

Cu<sup>++</sup>-praktisch unwirksamen Antipyryn-azo-barbitursäure als auch bei dem o-Aminophenol — von dem *B. Croshaw*<sup>1)</sup> bereits eine tuberkulostatische Aktivität ermittelt hat — in Gegenwart von Cu<sup>++</sup> eine starke Erhöhung der tuberkulostatischen Aktivität zu beobachten ist. Die in Tab. II zusammengestellten Versuche wurden mit Tbc-Kulturen (*Vallée*) in *Kirchner*-Nährlösung durchgeführt. Angegeben ist die eine totale Hemmung bewirkende Konzentration, einmal ohne Cu<sup>++</sup> und sodann in Gegenwart von m/500 Cu<sup>++</sup>.

Tabelle II.

	ohne Cu <sup>++</sup>	mit Cu <sup>++</sup>
Antipyryn-azo-barbitursäure . . .	m/1000	m/800000
o-Aminophenol . . . . .	m/50000	m/200000

## SUMMARY.

The complex formation with Cu<sup>++</sup> of a series of compounds, part of them acting in a tautomeric form, is studied.

Anstalt für anorganische Chemie und  
Hygienische Anstalt der Universität Basel.

## 5. Oxydation par l'oxygène moléculaire et décarbonylation des aldéhydes

par P. Thüring et A. Perret.

(13 XI 52)

L'oxydation des aldéhydes par l'oxygène a pris une importance considérable. *Rieche*<sup>2)</sup> lui a consacré une monographie détaillée. Elle fait le point sur les particularités essentielles présentées par l'évolution du système, aussi bien dans l'oxydation en phase liquide qu'en phase vapeur.

L'hypothèse de la formation, comme terme primaire, d'une combinaison labile contenant une molécule d'oxygène par molécule d'aldéhyde peut être considérée comme bien fondée<sup>3)</sup>. Mais si sa structure initiale présente encore quelques incertitudes, il semble que dans tous les cas elle tende vers celle d'un peracide, résultant de l'intercalation des deux atomes d'oxygène entre l'hydrogène et le carbone de la fonction aldéhyde. Ce mode d'action de l'oxygène paraît être

<sup>1)</sup> *B. Croshaw*, Nature **169**, 966 (1952).

<sup>2)</sup> *Angew. Ch.* **51**, 707 (1938).

<sup>3)</sup> *Jokusch*, *Angew. Ch.* **61**, 318 (1949).

assez général. Il semble être le type régulier de réaction primaire chez les molécules contenant des carbones méthyléniques, et tout spécialement méthiniques liés à des chaînes aliphatiques ou aromatiques<sup>1</sup>).

Par ailleurs, il est bien connu que la formation de dérivés de l'hydroperoxyde s'observe facilement chez les molécules présentant la fonction alcool et tout spécialement la fonction éther.

Les dérivés hydroperoxydés des aldéhydes se sont signalés, mis à part leurs caractères analytiques, par leurs qualités exceptionnelles comme transporteurs d'oxygène, assurant la formation d'acide carboxylique de même longueur de chaîne avec un rendement dépassant souvent 90 %.

Cette oxydation se réalise par un mécanisme de réaction en chaîne où les centres actifs sont fournis facilement par la décomposition thermique de l'hydroperoxyde.

Par rapport aux réactions usuelles de la chimie organique, la chaleur de réaction présente ici une valeur considérable (environ 70 Cal/mole). Il en résulte que l'évolution peut prendre assez facilement une allure explosive, notamment lorsqu'on n'a pas pris soin d'assurer la décomposition continue du peroxyde par le choix d'une température convenable, de façon à éviter son accumulation.

Quant à la nature exacte du type de molécule génératrice des radicaux, il subsiste une indétermination. En effet, chez certains aldéhydes, il apparaît spontanément de l'anhydride carboxylique au cours de l'oxydation. Cette constatation fait envisager la formation préalable d'une combinaison d'addition du dérivé acyl-hydroperoxyde à l'aldéhyde, combinaison qui pourrait être du type perester d'hydrate d'aldéhyde<sup>2</sup>).

Cette hypothèse a l'intérêt de faire prévoir assez rationnellement la possibilité d'obtention de l'anhydride en mélange avec l'acide carboxylique. D'autre part, elle rend vraisemblable que l'apparition sélective d'une des formes oxydées dépend de la longueur ou de la structure de la chaîne de l'aldéhyde. Pour le moment, il semble que l'isolement de l'anhydride soit surtout possible chez les aldéhydes aliphatiques à chaîne droite et relativement courte<sup>3</sup>).

Par ailleurs, dans la plupart de ces oxydations, l'oxygène traversant le milieu de réaction entraîne de petites quantités de gaz carbonique. Chez les aldéhydes saturés et aux températures ne dépassant pas 100°, la quantité de ce gaz par mole d'aldéhyde oxydé ne

<sup>1</sup>) Reports on technical and industrial development, Ind. Eng. Chem. **44**, 13A (february) (1952). Weber, Angew. Ch. **62**, 450 (1950).

<sup>2</sup>) Rieche, l. c. Un prototype est également fourni par l'exemple du dihydroxydiméthyl-peroxyde cristallisé, résultant de l'action de l'eau oxygénée sur le formol (Wieland & Winkler, A. **431**, 301 (1923)).

<sup>3</sup>) B. S. 270.822, C. 1952, 1963; B. F. 781.326, C. 1935 II, 2446.

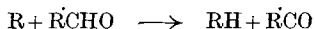
correspond à la mise à contribution, par oxydation, que de quelques centi-moles. De même, le fractionnement des produits liquides conduit à de petites quantités de composés portant d'autres fonctions que le groupe carbonyle. Leur origine est à chercher, pour une part, dans l'altération, par oxydation, de l'alcyle de l'acide, mais surtout dans des synthèses matérialisant la viciation du mécanisme de réaction en chaîne mettant à contribution les radicaux.

Nous avons orienté nos recherches vers l'oxydation des aldéhydes présentant une ramification au niveau du carbone  $\alpha$ . Le comportement de ces molécules vis-à-vis de l'oxygène moléculaire ne paraît pas avoir fait l'objet de publication détaillée. D'autre part, nous avons pu faire, de prime abord, une importante observation, différenciant ces aldéhydes très nettement des aldéhydes à chaîne non ramifiée.

En effet, si l'on opère avec l'éthyl-2-hexanal, additionné de faibles doses des sels de métaux lourds susceptibles de changer réversiblement de valence, l'absorption d'oxygène s'accompagne d'une abondante production d'oxyde de carbone. L'isolement d'heptane normal tend à prouver que l'oxyde de carbone est fourni par la fonction carbonyle de l'aldéhyde oxydé. D'autre part, la formation de quantités importantes de butyl-éthyl-cétone est nécessairement liée à une décarbonylation préalable de l'aldéhyde, et nous pensons avoir pu montrer que le type de réaction lui donnant naissance est présenté également par l'oxydation du éthyl-2-hexène-2-al. Au cours de ces recherches, nous avons également comparé l'oxydation du n-heptanal et celle du butanal à celle du éthyl-2-hexanal. Comme résultat essentiel, il ressort que la décarbonylation est commune à ces divers types d'aldéhyde, et augmentée par la présence de sels métalliques (acétates de Mn, Ni et Co), mais ne constitue une possibilité réactionnelle importante que chez les aldéhydes  $\alpha$ -ramifiés saturés.

Dans la bibliographie des oxydations d'aldéhydes par les peroxydes, *Winstein*<sup>1)</sup> décrit un exemple de réaction apparentée. A 130°, le phénylisovaléraldéhyde, sous l'action de 0,1 mole de peroxyde de tert-butyle, cède 90 % de l'oxyde de carbone de sa fonction carbonyle en donnant un mélange de butylbenzène et d'isobutylbenzène. Le mécanisme proposé est une réaction en chaîne dont le démarrage est provoqué par la déshydrogénation de l'aldéhyde par les fragments venant de la décomposition du peroxyde. Le radical fourni par l'aldéhyde déshydrogéné, et désigné par  $RC\dot{O}$ , se scinde à son tour en  $R\cdot + CO$ .

La chaîne se développe ensuite par la réaction:



<sup>1)</sup> Am. Soc. **69**, 2196 (1947).

La différence essentielle d'avec nos conditions, c'est que la réaction de démarrage est produite ici par la décomposition thermique du peroxyde auxiliaire.

Par contre, dans nos conditions, le système est spontanément générateur de la réaction de démarrage, grâce à la formation du peroxyde d'aldéhyde. D'autre part, les chaînes n'y pourraient être que très courtes, car il n'y a jamais beaucoup plus de deux à trois molécules décarbonylées pour une molécule oxydée en acide carboxylique.

Comme premier objectif dans nos recherches, il s'est agi de mesurer les quantités d'oxygène absorbées dans un intervalle de temps connu et le volume d'oxyde de carbone produit dans cette même durée.

Nous avons utilisé, en règle générale, des poids d'aldéhyde de l'ordre de 100 g pour disposer de quantités de matière suffisantes pour l'analyse.

La température d'oxydation a été réglée de façon à ne varier que de quelques degrés en plus ou en moins au voisinage de 80°<sup>1)</sup>.

A titre de complément, nous avons aussi opéré à des températures inférieures, par exemple 50°, sans que ce changement ait montré d'autre influence que de diminuer la vitesse des différentes réactions s'accomplissant simultanément.

L'oxydeur consiste en un cylindre de Pyrex à fond formé d'une plaque de verre fritté G3 servant de diffuseur d'oxygène. Le diamètre intérieur est d'environ 3 cm. Des robinets permettent des prélèvements, en cours d'oxydation, à deux niveaux différents. Le chauffage est assuré par un enroulement de fil de nichrome placé sur la surface extérieure de l'oxydeur. Le réglage de la température s'opère par ajustage de l'intensité du courant à la vivacité de la réaction.

A la sortie de l'oxydeur, les gaz et vapeurs circulent dans un réfrigérant ascendant et sont conduits ensuite dans un piège à neige carbonique.

Le débit de sortie est mesuré après cette épuration retenant les vapeurs d'aldéhyde et d'hydrocarbure.

Des débit-mètres sont placés à l'entrée et à la sortie de l'oxydeur. De plus, sur le circuit d'entrée, on intercale un compteur à gaz totalisant l'oxygène mis à contribution. La vitesse d'entrée de l'oxygène a été fixée à 3 l/h.

Les gaz sortants sont recueillis dans un gazomètre à eau salée. Chaque heure de marche fournit un échantillon moyen qui est analysé.

On connaît ainsi facilement la quantité d'oxygène absorbé en une heure et également celle de l'oxyde de carbone produit simultanément.

Les additions de sels métalliques ont été faites sous la forme de leurs acétates bivalents. Ils se dissolvent rapidement dans l'aldéhyde dès le début de l'oxygénation, en donnant les colorations caractéristiques de leur état peroxydé (violet avec Mn et jaune brun avec Co). Nous avons limité notre choix aux sels de Ni, Co et Mn. Mais il est bien entendu que d'autres sels dont l'ion métallique prend réversiblement plusieurs états de valence exerceront des effets comparables.

On pouvait également s'attendre à ce que l'efficacité de l'action d'un métal dépendit de la nature de ses liaisons avec un support organique. Nous avons utilisé, dans l'intention de vérifier cette éventualité, la phtalocyanine de nickel. L'apparemment de

<sup>1)</sup> Cette valeur de la température a été choisie pour diminuer efficacement la probabilité de déclenchement d'explosions. Il faut également veiller à prolonger la surface chauffante au-dessus du bord supérieur du liquide, de façon à éviter la formation d'une zone plus froide où les peroxydes s'accumuleraient. Nous avons constaté qu'au moment de la prise d'échantillons, l'entrée de cette zone en contact avec la paroi chaude donnait parfois lieu à une explosion violente.

structure avec l'hémine l'a fait préconiser déjà comme catalyseur d'oxydation<sup>1)</sup>. Mais dans nos conditions, l'action du nickel — à poids égal en Ni — a été plus faible ici que dans le cas de l'acétate, surtout pour la raison de la dispersion déféctueuse.

L'oxygène est introduit dans l'aldéhyde dès que la température de 70° est atteinte. Au début, le courant d'oxygène est absorbé à peu près totalement. Au bout de quelques minutes, en même temps que l'exothermicité de la réaction se signale par la montée de la température, le débit-mètre de sortie indique un débit supérieur à celui d'entrée!

Le tableau I résume l'allure générale de l'oxydation du éthyl-2-hexanal dans nos conditions.

**Tableau I.**  
Oxydation de 100 g (0,78 mole) d'éthyl-2-hexanal.

Catalyseur	Intervalle de temps	Vol. de O <sub>2</sub> absorbé par litre d'O <sub>2</sub> entrant	Vol. de CO formé par litre d'O <sub>2</sub> entrant
100 mg acétate de Ni ou de Co	1 <sup>re</sup> heure	0,5 litre	1,1 litre
	2 <sup>e</sup> heure	0,5 litre	1,3 litre
	3 <sup>e</sup> heure	0,4 litre	0,8 litre
	4 <sup>e</sup> heure	0,1 litre	0,2 litre
	5 <sup>e</sup> heure <sup>2)</sup>	0,0 litre	0,0 litre
100 mg acétate de Mn	1 <sup>re</sup> heure	0,4 litre	1,1 litre
	2 <sup>e</sup> heure	0,5 litre	1,4 litre
	3 <sup>e</sup> heure	0,45 litre	1,0 litre
	4 <sup>e</sup> heure	0,3 litre	0,1 litre
	5 <sup>e</sup> heure	0,05 litre	0,02 litre

Compte tenu du fait qu'en absence d'oxygène, l'addition de ces sels est sans action sur l'aldéhyde, il apparaît clairement que l'oxyde de carbone est formé en quantité d'autant plus grande que l'absorption d'O<sub>2</sub> est elle-même plus élevée. La liaison de la réaction de décarboxylation à celle d'oxydation est évidente.

L'analyse montre d'autre part que 100 g d'aldéhyde (0,78 mole) fournissent de 0,3 à 0,4 mole d'acide carboxylique. Le reste est presque totalement décarboxylé.

Cependant, l'oxyde de carbone est toujours accompagné de petites quantités de gaz carbonique. La formation de celui-ci est en général comprise dans les limites de 0,03–0,06 mole par 0,78 mole d'aldéhyde.

D'autre part, durant le fractionnement du mélange liquide de réaction, en plus de l'heptane et de la butyl-éthyle-cétone, on isole encore de l'eau et de l'acide formique. A partir de 100 g d'aldéhyde, leur masse totale est de l'ordre de 5–6 g, dans laquelle l'acide formique forme de 1 à 1,5 g.

<sup>1)</sup> C. Paquot, Autoxydation et oxydation par l'oxygène, catalysée par les phtalocyanines, des carbures éthyléniques et benzéniques. Masson, Paris 1944.

<sup>2)</sup> Au bout de la 5<sup>e</sup> heure, la vitesse de réaction est devenue trop faible pour justifier la poursuite de l'opération.

Le gaz carbonique et l'acide formique constituent des produits d'oxydation révélant une viciation du mécanisme de l'oxydation, restant d'ailleurs d'ordre secondaire.

Par contre, la formation de l'eau est liée à la réaction de décarbonylation, car elle rend compte, au même titre que la production de l'oxyde de carbone, de la formation de butyl-éthyl-cétone.

En effet, réduite à son expression schématique la plus simple, la décarbonylation devrait aboutir à la formation exclusive d'heptane normal. Or la masse de l'hydrocarbure isolé est notablement plus faible que ce que fait prévoir l'oxyde de carbone dosé. Les quantités d'heptane isolées varient de 0,3 à 0,6 mole par mole d'oxyde de carbone. La différence est expliquée par la présence de butyl-éthyl-cétone. La séparation de cette cétone, de même que celle de l'heptane s'accompagnent de pertes importantes entachant d'une erreur par défaut le bilan de matière correspondant aux exigences du dosage de CO.

Nous avons recherché vainement la présence d'une teneur appréciable en diéthyl-5,6-décane dont on pouvait prévoir l'éventuelle présence comme résultat de la soudure des radicaux formés lors de la décarbonylation.

Malgré les imperfections des dosages, il nous paraît légitime de conclure que la décarbonylation s'accomplissant en même temps que l'oxydation de cet aldéhyde  $\alpha$ -ramifié fournit, comme produits principaux, le carbure saturé normal et une cétone dont la structure est prédéterminée par celle de l'aldéhyde.

Dans l'intention de préciser l'influence de la nature de l'alcoyle en  $\alpha$  sur ce type d'oxydation, nous avons soumis à ces mêmes conditions expérimentales le méthyl-2-pentanal.

Par mole d'aldéhyde, à côté de l'acide méthyl-2-pentanoïque<sup>1)</sup> nous avons isolé 0,2 mole de pentane, 0,32 mole d'oxyde de carbone et 0,1 mole de méthyl-propanone. La production de gaz carbonique a conservé l'ordre de grandeur observé chez l'éthyl-2-hexanal.

L'influence de la nature de l'alcoyle est peu accusée ici. Il est à présumer cependant que la présence, en cette même position, d'un phényle ou mieux de p-diméthylamino-phényle serait plus efficace.

Jusqu'à maintenant nous n'avons décrit l'oxydation des aldéhydes  $\alpha$ -ramifiés que dans le cas de la présence de sels métalliques. La justification de leur rôle de catalyseurs résulte de caractéristiques de la réaction effectuée en leur absence. Celles-ci se résument essentiellement à l'observation d'une forte augmentation de la production d'acide carboxylique. Elle s'élève jusqu'à 0,7–0,75 mole par mole d'aldéhyde. La décarbonylation met à contribution la quasi totalité

<sup>1)</sup> *Lieben & Zeisel*, Sitz. Ber. Akad. Wiss. (Wien **87**, Abt. II. 153 (1883), ont déjà décrit qualitativement l'oxydation de cet aldéhyde. Ils ne signalent que la formation de l'acide correspondant et celle d'une quantité indéterminée de méthyl-propyle-cétone.

de l'aldéhyde non oxydé. Par contre, la formation d'heptane est relativement faible. C'est la butyl-éthyl-cétone qui prédomine. La part de l'oxyde de carbone correspondant à l'hydrocarbure n'atteint qu'environ 20 % du total. Quant aux produits secondaires, ils apparaissent en proportions semblables à celles où ils ont été dosés dans les oxydations en présence de sels métalliques.

Parmi les facteurs de structure agissant sur la réactivité de la fonction carbonyle, on peut prévoir que la présence simultanée d'une double liaison et d'une ramification en  $\alpha$  conditionnera un comportement très différent de celui que nous venons de décrire.

Pour le vérifier, nous avons choisi l'éthyl-2-hexène-2-al.

Les caractéristiques essentielles des relations entre absorption d'oxygène et formation des produits gazeux d'oxydation se rapportant à 100 g d'aldéhyde (0,79 mole) sont résumées comme suit:

	Sans catalyseur	En présence d'acétate de manganèse	
		0,1 %	0,5 %
O <sub>2</sub> absorbé . .	0,9 mole	1 mole	0,8 mole
CO formé . .	0,045 mole	0,1 mole	0,2 mole
CO <sub>2</sub> formé . .	0,19 mole	0,27 mole	0,14 mole

Il est visible qu'à la présence d'une double liaison en  $\alpha$  correspond un affaiblissement très considérable de l'aptitude à subir la décarbonylation. L'importante production de gaz carbonique est caractéristique de la profonde altération de cet aldéhyde sous l'action de l'oxygène, attestée d'ailleurs par la formation d'acides carboxyliques de fragmentation de la chaîne carbonée initiale ou partiellement résinifiés<sup>1</sup>).

Par contre, conformément à l'action spécifique de catalyseurs, on trouve bien, en présence d'acétate de manganèse, une production accrue d'oxyde de carbone, à laquelle l'analyse permet de faire correspondre 0,02–0,03 mole d'heptène et environ 0,1 mole de butyl-éthyl-cétone.

L'augmentation générale de la production d'oxyde de carbone en présence de sels de nickel ou de manganèse nous a conduit naturellement à oxyder, dans les mêmes conditions, des aldéhydes saturés à chaîne non ramifiée. Nous avons choisi l'heptanal et le butanal. On sait que ces deux aldéhydes sont normalement oxydables en acides carboxyliques avec des rendements dépassant 90 % pour le premier, et 95 % pour le second.

Nous nous sommes limités au dosage des produits gazeux. Nous résumons nos résultats dans le tableau II.

<sup>1</sup>) Une analyse plus complète du mélange fourni par l'oxydation, en absence de sels métalliques, se trouve, page 56, dans la thèse: P. Andrey, Neuchâtel 1952.

Tableau II.

Aldéhyde initial	Composés obtenus	Sans catalyseur	Avec 0,1% d'acétate de nickel
heptanal (1 mole)	CO <sub>2</sub>	0,01 mole	0,04 mole
	CO <sub>2</sub>	0,01 mole	0,10 mole
	hexane		0,06 mole
butanal (1 mole)	CO <sub>2</sub>	0,02 mole	0,06 mole
	CO	0,02 mole	0,08 mole

La décarbonylation est bien nette également chez ces deux aldéhydes saturés non ramifiés. Dans le cas de l'heptanal, on peut isoler l'hexane formé. L'influence du sel métallique s'exerce bien dans le même sens que dans les exemples étudiés plus haut. Chez le butanal, nous avons isolé, à côté de l'oxyde de carbone, un gaz exempt d'hydrogène, mais brûlant en donnant du CO<sub>2</sub>. Les quantités disponibles ne nous ont cependant pas permis d'affirmer qu'elles consistaient en propane, bien que ce soit très probable.

De l'ensemble des résultats fournis par les types d'aldéhydes soumis à l'oxydation, il ressort que la décarbonylation est bien une manifestation concomitante générale de leur transformation en acides carboxyliques<sup>1)</sup>. Toutefois, elle ne joue de rôle important que chez les aldéhydes saturés à ramification en  $\alpha$ . L'apparition de cette propriété est donc liée aux particularités de structure.

La décarbonylation des aldéhydes a déjà été observée lors de l'hydrogénation avec les catalyseurs qui exercent leur action à température élevée. Elle est d'observation courante dans le domaine des températures voisines de 200<sup>0</sup> et au delà, avec le cuivre<sup>2)</sup> et le nickel<sup>3)</sup>. Par ailleurs, l'absorption des radiations<sup>4)</sup> dont la longueur d'onde est voisine de celle du début de l'absorption continue donne lieu à une photolyse dont la caractéristique principale est la décarbonylation. Dans l'un et l'autre de ces cas, il est aisé de concevoir que l'énergie supplémentaire par rapport à celle que possède la molécule au voisinage de la température ordinaire, soit capable de provoquer le regroupement des liaisons caractéristique de la décarbonylation.

Compte tenu du fait que la réaction génératrice d'oxyde de carbone et d'hydrocarbure est faiblement endothermique, (ordre de grandeur: 1-2 Cal/mole chez les aldéhydes saturés à chaîne non ramifiée<sup>5)</sup>) on conçoit que la réaction d'oxydation, qui est fortement

<sup>1)</sup> L'analyse des produits liquides et volatils a montré que, dans nos conditions d'oxydation, les acides éthyl-2-hexanoïque et éthyl-2-hexénoïque à l'état pur, sont pratiquement inaltérés. Nos observations se rapportent donc exclusivement à l'évolution des molécules à fonction carbonyle. <sup>2)</sup> *Sabatier*, La catalyse en chimie organique, Paris 1920.

<sup>3)</sup> *R. Paul*, Bl. [5] 8, 507 (1941).

<sup>4)</sup> *Grignard*, Traité de chimie organique, tome VII, page 72.

<sup>5)</sup> Il est à présumer, faute de données thermo-chimiques, que cette valeur, pour les aldéhydes  $\alpha$ -ramifiés, est très sensiblement du même ordre de grandeur.

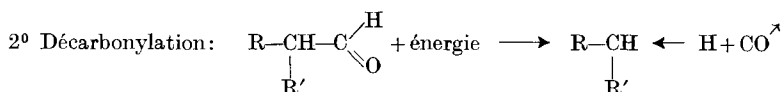
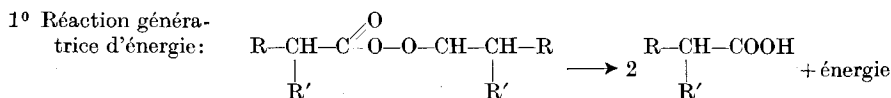


exothermique, et la décarbonylation constituent un système de réactions couplées.

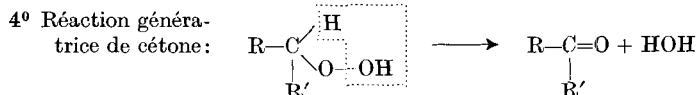
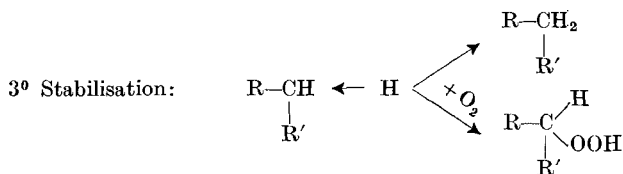
La présence régulière d'acide formique parmi les produits d'oxydation pourrait, à première vue, faire attribuer à ce composé l'origine de l'oxyde de carbone. De plus, l'oxydation de l'aldéhyde par l'acylhydroperoxyde selon le schéma classique proposé par *Prilejaeff*<sup>1)</sup> fait prévoir la formation d'ester formique, par intercalation d'un atome d'oxygène entre la fonction carbonyle et le reste de la chaîne. Par hydrolyse, on obtiendrait de l'acide formique et un alcool secondaire dont l'ultérieure oxydation formerait la butyle-éthyl-cétone.

Malgré la facile déshydratation de l'acide formique, pouvant rendre compte de la formation de l'oxyde de carbone, cette hypothèse présente le grand défaut de ne pas interpréter l'abondante formation d'hydrocarbure. En outre, nos tentatives de recherche de l'heptane-3-ol n'ont abouti, ni à son isolement en quantité notable ni même à son identification.

Quant au mécanisme de réaction, il nous paraît commode d'envisager que la décarbonylation matérialise le transfert de l'énergie, libérée par l'oxydation, sur les molécules d'aldéhydes voisines. Par cet apport d'énergie, celles-ci sont fragmentées d'une façon comparable à celle qui résulte soit de l'effet d'une forte élévation de température, soit de l'absorption de radiations ultra-violettes. D'après la répartition globale de la matière entre les deux réactions, l'énergie d'oxydation provoque la décarbonylation de deux ou trois molécules d'aldéhyde. Les données dont nous disposons ne suffisent pas à prouver la formation de radicaux. Il nous paraît peu probable que la réaction de décarbonylation soit systématiquement précédée d'une déshydrogénation de l'aldéhyde par sa réaction avec le dérivé hydroperoxyde. Il nous semble être préférable d'envisager l'existence d'une forme transitoire résultant de la dislocation de la fonction carbonyle et caractérisée comme étant un assemblage labile, se stabilisant en devenant ou bien l'hydrocarbure, ou bien en réagissant avec l'oxygène moléculaire pour synthétiser un dérivé hydroperoxydé. Ce dernier, à son tour, par réaction spontanée, fournit la butyl-éthyl-cétone. Schématiquement, le cycle se résumerait ainsi:

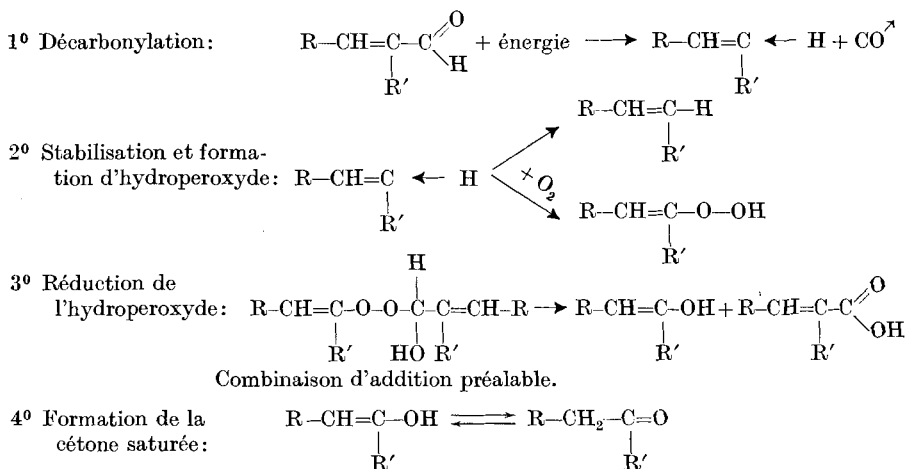


<sup>1)</sup> *Prilejaeff*, Bl. [4] 41, 687 (1927).



Dans l'oxydation de l'éthyl-2-hexène-2-al, on a constaté la formation d'une quantité importante (environ 0,1 mole par mole d'aldéhyde) de butyl-éthyl-cétone. L'apparition inattendue de ce composé saturé peut s'interpréter également par des hypothèses semblables à celles qui sont à la base du schéma ci-dessus.

En effet, la molécule labile résultant de l'absorption de l'énergie d'oxydation pourra, en présence d'oxygène, donner un alcoylehydroperoxyde non saturé. Comme conséquence de l'absence d'hydrogène sur l'atome de carbone porteur de la fonction -OOH, cet hydroperoxyde sera réduit par réaction avec une molécule d'aldéhyde. Il pourra d'ailleurs se produire entre eux une combinaison d'addition préalable. La forme réduite n'est pas autre chose que l'énol de la butyl-éthyl-cétone<sup>1)</sup>. Le schéma suivant résume le mécanisme proposé:



<sup>1)</sup> Les recherches bibliographiques nous ont montré qu'il avait été observé dans l'oxydation de ce même aldéhyde par l'oxygène entre 40° et 60°, la formation de l'heptane-3,4-dione (Brit. Patent 602.832; C. 1949 II, 132). La formation de butyl-éthyl-cétone n'a, par contre, pas été signalée. De même, aucune interprétation de la formation de la dione saturée n'a été proposée par les auteurs du brevet. Dans nos conditions expérimentales, il n'est pas exclu que de petites quantités de dione aient été formées (coloration jaune de la masse de réaction). Mais l'abondance de ce composé dont l'apparition résulte assez naturellement de l'oxydation exercée par le dérivé hydroperoxydé de l'aldéhyde sur la réactivité exaltée du groupe méthylène de la cétone, était de beaucoup inférieure à celle de la butyl-éthyl-cétone.

## RÉSUMÉ.

1° Il a été montré, par l'exemple du comportement de l'éthyle-2-hexanal et du méthyl-4-pentanal, que les aldéhydes  $\alpha$ -ramifiés subissent facilement la décarbonylation lors de leur oxydation par l'oxygène moléculaire.

2° Cette réaction s'accomplit déjà à des températures inférieures à 100°.

3° L'interdépendance de ces réactions fait penser qu'il s'agit d'un système à réactions couplées.

4° Le taux de décarbonylation est augmenté en présence de sels solubles de nickel, cobalt ou manganèse.

5° La décarbonylation s'observe également, mais à un degré moindre, lors de l'oxydation des aldéhydes ramifiés et non saturés en  $\alpha$ . Par contre, chez les aldéhydes à chaîne non ramifiée et saturés, cette réaction n'intéresse que quelques centièmes de la matière subissant l'oxydation.

6° Il est proposé un schéma rendant compte de la formation, à côté de celle d'hydrocarbure, de la cétone saturée correspondante, et apparaissant d'ailleurs aussi bien dans l'oxydation de l'éthyl-2-hexanal que dans celle de l'éthyl-2-hexène-2-al.

Institut de Chimie, Université de Neuchâtel.

## 6. Metallkomplexe mit Polyaminen IX.

### Die Interpretation der Stabilitätskonstanten der Silberkomplexe

von G. Schwarzenbach.

(18. XI. 52.)

Die Stabilitätskonstanten der Komplexe des Silbers kann man besonders leicht messen, weil dieses Kation Hydroxylionen erst im stark alkalischen Gebiet anlagert, so dass ein grösserer Bereich der pH-Skala für die Messungen zur Verfügung steht als bei andern Schwermetallen. Die Zusammenstellung der Ergebnisse für die Komplexe mit Diaminen (s. erste Zeile der Tab. 1) zeigt jedoch, dass sich das Silber ausnehmend verhält. Der Chelateffekt „Chel“<sup>1)</sup>

$$\text{Chel} \equiv \log K_{\text{MZ}} - \log \bar{K}_{\text{MA}_2}$$

ist negativ anstatt, wie üblich, positiv und steigt beim Übergang von Äthylendiamin zu den höhern Homologen langsam an, während er bei andern Metallen rasch absinkt. (Zu seiner Berechnung verwende

<sup>1)</sup> G. Schwarzenbach, Helv. 35, 2344 (1952).