

## Sur la synthèse et la polymérisation de l'aldéhyde formique

par **Hans Vogel**.

(23. II. 28.)

Dans un article qui a été publié il y a déjà plusieurs années<sup>1)</sup>, j'ai rendu compte d'une synthèse de l'aldéhyde formique à partir de l'oxyde de carbone, et de l'hydrogène en présence d'un catalyseur. J'y décrivais aussi la transformation de cette aldéhyde en substances analogues aux sucres, mais sans pouvoir cependant préciser leur nature. Des recherches semblables, effectuées avec succès dans ces dernières années<sup>2)</sup>, m'ont engagé à reprendre mes anciennes expériences, surtout afin de mieux caractériser les produits obtenus.

J'ai trouvé, en confirmation des observations de *Baly*<sup>3)</sup>, que la polymérisation de la formaldéhyde peut être provoquée par certains composés minéraux, parmi lesquels l'oxyde de plomb et celui de magnésium se sont montrés, à côté de l'hydrate de calcium, particulièrement actifs. Les produits de cette polymérisation sont le formose et une petite quantité de  $\alpha$ -acrose. J'ai pu caractériser ces sucres au moyen de leurs osazones. Ce résultat n'est pas conforme à celui qu'ont obtenu *K. et W. Short*<sup>4)</sup> qui ont indiqué que les produits de cette polymérisation sont des pentoses et des hexoses, et que la principale osazone qu'ils fournissent est celle du glucose.

### PARTIE EXPÉRIMENTALE.

#### *Synthèse de l'aldéhyde formique.*

Dans un tube de verre peu fusible, coudé à angle droit et étiré à l'une de ses extrémités, j'ai introduit un mélange de pierre ponce pulvérisée et de poudre de zinc, additionné de 2% d'oxyde de magnésium et de 1% d'oxyde de plomb. Dans ce tube, préalablement chauffé à 150—180° par des brûleurs Bunsen, j'ai fait passer lentement un mélange à volumes égaux d'hydrogène et d'oxyde de carbone. A leur sortie du tube, les gaz étaient recus dans un vase contenant de l'eau froide.

Au bout de 5 heures, j'ai constaté que cette eau avait pris l'odeur, non seulement de l'aldéhyde formique, mais aussi du caramel. La présence de l'aldéhyde a été prouvée en outre par la réduction d'une solution

<sup>1)</sup> Zeitschr. Zuckerindustrie Tschekoslov. **49**, 152 (1925).

<sup>2)</sup> *C. Matignon*, Bl. [4] **37**, 825 (1925). — *F. Fischer et A. Jaeger*, C. **1926**, II. 847. — *Tropsch et Schellenberg*, ibid. — *Boehm et Bonhoeffer*, Z. physikal. Ch. **119**, 385 (1926).

<sup>3)</sup> *E. C. C. Baly*, Soc. **1921**, 1025; R. **41**, 516 (1923); C. **1925**, I. 339.

<sup>4)</sup> Biochem. J. **18**, 1330 (1924).

ammoniacale d'argent et par la recoloration d'une solution de fuchsine décolorée par l'acide sulfureux.

J'ai constaté, de plus, que la masse de contact s'était imprégnée d'une substance de couleur brun foncé et d'odeur de caramel. Une partie de la formaldéhyde s'était donc polymérisée dans le tube même.

#### *Polymérisation de l'aldéhyde formique.*

Dans une seconde expérience j'ai fait arriver les gaz, non plus dans de l'eau pure, mais dans de l'eau de chaux à laquelle j'avais ajouté un peu d'oxyde de magnésium, et que je maintenais à la température de 40—45°. Ce liquide, après 5 heures de passage des gaz, s'était coloré en jaune; il n'avait plus l'odeur de l'aldéhyde, mais seulement celle du caramel. Après l'avoir neutralisé par l'acide sulfurique, je l'ai évaporé dans le vide jusqu'à consistance sirupeuse, puis j'ai trituré le résidu avec de l'alcool absolu et j'ai séparé par filtration les sels de chaux restés insolubles. Le filtrat a été ensuite additionné d'éther et remué énergiquement avec une baguette de verre. Il s'est déposé un précipité brun pâle, tandis que le liquide surnageant prenait un aspect laiteux. J'ai évaporé de nouveau ce liquide dans le vide et j'ai trituré le résidu, d'abord avec de l'alcool absolu, puis avec beaucoup d'éther absolument sec. J'ai obtenu ainsi une poudre très blanche, mais qui se transformait immédiatement à l'air en une masse visqueuse. J'ai réussi cependant, en la filtrant sous une couche d'éther et en la plaçant rapidement dans le vide sur du chlorure de calcium et de l'anhydride phosphorique, à la conserver à l'état d'une poudre sèche; mais je n'ai pu, vu son extrême hygroscopicité, en prendre le point de fusion. A l'état visqueux cette substance se décompose vers 105°; elle possède une saveur très sucrée et est optiquement inactive; elle réduit à froid la solution de Fehling et le permanganate.

J'ai soumis cette substance à la fermentation par la levure de bière, la laissant en contact avec elle pendant 24 heures à la température de 33°. Après ce traitement, d'inactive elle était devenue dextrogyre (déviations observées + 0,48°). J'en ai conclu à la présence de l' $\alpha$ -acrose (d,l-fructose). On sait en effet<sup>1)</sup> que la levure n'attaque que le d-fructose, et laisse intact son antipode dextrogyre.

J'ai préparé les osazones de mon produit par le procédé ordinaire; j'ai obtenu de beaux flocons jaunes que j'ai repris par l'eau bouillante. La formosazone est entrée en solution, tandis que l' $\alpha$ -acrosazone ne s'est pas dissoute. Recristallisée dans l'eau chaude, la formosazone a présenté le point de fusion de 143°; celui de l' $\alpha$ -acrosazone a été trouvé à 212°. Je n'ai pas observé la présence d'autres osazones.

Genève, Laboratoire de chimie organique de l'Université.

<sup>1)</sup> E. Fischer, B. 23, 389 (1890).