Zeitschrift: Mémoires de la Société Fribourgeoise des Sciences Naturelles. Chimie = Mitteilungen der Naturforschenden Gesellschaft in Freiburg. Chemie

Herausgeber: Société Fribourgeoise des Sciences Naturelles

Band: 3 (1907-1913)

Heft: 3: Contribution à l'étude de la décarbonylation dans les composés organiques

Artikel: Contribution à l'étude de la décarbonylation dans les composés organiques

Autor: Bistrzycki, A. / Ryncki, Léon

Kapitel: Conclusions

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-306818

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Mehr erfahren

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. En savoir plus

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. Find out more

Download PDF: 16.07.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, https://www.e-periodica.ch

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 Fellmann [1].

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 $^0/_0$ 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 —OCH_3— 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	
	15,42	14,85	
Toluiques (F).....	15,46	11,04	3,73
Méthoxybenzoïques		9,02	
	12,93	11,59	
		6,80	0,360
	14,53	7,86	
		9,91	
Benzoïques chlorées	5,10	2,32	0,70
	6,42		
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-diméthylaminobenzaldéhyde.

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 protocatéchique) 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 résorcylique	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-toluylaldéhyde-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. Toluylaldéhyde-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 $—CCl_3$; 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	Températures Finales
Benzaldéhyde (F)	C_7H_6O-CO 26,41 %	3,28	170°	210°
Aldéhydes toluiques (F) ortho	C_8H_8O-CO 23,33 %	11,04	140°	230°
Aldéhydes toluiques (F) méta		3,73	160°	230°
Aldéhydes toluiques (F) para		15,46	140°	230°
Aldéhyde p. toluique (acide acétique $+SO_4H_2$)		5,78°	140°	230° 190° – 200°
Acides toluiques ortho	Ne donnent qu'un volume insignifiant d'oxyde de carbone.			
Acides toluiques para				
Cuminal	$C_{10}H_{12}O-CO$ 18,90 %	4,32	160°	178°—180°
Aldéhydes benzoïques chlorées ortho		2,32	185°	185°—190°
Aldéhydes benzoïques chlorées méta	$C_7H_5OCl-CO$ 19,93 %	0,70	—	207°
Aldéhydes benzoïques chlorées para		5,10	175°	200°
		6,42	185°	210°—215°
Aldéhydes benzoïques nitrées ortho	$C_7H_5O_3N-CO$ 18,54 %	3,57	170°	200°—205°
		3,23		
Aldéhydes benzoïques nitrées méta		0,43	—	210°
Aldéhydes benzoïques nitrées para		2,95	165°	200°—208°
		3,89		
		3,96		
Diméthylaminobenzaldéhyde-para	$C_9H_{11}ON-CO$ 18,79 %	0,25	—	183°—187°
Aldhéydes oxy-benzoïques (F) ortho	$C_7H_6O_2-CO$ 22,95 %	14,72	160°—170°	
		14,75		
		14,85		
Aldhéydes oxy-benzoïques (F) méta		Pas d'oxyde de carbone	—	200°
Aldhéydes oxy-benzoïques (F) para		17,16	160°—170°	210°
		15,42		
Aldéhyde salicylique (d'après Liebermann)		Traces de gaz (CO ?)	—	98°
Aldéhydes méthoxy-benzoïques ortho	$C_8H_8O_2-CO$ 20,59 %	9,02	155°—160°	205°—210°
		11,59	140°—145° / 160°—165°	180° – 185°
		6,80	135°—140°	165°—170°
		7,86	135°—140°	165°—170°
		9,91	140°-145° ; 165°-170° / 185°—190°	208°—210°
Aldéhydes méthoxy-benzoïques méta		0,36	140°	200°—205°
Aldéhydes méthoxy-benzoïques para		12,93	160°—165°	198°—200°
		14,53		
Aldéhyde résorcylique	$C_7H_6O_3-CO$ 20,29 %	13,34	158°—163°	185°—190°
		13,76		

F veut dire : Décarbonylations effectuées par Fellmann.

Nom du composé	Calculé pour :	Trouvé %	Températures de décarbonylation	Températures Finales
Aldéhyde protocatéchique	$C_7H_6O_3-CO$ 20,28 %	19,81	145°—150°	180°—185°
		24,38	135°-140° ; 175°-180°	200°—205°
Vanilline	$C_8H_8O_3-CO$ 18,42 %	17,19	153°	180°—190°
		19,28	157°—164°	200° – 202°
		18,02	158°	180° – 185°
Orthovanilline	$C_8H_8O_3-CO$ 18,42 %	19,21	165°—170°	195°
		17,14	165°-170° ; 175°-180°	195° – 200°
Ether monométhylique d. l. résorcine	$C_7H_8O_2-CO$ 22,58 %	0,34	—	210°—220°
Pipéronal	$C_8H_6O_3-CO$ 18,66 %	9,36	155°—165°	185°—190°
Aldéhyde salicylique 5. monobromée	$C_7H_5O_2Br-CO$ 13,93 %	5,16	160°	160°
Aldéhyde salicylique dibromée	$C_7H_4O_2Br_2-CO$ 10,00 %	5,01	140°	158°—165°
1-2-5 Nitrosalicylaldéhyde	$C_7H_5O_4N-CO$ 16,76 %	11,13	160°—170°	180° – 185°
Pipéronal monobromé	$C_8H_5O_3Br-CO$ 12,23 %	4,09	135°—140°	155°
Nitropipéronal	$C_8H_5O_5N-CO$ 14,35 %	13,38	135° —140°	160°—165°
p-Toluylaldehyde-aniline	$C_{14}H_{13}N-CO$ 14,35 %	0,44	—	220°—225°
		1,07	160°—166° ?	180°—185°
p. Oxybenzaldéhyde-aniline	$C_{13}H_{11}ON-CO$ 14,21 %	5,48	165° —170°	182°—189°
Salicylaldéhyde-aniline	$C_{13}H_{11}ON-CO$ 14,21 %	5,30 / 6,91	165°—170°	194°—200°
Salicylaldoxime	$C_7H_7O_2N-CO$ 20,43 %	1,78	160° – 165°	185°—190°
Salicylaldéhyde-phénylhydrazone		La décarbonylation est anormale		
Aldéhydes phtaliques ortho	$C_8H_6O_2 - 2CO$ 41,79 %	0,11	—	195°—200°
Aldéhydes phtaliques méta		0,20	—	200°
Aldéhydes phtaliques para		1,07	—	200°
Acide ortho-phtalaldéhydique (F)	$C_8H_6O_3-CO$ 18,66 %	Pas d'oxyde de carbone	—	240°
Acide opianique	$C_{10}H_{10}O_5-CO$ 13,33 %	2,06	130°—135°	182°—185°
Aldéhyde α-oxy-β-naphtoïque	$C_{11}H_8O_2-CO$ 16,27 %	10,21	150°—155°	175°—178°
Aldéhyde β-oxy-α-naphtoïque	$C_{11}H_8O_2-CO$ 16,27 %	12,10	135°—140°	158°—160°
		9,40	120°—125°	145°—150°
Furfurol	$C_5H_4O_2-CO$ 29,16 %	21,14	135°—140°	157°—163°
		21,12	130°—140°	155°—160°
		25,34	135°—140°	200°
Aldéhyde cinnamique	C_9H_8O-CO 21,21 %	0,18	165° ?	204°
Aldéhyde œnanthylique (F)		2,2	—	190°
Hydrate de chloral	$C_2H_3O_2Cl_3-CO$ 16,92 %	24,47	130°	158°—160°
		22,24	115°—120°	135°—140°
		21,55	120°—130°	150°—155°
CÉTONES				
Cyclohexanone	$C_6H_{10}O-CO$ 28,57 %	1,77	175°—180°	198°—203°
p. Méthylcyclohexanone	$C_7H_{12}O-CO$ 25,00 %	0,18	—	205°
Phloroglucine	$C_6H_6O_3+2H_2O-3CO$ 51,85 %	0,71	160°—170°	198°—200°