

**216. Recherches sur les spectres d'absorption infrarouge des ozonides VII. Spectres d'absorption infrarouge des produits d'ozonation de corps organiques à triple liaison: phénylacétylène, acétylène-monocarboxylate de méthyle, acétylène-dicarboxylate de méthyle et heptyne-1**

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

(24 IX 53)

Lors de l'ozonation<sup>1)</sup> de deux composés à triple liaison: le diphenylacétylène (tolane) et l'heptyne-carboxylate de méthyle, nous n'avions pas constaté pour le premier de ces corps, dans le spectre d'absorption infrarouge, l'apparition de bandes nouvelles pouvant être attribuées à un ozonide. Les seules bandes nouvelles ont été reconnues comme appartenant à des corps issus d'une transformation d'un ozonide instable. Cette constatation constituait d'ailleurs une confirmation des résultats des études chimiques faites sur l'ozonation du tolane et d'autres composés à triple liaison<sup>2)</sup>, ces résultats ayant précisément mis en évidence l'instabilité des ozonides de ces corps.

Cependant, dans le spectre d'absorption infrarouge de l'heptyne-carboxylate de méthyle, nous avons enregistré le présence d'une bande faible mais assez nette et dont la fréquence répond à celle que les recherches précédentes ont conduit à attribuer aux ozonides des combinaisons organiques à double liaison.

Cette donnée nous a engagés à examiner, en nous servant des mêmes méthodes expérimentales, l'ozonation d'autres composés à triple liaison, en vue de reconnaître si certains d'entre eux donnaient lieu à des bandes d'absorption infrarouge suffisamment marquées pour bien caractériser la formation d'ozonides.

C'est bien ce qu'il nous a été possible de constater dans les présentes recherches pour les 4 corps cités dans le titre du présent mémoire; on s'en rendra compte par le texte et les figures de la partie expérimentale.

Ainsi, pour nous en tenir au domaine spectral<sup>3)</sup> où est apparue la bande particulièrement caractéristique des ozonides des composés organiques à double liaison, nous avons enregistré, lors de l'ozonation progressive du phénylacétylène, l'apparition et le renforcement marqué d'une bande de fréquence  $1755 \text{ cm}^{-1}$ . Dans l'ozonation de l'acétylène-

<sup>1)</sup> Helv. **35**, 1377 (1952).

<sup>2)</sup> Voir notamment sur ce sujet: H. Paillard & C. Wieland, Helv. **21**, 1356 (1938).

<sup>3)</sup> Des constatations, portant sur d'autres régions spectrales, seront mentionnées plus loin dans la partie expérimentale.

monocarboxylate de méthyle (propiolate de méthyle), une bande s'est manifestée répondant à la fréquence  $1763\text{ cm}^{-1}$  et dont l'intensité croît avec le degré d'ozonation. Dans l'ozonation de l'acétylène-dicarboxylate de méthyle, il n'est pas apparu de bande nouvelle dans le domaine spectral considéré; mais nous avons observé un fort élargissement de la bande relative au groupe carbonyle, ce qui atteste, comme on l'a signalé auparavant pour l'ozonation des fumarate et maléate d'éthyle<sup>1</sup>), l'existence d'une bande revenant à un ozonide; cette bande, qui chevauche partiellement sur celle du groupe carbonyle de l'acétylène-dicarboxylate de méthyle, doit présenter son maximum dans la région  $1760-1765\text{ cm}^{-1}$ .

Enfin, pour l'heptyne-1, la bande caractéristique, déjà marquée à une ozonation de 20%, est devenue très forte, avec maximum vers  $1720\text{ cm}^{-1}$ , à l'ozonation à 75%. Dans ce cas, la bande se détache particulièrement bien, car le spectre d'absorption infrarouge de l'heptyne-1 n'accuse aucune bande dans cette région.

Ces résultats permettent de conclure que, lorsque les ozonides des composés à triple liaison sont suffisamment stables, ils présentent dans l'infrarouge une bande d'absorption très nette dans la même région spectrale que les ozonides des corps à double liaison. Cette bande peut donc bien être considérée comme une caractéristique générale des ozonides.

Quant à la nature de la liaison correspondante, le domaine spectral auquel elle appartient et le mode même de production des ozonides conduisent à admettre, comme on l'a déjà envisagé dans les précédents travaux, qu'il s'agit de la liaison carbonyle<sup>2</sup>).

### Partie expérimentale.

*Phénylacétylène.* L'ozonation du phénylacétylène a fait l'objet de divers travaux dont nous citerons ici ceux de *Hurd & Christ*<sup>3</sup>) et de *Paillard & Wieland*<sup>4</sup>). Ces derniers ont ozoné le phénylacétylène en solution dans le tétrachlorure de carbone à une température voisine de  $+3^{\circ}$ . Après ozonolyse, ils ont caractérisé et dosé l'acide benzoïque (rendement 80%) et l'acide formique (rendement 60%). Comme ces deux acides devraient se former en quantités équivalentes, *Paillard & Wieland* ont émis l'hypothèse que l'ozonide du phénylacétylène, peu stable, se décomposait en partie en acide benzoïque et oxyde de carbone, mais ils n'ont pas poursuivi leurs recherches. Les observations de *Hurd & Christ* ont conduit à des résultats analogues.

Nous avons repris, en appliquant les méthodes d'ozonation quantitative, l'étude du phénylacétylène et nous nous sommes servis en même temps des spectres d'absorption infrarouge pour suivre la marche de l'ozonation et mettre en évidence soit l'ozonide, soit ses produits de transformation.

<sup>1</sup>) *E. Dallwigk, B. Susz & E. Briner, Helv. 35, 360 (1952).*

<sup>2</sup>) Voir notamment le mémoire consacré à l'ozonide de l'octaline, *E. Dallwigk & E. Briner, Helv. 36, 1166 (1953); E. Briner & E. Dallwigk, C. r. 237, 504 (1953).*

<sup>3</sup>) *C. D. Hurd & A. E. Christ, Org. Chemistry 1, 192 (1936).*

<sup>4</sup>) *H. Paillard & C. Wieland, Helv. 21, 1356 (1938).*

Les expériences ont été faites selon les techniques déjà décrites<sup>1)</sup>; le phénylacétylène a été préparé et purifié par le procédé classique à partir du bromostyrol<sup>2)</sup>.

La figure 1 ci-dessous reproduit les courbes de transmission dans l'infrarouge du phénylacétylène lui-même et de ce corps à différents degrés d'ozonation, telles qu'elles ont été enregistrées par le spectrophotomètre *Perkin-Elmer*.

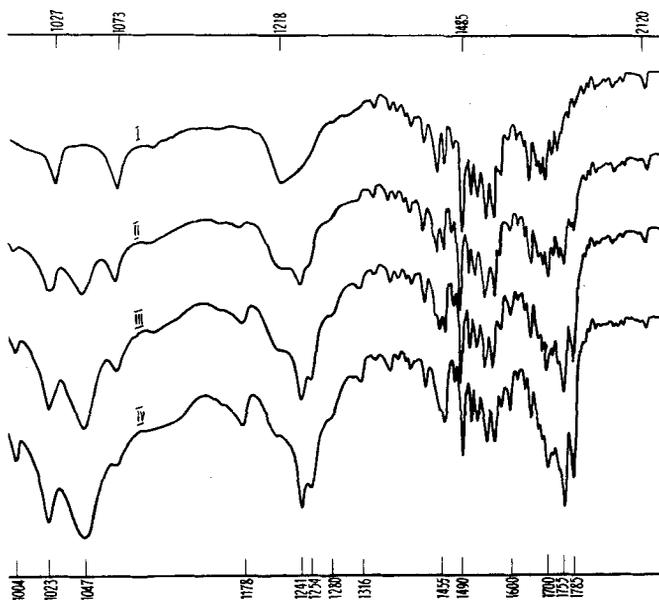


Fig. 1.

- I. Phénylacétylène, concentration 1-m., dissolvant  $\text{CCl}_4$ , épaisseur  $50 \mu$ .  
 II. Phénylacétylène ozoné, degré d'ozonation 15%.  
 III. Phénylacétylène ozoné, degré d'ozonation 35%.  
 IV. Phénylacétylène ozoné, degré d'ozonation 100%.  
 Température d'ozonation environ  $5^\circ \text{C}$ . Concentration de l'ozone 3,5%.

Le tableau (p. 1760) donne les fréquences en  $\text{cm}^{-1}$  des principales bandes d'absorption du phénylacétylène, du phénylacétylène à différents degrés d'ozonation, ainsi que celles de quelques produits possibles de transformation ou de scission de l'ozonide. Un spectre complet du phénylacétylène est décrit ailleurs<sup>3)</sup>.

L'examen des différents spectres et du tableau permet de voir que contrairement à ce qui se passe pour le tolane<sup>1)</sup>, la bande caractéristique de la triple liaison de fréquence  $2120 \text{ cm}^{-1}$  apparaît nettement, quoique faiblement dans le spectre du phénylacétylène. L'intensité de cette bande diminue — ce qui est normal — au fur et à mesure du progrès de l'ozonation. D'autre part on constate l'apparition de bandes de plus en plus marquées de fréquences 1785, 1755, 1254, 1244 et  $1047 \text{ cm}^{-1}$  que l'on peut attribuer à l'ozonide. On observe également que les bandes les plus fortes de l'acide benzoïque n'apparaissent que faiblement dans les spectres des solutions ozonées; on en conclut que cet acide ne se forme qu'en petite quantité. On notera dans ces divers spectres l'absence complète de bandes caractéristiques du phénylglyoxal, d'où l'on déduit que ce corps ne prend pas naissance dans l'ozonation du phénylacétylène. Ce fait est intéressant à signaler; en effet, l'action de

<sup>1)</sup> E. Dallwigk, H. Paillard & E. Briner, *Helv.* **35**, 1377 (1952).

<sup>2)</sup> J. C. Hessler, J. B. Connant & C. R. Barret, *Org. Synth.* II, 67.

<sup>3)</sup> H. W. Thomson & P. Terkington, *Soc.* **1944**, 595.

Tableau des fréquences.

Phényl- acétylène	Phényl- acétylène ozoné 35%	Acide ben- zoïque	Aldéhyde ben- zoïque	Phényl- glyoxal	Acide formique	Remarques
		660 M 683 m				
692 M	692 M 718 M	710 M				phénylacétylène
844 M 884 M 917 FF 970 f 987 f	917 m	937 m				phénylacétylène
1000 f 1025 FF	1004 m 1023 F 1047 FF	1027 M				phénylacétylène ozonide phénylacétylène
1073 FF 1107 f 1155 f	1073 m	1071 f				
1220 FF	1178 m 1220 m 1244 F 1254 F 1280 sh 1316 f	1177 M 1286 FF 1318 F	1203 FF	1179 f 1278 F	1209 M	acide benzoïque phénylacétylène
1445 F	1455 m		1284 f 1309 F 1389 M 1456 M	1448 M		
1490 F 1520 f 1575 M 1604 M 1678 m 1710 m	1490 F 1600 f	1586 f 1605 ff 1695 FF	1586 M	1596 M		phénylacétylène
1810 m 1950 m 2120 m	1700 m 1755 F 1785 M		1596 M 1650 M? 1706 FF	1660 F	1700 FF	phénylacétylène ozonide ozonide
		2560 2635 2865 3050				triple liaison
3025 m 3254 m						

Les abréviations, relatives à l'intensité (estimée) des bandes, sont celles qui sont couramment employées: FF, très forte, F, forte, M, moyenne, m, moyenne faible, f, faible, ff, très faible, sh, épaulement (side hill).

l'ozone sur l'acétylène conduit au glyoxal<sup>1)</sup> et l'on aurait pu s'attendre à un comportement analogue du phénylacétylène.

*Acétylène-monocarboxylate de méthyle* (propiolate de méthyle). Nous l'avons étudié en solution 0,2-m. dans  $\text{CCl}_4$ . La fig. 2 montre, pour une épaisseur absorbante de  $50 \mu$ , le spectre de la solution avant ozonation (I), de la solution ozonée à 20% (II); à 40% (III), et à 100% (IV).

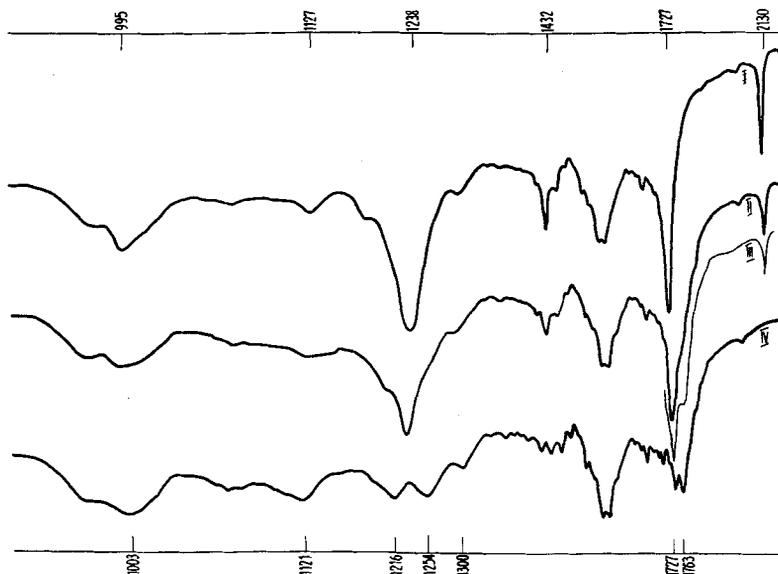


Fig. 2.

Fréquences du spectre du propiolate de méthyle en solution: 857 M, 995 m, 1127 m, 1238 FF, 1300 f, 1432 M, 1727 FF, 2130 M, 2950 f, 3290 m, 3720 f.

Fréquences observées après ozonation de la solution: 1003 m, 1121 m, 1216 m, 1254 m, 1300 f, 1763 m, 2950 f, 3290 m, 3720 f. Les prismes  $\text{NaCl}$  et  $\text{CaF}_2$  ont été utilisés.

On remarque l'apparition d'une bande à  $1763 \text{ cm}^{-1}$  croissant avec le degré d'ozonation. D'autre part, comme on devait s'y attendre, plusieurs bandes caractéristiques du propiolate diminuent en intensité ou même disparaissent; c'est le cas de la bande à  $2130 \text{ cm}^{-1}$ , vibration de la triple liaison, et aussi de la bande à  $1238 \text{ cm}^{-1}$  ainsi que de celle à  $1727 \text{ cm}^{-1}$ , qui se rapporte à la vibration du groupe carbonyle de l'ester. Le groupe carbonyle de l'ester subit donc, dans sa vibration caractéristique, une action due au voisinage du groupement ozonide qui atténue cette vibration. Nous avons observé le même phénomène lors d'ozonations d'esters à double liaison éthylénique, notamment du cinnamate d'éthyle.

*Acétylène-dicarboxylate de méthyle*. Nous avons étudié ce corps en solution 0,2-m. dans  $\text{CCl}_4$ . Prismes utilisés:  $\text{NaCl}$  et  $\text{CaF}_2$ . Fréquences observées pour la solution avant ozonation: 896 F, 1041 F, 1240–1280 F, 1435 F, 1720–1750 FF, 2000 f, 2092 f, 2150 f, 2489 f, 2845 f, 2958 F, 3008 M, 3430 m.

Fréquences observées après ozonation à 70%: 896 M, 1041 M, 1109 m, 1240–1280 F, 1435 F, 1720–1780 FF, 2000 f, 2092 f, 2150 f, 2489 f, 2845 f, 2958 F, 3008 M, 3430 m.

Remarque: étant donné la grande largeur de la bande due à la vibration du groupe  $\text{C}=\text{O}$  de l'ester, la bande nouvelle due à l'ozonation n'apparaît pas séparée, mais en con-

<sup>1)</sup> E. Briner & R. Wunenburger, *Helv.* **12**, 786 (1929).

tinuité avec elle, du côté des fréquences élevées; néanmoins l'élargissement très marqué que l'on observe — il porte la largeur de 1720—1750  $\text{cm}^{-1}$  à 1720—1780  $\text{cm}^{-1}$  — permet d'affirmer l'existence d'une bande nouvelle<sup>1)</sup>, celle de l'ozonide dont la fréquence doit se trouver dans la région 1760—1765  $\text{cm}^{-1}$ .

*Heptyne-1*<sup>2)</sup>. Nous avons étudié ce corps en solution 1-molaire dans  $\text{CCl}_4$ . La fig. 3 montre: le spectre de la solution avant ozonation (I); la même solution ozonée à 20% (II); la même solution ozonée à 75% (III).

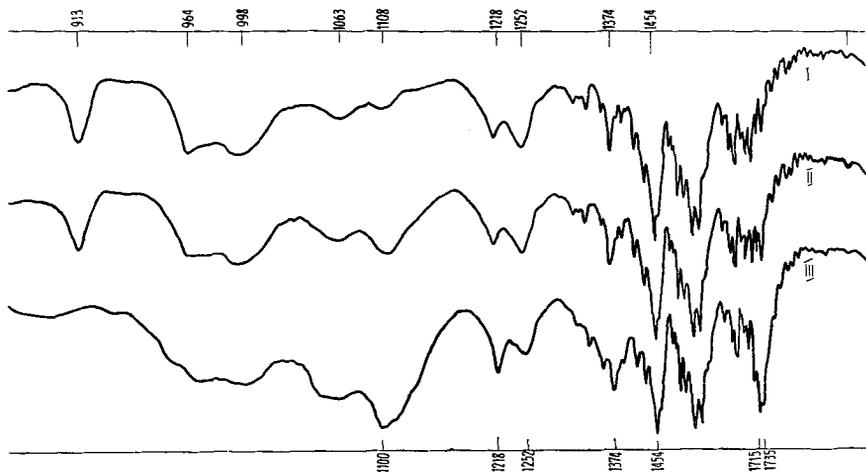


Fig. 3.

Les fréquences observées dans le spectre de la solution d'heptyne-1 sont les suivantes: 431 m, 463 m, 474 f, 619 F, 645 F, 672 F, 728 F, 773 m, 847 f, 913 FF, 964 M, 998 M, 1063 m, 1108 f, 1218 m, 1252 M, 1374 f, 1454 FF, 2120 ff, 2865 F, 2934 FF.

Fréquences observées dans la solution ozonée à 75%: 431 m, 463 m, 474 f, 619 F, 645 F, 672 F, 728 F, 773 m, 847 f, 964 M, 998 M, 1060 M, 1100 F, 1218 M, 1252 M, 1374 M, 1454 FF, 1715—1735 FF, 2120 ff, 2720 ff, 2865 F, 2934 FF. Prismes utilisés: KBr, NaCl,  $\text{CaF}_2$ .

On constate l'apparition d'une bande à 1715—1735  $\text{cm}^{-1}$ , qui devient de plus en plus forte avec l'ozonation croissante; cette bande se trouve bien dans la région que nous considérons comme spécialement caractéristique des ozonides; simultanément avec la bande 1715—1735  $\text{cm}^{-1}$ , on voit croître une bande à 1100  $\text{cm}^{-1}$ , proportionnellement au degré d'ozonation.

Comme il a été montré dans un travail antérieur<sup>3)</sup>, l'ozonolyse aqueuse de la solution d'heptyne-1 ozoné conduit aux acides capronique et formique. Si l'on compare maintenant les fréquences caractéristiques des spectres de ces corps avec celles trouvées pour la solution ozonée, on constate facilement que les bandes 1700 FF et 2903 F de l'acide capronique, de même que 1700 F et 1209 M de l'acide formique, sont pratiquement absentes du spectre de la solution ozonée; il en va de même pour l'aldéhyde capronique. Cette observation montre que ces corps ne se forment qu'après action de l'eau, alors que dans les solutions fraîchement ozonées, on se trouve bien en présence d'un ozonide possédant une certaine stabilité et auquel sont attribuables les fréquences observées.

<sup>1)</sup> Voir les cas des maléate et fumarate d'éthyle, *E. Dallwigk, B. Susz & E. Briner*, l. c.

<sup>2)</sup> L'heptyne-1,  $n_D^{20} = 1,420$  a été isolé d'un mélange d'isomères par *M. C. Herschman*. L'heptyne industriel nous a été fourni par la maison *Givaudan & Cie*.

<sup>3)</sup> *Paillard & Wieland*, l. c.

## RÉSUMÉ.

L'ozonation des quatre composés organiques à triple liaison étudiés dans ce travail, a donné lieu à des ozonides suffisamment stables qui présentent une bande d'absorption infrarouge très nette; elle se trouve dans la même région spectrale que celle où apparaît la bande attribuée aux ozonides des corps à double liaison. Une telle bande peut donc bien être considérée comme caractéristique des ozonides en général.

La région du spectre où apparaît cette bande, ainsi que le mode même de production des ozonides, conduisent à admettre qu'elle a pour origine la liaison carbonyle.

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

## 217. Die Dehydrierung von Alkoholen mit tert. Butylhypochlorit und N-Chlorsuccinimid

von C. A. Grob und HJ. Schmid<sup>1)</sup>.

(26. IX. 53.)

Wir berichteten vor einiger Zeit, dass Benzylalkohol und Benzhydrol in Tetrachlorkohlenstoff durch N-Chlorsuccinimid (NCS) glatt zu Benzaldehyd resp. Benzophenon dehydriert werden<sup>2)</sup>. Diese Beobachtung wurde gleichzeitig von *Hebbelynck & Martin*<sup>3)</sup> gemacht. Wir haben die Untersuchung auf andere primäre und sekundäre Alkohole ausgedehnt und dabei weitere Verbindungen gesucht, welche auf Grund ihres Gehaltes an sogenannt positivem Chlor oxydierend wirken. Dabei fanden wir im tert. Butylhypochlorit (TBH) ein Reagenz mit einer gegenüber NCS vergleichbaren, jedoch überlegenen Wirkung.

Die dehydrierende Wirkung von NCS und TBH ist schon gelegentlich beobachtet worden. *Seliwanow* stellte vor langer Zeit fest, dass primäre und sekundäre Alkohole durch NCS dehydriert werden, tertiäre jedoch nicht, und schlug dieses Verhalten als Unterscheidungsmerkmal vor<sup>4)</sup>. Auf die oxydierende Wirkung von NCS hat ferner *Tscherniac*<sup>5)</sup> aufmerksam gemacht und darauf hingewiesen, dass dessen Wirkung nicht auf intermediär gebildete unterchlorige Säure zurückzuführen ist.

Dass auch N-bromierte Säureamide auf Alkohole dehydrierend wirken können, geht aus einer Beobachtung von *Chattaway & Orton* hervor, welche unter den Produkten der

<sup>1)</sup> Auszug aus der Dissertation von *Hansjakob Schmid*, Basel 1950.

<sup>2)</sup> *C. A. Grob & HJ. Schmid*, Exper. **5**, 199 (1949).

<sup>3)</sup> *M. F. Hebbelynck & R. H. Martin*, Exper. **5**, 69 (1949); Bl. Soc. chim. Belg. **60**, 54 (1951).

<sup>4)</sup> *Th. Seliwanow*, B. **25**, 3617 (1892).

<sup>5)</sup> *J. Tscherniac*, B. **34**, 4209 (1901).