

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

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: 31.01.2026

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

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

PAR

A. BISTRZYCKI et LÉON RYNCKI



**FRIBOURG (SUISSE)
IMPRIMERIE FRAGNIÈRE FRÈRES**

1913

INTRODUCTION

Les lecteurs des revues allemandes de chimie connaissent depuis longtemps déjà l'expression de « Kohlenoxydabspaltung » désignant l'opération qui consiste à éliminer le groupe carbonyle (CO) dans des composés organiques de toute nature¹. Mais, en France, cette question n'a pas encore été étudiée de façon très spéciale et, par conséquent, il n'existe pas jusqu'ici de terme français traduisant directement le mot allemand. Lorsque nous avons entrepris nos premières recherches, nous avons pensé à rassembler sous une dénomination générale toutes les réactions qui sont accompagnées de dégagement d'oxyde de carbone obtenu par scission du groupe carbonyle. Le mot de *décarbonylation* nous a paru en être assez exactement la traduction, et c'est ainsi que dans le cours de cette étude nous désignerons l'opération qui met en liberté le groupe carbonyle préexistant dans la molécule (et par extension les équations chimiques qui la représentent sur le papier). Nous insistons sur le mot « préexistant »² parce que certains dégagements d'oxyde de carbone peuvent être le résultat de phénomènes d'oxydation, et non plus de dédoublements, qui détachent le groupe carbonyle.

Bien que voisins de constitution, les groupes CO et CO₂ sont très différents par la manière dont on peut les détacher des combinaisons organiques qui les renferment. Ainsi,

¹⁾ Par exemple: *Wislicenus*, Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft. 27, 793 et 1091 [1894].

²⁾ *Bistrzycki* et *Siemiradzki*. Ber. 39, 51 [1906]. Note du bas de la page.

l'anhydride carbonique sera scindé, soit par la distillation sèche des acides ou de leurs sels de calcium, soit en chauffant le composé avec de la potasse en solution aqueuse, soit par d'autres moyens encore. La température nécessaire à cette décomposition n'atteint pas ordinairement une valeur très élevée. Au contraire, pour se dégager, l'oxyde de carbone exige généralement des conditions de réaction plus énergiques et des agents chimiques plus puissants. En regard de la facilité avec laquelle se libère le gaz carbonique, la littérature n'offre jusqu'ici que de rares exemples de décarbonylation. Le résultat des expériences dépend de quantité de facteurs encore peu connus et il n'a pas été possible jusqu'à présent de relier les faits observés par une loi générale nette et précise. Une exception toutefois en faveur de la décarbonylation des acides tertiaires qui se produit dans des conditions bien déterminées, comme l'ont établi Bistrzycki et ses élèves.

Les recherches de Bistrzycki et de Siemiradzki¹ en particulier ont montré que le dégagement d'oxyde de carbone peut s'effectuer dans un grand nombre de classes de composés. Aux résultats consignés par ces auteurs viennent s'ajouter les relations des nombreuses observations faites avant eux, depuis le moment où Döbereiner² indiqua que l'acide malique et ses sels, chauffés avec de l'huile de vitriol, donnent de l'oxyde de carbone.

Le travail de compilation sur ce vaste problème s'arrête au commencement du mois de mars 1908. Malgré l'abondante documentation qui complète ses investigations personnelles, Siemiradzki fait remarquer que l'étendue et la complexité de la question lui permettaient difficilement d'en faire un exposé exempt de lacunes bibliographiques.

Quant à nous, nous avons extrait des traités et des publications, dans la mesure de nos moyens, tout ce que

¹⁾ *Bistrzycki et Siemiradzki*. Ber. 39, 51 et suiv. [1906]. Ibid. 41, 1665 et suiv. [1908].

Voir aussi: *Siemiradzki*: Thèse de doctorat. Fribourg (Suisse) [1908]

²⁾ Schweiger's Journ. f. Chem. und Physik. 26, 276 [1819].

l'on a écrit depuis lors sur la décarbonylation des *composés aldéhydiques et cétoniques* en général, sans nous limiter à une seule série et à une seule méthode. Nous avons pris la bibliographie au point où l'avait laissée Siemiradzki et nous l'avons conduite jusqu'aux plus récentes communications sur la matière. Nous nous sommes bornés à étudier expérimentalement la décarbonylation dans deux classes de composés seulement, les aldéhydes et les cétones et, de préférence, nous avons fait porter nos recherches sur les composés de la série cyclique. En effet, les résultats obtenus par Bistrzycki et Fellmann¹, dont nous continuons les observations, et la constitution particulière de ces composés nous faisaient prévoir des conclusions plus intéressantes que dans la série aliphatique.

¹) Ber. 43, 772 et suiv. [1910].

Fellmann, Thèse de doctorat, Fribourg (Suisse), page 52 et suiv. [1910].

Les divers modes de décarbonylation.

I. La chaleur et les catalyseurs.

Si l'on soumet certains composés oxygénés à l'action de la chaleur seule, ou si l'on combine cette action à celle d'agents catalytiques appropriés, on obtient des dédoublements moléculaires et, parmi les produits de décomposition de ces composés on trouve de l'oxyde de carbone.

Par une longue série d'expériences, Ipatiew a établi les conditions dans lesquelles se faisait ce dédoublement et en a proposé une explication. L'essentiel de ses observations est rappelé dans le travail de Bistrzycki et Siemiradzki¹, ainsi qu'un résumé des recherches analogues poursuivies par d'autres savants. (Nef, Senderens, Tischtschenko.).

Dans une communication plus récente, Ipatiew² montre que l'alcool benzylique, chauffé dans un tube de fer à 400° se dédouble en aldéhyde benzoïque et hydrogène. Une décomposition ultérieure transforme la benzaldéhyde en oxyde de carbone et benzène, tandis que l'hydrogène réduit l'alcool benzylique non encore décomposé en toluène et dibenzyle.

Les catalytiques n'ont pas tous la même influence sur le dédoublement des aldéhydes en oxyde de carbone et hydrocarbures saturés³. Le plus actif est le nickel,

¹⁾ Ber. 39, 65, Remarques [1906].

Voir aussi *Siemiradzki*. Thèse de doctorat, page 94 et suivantes.

²⁾ *Ipatiew*, Ber. 41, 995 [1908].

³⁾ *W. Ipatiew*. Chem. Zentral-Blatt. 1908. II. 1098.

ensuite viennent, par ordre décroissant, le cobalt, le fer et enfin le manganèse dont le rôle est à peu près nul.

A la température de 530°—570°, l'acide acétique subit également une transformation en cétone et hydrogène. La cétone, à son tour, se dédouble au moment de sa formation en oxyde de carbone et en hydrocarbures saturés et non saturés¹. Cette décomposition ressemble donc à celle de la benzaldéhyde.

Les vapeurs de formaldéhyde se décomposent presque totalement en hydrogène et en oxyde de carbone. Cette décarbonylation ne se fait qu'au-dessus de 500° et la réaction est réversible².

Armand Gautier³ est arrivé au même résultat en faisant passer des vapeurs de formaldéhyde dans un tube de porcelaine à la température de 800°. Il obtint un mélange d'hydrogène et d'oxyde de carbone. Le dédoublement se fait suivant l'équation :



On est redevable à Paul Sabatier et à J.-B. Sendelrens⁴ d'une nouvelle méthode d'hydrogénéation des composés organiques qui consiste à faire passer dans un tube en verre renfermant un certain métal obtenu par réduction de son oxyde un courant de vapeurs de la substance qui doit subir l'hydrogénéation. Ces vapeurs sont entraînées d'une façon régulière par un courant d'hydrogène chimiquement pur et sec. Ces savants constatèrent⁵ que des vapeurs d'alcool éthylique, au contact de certains métaux réduits et chauffés à température convenable, donnent naissance à de l'aldéhyde. Celle-ci est détruite à température plus élevée et l'on recueille des produits gazeux (méthane, oxyde de carbone, hydrogène).

¹⁾ Chem. Zentral-Blatt. 1908 II, 1099.

²⁾ Bone et Smith. Journal of the Chem. Soc. 87, 911 [1905].

Walther Löb. Ber. 37, 395 [1904].

³⁾ Comptes rendus. 150, 1725 [1910].

⁴⁾ Annales de Physique et de Chimie 4 [8], 399 [1905].

⁵⁾ Comptes rendus. 136, 738 [1903].

Les agents catalysateurs employés par Sabatier et Senderens sont, par ordre d'activité décroissante :

Nickel réduit (Destruction de l'aldéhyde à 178°).

Cuivre réduit (Destruction de l'aldéhyde à 420°).

Cobalt réduit.

Mousse de platine.

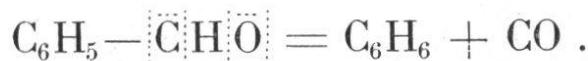
Ces expériences étendues à d'autres alcools¹ primaires forméniques ont confirmé leurs conclusions premières, à savoir la formation puis la destruction d'une aldéhyde avec dégagement d'oxyde de carbone et formation d'un carbure forménique.

Les alcools secondaires donnent des cétones dont la stabilité est plus grande que celle des aldéhydes.

Les alcools tertiaires² ne donnent ni aldéhydes, ni cétones.

Inversément, en dirigeant sur du nickel maintenu à température relativement basse des vapeurs d'aldéhydes forméniques, on obtient des alcools primaires par fixation d'hydrogène³. Mais si l'on élève trop la température il se fait une décarbonylation de l'aldéhyde et on recueille de l'oxyde de carbone⁴. Cette température est de 220° si l'on emploie le nickel comme réducteur.

Avec les aldéhydes cycliques, la réaction est la même. A 220°, l'aldéhyde benzoïque⁵ donne du benzène et de l'oxyde de carbone suivant l'équation :



L'oxyde de carbone recueilli est pur.

Cette dissociation de la benzaldéhyde par la chaleur avait déjà été constatée longtemps auparavant par Barreswill et Boudault⁶, qui, en faisant passer ses va-

¹⁾ Comptes rendus, 136, 921 [1903].

²⁾ Ibid. page 984.

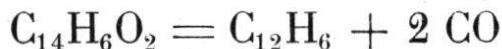
³⁾ Ibid. page 395.

⁴⁾ Comp. page 143.

⁵⁾ Annales de Physique et de Chimie, 4 [8], 474 [1905].

⁶⁾ Ann. der Chemie, 52, 360 [1844].

peurs sur une couche de pierre ponce au rouge, remarquent la formation de benzène et d'oxyde de carbone d'après l'équation (notation ancienne) :



Essence d'amandes amères = Benzène + oxyde de carbone.

Sabatier et Sanderens¹ ont observé que, dans un courant d'hydrogène, la propanone est dissociée d'une manière plus complexe que la benzaldéhyde. La température est également plus élevée (270°), et l'on recueille de l'oxyde de carbone, de l'anhydride carbonique, du méthane et de l'éthylène.

La décomposition de l'alcool benzylique a été opérée en dirigeant ses vapeurs sur du nickel maintenu entre 210° et 235°. On ne recueille pas d'aldéhyde benzoïque dans les produits liquides, mais seulement de l'eau et un mélange de benzène, de toluène et de carbures cyclohexaniques². Les produits gazeux se composent d'oxyde de carbone, d'anhydride carbonique, de méthane et d'hydrogène. Cette décomposition de l'alcool benzylique est donc moins simple que celle de l'aldéhyde correspondante. En la rapprochant de l'observation d'Ipatiew qui indique que l'alcool benzylique n'est dédoublé en benzaldéhyde et hydrogène qu'à 400°³, on remarque immédiatement la réduction puissante exercée par l'hydrogène en présence du nickel réduit agissant comme catalyseur.

La déslocation des composés organiques dans un courant d'hydrogène, par le cuivre réduit, est beaucoup moins énergique⁴. Ainsi l'alcool benzylique n'est dédoublé en benzaldéhyde et hydrogène qu'au voisinage de 300°; au-dessus de 380° la réaction est plus compliquée. Le mé-

¹⁾ Annales de Physique et de Chimie, 4 [8], 474 (1905).

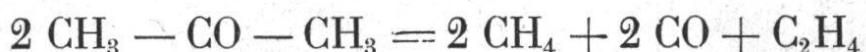
²⁾ Ibid. 4 [8], 399 (1905).

³⁾ Comp. page 143.

⁴⁾ Sabatier et Sanderens. Annales de Physique et de Chimie, 4 [8], 464 (1905).

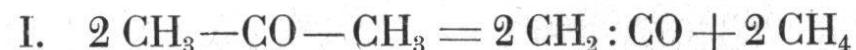
lange gazeux renferme de l'hydrogène, de l'oxyde de carbone et de l'anhydride carbonique.

Barbier et Leroux¹ ont étudié la décomposition de l'acétone passant dans un tube de cuivre chauffé au rouge vif (environ 1000°). L'analyse des produits gazeux les a conduits à formuler l'équation de dissociation de la manière suivante :



La même expérience, répétée avec la benzophénone et l'acétophénone donne naissance également à un dégagement gazeux avec présence prédominante d'oxyde de carbone.

A quelques années de distance, Schmidlin et Bergmann² ont repris ces recherches sur le dédoublement de l'acétone dont ils faisaient passer les vapeurs dans un tube de verre rempli de morceaux d'argile et chauffé à 500—600°. Ils recueillirent comme produits de dédoublement du cétène et du méthane. Mais le cétène est un produit intermédiaire, car si l'on élève la température au-dessus de 600° il est décomposé à son tour en oxyde de carbone et éthylène. La décarbonylation de l'acétone se fait donc en deux phases :



Nous remarquerons une fois de plus l'action favorisante du catalyseur qui, dans le cas actuel, permet d'opérer à une température beaucoup plus basse et d'isoler un produit intermédiaire.

Le départ d'oxyde de carbone peut être obtenu, même à température relativement basse, mais alors la décomposition n'est pas complète et ne va pas jusqu'aux combinaisons à constitution simple telles que le méthane, l'éthane, l'éthylène etc....

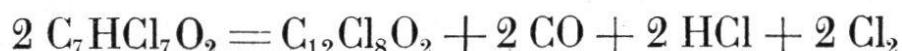
Ainsi l'aldéhyde méta-oxybenzoïque heptachlorée³ dont

¹⁾ Bulletin de la Société chimique 46 [2], 268 (1886).

²⁾ Ber. 43, 2821 [1910].

³⁾ Zincke et Brøeg. Liebig's Annalen, 363. 229 et 237 [1908].

nous donnons plus loin la préparation et la formule de constitution¹ fournit, quand on la chauffe à 240°, un composé $C_{12}Cl_8O_2$ qui, vraisemblablement, est un dérivé du diphenyle. La formation de ce corps binucléaire peut être représentée par l'équation suivante :



Dans cette décarbonylation, les auteurs, Zincke et Broeg, n'indiquent pas s'ils ont caractérisé le dégagement d'oxyde de carbone par ses réactifs ordinaires.

D'autre part, on sait, depuis longtemps déjà², que le camphre dont nous donnons plus loin la formule (p. 152), se décompose, lorsqu'on le chauffe pendant 20 à 22 heures à une température assez élevée (350°), en donnant un gaz brûlant avec une flamme bleue qui, vraisemblablement, est de l'oxyde de carbone.

Haller³, en opérant à la même température, mais en chauffant pendant des intervalles de un à huit jours, a constaté que le camphre se décompose, tantôt en partie, tantôt en totalité, en donnant un liquide brun noirâtre et des torrents de gaz brûlant avec une flamme bleue.

Malheureusement, dans ces deux expériences, il n'a pas été fait de recherches soit qualitatives, soit quantitatives et nous sommes réduits à des présomptions sur la nature du gaz formé.

II. L'Electricité.

L'énergie électrique est également capable de produire le dédoublement de certaines aldéhydes lorsqu'on l'emploie sous forme de décharges silencieuses.

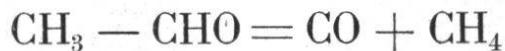
L'acétaldéhyde, en passant dans l'ozonisateur de Berthelot, est dédoublé en volumes égaux d'oxyde de carbone

¹⁾ Voir page 161 de ce travail.

²⁾ *de Montgolfier*. Ann. de Chimie et de Physique 64 [1878], [5], 14.

³⁾ Voir dans *Wurtz*: Dictionnaire de Chimie pure et appliquée, Suppl. II, vol. 2, page 896.

et de méthane¹. Comme produits accessoires, on trouve un peu d'hydrogène et d'éthylène. La décomposition principale se fait d'après l'équation très simple :



Dans ses recherches sur l'assimilation de l'acide carbonique par les plantes, Walter Lœb² a été amené à étudier l'action de l'effluve électrique sur un mélange de vapeurs de formaldéhyde et de vapeurs d'eau. L'aldéhyde se décompose en oxyde de carbone et d'hydrogène à la température ordinaire. Mais la réaction est réversible. Russ³ a renouvelé l'expérience, à la température de 150°, dans le but d'écartier l'action de l'eau qui peut déterminer des réactions accessoires ; il a reconnu que la réaction se poursuivait dans les mêmes conditions de réversibilité et que la décomposition par la chaleur seule n'a pas lieu à cette température.

Losanitsch⁴ a dédoublé également le méthylal — $\text{CH}_2(\text{OCH}_3)_2$ — sous l'action de l'effluve, en oxyde de carbone et méthane, accompagnés d'un peu d'hydrogène et d'une petite quantité d'hydrocarbures non saturés formés à partir du méthane. Il a remarqué de même un dégagement gazeux en soumettant l'acétal — $\text{CH}_3 - \text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ — à un traitement semblable, mais il n'en donne pas la composition.

Alexandre de Hemptinne⁵ a imaginé un appareil de construction fort simple qui lui permit d'analyser facilement les produits gazeux formés dans la décomposition par l'électricité d'une série de corps dont il voulait connaître le mode de dissociation. Un appareil de Lecher lui fournissait l'énergie électrique nécessaire. Dans ces con-

¹⁾ *Losanitsch*. Ber.... **42**, 4397 [1909]. **43**, 1871 [1910].

²⁾ *Zeitschrift für Electrochemie*. **11**, 745 [1905]. **12**, 282 [1906].

³⁾ *Zeitschrift für Electrochemie*. **12**, 412 [1906].

⁴⁾ Ber... **43**, 1871 [1910].

⁵⁾ *Zeitschrift für physikalische Chemie*. **25**, 284 et suiv. [1898].

ditions, il a trouvé que la molécule d'acétaldéhyde — $\text{CH}_3\text{-CHO}$ — est scindée en oxyde de carbone, hydrogène et méthane et que la proportion de ces gaz est la suivante :

Oxyde de carbone	41 %
Hydrogène	20 %
Méthane	39 %

Il est intéressant de constater que les résultats trouvés par Losanitsch, onze ans plus tard, coïncident très sensiblement avec ceux de Hemptinne.

La paraldéhyde — $(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_3$ — qui est le polymère de l'acétaldéhyde, subit une décomposition plus complexe :

Anhydride carbonique	4 %
Hydrocarbures en C_nH_{2n}	8 %
Oxyde de carbone	36 %
Hydrogène	27 %
Méthane	25 %

Les produits de dédoublement de l'aldéhyde propylique sont de même nature, à cette restriction près qu'au lieu du méthane seul, on recueille en outre de l'éthane. Voici d'ailleurs les chiffres indiquant le rapport de ces divers gaz entre eux :

Anhydride carbonique	1.5 %
Hydrocarbure en C_nH_{2n}	3.0 %
Oxyde de carbone	43.5 %
Hydrogène	12.0 %
Hydrocarbures ($\text{C}_2\text{H}_6 + \text{CH}_4$)	40.0 %

L'acétone, son isomère, donne les mêmes produits de dédoublement, mais la proportion d'oxyde de carbone est plus forte :

Anhydride carbonique	2.0 %
Hydrocarbures en C_nH_{2n}	1.5 %
Oxyde de carbone	48.5 %
Hydrogène	11.0 %
Hydrocarbures ($\text{C}_2\text{H}_6 + \text{CH}_4$)	37.0 %

Il serait naturel de penser que le glyoxal qui est une di-aldéhyde — CHO.CHO — fournit en se décomposant une grande quantité d'oxyde de carbone. L'expérience a prouvé le contraire :

Anhydride carbonique	26 %
Hydrocarbures en C_nH_{2n}	7 %
Hydrogène	67 %

A. de Hemptinne explique cette anomalie en admettant que la molécule de glyoxal est dédoublée en $C_2H_2 + O_2$ et que, dans une réaction secondaire, il se forme de l'anhydride carbonique et de l'eau. L'acétylène donne de l'hydrogène sous l'influence des oscillations électriques.

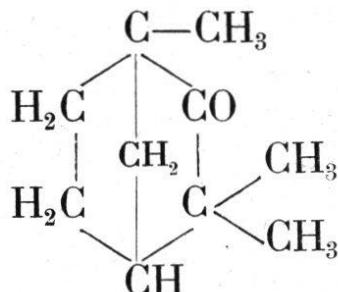
III. La Lumière.

Le rôle de la lumière comme agent de décomposition est connu depuis bien longtemps, et l'on sait couramment que, parmi les radiations qui composent le spectre solaire, les rayons violets et ultra-violets ont des actions chimiques nettement établies.

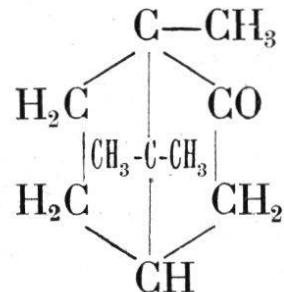
Giacomo Ciamician et P. Silber¹ ont entrepris quantité d'expériences pour étudier l'influence de la lumière solaire sur les composés les plus variés. En exposant à la lumière, depuis le mois de mai au mois de janvier, du fenchone contenu dans un tube fermé, ces auteurs constatèrent que 150 grammes de substance mélangée à 450 g. d'alcool et à 300 g. d'eau fournissent à côté d'autres produits, liquides ou solides, un litre d'un mélange gazeux constitué principalement par de l'oxyde de carbone qui fut caractérisé par ses réactions analytiques ordinaires (flamme bleue — absorption par le chlorure cuivreux et spectre d'absorption de la carboxyhémoglobine). Ce fait est d'autant plus remarquable que le camphre, très sem-

¹) Ber... 43, 1347 [1910].

blable au fenchone par sa formule de constitution ne donne pas une décomposition analogue.



Fenchone.¹⁾



Camphre.

On ne sait pas encore par quel stade de régression on arrive à la décarbonylation du fenchone.

La même expérience effectuée sur d'autres cétones ne donna que des résultats négatifs.

Quelques composés organiques, certaines aldéhydes et certaines cétones entre autres peuvent subir une dislocation moléculaire accompagnée d'une décarbonylation lorsqu'on les soumet à l'action photochimique des rayons violets et ultra-violets du spectre.

Daniel Berthelot et Henri Gaudechon produisent ces radiations lumineuses à l'aide d'une lampe en quartz à vapeurs de mercure. (Lampe Heræus ou lampe Westinghouse). Ils ont imaginé d'appliquer ces propriétés des rayons violets et ultra-violets à l'étude de l'assimilation chlorophyllienne dans le règne végétal et de rechercher si la seule influence de la lampe à mercure pouvait remplacer la chlorophylle dans la fixation de l'eau et de l'anhydride carbonique et réaliser ainsi « *in vitro* » la synthèse des hydrates de carbone.

Dans une note à l'Académie des Sciences²⁾, ils signalent, comme réalisés, la décomposition de l'anhydride carbonique en oxygène et oxyde de carbone, la décomposition de l'eau en hydrogène et oxygène et leur reconstitution,

¹⁾ Pour la formule du fenchone voir *Semmler*. *Chemiker-Zeitung* 29, 1313 [1905]. Voir aussi *Semmler*: *Die Ätherischen Öle*, III^e vol., 575 [1906].

²⁾ *Comptes rendus*, 150, 1691 [1910].

la synthèse de l'aldéhyde formique par combinaison de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène et le dédoublement de cette aldéhyde, enfin la synthèse de la formamide à partir de l'oxyde de carbone et du gaz ammoniac.

Dans une nouvelle communication, D. Berthelot et Gaudéchon¹ font remarquer, entre, autres que la température de la réaction photochimique est abaissée de beaucoup et que sa vitesse est accélérée. Des solutions sucrées à 10% ont été exposées durant 10 heures à la lampe à vapeurs de mercure. Au bout de ce temps, on fit l'analyse des produits gazeux et on trouva que, des sucres employés, lévulose, glucose, maltose et saccharose, c'était le lévulose, sucre à fonction cétonique qui donnait la plus grande quantité d'oxyde de carbone, puis venait le saccharose. Le glucose et le maltose donnaient la même quantité de gaz (CO). Ce fait n'a rien de surprenant puisque le maltose se dédouble en deux molécules de glucose. Dans ces expériences, la température ne s'élevait qu'à 80—90°.

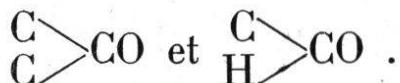
Les rayons violets et ultra-violets produisent une décomposition profonde que l'on peut comparer à celle de l'électrolyse ou de la fermentation². Ils agissent sur les matières organiques en donnant toujours comme produits ultimes, à côté de l'hydrogène et du méthane de l'oxyde de carbone dont la proportion varie avec la fonction chimique considérée. En comparant l'action de la lampe à mercure sur les trois premiers homologues des fonctions alcooliques, aldéhydiques et acides, on remarque que ce sont les aldéhydes qui subissent le plus complètement la décarbonylation.

Un phénomène vraiment remarquable est la décomposition presque immédiate de l'acétone qui fournit un abondant volume d'oxyde de carbone. On doit considérer ici une aptitude toute particulière du groupe carbonyle à se détacher de certains composés cétoniques sous l'influence

¹⁾ Comptes rendus, 151, 395 [1910].

²⁾ Daniel Berthelot et Gaudéchon. Ibid. 151, 480 [1910].

des radiations ultra-violettes. Le même fait a été signalé plus haut à propos du lévulose. La décomposition des cétones¹ ne donne pas d'hydrogène, celle des aldéhydes en fournit au contraire. Cette particularité montre bien la différence de constitution des groupements fonctionnels



Les auteurs font remarquer en outre que « la proportion d'oxyde de carbone par rapport à l'hydrogène augmente quand on avance dans la série : ainsi avec l'aldéhyde œnanthylique le gaz dégage 93 % d'oxyde de carbone.

« L'aldéhyde acrylique (acroléine), corps à fonction éthylénique — $\text{CH}_2 : \text{CH} \cdot \text{COH}$ — qui se polymérise spontanément en quelques jours sous forme d'un solide jaune-brun, commence à manifester cette condensation, au bout de quelques minutes, sous l'action des rayons ultra-violets ; il dégage un gaz formé de 80 vol. $\text{CO} + 5$ vol. $\text{CO}_2 + 5$ vol. $\text{H}_2 + 10$ vol. d'un carbure éthylénique absorbable par le brome.

« Le citral $\text{C}_9\text{H}_{15}\text{COH}$, aldéhyde plus élevée à fonction éthylénique, dégage 90 vol. $\text{CO} + 10$ vol. H_2 . »²

Le camphre, composé cétonique qui, d'après les expériences de Ciamician et Silber, ne met pas d'oxyde de carbone en liberté lorsqu'on l'expose aux rayons solaires (p. 151) fournit, par la photolyse un gaz formé des $5/6$ d'oxyde de carbone et de $1/6$ de méthane.

L'activité de la décomposition photolytique se ralentit à mesure que l'on avance dans une même série de corps à structure linéaire : les termes élevés, comme l'alcool éthylénique, — $\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_{14} - \text{CH}_2\text{OH}$ — donnent de 10 à 20 fois moins de gaz que les premiers termes (éthylique, propylique, butylique). Cette remarque est générale pour les alcools, les aldéhydes et les acides³.

¹⁾ Berthelot et Gaudichon. Comptes rendus, 151, 1351 [1910].

²⁾ Ibid. 151, 1351 [1910].

³⁾ Ibid. 151, 1350 [1910].

Dans les acides à fonction cétonique¹, la décomposition ne suit pas une loi générale. Ainsi l'acide pyruvique : $\text{CH}_3\text{—CO—COOH}$ ne donne par la photolyse que de l'anhydride carbonique comme produit gazeux, tandis que l'acide lévulique, acide γ -cétonique :



donne un mélange de 30 volumes d'anhydride carbonique, 33 volumes de carbures gazeux et 37 volumes d'oxyde de carbone.

Le dédoublement de l'acide pyruvique au moyen de l'acide sulfurique fournit au contraire, d'après Bistrzycki et Siemiradzki² une grande quantité d'oxyde de carbone. Le rendement devient même quantitatif, si le groupe méthyle est remplacé par un groupe phényle (acide benzoylformique : $\text{C}_6\text{H}_5\text{—CO—COOH}$). Voici d'ailleurs les chiffres mentionnés par ces auteurs :

Quantité de CO calculée d'après la formule	18.66 %.
Quantité de CO obtenue	18.31 %.

Les mêmes recherches photolytiques³ tentées par Berthelot et Gaudechon sur des composés de la série cyclique ont donné des résultats constamment négatifs. « On n'obtient ni dégagement de gaz, ni transformation apparente du produit ». Les noyaux hétérocycliques, (pyrrol — furfural — pyridine) ainsi que ceux d'autres corps à constitution plus complexe (nicotine — cocaïne — caféine) sont également réfractaires à la photolyse. Si le composé cyclique possède une chaîne latérale, le dégagement gazeux a lieu, mais d'une manière très atténuée.

Cette facile décarbonylation des composés cétoniques avait été constatée quelques semaines auparavant dans une note publiée par MM. Henri Bierry, Victor Henri et Albert Ranc⁴. Ils employèrent du d-fructose purifié par

¹⁾ Comptes rendus. 152, 262, [1911].

²⁾ Ber. 39, 57 [1906].

³⁾ Comptes rendus. 152, 376 [1911].

⁴⁾ Ibid. 151, 316 [1910].

cristallisations répétées dans l'alcool absolu et ils en firent des solutions de 4 à 10% dans l'eau distillée qu'ils soumirent ensuite à l'action des rayons ultra-violets. Le mémoire à l'Académie décrit l'appareil employé et le mode opératoire suivi. Après 24 heures d'exposition, ils recueillirent pour 30 cm³ de solution, 37 cm³ de gaz formés par le mélange de 34,6 cm³ d'oxyde de carbone, de 0,7 cm³ de gaz absorbé par l'eau et caractérisé comme méthanal et 1,7 cm³ de gaz absorbé par la potasse. Dans les produits liquides, ils trouvèrent de l'aldéhyde formique et de l'alcool méthylique. La même expérience répétée avec des sucres à fonctions aldéhydiques (glucose — arabinose — galactose) fournit un dégagement gazeux extrêmement faible qui ne renferme qu'une infime proportion d'oxyde de carbone. La décarbonylation se fait aussi bien à froid qu'à chaud ; la température n'intervient ici que pour accélérer la vitesse du phénomène. Les auteurs terminent leur note par cette conclusion : « Sous l'influence des rayons ultra-violets, la molécule de d.-fructose subit une dégradation profonde jusqu'à formation d'aldéhyde formique et d'oxyde de carbone ; c'est la première fois que, sans ferment ni agents chimiques, on obtient une telle dégradation de ce sucre. »

En opérant à basse température et en solution très légèrement alcaline, Paul Mayer¹ n'a jamais observé la décomposition complète du sucre en oxyde de carbone, anhydride carbonique, hydrogène et méthane, comme l'ont constaté Berthelot et Gaudechon.

IV. L'Acide sulfurique.

On sait depuis longtemps, et les recherches de Biestrzycki et de ses élèves sont venues le confirmer, que l'acide sulfurique se comporte dans de nombreuses réactions comme un agent de décarbonylation et que, dans certains cas, le groupe carbonyle est détaché totalement. Cette propriété a été étudiée jusqu'ici plus spécialement

¹⁾ Biochemische Zeitschrift, 32, 7 [1911].

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

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

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

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

La pentadécylo-p-tolylcétone² qui a pour formule :



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

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

¹⁾ Ber. 39, 51 [1906].

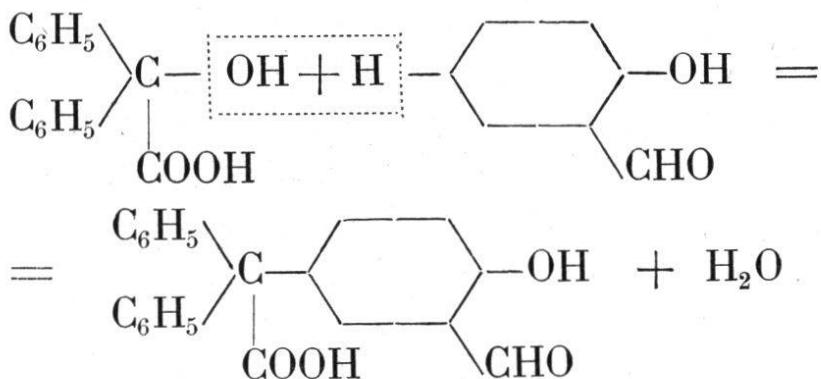
²⁾ Krafft. Ber. 21, 2266 [1888].

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

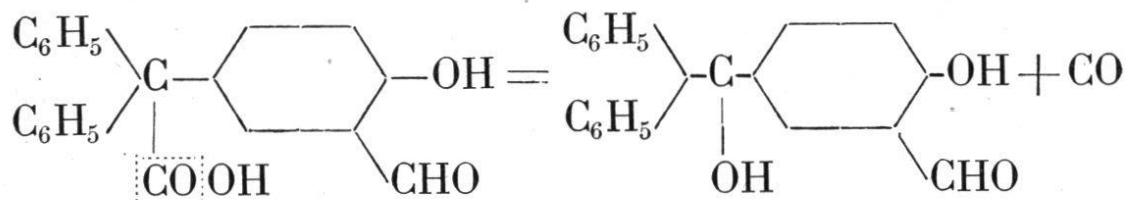
	Trouvé	Calculé pour $(C_6H_{12}O_6 + H_2O) \cdot CO$
CO	9,27 %	14,14 %

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

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



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



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

¹⁾ Ber. 43, 773 [1910].

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

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

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

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

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

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

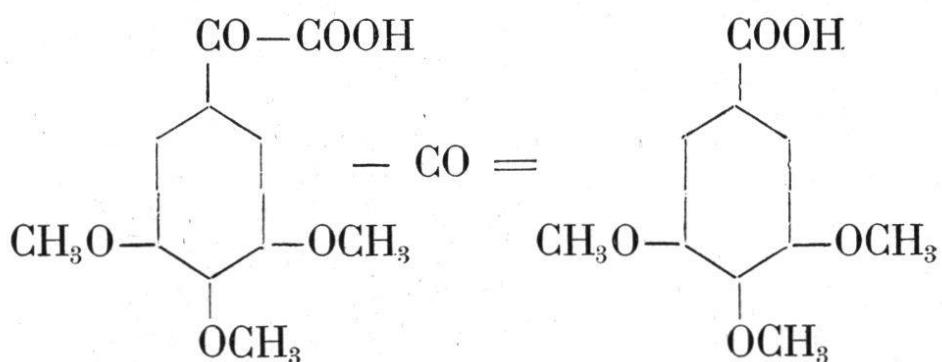
Dans l'étude de la synthèse de l'aldéhyde triméthylgallique, F. Mauthner³ a trouvé que l'acide 3.4.5 triméthoxyphényl-1-glycolique traité à l'ébullition par les acides ou les alcalis étendus se transforme par scission du groupe carbonyle en acide triméthylgallique. L'acide cétonique se dissout dans l'acide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

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

²⁾ Ber. 43, 772 et suiv, [1910].

³⁾ Ber. 41, 923 [1908].

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

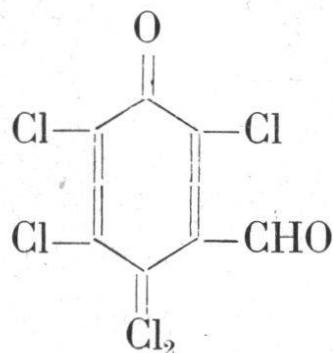


Il y a deux possibilités d'expliquer cette décarbonylation. On peut admettre une scission du groupement fonctionnel cétonique ($-\text{CO}-\text{COOH}$) ou un dédoublement du groupe carbonyle ($-\text{CO}-\text{COOH}$). Dans l'un et l'autre cas, le résultat est le même, mais la deuxième hypothèse paraît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

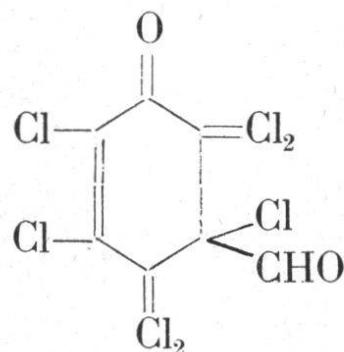
Enfin Biltz et Kammann² ont obtenu un composé pentachloré en faisant agir le chlore sur l'aldéhyde métoxybenzoïque en solution d'acide acétique à 90%. Sa formule de constitution est la suivante :

¹⁾ Voir plus haut page 17.

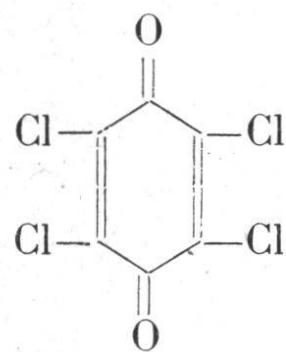
²⁾ Ber. 34, 4119 [1901].



Par une chloruration prolongée, on obtient le composé heptachloré¹



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



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



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

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

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

²⁾ Ber. 43, 1143 [1910].

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

V. Les autres agents chimiques.

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

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



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

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

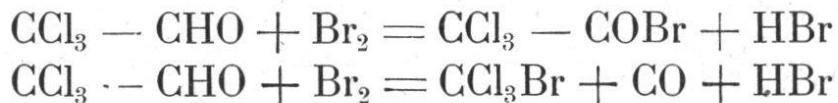
D'après A. Oglialoro³, on obtient également de l'oxyde de carbone comme produit de décomposition, en faisant agir une molécule de brome sur une molécule de chloral

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

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

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

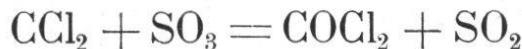
que l'on chauffe en tube fermé à 140°—150° jusqu'à disparition presque complète du brome. En même temps, il se forme du bromure de trichlorométhane, du bromure de l'acide trichloracétique et de l'acide bromhydrique :



On peut réaliser une autre décomposition du chloral au moyen de l'acide sulfurique fumant, à 10% de SO_3 , et en chauffant à 50°¹. On obtient alors des produits gazeux (acide chlorhydrique, oxyde de carbone, anhydride carbonique, anhydride sulfureux, oxychlorure de carbone) et du chlorure de sulfuryle. Le dédoublement se fait dans le processus suivant :



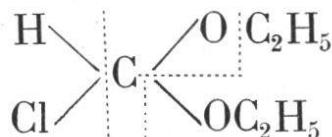
Le bichlorure de carbone est oxydé en même temps sous l'action de l'anhydride sulfurique.



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



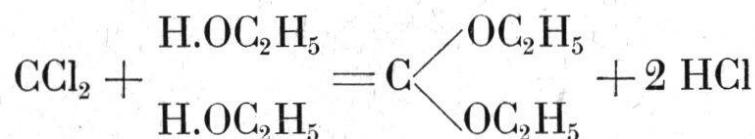
On peut rapprocher de l'action de la potasse sur l'hydrate de chloral, une réaction portant sur des composés de constitution analogue, celle de l'alcoolat de sodium sur le chloroforme. En effet, dans la préparation de l'ester orthoformique, (chloroforme et alcoolat de sodium), on recueille comme produit gazeux de l'oxyde de carbone. Cette décarbonylation serait due probablement, d'après T. Hullemann² à la décomposition d'un produit intermédiaire.



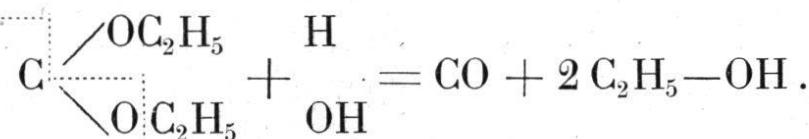
¹⁾ *J. Bæsken.* Chemisches Zentral-Blatt, 1910, I, 1002.

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

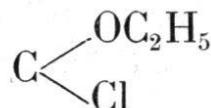
Mössler¹ a étudié d'une façon plus approfondie l'action de la potasse alcoolique concentrée sur le chloroforme. Avec de l'oxyde de carbone, on recueille de l'éthylène dans la proportion de 3 molécules d'oxyde de carbone pour une molécule d'éthylène et de l'acide formique. Il explique cette réaction en admettant la formation intermédiaire d'un bichlorure de carbone CCl_2 qui réagirait avec l'alcool pour donner des dérivés de l'oxyde de carbone analogues à ceux auxquels donne naissance l'acide carbonique



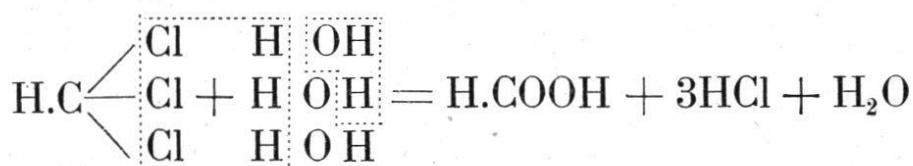
Par saponification de cet éther, on a de l'oxyde de carbone et de l'alcool



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



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

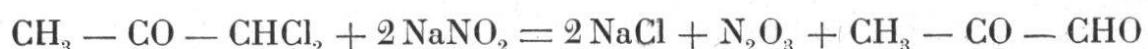


L'*a*-dichloracétone², traitée par le nitrite de sodium, ne donne pas, comme Wohl l'avait supposé du méthylgly-

¹⁾ Monatshefte für Chemie, 29, 573 [1908].

²⁾ A. Wohl. Ber. 41, 3606 [1908].

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

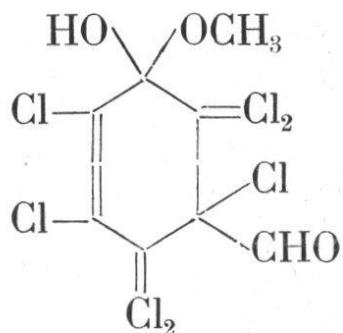


Si l'on chauffe pendant quelques heures, au réfrigérant à reflux, un mélange de 5 cm³. de dichloracétone, 7 g. de nitrite de sodium et 20 cm³. d'eau, on observe une vive effervescence et le dégagement gazeux est continu. L'analyse montre que le gaz est composé de :

CO ₂	28,6 %
CO	38,4 %
O ₂	12,4 %
Résidu	20,6 %
	100,0 %

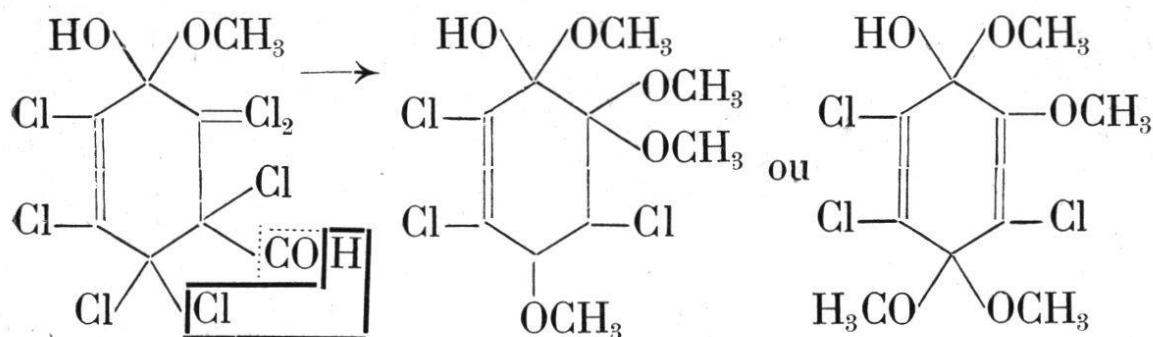
et qu'il s'est fait une décomposition complète. En remplaçant l'eau, comme solvant, par l'alcool méthylique dilué, le dédoublement se fait déjà à la température ordinaire ; l'addition d'une petite quantité de cuivre augmente l'intensité de l'effervescence.

On provoque une décarbonylation du composé obtenu par chloruration prolongée de l'aldéhyde méta-oxybenzoïque (page 161) en le traitant par une solution de sodium dans l'alcool méthylique¹. A une température de —10 à —12°, il se fait un produit d'addition qui a pour constitution :



Si l'on prolonge la réaction, 3 atomes de chlore sont remplacés par 3 groupes —OCH₃, et, en même temps, le groupe aldéhydique réagit avec un atome de chlore pour donner de l'oxyde de carbone et de l'acide chlorhydrique :

¹⁾ Zincke et Bræg. Liebig's Annalen, 363, 227 [1908].



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

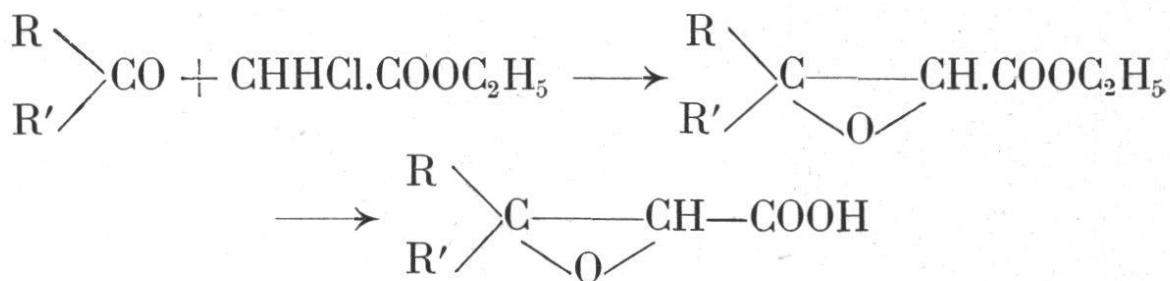
Nous avons déjà vu plus haut (p. 161) que l'aldéhyde métabenzoïque heptachlorée fournit également un dégagement d'oxyde de carbone quand on le traite par l'acide sulfurique ou quand on le chauffe à la température de 240°.

Harries et von Splawa-Neymann¹ ont préparé l'ozonide du pinène (dont la constitution n'est d'ailleurs pas exactement connue) en traitant par de l'ozone le pinène dissout dans l'acide acétique jusqu'à ce qu'une solution acétique de brome que l'on ajoute peu à peu ne soit plus décolorée. Si l'on chauffe lentement la solution acétique jusqu'à 90°, au bain-marie, on observe une ébullition tumultueuse et le dégagement d'un gaz qui brûle avec une flamme bleue — vraisemblablement de l'oxyde de carbone. Les auteurs croient qu'il s'est formé une aldéhyde pinonique, mais ils n'expliquent pas l'origine de ce dégagement gazeux. Nous ne pensons pas qu'il s'agisse dans ce cas d'une décarbonylation proprement dite, mais plutôt d'une oxydation.

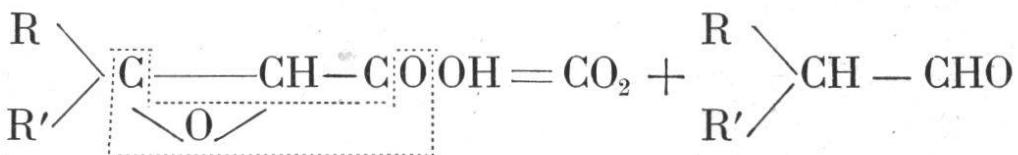
Les esters glycidiques β substitués, sont obtenus² au moyen de la condensation de l'ester monochloracétique avec les cétones, en employant l'éthylate de sodium, comme agent de condensation. La saponification de l'ester formé donne l'acide lui-même :

¹⁾ Ber., 42, 880 [1909].

²⁾ Darzens. Comptes rendus, 139, 1214 [1904].

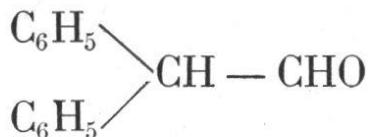


Les premiers termes de ces acides glycidiques ne sont pas stables. Ils se décomposent au moment de leur formation en anhydride carbonique et aldéhyde, réaction que Darzens explique par l'équation suivante :

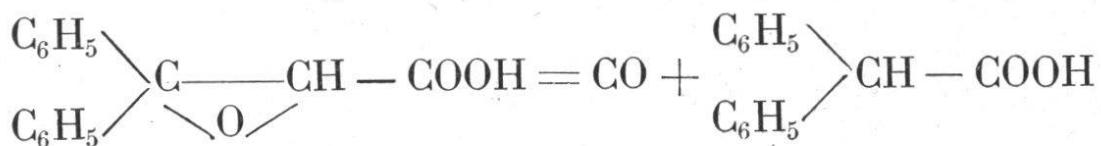


Cette décomposition s'effectue pour les termes supérieurs par la distillation dans le vide.

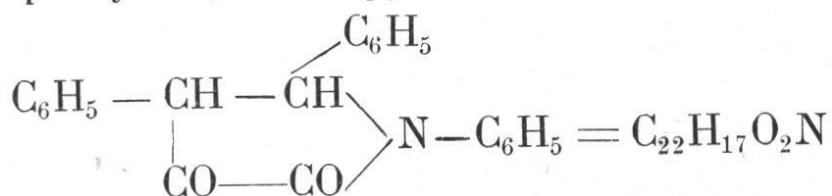
René Pointet¹ a voulu obtenir, à l'aide de cette méthode, l'aldéhyde diphénylacétique



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



W. Borsche² a observé qu'en soumettant le composé : *α*-*β*-N-triphenyl-*α*'-*β*'-dicetopyrrolidine



¹⁾ Comptes rendus **148**, 417—419 [1909].

²⁾ Ber. **42**, 4077 [1909].

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



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

PARTIE EXPÉIMENTALE

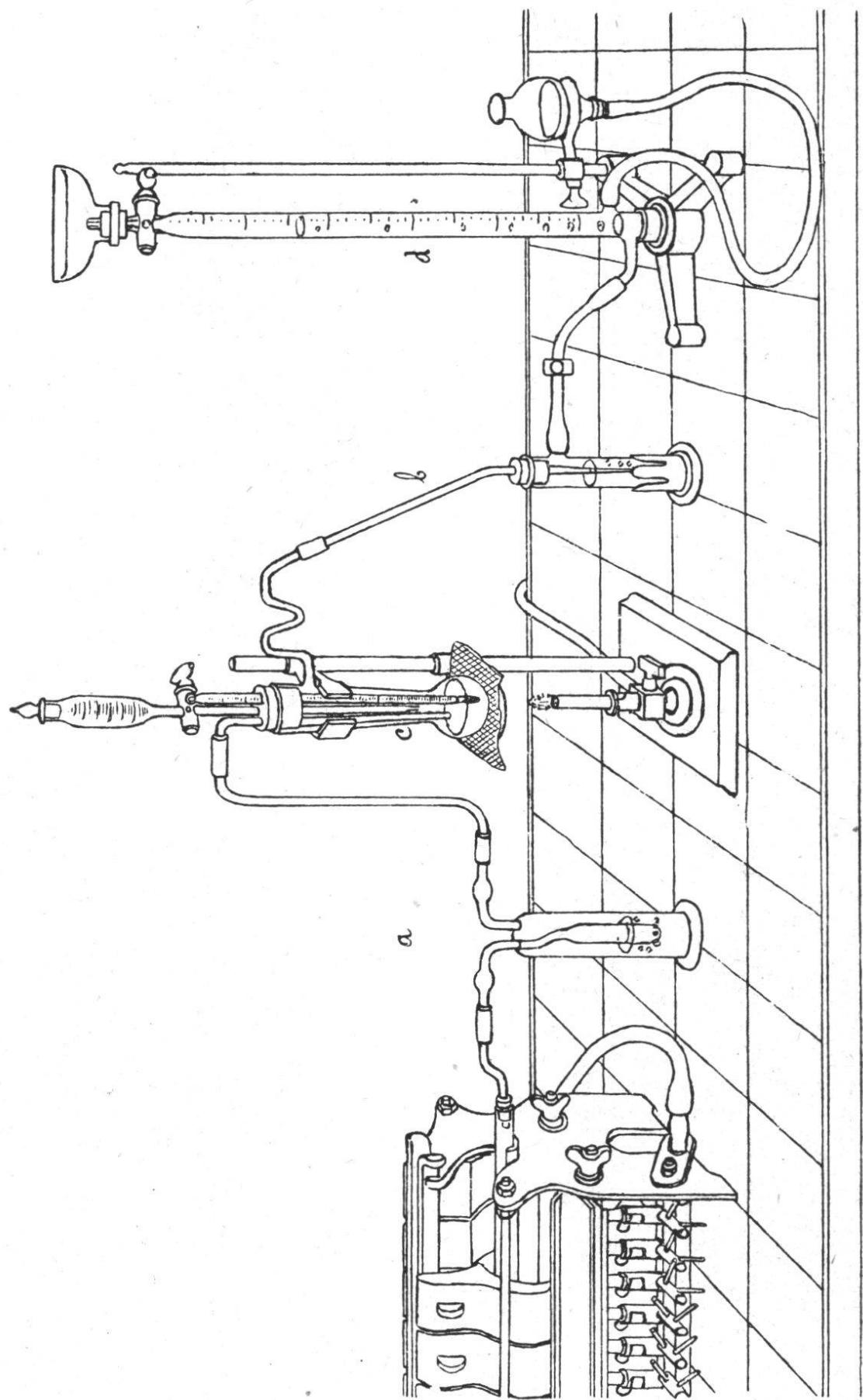
La méthode et les appareils employés dans nos décarbonylations sont ceux avec lesquels Bistrzycki et ses élèves ont réalisé leurs recherches analogues. Nous allons les décrire en détail.

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 sulfureux 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 prématuée de la potasse analytique par l'anhydride carbonique. On laisse couler lentement l'acide sulfureux 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].



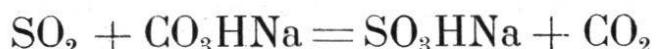
bonylation se fait déjà à froid. Dans la négative, on chauffe doucement le ballon jusqu'à ce qu'on ait atteint la température à laquelle se fait le dégagement d'oxyde de carbone. Dans la presque totalité de nos observations, cette température oscille entre 155° et 165°, tandis que la plupart des acides 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'écartez 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 déshydrogénéation 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 occultus 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 %. 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 :

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

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 Sie-miradzki² 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 dessication 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 toluiques. 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 toluiques, 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 toluique. 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 avions 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:	Températures		Finales
		Trouvé:	optimum de décarbonylation	
Aldéhyde benzoïque	C ₇ H ₆ O-CO	26,41 %	3,28 %	170 ° 210 °
Aldéhydes toluiques	$\left. \begin{array}{l} \text{ortho} \\ \text{meta} \\ \text{para} \end{array} \right\} \text{C}_8\text{H}_8\text{O-CO}$	$\left. \begin{array}{l} 23,33 \% \\ 3,73 \% \\ 15,46 \% \end{array} \right\}$	$\left. \begin{array}{l} 11,04 \% \\ 140 ^\circ \\ 160 ^\circ \end{array} \right\}$	$\left. \begin{array}{l} 230 ^\circ \\ 230 ^\circ \\ 140 ^\circ \end{array} \right\}$

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-tolue*.

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.

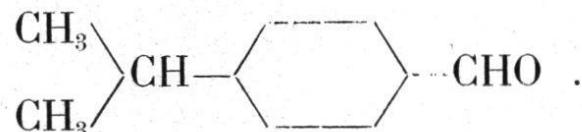
	Trouvé	Calculé pour C ₈ H ₈ O—CO
CO	5,78 %	23,33 %

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-toluiques 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°. 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° 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 — C₆H₄ — 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'avions 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 sâle, 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'écartez 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 dûe 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 C₇H₅O₃N—CO.

	I.	II.	
CO	3,57 %	3,23 %	18,54 %

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 $3,13 \text{ cm}^3$.

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 $115-120^\circ$, 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 $200-208^\circ$. 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 ($15,4-7,5$) =
 $7,9 \text{ cm}^3$. de gaz mesurés à la température de
 $17,5^\circ$ et sous 698 mm. de pression.

Quantité d'anhydride sulfureux dégagée 0 g. 1459, soit $50,9 \text{ cm}^3$.

II. 0,2050 g. de substance ont donné ($9,8-2,5$) =
 7 cm^3 . 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.

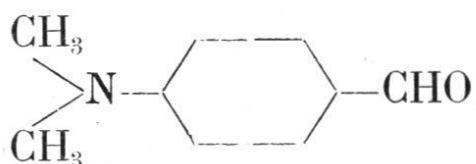
Quantité d'anhydride sulfureux dégagée 0 g. 3245, soit 113,4 cm³.

	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 toluiques 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 ₁₁ 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].

Nom du composé :	Calculé pour :	Trouvé :	Températures							
			optimum de décarbonylation	Finales						
Aldéhydes oxybenzoïques	ortho	<table> <tr> <td>I.</td> <td>14,72 %</td> </tr> <tr> <td>II.</td> <td>14,75 %</td> </tr> <tr> <td>III.</td> <td>14,85 %</td> </tr> </table>	I.	14,72 %	II.	14,75 %	III.	14,85 %	160°—170°	
I.	14,72 %									
II.	14,75 %									
III.	14,85 %									
	méta	Pas d'oxyde de carbone.		260°						
	para	<table> <tr> <td>I.</td> <td>17,16 %</td> </tr> <tr> <td>II.</td> <td>15,42 %</td> </tr> </table>	I.	17,16 %	II.	15,42 %	160°—170°	210°		
I.	17,16 %									
II.	15,42 %									

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 dédoublement.

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 avions chauffé très lentement le ballon et nous l'avions 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 dédoublement 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 %. 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-aldéhydotriphénylacétique 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 Katschawowski², 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], Remarque⁴).

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

Nous n'avons pas constaté, durant la décarbonylation № 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 $(CH_3)_2 SO_4$. 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'accentuer 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'éclairent 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) Rossel, 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.

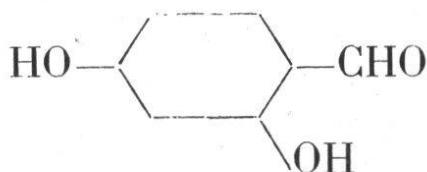
Trouvé:	Calculé pour C ₈ H ₈ O ₂ —CO:
I.	II.
CO 12,93 %	14,53 %
	20,59 %

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 décarbonylation 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 Berchelmann. 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 dégagement paraît commencer. Il est optimum vers 158° et la température de décarbonylation est maintenue entre 158° et 163°. A 165°, la solution sulfureuse 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.

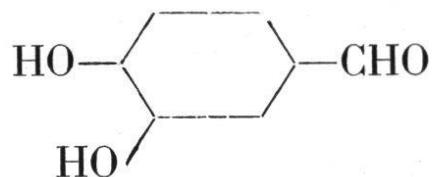
Versé dans l'eau, le contenu du ballon donne un liquide coloré qui, vu par transparence, paraît brun, et vert lorsqu'on le regarde à la lumière réfléchie.

- 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 $145-150^{\circ}$. 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 $180-185^{\circ}$. 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 $135-140^{\circ}$. Lorsque le dégagement d'oxyde de carbone se ralentit, on chauffe à $175-180^{\circ}$, puis à $200-205^{\circ}$.

La production d'anhydride sulfureux, très faible lorsque la température n'est qu'à $135-140^{\circ}$, devient très abondante à partir de $175-180^{\circ}$.

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.

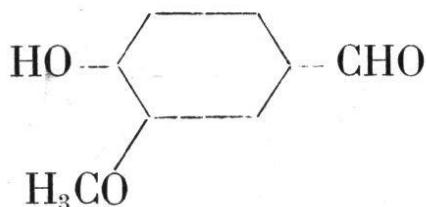
0,1990 g. de substance ont donné (44,6--9,2) == 35,4 cm³. de gaz mesurés à la température de 16° et sous la pression de 708 mm.

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 monométhylique 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 $180-190^{\circ}$ 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 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 $200-202^{\circ}$.

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.

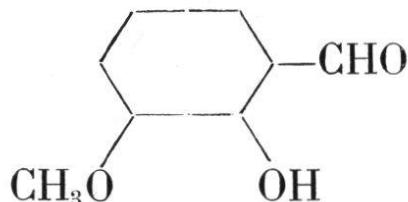
La quantité d'anhydride sulfureux recueillie dans le tube à bicarbonate est de 0 g. 4681, soit 163,5 cm³.

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. Nöelting¹. 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-vanillin 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 :

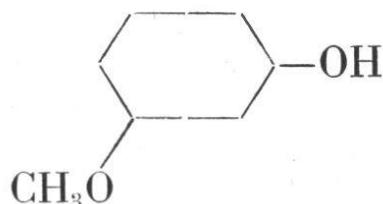
Calculé pour C₈H₈O₃—CO :

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 monométhylique 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 monométhylique 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 :
CO 0,34 %

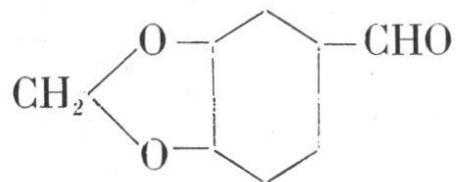
Calculé pour C₇H₈O₂ — CO :
22,58 %

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.

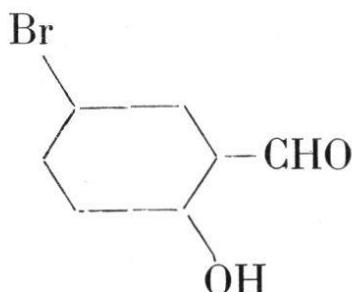
0,2131 g. de substance ont donné (20—1,7) =
18,3 cm³. de gaz mesurés à la température de
17° et sous la pression de 712 mm.

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.

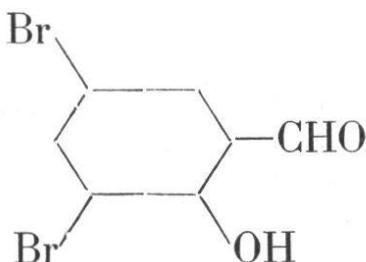
Trouvé :
CO 5,16 %

Calculé pour C₇H₅O₂Br—CO :
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 :

CO 5,01 %

Calculé pour C₇H₄O₂Br₂—CO :

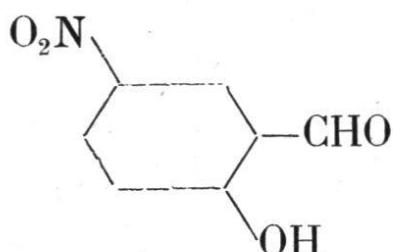
10,00 %

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 $21,2 \text{ cm}^3$.

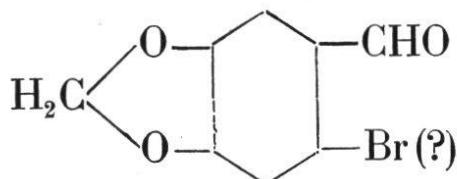
Le remplacement d'un atôme d'hydrogène de l'aldéhyde salicylique par un atome de brome a pour effet de diminuer le rendement en oxyde de carbone. On ne recueille plus que les 37,04 % du volume total calculé alors que l'aldéhyde salicylique fournit une quantité de gaz à peu près double, 64,35 %. Par contre, l'entrée d'un deuxième atome 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 bromé.



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.

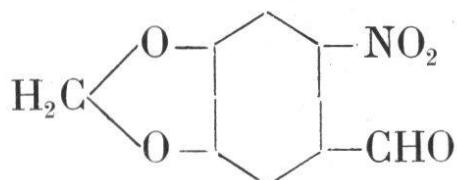
¹⁾ Ber., 24, 2593 [1891].

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.

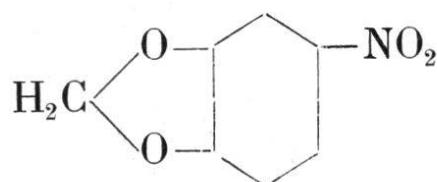
L'entrée d'un atome de brome ou d'un groupe nitré dans

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

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

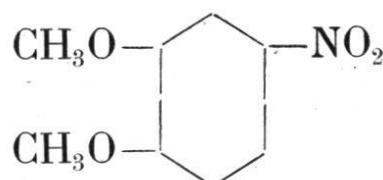
la formule du pipéronal par remplacement d'un atome d'hydrogène du noyau benzénique donne lieu aux mêmes différences que nous avons observées à propos de l'aldéhyde salicylique. La quantité d'oxyde de carbone mise en liberté dans le pipéronal atteint les 50,1 % du volume gazeux total. Cette proportion 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 :

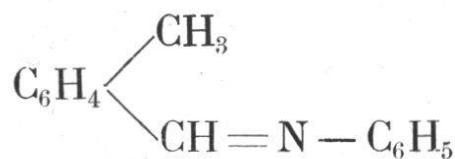


¹) Journ. of the Chem. Soc., 95, 1163 [1909].

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 paratolue (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'extract 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 toluylaldehyde-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 glacial. 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 toluylaldehyde-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 brûrir 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 toluyladéhyde-aniline employée dans cette décarbonylation a été cristallisée une deuxième fois dans l'alcool étendu. A 140°, la solution commence à brûner 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.

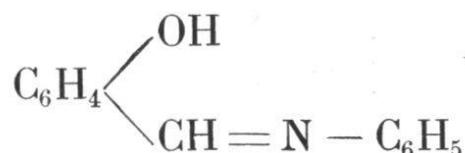
0,2414 g. de substance ont donné (4,1—1,75) =
2,35 cm³. de gaz mesurés à la température de
17° et sous 722 mm. de pression.

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.

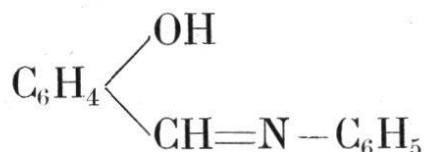
0,1892 g. de substance ont donné (11,2—1,8) = 9,4 cm³. de gaz mesurés à la température de 15° et sous 715 mm. de pression.

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 %. 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 sèchés entre plusieurs couches de papier à filtrer. La substance qui doit servir à la décarbonylation est soumise à la dessication 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 sérin. Vers 135 °, la solution commence à prendre une teinte plus foncée et, vers 145 °, elle brûnit 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.

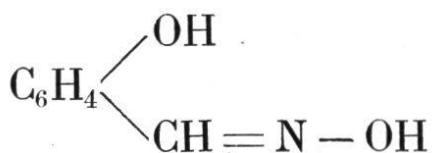
II. -- La salicylaldéhyde-aniline employée dans cette décarbonylation a été cristallisée une deuxième fois dans l'alcool à 96%.

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 % 6,91 %	14,21 %

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.

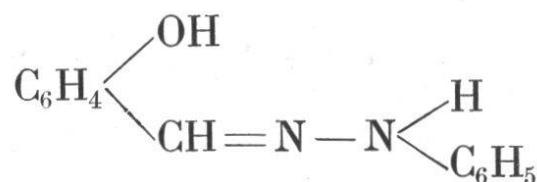
Le liquide du ballon est de couleur brun foncé et limpide ; versé dans l'eau, il donne une solution jaune très claire sans précipité.

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.

Salicylaldoxyde-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.

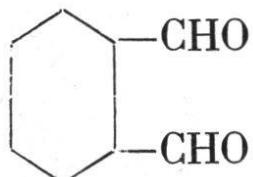
Nous devons signaler enfin l'anomalie que présente la décarbonylation de la p. toluylaldéhyde aniline. Alors que l'aldéhyde p. toluique est facilement décomposée à l'état libre, elle demeure réfractaire à l'action de l'acide sulfurique après sa combinaison avec l'aniline.

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 orthophthalique 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 %

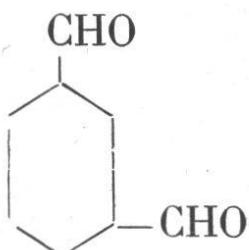
La quantité d'anhydride sulfureux dégagée durant l'expérience est de 0 g. 0180, soit 6,3 cm³.

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].

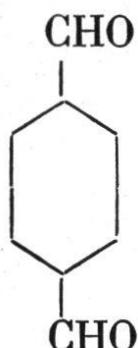
0,2993 g. de substance ont donné (1,3—0,75) = 0,55 cm³. de gaz mesurés à la température de 16,5° et sous 710 mm. de pression.

Trouvé :
CO 0,20 %

Calculé pour $C_8H_6O_2 - 2CO$:
41,79 %

La quantité d'anhydride sulfureux dégagée pendant l'expérience a été de 0,0152, soit $5,3 \text{ cm}^3$.

Aldéhyde téraphthalique,



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 téraphthalique 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.

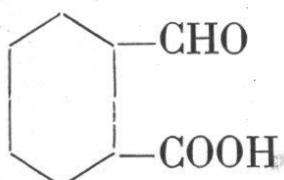
0,1992 g. de substance ont donné
2 cm³. de gaz mesurés à la température de
19° et sous la pression de 706,5 mm.

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

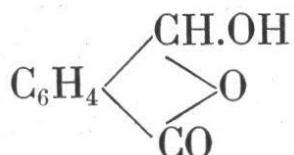
Mais ce chiffre est trop fort ; il doit être diminué de la quantité d'air que l'on trouve mélangée à l'oxyde de carbone dans toutes les décarbonylations. En effet, nous n'avons pas fait absorber le gaz par le chlorure cuivreux ammoniacal. Nous avons essayé d'en faire la combustion, malheureusement le 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-phthalaldéhydique existe en solution sulfurique sous forme d'éther d'un composé tautomère

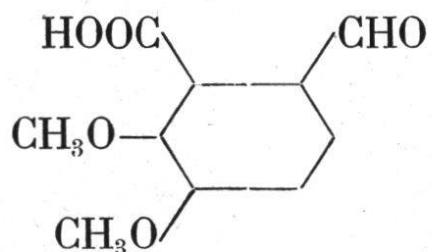


¹⁾ Ber. 43, 776 [1910].

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-benzènecarbonique 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

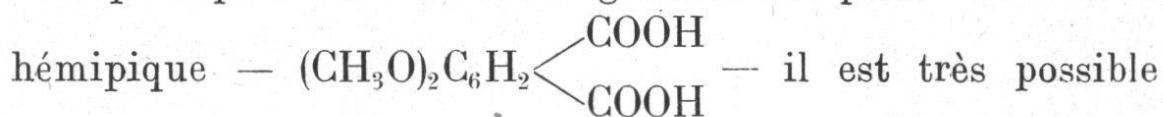
¹⁾ Journ. Chem. Soc. New Series I, 345 (1863).

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



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 :

CO 2,06 %

Calculé pour $C_{10}H_{10}O_5 - CO$:

13,33 %

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

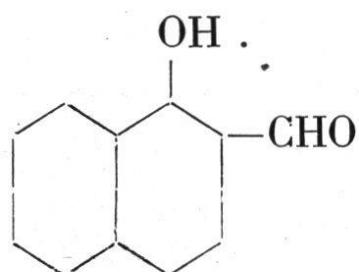
Les expériences précédentes montrent que l'introduction d'un deuxième groupe —CHO par substitution à un atome d'hydrogène du noyau entrave le dégagement d'oxyde de carbone dans les aldéhydes phthaliques. Les résultats sont à peu près négatifs, alors que Bistrzycki et Fellmann ont observé que l'aldéhyde 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*-phtalaldéhydique 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*-phtalaldéhydique 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 avions déjà remarqué une influence analogue du groupe méthoxyle dans les aldéhydes méthoxybenzoïques (voir p. 197).

ALDÉHYDE α -OXY- β -NAPHTOIQUE



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].

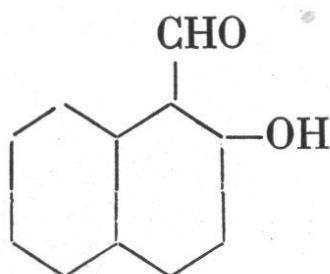
demeure constant. Le contenu du ballon est un liquide brun noirâtre qui, versé dans l'eau, ne donne pas de précipité.

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 naphtol en appliquant la réaction de Reimer et Tiemann. Il a été distillé à la température de 194—198°, sous 48 mm. de pressiom. 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 -naphtoïque 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 C₁₁H₈O₂—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

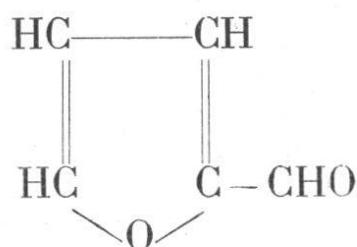
n'était pas suffisamment élevée, quoique le temps de chauffe ait été à peu près le même dans les deux cas.

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'accouplement des deux noyaux benzéniques de la naphtaline fait naître un nouveau cas d'isométrie 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 -naphtol 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.

FURFUROL



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, qui 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, 163 [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°; puis, lorsque le volume gazeux de l'azotomètre ne s'accroît plus que de quantités minimes, elle est poussée jusqu'à 155—160°. 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° et à la pression de 710 mm.

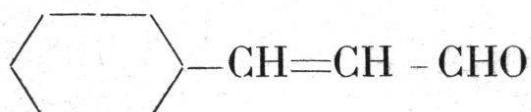
Le dégagement d'oxyde de carbone se fait vers 135—140° et l'on poursuit l'expérience aux environs de cette température. En même temps, on observe l'apparition de grandes quantités d'anhydride sulfureux. Au bout d'une heure et demie, on chauffe à 150—160°; on ne remarque aucun ralentissement dans la formation 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°. L'état de la solution sulfurique et la température très élevée à laquelle nous sommes arrivé 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 %

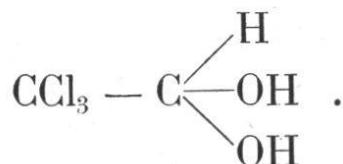
Durant la décarbonylation, on a recueilli dans le tube à bicarbonate 0 g. 3266 d'anhydride sulfureux, soit 114,1 cm³.

ALDÉHYDE OENANTHYLIQUE.



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 Kékulé³ qui constate l'absorption par

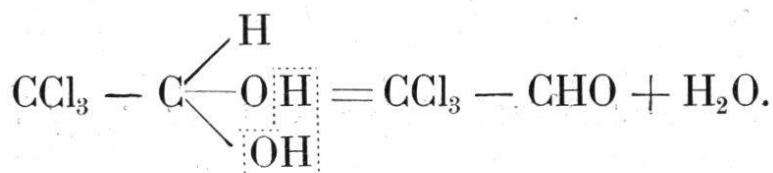
¹⁾ Ber., 43, 776 [1910].

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 CCl_3 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 obligamment 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.

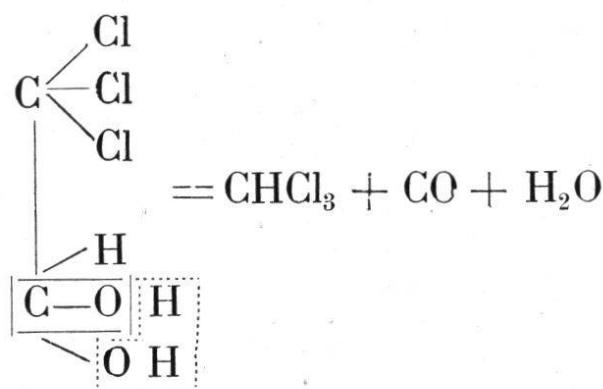
De même que la première fois, on n'a pas pu déceler la présence d'anhydride sulfureux dans la solution de bicarbonate.

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.

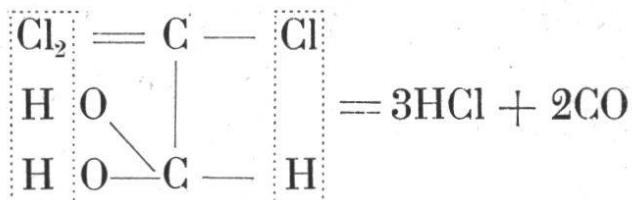
	Trouvé :		Calculé pour C ₂ H ₃ O ₂ Cl ₃ —CO :
	I.	II.	III.
CO	24,47 %	22,24 %	21,55 %
			16,92 %

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.



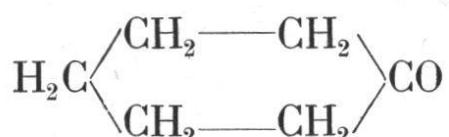
La décomposition est plus complexe. Il est très vraisemblable que les atomes de chlore s'unissent aux atomes d'hydrogène pour donner de l'acide chlorhydrique, qu'on retrouve d'ailleurs dans le tube à bicarbonate.

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 brûrir 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 :

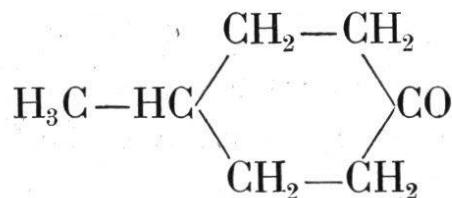
CO 1,77 %

Calculé pour C₆H₁₀O—CO :

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 foncée. 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 :

CO 0,18 %

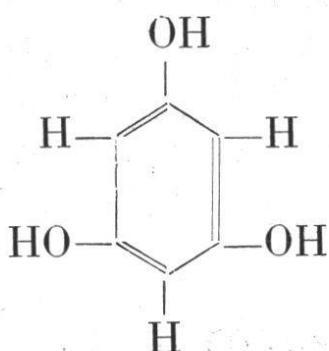
Calculé pour C₇H₁₂O—CO :

25,00 %

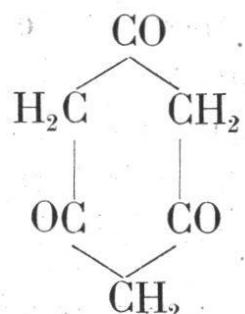
0 g. 2397 d'anhydride sulfureux, soit 83,7 cm³ ont été absorbés par la solution de bicarbonate.

Les deux déterminations précédentes montrent que les cétones alicyliques 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. méthylecyclohexanone comparable à certains égards, à l'aldéhyde para-tolue. 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 tolue parmi les composés donnant la plus forte quantité de gaz à la décarbonylation.

PHLOROGLUCINE



ou



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_2O 5,20 %	5,60 %

Le potassium a été dosé comme sulfate et l'eau, par dessication 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 toluylsulfonate 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 dûe à Gattermann³. En voici le principe.

On traite à froid le composé à sulfonner 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

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-oxytriphenylacétique. 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.

CONCLUSIONS

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

Dans les aldéhydes mono-substitués, 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-substitués.

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 $-\text{OCH}_3-$ 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
	15,42	14,75	
Toluiques (F).....	15,46	11,04	3,73
		9,02	
Méthoxybenzoïques	12,93	11,59	0,360
	14,53	6,80	
Benzoïques chlorées		7,86	0,70
	5,10	9,91	
Benzoïques nitrées	6,42	2,32	0,43
	2,95	3,57	
	3,89		
	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 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	$\left. \begin{array}{l} 5,30 \\ 6,91 \end{array} \right\}$
p. Toluylaldéhyde-aniline . . .	14,35	$\left. \begin{array}{l} 0,44 \\ 1,07 \end{array} \right\}$
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 méthoxyde, 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 furfurole.

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 % de décarbony- lation	Températures	
			Finals	de décarbony- lation
Benzaldéhyde (F)	$C_6H_5O - CO$ 26,41%	3,28	170°	210°
Aldéhydes toluïques (F)	$C_8H_8O - CO$ 23,33%	11,04	140°	230°
Aldéhyde p. toluïque (acide acétique + SO_3H_2)		3,73	160°	250°
Acides toluïques	ortho	15,46	140°	230°
Canninal	para	5,78°	140°	190°—200°
Aldéhydes benzoïques chlorées	ortho	Ne donner qu'un volume insignifiant d'oxyde de carbone.	160°	178°—180°
	para	$C_9H_6O_2 - CO$ 18,90%	2,32	185°
Aldehydes benzooïques nitrées	ortho	$C_7H_5O_3N - CO$ 18,54%	0,70	207°
	para		5,10	175°
Diméthylaminobenzaldéhyde-para	meta		6,42	200°
Aldéhydes oxy-benzoïques (F)	ortho		3,57	185°
	meta	$C_9H_8O_2 - CO$ 22,95%	3,23	210°—215°
Aldéhyde salicylique (d'après Liebermann)	para		0,43	170°
	ortho	$C_9H_8O_2 - CO$ 22,95%	2,95	200°—205°
	meta		3,89	210°
	para	$C_9H_11ON - CO$ 18,79%	3,96	200°—205°
	ortho		0,25	183°—187°
	meta		14,72	14,75
	para		14,83	14,85
	ortho		17,13	160°—170°
	meta		15,42	210°
	para		—	98°
Aldéhydes méthoxy-benzoïques	ortho	Traces de gaz (CO?)	155°—160°	200°
	meta	$C_9H_8O_2 - CO$ 20,59%	9,02	155°—210°
	para	$C_7H_6O_3 - CO$ 20,29%	11,50	140°—145°
	ortho		6,80	180°—185°
	meta		7,86	160°—165°
	para		13,34	165°—170°
Aldéhyde résorcylique		$C_7H_6O_3 - CO$ 20,29%	12,93	135°—140°
			14,53	140°
			13,76	160°—165°
			155°—163°	185°—190°

Nom du composé	Calculé pour :	Trouvé % de décarbony- lation	Températures	
			de décarbony- lation	Finales
Aldéhyde protocatéchique	C ₇ H ₆ O ₃ —CO	20,28 %	145°—150° 135°—140° ; 175°—180°	180°—185° 200°—205°
Vanilline	C ₈ H ₈ O ₃ —CO	18,42 %	17,19 19,28	180°—185° 195°—200°
Orthovanilline	C ₈ H ₈ O ₃ —CO	18,42 %	18,02 19,21	180°—185° 195°—190°
Ether monométhyléique d,l-résochine	C ₈ H ₈ O ₂ —CO	22,58 %	17,14 0,34	165°—170° 155°—155°
Pipéronal	C ₈ H ₈ O ₃ —CO	18,66 %	9,36	160°—170°
Aldéhyde salicylique 5-monobromée	C ₈ H ₅ Br—CO	13,93 %	5,16	158°—165°
Aldéhyde salicylique dibromée	C ₈ H ₄ O ₂ Br ₂ —CO	10,00 %	5,01	180°—185°
1,2,5 Nitrososalicyaldéhyde	C ₇ H ₅ O ₂ N—CO	16,76 %	11,13	160°—170°
Pipéronal monobromé	C ₈ H ₅ Br—CO	19,23 %	4,09	135°—140°
Nitropipéronal	C ₈ H ₅ O ₂ N—CO	14,35 %	13,38	135°—140°
p-Tolylaldehyde-aniline	C ₁₄ H ₁₃ N—CO	14,35 %	0,44	160°—166°?
p. Oxybenzaldehyde-aniline	C ₁₃ H ₁₁ ON—CO	14,21 %	1,07	165°—170°
Salicylaldehyde-aniline	C ₁₃ H ₁₁ ON—CO	14,21 %	5,48	182°—189°
Salicylaldoxime	C ₇ H ₇ O ₂ N—CO	20,43 %	5,30 6,91	194°—200°
Salicylaldehyde-phénylehydrazone	C ₈ H ₈ O ₂ —CO	17,78	160°—165°	185°—190°
Aldéhydes phthaliques	ortho méta para	0,11 0,29 1,07	La décarbonyla- tion est anormale	195°—200° 200° 200°
Acide ortho-phthalaldéhydique (F)				
Acide opianique	C ₈ H ₆ O ₃ —CO	18,66 %	Pas d'oxyde de carbone	240°
Aldéhyde α -oxy- β -naphthoïque	C ₁₀ H ₈ O ₂ —CO	13,33 %	130°—135°	182°—185°
Aldéhyde β -oxy- α -naphthoïque	C ₁₁ H ₈ O ₂ —CO	16,27 %	10,21	150°—155°
Furfurol	C ₅ H ₄ O ₂ —CO	29,16 %	9,40	135°—140°
Aldéhyde cinnamique	C ₉ H ₈ O—CO	21,21 %	21,14	120°—125°
Aldéhyde enanthylique (F)	C ₉ H ₈ O—CO	0,18	10,21	145°—150°
Hydrate de chloral	C ₂ H ₃ O ₂ Cl ₃ —CO	16,92 %	165°?	157°—163°
C É T O N E S				
Cyclohexanone	C ₆ H ₁₀ O—CO	28,57 %	1,77	175°—180°
Méthylecyclohexanone	C ₆ H ₁₂ O—CO	25,00 %	0,18	—
Phloroglucine	C ₆ H ₆ O ₃ +2H ₂ O—3CO	51,85 %	0,71	160°—170°
				198°—200°

