

Zusammenfassung.

Acetessigsäure-diäthylamid gab bei der kondensierenden *Michael*-Addition mit Mesityloxyd 4,6,6-Trimethyl-cyclohexen-(3)-on-(2)-carbonsäure-(1)-diäthylamid (XIV). Dieses reagierte mit Hydrazin zu 4,4,6-Trimethyl-4,5-dihydro-indazol-3-ylon-(3) (XIX) und wurde durch Reduktion nach *Clemmensen* in 2,2,4-Trimethyl-cyclohexancarbonsäure-(1)-diäthylamid (XVIII) übergeführt.

Organisch-Chemische Anstalt der Universität Basel.

172. Recherches sur les spectres d'absorption infrarouge des ozonides.

IV. Spectres d'absorption infrarouge de produits d'ozonation de corps organiques à triple liaison: diphénylacétylène et heptyne-carboxylate de méthyle

par E. Dallwigk, H. Paillard et E. Briner.

(28 IV 52)

Récemment ont été publiés les premiers résultats obtenus dans l'étude des spectres d'absorption infrarouge d'ozonides de divers dérivés à double liaison, et une description de la technique employée pour ces recherches¹⁾.

Les observations faites autorisent à attribuer aux ozonides examinés une bande d'absorption caractéristique, de fréquence comprise entre 1680 et 1780 cm^{-1} ²⁾; on note également l'apparition de bandes dans le domaine spectral 1050–1175 cm^{-1} pouvant se rapporter au groupement $\text{—}\overset{\text{O}}{\underset{|}{\text{C}}}\text{—}$ et la diminution progressive de la bande de la double liaison $\text{—}\overset{\text{O}}{\underset{|}{\text{C}}}\text{=}\overset{\text{O}}{\underset{|}{\text{C}}}\text{—}$ au fur et à mesure des progrès de l'ozonation. Une interprétation plus complète de ces résultats

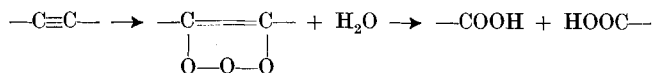
¹⁾ E. Briner, B. Susz & E. Dallwigk, *Helv.* **35**, 340 (1952); B. Susz, E. Dallwigk & E. Briner, *Helv.* **35**, 345 (1952); E. Dallwigk, B. Susz & E. Briner, *Helv.* **35**, 353 (1952).

²⁾ Après l'envoi de ce mémoire à la rédaction des *Helv.*, nous avons pris connaissance d'un travail publié dans le numéro d'avril 1952 d'*Analytical Chemistry*, p. 630, sous le titre "Ozone Deterioration of Elastomeric Materials". Les auteurs A. R. Allison & I. J. Stanley ont déterminé les spectres d'absorption infrarouge des produits d'ozonation de différents élastomères (caoutchoucs naturels ou artificiels). Ils ont reconnu dans tous ces produits une bande de longueur d'onde 5,8 μ soit de fréquence 1724 cm^{-1} . D'après les résultats de nos recherches sur les spectres d'absorption infrarouge des ozonides de dérivés éthyléniques (*Helv. loc. cit.*) cette bande est caractéristique des ozonides. En fait, dans une mesure sur le produit d'ozonation d'un caoutchouc naturel nous avons constaté (mémoire III, p. 358) une forte bande précisément à cette fréquence; celle-ci caractérise ainsi un ozonide de caoutchouc. Il est à noter que dans leur publication les auteurs précités ne parlent nulle part d'ozonide.

exige, comme il est indiqué dans les mémoires cités, de nouvelles mesures; aussi nous a-t-il paru intéressant d'entreprendre des recherches analogues sur les produits d'ozonation des corps à triple liaison $-\text{C}\equiv\text{C}-$.

*Harries*¹⁾ a ozoné les acides stéarolique et phénylpropiolique et obtenu des ozonides très instables, même explosifs, réagissant violemment avec l'eau.

Il propose le schéma réactionnel suivant:

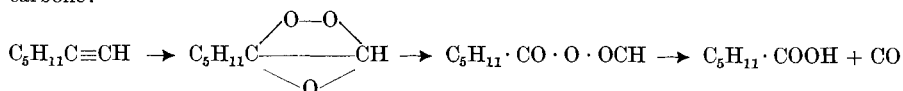


Ce schéma est admis implicitement par de nombreux organiciens qui ont utilisé l'ozonolyse pour la détermination de la constitution de dérivés acétyléniques.

*Hurd & Christ*²⁾ étudient, entre autres, l'ozonation du phénylacétylène et de l'heptyne-1 et remarquent que les rendements en acides auxquels on doit s'attendre d'après le schéma de *Harries* sont en général de l'ordre de 50%. Pour expliquer ce déficit, ils font intervenir la formation d'un iso-ozonide (selon *Staudinger*³⁾ qui pourrait évoluer de diverses manières en donnant, par exemple, des α -dicétones.

Cette hypothèse est confirmée par un travail de *Jacobs*⁴⁾; cet auteur isole, des produits d'ozonolyse du diphenylacétylène ozoné, une certaine quantité de benzile, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO}\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$. Il fait également un essai d'ozonation à basse température (environ -60°) et obtient alors un ozonide qui déflagre spontanément lors du réchauffement.

Sans avoir connaissance de ces travaux, *Paillard & Wieland*⁵⁾ examinent l'heptyne-1, le phénylacétylène et le diphenylacétylène. Leurs observations sur l'ozonation de l'heptyne-1 leur font supposer la formation d'un ozonide très instable, qui, même à basse température, évolue rapidement en se transformant en anhydride mixte capronique et formique, lequel, à son tour, se décompose facilement en acide capronique et oxyde de carbone:



Selon ce mécanisme, l'ozonide du diphenylacétylène pourrait donner, comme produit intermédiaire stable, l'anhydride benzoïque. Dans les conditions où ils ont travaillé, *Paillard & Wieland* n'ont pu mettre cet anhydride en évidence. Ils n'ont pu tirer d'autres conclusions de leurs essais sur l'ozonation du phénylacétylène.

*Briner & Wunenburger*⁶⁾ ont ozoné l'acétylène lui-même et obtenu le glyoxal. *Brus & Peyresblanques*⁷⁾ notent que l'ozone se fixe lentement sur les liaisons acétyléniques, ce qui permet de les distinguer des liaisons éthyléniques; cette observation est confirmée par divers auteurs.

D'un ensemble de travaux dont nous n'avons cité que quelques-uns, il résulte que les dérivés acétyléniques étudiés jusqu'ici fixent une molécule d'ozone par triple liaison. Les ozonides ainsi formés apparaissent généralement comme instables et se transforment rapidement au cours même de l'ozonation. Dans les produits de cette transformation, on trouve des acides résultant de la scission complète de la triple liaison; mais, quelquefois, on peut mettre en évidence, dans ces produits, des α -dicétones ou α -dialdéhydes, ce

¹⁾ *Harries*, Untersuchungen über das Ozon, p. 257, Springer, Berlin 1916.

²⁾ *Charles D. Hurd & Robert E. Christ*, J. Org. Chem. **1**, 141 (1936).

³⁾ *Staudinger*, B. **58**, 1088 (1925).

⁴⁾ *Thomas L. Jacobs*, Am. Soc. **58**, 2272 (1936).

⁵⁾ *H. Paillard & C. Wieland*, Helv. **21**, 1356 (1938).

⁶⁾ *E. Briner & R. Wunenburger*, Helv. **12**, 786 (1929).

⁷⁾ *G. Brus & G. Peyresblanques*, C. r. **190**, 685 (1930).

qui montre que cette triple liaison n'est pas toujours coupée complètement par l'ozonation ou par l'ozonolyse subséquente à cette opération. On note souvent la présence de polymères dont la structure n'a pas été étudiée.

Dans les présentes recherches, l'instabilité des ozonides de certains dérivés acétyléniques s'est manifestée dans les spectres d'absorption infrarouge des produits d'ozonation du diphénylacétylène, car on n'a trouvé comme bandes nouvelles que celles appartenant aux corps issus de la transformation de cet ozonide; en revanche, aucune bande caractérisant ce dernier n'est apparue.

Rappelons qu'on a établi dans ces laboratoires¹⁾ que les ozonides possèdent un atome d'oxygène actif. Les expériences anciennes de *Paillard & Wieland*²⁾ ont montré que la solution ozonée de ce produit ne contenait que peu d'oxygène actif. On peut donc dire que l'étude des spectres infrarouges n'a dans ce cas que confirmé un fait déjà connu par voie purement chimique. En revanche, les spectres des produits d'ozonation de l'heptyne-carboxylate de méthyle accusent une bande faible, mais nette (voir fig. 2), dont la fréquence se situe dans le domaine auquel appartient celle de la bande caractéristique des ozonides des composés à double liaison. On doit donc admettre ici la formation d'un ozonide ayant une certaine stabilité, ce qui est également démontré par la présence certaine et persistante d'oxygène actif.

On sait d'une manière générale que, pour les dérivés éthyléniques, les ozonides d'esters sont plus stables que ceux d'hydrocarbures; nos observations montrent qu'il semble en être de même avec les dérivés acétyléniques. Nous nous proposons de poursuivre nos recherches dans cette voie et de recourir aussi à l'ozonation à basse température avec, pour la prise des spectres infrarouges, l'aide d'une cellule se prêtant à une réfrigération appropriée.

Partie expérimentale.

1. *Etude du diphénylacétylène (tolane)*. La méthode employée est identique à celle déjà décrite à propos des dérivés éthyléniques.

Le composé étudié étant symétrique, la bande due à la triple liaison, qui devrait se trouver entre les fréquences 2100 à 2300 cm^{-1} , n'apparaît pas; nous n'avons donc pas représenté cette région du spectre.

La comparaison des différentes courbes de transmission ne permet d'attribuer aucune des bandes observées à un ozonide du tolane. En effet, elles coïncident toutes, soit avec celles du benzile, dont la présence dans la solution ozonée a été vérifiée par des tests chimiques, soit avec celles de l'anhydride benzoïque ou encore avec celles du tolane lui-même.

Le tableau ci-dessus donne les fréquences relatives aux bandes du tolane, de sa solution ozonée, du benzile et de l'anhydride benzoïque; nous avons pris les spectres de ces deux derniers produits pour pouvoir procéder d'une manière commode (superposition des spectrogrammes enregistrés) à des comparaisons. La dernière colonne du tableau indique à quels corps on doit attribuer les bandes observées dans le spectre de la solution ozonée.

¹⁾ *E. Briner & S. de Nemitz, Helv. 21, 748 (1938).*

²⁾ *H. Paillard & C. Wieland, loc. cit.; voir aussi thèse de C. Wieland, Genève 1938.*

Tableau 1.

Tolane, solution 0,5-m. dans CCl ₄	Tolane, solution ozonée à 40%	Benzile, solution 0,5-m. dans CCl ₄	Anhydride benzoïque, solution 0,125-m. dans CCl ₄	Attributions des fréquences des bandes trouvées dans les solutions ozonées
690 F	690 F	683 m		tolane non-ozoné
	704 M	717 m	703 F	anhydride
	872 m	872 M	872 f	benzile
914 M	914 m			tolane
	935 f	934 m	935 f	benzile, anhydride benz.
	1000 F	1003 mf	1000 F	anhydride
	1016 F		1016 F	anhydride
1027 M	1027 ff			tolane
	1037 F		1037 F	anhydride
1070 M	1070 m	1068 f	1075 m	attribution incertaine
1100 ff	1100 ff	1100 f	1100 ff	benzile
	1174 F	1176 F	1173 M	anhydride et benzile
	1211 FF	1208 FF	1213 F	anhydride et benzile
	1252 m	1246 f	1250 m	attribution incertaine
	1280 m	1286 f	1280 m	benzile
1300 f	1300 f		1300 f	tolane, anhydride benz.
	1320 f	1321 m		benzile
	1334 ff		1334 ff	anhydride
1442 m	1442 m	1386 ff		tolane
	1449 M	1452 m	1448 m	anhydride, benzile
1497 F	1497 F	1583 m	1490 f	tolane
1600 M	1600 M	1598 m	1598 m	tolane, benzile, anhydride
	1680 M	1680 FF		benzile, acide benz. 1695 FF
	1695 f			
	1732 F		1733 MF	anhydride
	1794 F		1795 MF	anhydride

Intensité: FF, très forte; F, forte; M, moyenne-forte; m, moyenne; f, faible; ff, très faible.

Toutefois, ces résultats n'excluent pas la possibilité d'existence de faibles quantités d'un ozonide, car il serait possible que les bandes d'absorption de ce dernier se confondissent avec celles des produits résultant de son évolution. On observe cependant que le spectre de la solution ozonée ne se modifie pas d'une manière sensible avec le temps; les courbes de transmission prises immédiatement après ozonation et 10 jours plus tard sont pratiquement superposables. Ce fait montre que le système fraîchement ozoné est déjà au terme de son évolution. Toutefois, on relève dans les spectres quelques bandes faibles, attribuables à l'acide benzoïque; ces bandes deviennent légèrement plus intenses si l'on conserve la solution, ce qui s'explique par une hydratation progressive de l'anhydride benzoïque.

En examinant la fig. 1, on note aussi un renforcement progressif des bandes dues au benzile et à l'anhydride benzoïque et la diminution de celles du tolane, ce qui est normal.

Nous pouvons dire que l'existence du benzile et de l'anhydride benzoïque montre une différence remarquable dans le comportement des corps à triple liaison et de ceux à double liaison, vis-à-vis de l'ozone. En effet, la double liaison subit toujours une coupure par ozonolyse et les ozonides des composés éthyléniques sont sujet à une scission spontanée même en l'absence d'eau; celle-ci intervient comme catalyseur. Au contraire, avec les dérivés acétyléniques, il se forme des dicétones — et la liaison entre carbones n'est pas détruite — ou encore des anhydrides qui, eux, sont scindés par action de l'eau, mais avec consommation d'une molécule de ce réactif.

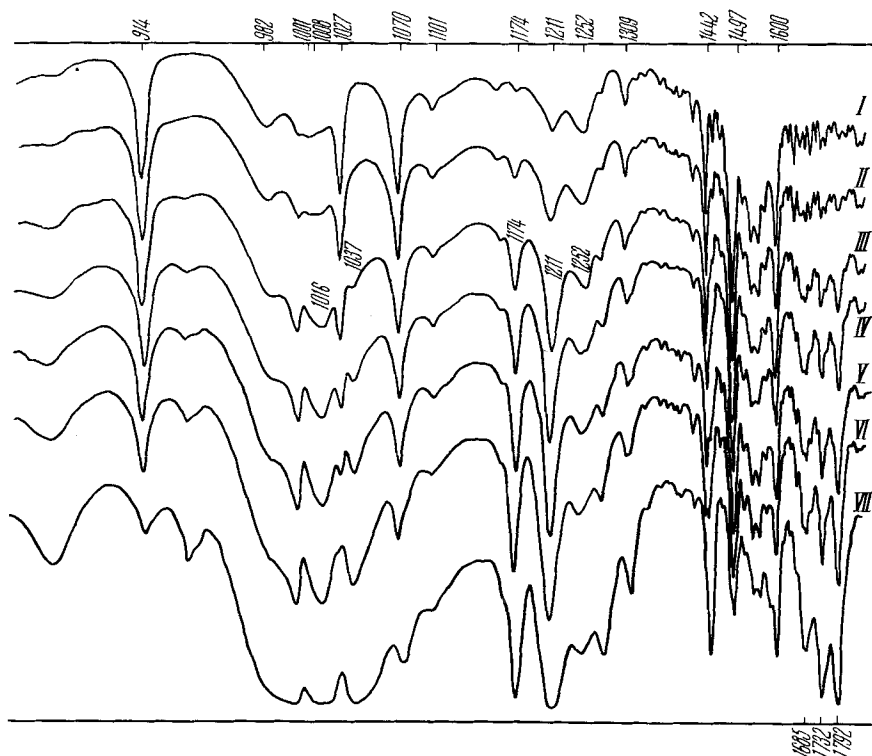


Fig. 1.

Ozonation du toluène.

I Solution 0,5-m. de toluène dans CCl_4 . II Solution ozonée à 5%. III Solution ozonée à 15%. IV Solution ozonée à 23%. V Solution ozonée à 30%. VI Solution ozonée à 40%. VII Solution ozonée à 60%. (Épaisseur de la couche absorbante 100 μ .)

En abscisses sont indiquées les valeurs, exprimées en cm^{-1} , des fréquences répondant au minima d'intensité des principales bandes d'absorption.

Il est à noter que la formation d'aldéhydes est exclue pour les composés du type $\text{R}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{R}$ par suite de l'absence d'hydrogène fixé directement sur les atomes de carbone portant la liaison multiple. Elle pourrait cependant avoir lieu avec des composés acétyléniques monosubstitués comme le phénylacétylène (corps qui fera l'objet d'un prochain mémoire); nous avons rappelé du reste que l'ozonation de l'acétylène donne le glyoxal.

2. *Étude de l'heptyne-carboxylate de méthyle.* Contrairement à ce qui se passe pour le toluène, l'heptyne-carboxylate de méthyle présente dans l'infrarouge une forte bande

d'absorption de fréquence 2250 cm^{-1} , due à la triple liaison. On voit sur la figure 2 que l'intensité de cette bande diminue au fur et à mesure du progrès de l'ozonation, ce qui est normal. On note l'apparition progressive de bandes (1752 , 1806 et 1827 cm^{-1}) dont l'une de fréquence 1752 cm^{-1} est relativement intense et a retenu spécialement notre attention. En effet, par analogie avec ce qui a été observé pour les ozonides éthyléniques, cette bande serait attribuable à un ozonide acétylénique.

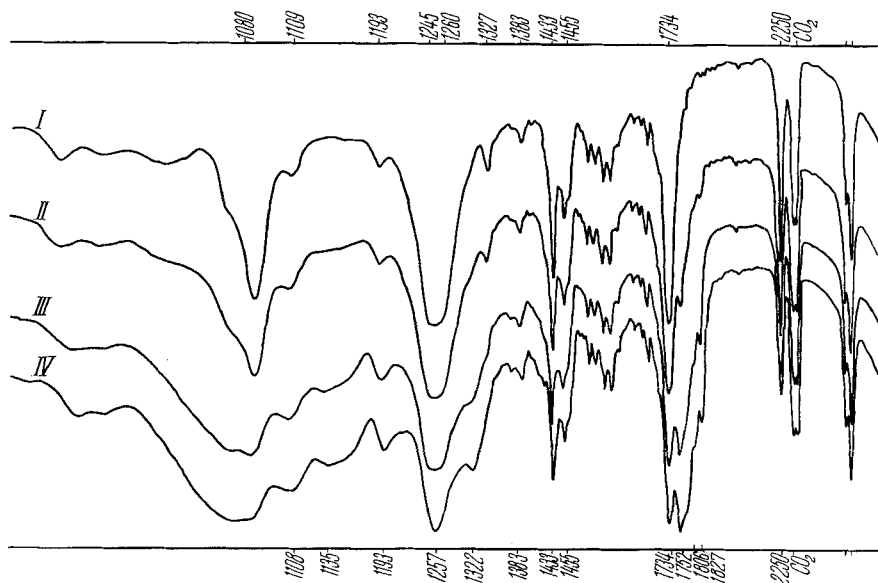


Fig. 2.

Ozonation de l'heptyne-carboxylate de méthyle.

I Solution 1-m. d'heptyne-carboxylate de méthyle dans CCl_4 . II Solution ozonée à 15%.
 III Solution ozonée à 70%. IV Solution ozonée à 90%. (Épaisseur de la couche absorbante $50\ \mu$.)

La fig. 3 représente les courbes de transmission: (I) de l'heptyne-carboxylate de méthyle en solution dans CCl_4 , (II) du même produit fraîchement ozoné, et (III) de ce dernier après 11 jours, ceci dans la région spectrale comprise entre 1730 et 1780 cm^{-1} . On voit apparaître la bande caractéristique de fréquence 1752 cm^{-1} et on note sur le spectre la modification subie par le produit après un certain temps.

L'existence d'un ozonide de l'heptyne-carboxylate de méthyle est confirmée par l'existence, dans la solution fraîchement ozonée, d'oxygène actif et par le dosage de ce dernier. Nous avons procédé à une ozonation quantitative peu poussée (degré d'ozonation 5%) de ce dérivé acétylénique et à la fin de l'opération nous avons dosé l'oxygène actif par la méthode classique à l'iode de potassium. La quantité trouvée correspondait à celle de l'ozonide, telle qu'elle a été déterminée par la méthode d'ozonation quantitative, ce qui est une preuve de la formation d'un véritable ozonide de l'heptyne-carboxylate de méthyle. Cet ozonide accuse une stabilité relative en solution, car cette dernière, après 15 h. de repos à la température ordinaire, présente encore une forte réaction d'oxygène actif.

La position de la bande de l'ozonide de l'heptyne-carboxylate de méthyle, dont la fréquence se trouve dans le domaine spectral $1680\text{--}1780\text{ cm}^{-1}$, milite bien en faveur de son attribution aux ozonides en général.

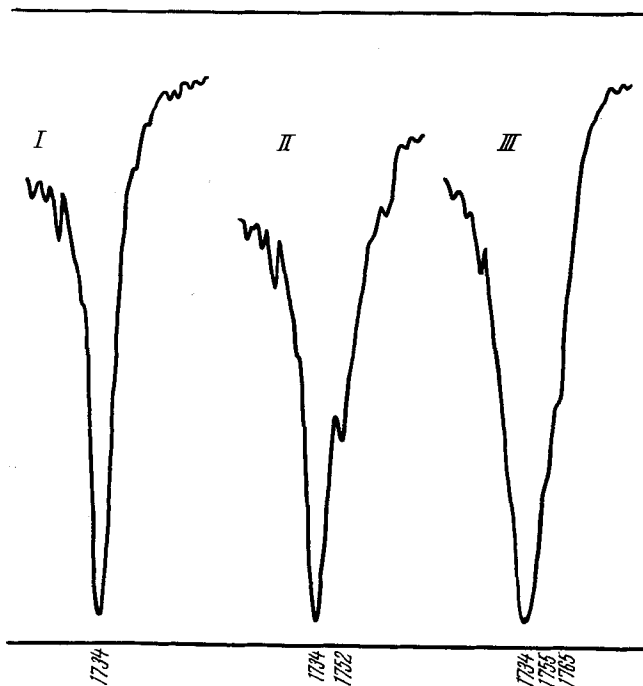


Fig. 3.

Tableau 2.

Heptyne-carboxylate	Heptyne-carboxylate ozoné à 70%	Acide capronique	Aldéhyde capronique
1080 FF 1009 ff	1080 FF		
1193 f	1108 F 1193 m		
{ 1246 FF 1261 FF	{ 1246 FF 1261 FF		
1327 f	1327 sh ¹⁾	1293 m	
1383 f	1383 f	1375 f	
1433 F 1455 M	1433 F 1455 M	1410 m 1455 M	1415 m 1455 M 1510 1650
1734 FF	1734 FF 1752 FF 1806 sh 1827 sh	1700 FF	1730 m
2250 F	2250 F	2650 m 2903 F	2000

¹⁾ Side-hill (épaulement).

Dans le tableau 2, nous donnons les bandes principales des spectres de l'heptyne-carboxylate de méthyle en solution dans CCl_4 , de la solution ozonée, de l'acide et de l'aldéhyde capronique également en solution. La comparaison de ces spectres met en évidence, pour le produit ozoné, l'absence des bandes appartenant à l'aldéhyde et à l'acide caproniques. Il en résulte que la transformation de l'ozonide ne s'accomplit pas d'une manière comparable à celle reconnue pour les ozonides des composés à double liaison, lesquels donnent lieu à la formation d'aldéhyde et d'acide. En dehors de la bande attribuée à l'ozonide, les bandes nouvelles attestent donc qu'il s'est formé d'autres corps.

RÉSUMÉ.

Nous avons déterminé les spectres d'absorption infrarouge des produits d'ozonation de 2 composés à triple liaison, le diphenylacétylène (tolane), et l'heptyne-carboxylate de méthyle, en vue de reconnaître la présence de bandes susceptibles de caractériser les ozonides, ainsi que cela a été fait dans des recherches précédentes sur l'ozonation de composés à double liaison.

Pour le tolane (diphénylacétylène), l'ozonation et les mesures spectrographiques, effectuées au voisinage de la température ordinaire, n'ont pas fait apparaître d'autres bandes que celles de produits considérés comme issus de la transformation de l'ozonide: notamment le benzile et l'anhydride benzoïque, dont nous avons également déterminé les spectres en vue de comparaisons.

Ainsi, comme cela résulte de l'étude chimique de l'ozonation du diphenylacétylène, l'ozonide de ce corps n'est pas stable dans les conditions ordinaires de température, et les produits de sa transformation confirment que la triple liaison acétylénique peut n'être pas scindée par l'ozonation, ceci en opposition avec ce qui a été généralement constaté pour les ozonides de composés à double liaison.

En revanche, d'après le comportement des produits d'ozonation de l'heptyne-carboxylate de méthyle, l'ozonide de ce corps est doué d'une certaine stabilité à la température ordinaire; en effet, l'ozonation a fait apparaître une bande présentant les mêmes caractères que celle constatée dans l'ozonation de composés à double liaison; la fréquence de cette bande, 1752 cm^{-1} , est voisine de celle des ozonides des maléate et fumarate d'éthyle ($1754\text{--}1762 \text{ cm}^{-1}$). Cette observation atteste la stabilité plus grande des ozonides des esters, reconnue déjà dans l'ozonation des composés à double liaison. La réaction positive de l'oxygène actif, présentée par les produits d'ozonation, vient à l'appui de cette manière de voir.

Nous tenons à remercier très vivement la *Fondation pour bourses dans le domaine de la chimie*, dont l'appui a permis à l'un d'entre nous (*E. Dallwigk*) de se consacrer à ces recherches.

Nous sommes également reconnaissants à *M. B. Susz*, Chef de travaux de Chimie physique, du concours qu'il a apporté à nos recherches en contribuant à la mise au point de la technique d'utilisation de notre spectrophotomètre *Perkin-Elmer*, modèle 12-C.

Laboratoires de Chimie technique, théorique et d'Electrochimie
de l'Université de Genève.