à 155—160°. Bien que nous ayons suivi scrupuleusement les indications de Gattermann, nous n'avons pas réussi à obtenir le sulfonate de sodium exempt de chlorure. D'autre part, Gattermann recommande comme moyen de purification la cristallisation dans l'alcool absolu. Cette méthode est inapplicable dans le cas particulier, le sulfonate étant insoluble dans ce solvant.

A peu près dans le même temps où nous essayions d'isoler le produit de réaction de l'acide sulfurique sur les aldéhydes, le Comte de Rostworowski¹ tentait d'obtenir, par la même méthode, le composé sulfoné dérivant de l'acide p-oxytriphénylacétique. Les nombreuses analyses qu'il fit du sel de baryum ne lui fournirent aucun éclaircissement sur la constitution du sulfonate. La quantité de baryum était plus grande que celle qui correspond à un acide monosulfoné, par contre il y avait un déficit en soufre. Les analyses du sel de potassium ne l'éclairèrent pas davantage sur la nature du composé étudié.

¹) *Graf Rostworoski*, Thèse de doctorat, 1911, Fribourg (Suisse), page 89.
