

Das Dicyclononyl wurde zur Reinigung vor der Destillation über Natrium an Aluminiumoxyd chromatographiert.

3,389 mg Subst. gaben 10,701 mg CO₂ und 4,095 mg H₂O
 C₁₈H₃₄ Ber. C 86,32 H 13,68% Gef. C 86,17 H 13,53%

Das Dicyclodecyl*) gab nach der chromatographischen Reinigung an Aluminiumoxyd und Destillation über Natrium folgende Analysenwerte:

3,984 mg Subst. gaben 12,561 mg CO₂ und 4,839 mg H₂O
 C₂₀H₃₈ Ber. C 86,25 H 13,75% Gef. C 86,04 H 13,60%

Die Analysen wurden in unserer mikroanalytischen Abteilung von Hrn. W. Manser ausgeführt.

Zusammenfassung.

Bei der Reaktion der 7- bis 10gliedrigen Cycloalkyl-bromide in ätherischer Lösung mit Magnesium und Umsetzung des erhaltenen Reaktionsproduktes mit Kohlendioxyd wurden neben kleineren Mengen Cycloalkan-carbonsäuren hauptsächlich Kohlenwasserstoff-Gemische erhalten, die aus Cycloalken, Cycloalkan und Dicycloalkyl bestehen. Dieses ungewöhnliche Verhalten wird auf die leichte Bildung der freien Cycloalkyl-Radikale mit einer mittleren Ringgliederzahl zurückgeführt.

Organisch-chemisches Laboratorium
 der Eidg. Technischen Hochschule.

44. Sur l'ozonation des aldéhydes comportant une double liaison éthylénique: II. Etude de l'aldéhyde crotonique. Autoxydabilité, simple et accélérée par l'ozone, d'aldéhydes à double liaison comparée à celle des aldéhydes saturés correspondants

par E. Dallwigk et E. Briner.

(28 XII 50)

Dans un précédent mémoire¹⁾, nous avons montré que dans le cas de l'ozonation de l'aldéhyde cinnamique, l'ozone exerce simultanément deux actions, l'une sur la double liaison, en formant un ozonide, l'autre en accélérant notablement l'oxydation du groupe aldéhydique.

Il y avait lieu d'examiner, en opérant sur d'autres aldéhydes à double liaison, jusqu'à quel point ces processus présentent un caractère général. A cet effet nous avons soumis à une étude semblable un aldéhyde ne comportant pas de noyau benzénique, l'aldéhyde crotonique.

¹⁾ Helv. **33**, 2186 (1950).

Sur l'ozonation de l'aldéhyde crotonique nous mentionnons le mémoire, que nous avons déjà signalé, de *Noller, Carson, Martin & Hawkins*¹⁾: ces auteurs, comme nous l'avons remarqué, se sont préoccupés surtout des vitesses d'ozonation, mais sans étudier les produits résultant de cette ozonation.

Selon les résultats que nous avons obtenus en opérant sur des solutions d'aldéhyde dans le tétrachlorure de carbone — comme nous l'avons fait pour l'aldéhyde cinnamique — l'action catalytique d'oxydation exercée par l'ozone sur le groupe aldéhydique se superpose pareillement à la formation de l'ozonide. Cette action est aussi d'autant plus marquée, à égalité d'ozone consommé, que la concentration d'ozone est plus faible; c'est là d'ailleurs une caractéristique du rôle accélérateur joué par l'ozone dans les autoxydations. Quant à la nature des processus qui interviennent, un raisonnement, en tous points semblable à celui exposé à propos de l'aldéhyde cinnamique, nous permet de déduire, de la nature des corps obtenus après ozonolyse du système ozoné: aldéhyde acétique, acides acétique et glyoxylique — l'acide oxalique étant absent comme dans le cas de l'aldéhyde cinnamique —, que c'est surtout le groupe aldéhydique de l'ozonide formé qui subit l'oxydation. En outre, le gaz carbonique et l'acide formique produits proviennent également de la transformation par l'acide glyoxylique provoquée par l'action oxydante exercée par l'ozonide. Ainsi les réactions constatées répondent à la même interprétation que dans l'ozonation de l'aldéhyde cinnamique.

D'autre part, grâce à la bonne solubilité de l'aldéhyde crotonique dans l'eau nous avons pu étudier l'ozonation de cet aldéhyde en solution aqueuse, ce qui n'avait pas été possible pour l'aldéhyde cinnamique, pour ainsi dire insoluble dans ce dissolvant. Mais, en solution aqueuse, la vitesse des deux processus, formation de l'ozonide et oxydation du groupe aldéhyde, est beaucoup plus faible; c'est en particulier ce qu'attestent les proportions beaucoup plus fortes d'ozone non-consommé.

En ce qui concerne l'action accélératrice (catalytique) de l'ozone sur l'oxydation du groupe aldéhyde, sa diminution très forte lorsque l'on passe du dissolvant tétrachlorure à l'eau, a déjà été constatée dans toute une série d'observations faites auparavant dans ce laboratoire, notamment sur les aldéhydes acétique, propionique, butyrique et isobutyrique²⁾. Dans notre travail l'action catalytique d'oxydation de l'ozone n'apparaît même d'une façon nette qu'à des dilutions supérieures à celles auxquelles nous avons opéré.

De plus, la scission spontanée de l'ozonide formé, très lente en solution de tétrachlorure, s'effectue facilement en solution aqueuse. Comme on devait s'y attendre, cette intervention de l'ozonolyse a

¹⁾ *Am. Soc.* **58**, 24 (1916).

²⁾ Voir à ce sujet *E. Briner & A. Lardon*, *Helv.* **19**, 850 (1936); *A. Lardon*, Thèse Genève (1936); *E. Briner & P. Wenger*, *Helv.* **26**, 30 (1941); *P. Wenger*, Thèse Genève (1942).

pour conséquence la production d'acide glyoxylique, suivie de la décomposition ultérieure de cet acide en CO_2 et acide formique, également au cours de l'ozonation.

Ces résultats expérimentaux et leur interprétation ayant démontré l'intervention simultanée de l'ozone pour la formation de l'ozonide et pour l'accélération de l'autoxydation du groupe aldéhydique, il y avait lieu de rechercher jusqu'à quel point ces deux processus réagissent l'un sur l'autre. La réponse à cette question pouvant être recherchée dans le résultat de mesures comparatives faites sur les aldéhydes saturés correspondant à l'aldéhyde cinnamique et à l'aldéhyde crotonique, nous avons soumis à l'ozonation dans des conditions semblables, l'aldéhyde β -phényl-propionique (aldéhyde hydrocinnamique) et l'aldéhyde butyrique.

Dans ces essais, selon les bilans d'acidité établis après ozonation suivie d'ozonolyse, l'action accélératrice de l'ozone sur l'oxydation du groupe aldéhydique paraît beaucoup plus forte pour les aldéhydes saturés que pour les aldéhydes à double liaison. Cependant, comme nous ne pouvons pas connaître exactement les quantités¹⁾ d'ozone consommées par l'action accélératrice que ce corps exerce sur l'autoxydation du groupe aldéhydique — nous avons même admis, en nous basant sur différents arguments, qu'elle était négligeable par rapport à l'ozone consommé pour la formation de l'ozonide — on ne peut formuler de conclusion quantitative sur ce point. Toutefois, en raison même des arguments qui nous ont permis d'admettre qu'une très faible proportion seulement d'ozone est consommée pour l'autoxydation, nous pouvons déduire que l'action accélératrice de l'ozone sur l'oxydation du groupe aldéhydique reste très grande dans l'ozonation des aldéhydes à double liaison.

À côté des résultats principaux qui viennent d'être relevés, nous en signalerons quelques autres dans la partie expérimentale, notamment le comportement identique à celui de l'aldéhyde cinnamique et de l'aldéhyde crotonique, d'un aldéhyde de formule $\text{C}_3\text{H}_7-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CHO}$ et formé par la condensation de l'aldéhyde cuminique et du propanal; ceci atteste encore la généralité des phénomènes, que nous avons étudiés.

Partie expérimentale.

L'appareillage et les méthodes de travail étant les mêmes que dans le travail précédent²⁾, nous nous bornons à donner ci-après un extrait des résultats obtenues; pour abrégé, ces résultats sont rassemblés en tableaux que nous ferons suivre de quelques remarques.

¹⁾ Quand on peut déterminer ces quantités, on exprime l'intensité de cette action par un rendement qui est donné par le nombre d'atomes d'oxygène fixé par molécule d'ozone consommé. Voir notamment sur ce point les mémoires cités plus haut de *E. Briner & A. Lardon* et *E. Briner & P. Wenger*.

²⁾ *E. Dallwigk & E. Briner*, loc. cit.

Ozonation de l'aldéhyde crotonique en solution dans CCl_4 et dans H_2O . Le tableau I se rapporte¹⁾ à l'ozonation de 30 millimoles d'aldéhyde crotonique dans 50 cm^3 de CCl_4 (essais 1 et 2) et dans 50 cm^3 de H_2O (essais 3 et 4); courant d'oxygène ozoné au débit de 6 l/h. environ; les quantités des produits et les acidités sont exprimées en millimoles. Les désignations sont celles utilisées dans le tableau donné dans le mémoire précédent¹⁾.

Tableau I.

N° d'ordre des essais	1	2	3	4
Teneur en ozone (% en volume) du courant d'oxygène	3	0,8	3	0,8
Durée en minutes de l'ozonation	120	360	120	300
Acidité initiale	0,2	0,2	0,2	0,2
Ozone consommé	13,5	14,5	14,3	14,3
Ozone non-consommé	0,5	0,1	7,7	0,5
Rapport de l'ozone non-consommé à l'ozone consommé	0,04	0,007	0,54	0,035
Aldéhydité phase aqueuse	12	6	25	25
Aldéhydité phase tétrachlorure	17,5	10	—	—
Acidité phase aqueuse	24,5	42	15,5	15,5
Acidité phase tétrachlorure	1	2,5	—	—
CO_2 dégagé pendant l'ozonation	1,0	1,5	4,5	4,5
CO_2 dégagé pendant l'ozonolyse	2,5	2,5	0,5	0,5
Acide formique	1,4	—	0,5	—
Acide oxalique	néant	néant	—	—
<i>Bilan d'acidité:</i>				
Acidité totale	25,5	44,5	15,5	15,5
Acidité initiale	-0,2	-0,2	-0,2	-0,2
Acidité formée pendant l'opération	25,3	44,3	15,3	15,3
Acidité attribuable à la formation de l'ozonide	-13,5	-14,5	-14,3	-14,3
Acidité attribuable à l'oxydation du groupe aldéhydique	11,8	29,8	1,0	1,0
Acidité attribuable à l'oxygène seul	-0,8	-2	-0,1	-0,1
Acidité attribuable à l'action catalytique	11,0	27,8	0,9	0,9
Acidité totale formée/ozone consommé	1,87	3,06	1,07	1,07

Dans ce tableau nous relevons les points principaux suivants:

A propos des essais 1 et 2 effectués en solution de CCl_4 , comme ceux du mémoire précédent sur l'aldéhyde cinnamique, les conclusions qui se dégagent sont les mêmes.

L'intervention de l'ozone circulant à la concentration de 3% se chiffre par une acidité totale, mesurée après ozonolyse, de 25,3 millimoles, sur lesquels 13,5 se rapportent à la formation de l'ozonide et 11 à l'oxydation du groupe $-\text{CHO}$ (action catalytique d'oxydation exercée par l'ozone).

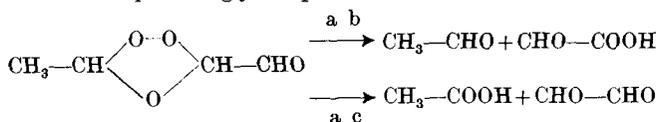
En abaissant à 0,8% la concentration de l'ozone, l'acidité totale est de 44,3 millimoles, sur lesquels 14,5 se rapportent à la formation de l'ozonide, et 27,8 à l'oxydation du groupe $-\text{CHO}$. Cette dernière est donc beaucoup plus forte, ce qui est une caractéristique générale de l'influence de la dilution sur l'action catalytique d'oxydation des aldéhydes exercée par l'ozone.

¹⁾ Il est établi comme le tableau de la p. 2191 du mémoire précédent.

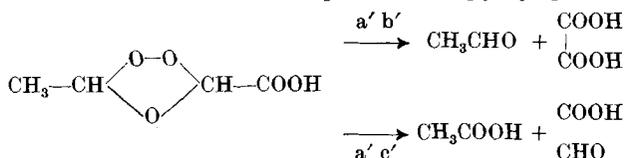
En solution aqueuse (essais 3 et 4) l'action de l'ozone est considérablement affaiblie, comme en témoignent l'accroissement des proportions d'ozone non consommé et les diminutions d'acidités totales; lorsque l'on passe du dissolvant CCl_4 au dissolvant H_2O , cette diminution est de 25,3 à 15,3 millimoles pour les essais 1 et 3; la conséquence en est aussi une forte diminution du rapport acidité totale/ozone consommé.

Il convient surtout de noter le ralentissement extrêmement marqué de l'oxydation du groupe $-\text{CHO}$. En effet l'action catalytique de l'ozone mesurée en acidités, passe pour les essais 1 et 3 de 11 à 0,9. Ce comportement de l'eau dans l'action de l'ozone sur l'oxydation du groupe aldéhydique présente aussi un caractère général (voir les remarques formulées sur ce sujet dans la première partie de ce mémoire).

Les résultats obtenus avec l'aldéhyde crotonique ayant été parfaitement concordants avec ceux auxquels nous avait conduit l'étude sur l'aldéhyde cinnamique, nous leur avons appliqué le même mode de raisonnement. L'action de l'ozone sur l'aldéhyde crotonique nous donne à la fois les produits de l'ozonation proprement dite et de l'oxydation du groupe $-\text{CHO}$. Selon le schéma ci-dessous, on obtient l'acétaldéhyde et l'acide glyoxylique par la scission a b; l'acide acétique et le glyoxal par la scission a c:



D'autre part, pour la scission de l'ozonide oxydé, la modalité a'b' n'intervenant pas, puisqu'on ne trouve pas d'acide oxalique, nous devons admettre le mode de scission selon a'c' qui conduit à la formation d'acide acétique et d'acide glyoxylique:



Quant à l'acide glyoxylique, de même que dans le cas de l'aldéhyde cinnamique, il donne lieu à la production d'acide formique et de gaz carbonique par une oxydation due à l'intervention de l'ozonide.

Comparaison entre les aldéhydes crotonique et cinnamique et les aldéhydes saturés correspondants, soit butyrique et phénylpropionique. Les résultats des essais sont consignés dans le tableau II (p. 410); les comparaisons ont porté surtout sur les bilans des acidités (acidités déterminées après ozonolyse pour les aldéhydes à double liaison [production d'un ozonide]).

La comparaison des acidités montre que l'action de l'ozone sur le groupe aldéhydique (action catalytique d'oxydation exercée par l'ozone) a été beaucoup plus marquée pour les aldéhydes saturés (essais 2 et 4; Ac. 19,2 et 20,7) que sur les aldéhydes à double liaison (essais 1 et 3; Ac. 6,0 et 6,0).

Quant au rendement de l'action oxydante exercée par l'ozone, on ne peut l'établir avec exactitude, faute de connaître exactement les quantités d'ozone consommées dans ce processus; mais (sur ce point voir la première partie du mémoire) ce rendement doit être élevé, surtout lorsque l'ozone est suffisamment dilué.

Au sujet de l'action de l'oxygène seul sur le groupe aldéhydique (autoxydation simple), on notera qu'elle est plus grande pour l'aldéhyde butyrique (Ac. 5,8) que pour l'aldéhyde crotonique (Ac. 2) et plus petite pour l'aldéhyde β -phényl-propionique (Ac. 1,3) que pour l'aldéhyde cinnamique (Ac. 4,7), l'acidité initiale étant faible.

Ozonation de l'aldéhyde résultant de la condensation de l'aldéhyde cuminique et du propanal. Selon les bilans d'acidité après ozonolyse, sur une acidité totale de 28,4 millimoles, l'action de l'ozone sur le groupe aldéhydique donne lieu à une Ac. de 13,4 et la formation de l'ozonide à une Ac. de 15. Ces résultats sont semblables à ceux obtenus avec les deux autres aldéhydes.

Tableau II.

Conditions expérimentales: Solutions à 30 millimoles d'aldéhyde dans 50 cm³ de tétrachlorure à 0°. Quantités des produits et acidités exprimées en millimoles.

N° d'ordre des essais	1	2	3	4
Aldéhyde	crotonique	butyr.	cinnam.	phénylprop.
Teneur de l'oxygène en ozone (% en vol.)	0,7	0,7	0,85	0,8
Durée de l'ozonation en min.	60	60	180	180
Ozone consommé.	3,2	1,9	9,8	4,2
Ozone non-consommé.	0,03	2,0	0,25	5,9
Acidité totale	11,2	25	20,5	22
Acidité due à l'oxygène seul et acidité initiale	2	5,8	4,7	1,3
<i>Bilan d'acidité:</i>				
Acidité totale	11,2	25	20,5	22
Acidité due à l'oxygène seul et initiale	-2	-5,8	-4,7	-1,3
Acidité attribuable à la formation de l'ozonide	9,2	19,2	15,8	20,7
Acidité attribuable à l'action catalytique	-3,2	-0,0	-9,8	-0,0
Acidité attribuable à l'action catalytique	6,0	19,2	6,0	20,7

Scission spontanée de l'ozonide d'aldéhyde crotonique. De même que dans l'étude précédente sur l'ozonation de l'aldéhyde cinnamique, nous nous sommes assurés, par les faibles variations de la constante diélectrique avec le temps, qu'une scission spontanée n'affecte que très peu le système ozoné en solution dans un mélange de CCl₄ et acétate d'éthyle (mélange utilisé pour éviter le dépôt de l'ozonide). En effet la constante diélectrique n'a varié que de 4,2 à 4,5 après deux semaines.

RÉSUMÉ.

L'ozonation de l'aldéhyde crotonique dans CCl₄ a conduit à des résultats en tous points semblables à ceux trouvés auparavant dans l'ozonation de l'aldéhyde cinnamique. L'ozone agit à la fois sur la double liaison et sur le groupe aldéhydique (action catalytique de l'ozone); la répartition entre ces deux actions a été déterminée selon les mêmes méthodes.

En opérant en solution aqueuse, ce qui a été rendu possible en raison de la solubilité de l'aldéhyde crotonique dans ce dissolvant, on a constaté que les deux processus sont beaucoup plus lents, surtout le deuxième.

On a constaté un comportement semblable de l'ozone sur un troisième aldéhyde, résultant de la condensation de l'aldéhyde cuminique et du propanal. Ainsi notre étude tend à démontrer la généralité des caractéristiques que nous avons trouvées pour l'ozonation des aldéhydes à double liaison.

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