

Conclusions

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.

CONCLUSIONS

Des différentes expériences que nous avons instituées, il résulte les constatations suivantes :

Dans les aldéhydes mono-substituées, la quantité d'oxyde de carbone dégagée dépend de la place qu'occupe le substituant. Le composé para est celui qui fournit la plus grande quantité d'oxyde de carbone, celle que donne le composé ortho est toujours inférieure. Si les substituants sont en position méta, le dégagement est presque nul. Nos recherches personnelles confirment, à ce sujet, l'opinion déjà émise par Bistrzycki et Fellmann¹.

Les travaux de Dakin, quoique basés sur une méthode toute différente, conduisent à la même conclusion sur la résistance du composé méta aux agents qui provoquent la scission du groupe carbonyle.

Nous avons rassemblé dans le tableau ci-dessous les résultats obtenus dans la décarbonylation des trois isomères d'une série d'aldéhydes mono-substituées.

Ce tableau renseigne également le lecteur sur l'influence du substituant lui-même.

Si l'on se rappelle que l'aldéhyde benzoïque fournit un rendement de 3,28 % en oxyde de carbone, on remarquera que la substitution d'un groupe oxhydrile ou méthyle à un atome d'hydrogène favorise particulièrement la décarbonylation. La présence du radical méthoxyle —OCH₃— est moins efficace quoique encore positive. L'influence d'un atome de chlore ne se fait sentir que

¹) Ber., 43, 776 [1910].

Aldéhydes	Para	Ortho	Méta
Oxybenzoïques (F)	17,16	14,72	Pas de dégagement
		14,75	
Toluiques (F).....	15,42	14,85	
	15,46	11,04	3,73
Méthoxybenzoïques		9,02	
	12,93	11,59	
		6,80	0,360
Benzoïques chlorées	14,53	7,86	
		9,91	
Benzoïques nitrées	5,10		
	6,42	2,32	0,70
Benzoïques nitrées	2,95	3,57	
	3,89		0,43
	3,96	3,23	

(F. veut dire : décarbonylations effectuées par Fellmann.

s'il est en position para ; l'aldéhyde benzoïque ortho chlorée dégage moins d'oxyde de carbone que l'aldéhyde benzoïque elle-même. Enfin la substitution d'un groupe nitro à un hydrogène ne se traduit pas sur le rendement.

Le radical isopropyle du cuminal, quoique en position para, diminue de beaucoup le rendement en oxyde de carbone qui devient à peu près nul dans la p-diméthylamino-benzaldéhyde.

La présence d'un deuxième groupe oxhydrile dans le noyau benzénique n'exalte pas la décarbonylation de l'aldéhyde si les deux groupes OH sont en position méta l'un par rapport à l'autre (aldéhyde résorcylique). Elle le fait au contraire si les oxhydriles sont en position ortho. (Aldéhyde protcatéchique) et le rendement peut atteindre la valeur théorique, et même le dépasser.

Le résultat reste le même si l'un des oxhydriles est remplacé par un groupe méthoxyle comme dans la vanil-

line et l'orthovanilline, et le méthoxyle n'est pas dédoublé par l'acide sulfurique en oxyde de carbone, comme nous avons pu le voir en traitant l'éther monométhylique de la résorcine par cet acide.

Nom du composé	Quantité de CO calculée %	Quantité de CO obtenue %
Aldéhyde résorecylique	20,29	{ 13,34 13,76
Aldéhyde protocatéchique	20,29	{ 19,81 24,38
Vanilline	18,42	{ 17,19 19,28 18,02
Orthovanilline	18,42	{ 19,21 17,14
Ether monométhylique de la résorcine	22,58	0,34

Le remplacement d'un atome d'hydrogène par un atome de brome dans l'aldéhyde salicylique diminue le rendement en oxyde de carbone, tandis que si la substitution porte sur deux atomes d'hydrogène, la décarbonylation est favorisée, bien que les deux atomes de brome se trouvent en position méta par rapport au groupe CHO. Le volume d'oxyde de carbone dégagé dépasse même celui que peut donner l'aldéhyde salicylique si l'un des atomes d'hydrogène est remplacé par un groupe nitré.

Nous ferons la même remarque à propos du pipéronal monobromé et du pipéronal mononitré.

Nom du composé	Quantité de CO calculée %	Quantité de CO obtenue %
Aldéhyde salicylique monobromée .	13,93	5,16
Aldéhyde salicylique dibromée . .	10,00	5,01
1-2-5 nitrosalicylaldéhyde . . .	16,76	11,13
Pipéronal	18,66	9,36
Pipéronal monobromé	12,23	4,09
Pipéronal mononitré	14,35	13,38

Les composés obtenus par la combinaison d'une aldéhyde avec l'aniline ne donne pas les résultats que l'on pouvait prévoir. Les oxybenzaldéhyde-anilines para et ortho fournissent à peu près la même quantité d'oxyde de carbone, tandis que la p-toluyldéhyde-aniline est pour ainsi dire réfractaire à une décarbonylation. Pour la salicylaldoxime, il est possible que nous devions envisager la formation d'un nitrile intermédiaire (voir page 221). Quant à la phénylhydrazone, le phénomène observé échappe à toute interprétation tant qu'une analyse complète du mélange gazeux mis en liberté n'aura pas été faite.

Nom du composé	Quantité de CO théorique %	Quantité de CO obtenue %
p- Oxybenzaldéhyde-aniline . . .	14,21	5,48
Salicylaldéhyde-aniline	14,21	{ 5,30 6,91
p. Toluyldéhyde-aniline	14,35	{ 0,44 1,07
Salicylaldoxime	20,43	1,78

La présence de deux groupes fonctionnels aldéhydiques, ou d'un groupe aldéhydique et d'un groupe carboxyle (acide phtalaldéhydique) entrave la décarbonylation. Le groupe méthoxyle, comme dans les cas précédents, agit comme facteur favorisant la scission du groupe carbonyle (acide opianique).

Les aldéhydes oxy-naphtoïques se comportent comme l'aldéhyde oxybenzoïque ortho, avec cette différence que l'aldéhyde β -oxy- α naphtoïque présente un rendement un peu supérieur.

Le peu de solidité des noyaux hétérocycliques explique la quantité abondante de gaz que l'on recueille dans la décarbonylation du furfurol.

Quant aux composés aliphatiques, aldéhydes cinnamique et œnanthylique, ils ne subissent que difficilement la scission du groupe carbonyle, à moins d'admettre que l'oxyde de carbone mis en liberté soit oxydé en acide carbonique, comme le ferait supposer la grande quantité d'anhydride sulfureux dégagée. L'hydrate de chloral, au contraire, subit une décomposition profonde, dûe probablement à la présence du groupe $-\text{CCl}_3$; le volume gazeux recueilli dépasse celui que prévoyait le calcul.

Les cétones alicycliques se sont montrées réfractaires à la décarbonylation. La phloroglucine, malgré les trois groupes carbonyles de son noyau, ne donne qu'un rendement insignifiant en oxyde de carbone. En revanche, on recueille une grande quantité d'anhydride sulfureux dans chacune de ces expériences.



Nom du composé	Calculé pour :	Trouvé %	Températures	
			de décarbonylation	Finales
Benzaldéhyde (F)	C_7H_6O-CO 26,44%	3,28 11,04	170° 140°	210° 230°
Aldéhydes toluïques (F) { ortho méta para	C_8H_8O-CO 23,33%	3,73 15,46	160° 140°	230° 230°
Aldéhyde p. toluïque (acide acétique + SO_2H_2) ortho		5,78°	140°	190°-200°
Acides toluïques				
Cuminal	$C_{10}H_{12}O-CO$ 18,90%	4,32 2,32	160° 185°	178°-130° 185°-190°
Aldéhydes benzoïques chlorés	$C_7H_5OCl-CO$ 19,93%	0,70 5,10 6,42	— 175° 185°	207° 200° 210°-215°
Aldéhydes benzoïques nitrés	$C_7H_5O_2N-CO$ 18,54%	3,57 3,23	170°	200°-205° 210°
Diméthylaminobenzaldéhyde-para	$C_9H_{11}ON-CO$ 18,79%	0,25 14,72 14,75	— 160°-170°	183°-187°
Aldéhydes oxy-benzoïques (F) { ortho méta para	$C_7H_5O_2-CO$ 22,95%	14,85 Pas d'oxyde de carbone 17,16 15,42	160°-170°	200° 210° 98°
Aldéhyde salicylique (d'après Liebermann)		Traces de gaz (CO ?) 9,02	155°-160° 140°-145° 160°-165°	205°-210° 180°-185°
Aldéhydes méthoxy-benzoïques { ortho méta para	$C_8H_8O_2-CO$ 20,59%	7,86 9,91 0,36 12,93 14,53 13,34 13,76	135°-140° 135°-140° 140° 160°-165° 158°-163°	165°-170° 155°-170° 200°-205° 198°-200° 185°-190°
Aldéhyde résorcylique	$C_7H_6O_3-CO$ 20,29%			

F veut dire : Decarbonylations effectuées par Fellmann.

Nom du composé	Calculé pour :	Trouvé %	Températures	
			de décarbonylation	Finales
Aldéhyde protoocatéchique	$C_7H_6O_3-CO$ 20,28%	19,81 24,38	145°-150° 135°-140°; 175°-180°	180°-185° 200°-205°
Vaniline	$C_8H_8O_3-CO$ 18,42%	17,19 19,28	153° 157°-164° 158°	180°-190° 200°-202° 180°-85°
Orthovaniline	$C_8H_8O_3-CO$ 18,42%	18,02 19,21	165°-170°	195°
Ether monométhylrique d. l. résorcine	$C_8H_8O_3-CO$ 22,58%	17,14	165°-170°; 175°-180°	195°-200°
Piperonal	$C_8H_8O_3-CO$ 18,66%	0,34 9,36	—	210°-220° 185°-190°
Aldéhyde salicylique 5. monobromé	$C_7H_5O_2Br-CO$ 13,93%	5,16	155°-165°	160°
Aldéhyde salicylique dibromé	$C_7H_4O_2Br_2-CO$ 10,00%	5,01	140°	158°-165°
1-2-5 Nitrosalicylaldehyde	$C_7H_5O_2N-CO$ 16,76%	11,13	160°-170°	180°-185°
Piperonal monobromé	$C_8H_8O_2Br-CO$ 12,23%	4,09	135°-140°	155°
Nitropiperonal	$C_8H_8O_2N-CO$ 14,35%	13,38	135°-140°	160°-165°
p-Tolylaldehyde-aniline	$C_{11}H_{13}N-CO$ 14,35%	0,44	—	220°-225°
p-Oxybenzaldehyde-aniline	$C_{13}H_{11}ON-CO$ 14,21%	1,07	160°-166° ?	180°-185°
Salicylaldehyde-aniline	$C_{13}H_{11}ON-CO$ 14,21%	5,48	165°-170°	182°-189°
Salicylaldehyde	$C_7H_5O_2N-CO$ 20,43%	5,30 6,91	165°-170°	194°-200°
Salicylaldoxime		1,78	160°-165°	185°-190°
Salicylaldehyde-phenylhydrazine		0,11	—	195°-200°
Aldéhydes phaliques { ortho méta para	$C_8H_6O_2-2CO$ 41,79%	0,20 1,07	—	200° 240°
Acide ortho-phalalaldéhydrique (F)	$C_8H_6O_2-CO$ 18,66%	2,06	—	182°-185°
Acide opianique	$C_{10}H_{10}O_2-CO$ 13,33%	10,21	130°-135°	175°-178°
Aldéhyde α -oxy- β -naphthoïque	$C_{11}H_8O_2-CO$ 16,27%	12,10	150°-155°	158°-160°
Aldéhyde β -oxy- α -naphthoïque	$C_{11}H_8O_2-CO$ 16,27%	9,40	135°-140°	145°-150°
Furfural	$C_5H_4O_2-CO$ 29,16%	21,14 21,12	120°-125° 135°-140°	145°-150° 157°-163°
Aldéhyde cinnamique	C_9H_8O-CO 21,91%	2,2 24,47	130°-140° 130°-140°	155°-160° 200°
Aldéhyde cantharilique (F)		0,18 2,2	165° ? —	204° 190°
Hydrate de chloral	$C_2H_3O_2Cl_3-CO$ 16,92%	21,55 22,24	130° 115°-120°	158°-160° 135°-140°
Cyclhexanone	$C_6H_{10}O-CO$ 28,57%	1,77	120°-130°	150°-155°
p-Méthylcyclohexanone	$C_7H_{12}O-CO$ 25,00%	0,18	—	205°
Phloroglucine	$C_6H_6O_3+3H_2O-3CO$ 51,85%	0,71	160°-170°	198°-200°

CÉTONES

