

a) achtmal umkristallisiert und 5 Tage getrocknet; b) das gleiche Präparat noch weitere 7 Tage getrocknet; c) neunmal umkristallisiert und 7 Tage getrocknet.

3,606 (a); 4,433 (b); 3,686 (c) mg Subst. gaben

6,940 (a); 8,577 (b); 7,129 (c) mg CO_2 und

2,227 (a); 2,734 (b); 2,277 (c) mg H_2O

$\text{C}_{32}\text{H}_{49}\text{O}_4\text{Br}_3$ Ber. C 52,10 H 6,70%

$\text{C}_{33}\text{H}_{51}\text{O}_4\text{Br}_3$ Ber. „ 52,74 „ 6,84%

$\text{C}_{34}\text{H}_{53}\text{O}_4\text{Br}_3$ Ber. „ 53,34 „ 6,98%

Gef. C 52,53 (a); 52,80 (b); 52,78 (c) % Gef. H 6,91 (a); 6,90 (b); 6,91 (c) %

Die Analysen wurden in unserer mikroanalytischen Abteilung (Leitung *W. Manser*) ausgeführt.

Zusammenfassung.

1. Es wurde die Identität von Tirucallenol mit Δ^8 -3 β -Oxy-Elementen (III) bewiesen.

2. Mit Hilfe einer einfachen Reaktionsfolge gelang es, das Euphorbadienol mit Tirucallenol in Beziehung zu bringen. Daraus resultiert für Euphorbadienol die Teilformel V, welche die Lage von 30 der 31 Kohlenstoffatome des tetracyclischen Gerüstes vermittelt.

Organisch-chemisches Laboratorium
der Eidg. Techn. Hochschule, Zürich.

183. Recherches sur le spectre d'absorption infrarouge des ozonides. — IX. Etude de l'ozonation des aldéhydes comportant une double liaison: aldéhyde cinnamique et aldéhyde crotonique

par Ph. de Chastonay et E. Briner.

(30 VI 1954)

Deux séries de recherches précédentes ont été consacrées¹⁾ à l'étude chimique de l'ozonation, respectivement, de l'aldéhyde cinnamique et de l'aldéhyde crotonique; elles avaient pour but principal de mettre en évidence les actions exercées par l'ozone dans l'ozonation, d'une part, sur la double liaison pour la formation d'un ozonide et, d'autre part, sur le groupe aldéhydique pour l'accélération de l'autoxydation. De ces recherches, on avait pu conclure que les deux actions précitées combinaient leurs effets.

Dans le présent article, nous faisons part des résultats que nous avons obtenus en appliquant à ce même problème les méthodes de la spectrographie d'absorption infrarouge.

La technique mise en œuvre dans les opérations a été décrite dans les mémoires antérieurs; nous nous bornerons à dire ici que les deux aldéhydes, soigneusement purifiés,

¹⁾ *E. Dallwigk & E. Briner*, Helv. 33, 2186 (1950) et 34, 405 (1951).

ont été soumis, à l'état dissous dans CCl_4 , à l'ozonation quantitative, par passage dans la solution d'un courant d'oxygène contenant de 0,5 à 1,5% d'ozone.

1. *Ozonation de l'aldéhyde cinnamique.* Tout d'abord, et déjà à un faible degré d'ozonation, nous avons reconnu, à la fréquence 1750 cm^{-1} , la bande qui, selon les travaux précédents effectués dans ce laboratoire, caractérise les ozonides. En effet, comme le montrent les transmissions, et plus quantitativement les densités optiques qui lui sont propres, cette bande s'intensifie proportionnellement au degré d'ozonation; puis, après l'arrêt de l'ozonation, elle s'affaiblit lentement par suite de la scission spontanée de l'ozonide, la scission étant décelée aussi par l'apparition des bandes de l'acide benzoïque. Ainsi qu'on l'a exposé précédemment, la position de cette bande milite en faveur de son attribution à une liaison carbonyle.

Cependant, au degré d'ozonation supérieur à 50%, la bande de l'ozonide s'élargit par suite d'un chevauchement partiel avec la bande de l'ozonide de l'acide cinnamique. Cette particularité s'explique par le fait, déjà relevé dans le travail cité plus haut¹⁾, que l'autoxydation, dans ce cas, affecte surtout l'ozonide de l'aldéhyde cinnamique. Or, c'est bien au degré d'ozonation élevé que la concentration, en cet ozonide, sera la plus forte et que, par conséquent, l'affinité de l'ozone pour la double liaison aura considérablement diminué. Cette constatation montre bien la superposition des deux effets mentionnés plus haut.

La bande de fréquence 1700 cm^{-1} , très intense avant l'ozonation, caractérise le groupe carbonyle de l'aldéhyde cinnamique; elle s'atténue avec l'ozonation croissante. Toutefois, une bande nouvelle se manifeste à la fréquence 1715 cm^{-1} , dès le degré d'ozonation 40%, pour devenir forte au degré d'ozonation 80%; nous ne pouvons encore en donner une interprétation satisfaisante. La bande 1659 cm^{-1} de la double liaison diminue fortement avec l'ozonation croissante.

Dans le domaine des fréquences de la liaison C—O, une bande est apparue à 1218 cm^{-1} , dès le degré d'ozonation 20%; elle est devenue forte au degré d'ozonation 80%, pour disparaître 10 jours après l'arrêt de l'ozonation. Sa prise en considération pourrait être utile pour éclaircir la constitution des ozonides.

Enfin, dans la région de 900 cm^{-1} , une bande faible s'est manifestée à la fréquence 913 cm^{-1} ; son intensité s'est légèrement accrue, avec l'ozonation croissante, pour diminuer après l'arrêt de l'ozonation. Nous ne pouvons cependant l'attribuer avec certitude à l'ozonide, car elle pourrait aussi appartenir au pont d'oxygène $—\text{O}—\text{O}—$, caractérisant le peracide formé par l'autoxydation de la fonction aldéhyde.

Accessoirement, nous avons pu vérifier l'action oxydante exercée par un ozonide, celui de l'aldéhyde cinnamique, sur l'acide glyoxylique, l'un des produits de la scission de l'ozonide de l'aldéhyde cinnamique.

¹⁾ E. Dallwigk & E. Briner, *Helv.* **33**, 2186 (1950) et **34**, 405 (1951).

Cette action, étudiée dans le travail déjà mentionné¹⁾, aboutit en effet à la décomposition de l'acide glyoxylique, en gaz carbonique et acide formique. Ce processus nous donne la raison pour laquelle nous n'avons pu identifier l'acide glyoxylique dans notre étude. Ci-après, quelques indications sur nos essais sur cette question.

L'acide glyoxylique a été préparé par décarboxylation de l'acide mésoxalique²⁾. Ce procédé fournit un produit parfaitement pur, formé de cristaux blancs absolument anhydres. A une solution d'ozonide d'aldéhyde cinnamique dans CCl_4 nous avons ajouté une solution alcoolique d'acide glyoxylique; nous avons fait passer un courant d'oxygène dans le mélange pendant un temps suffisant pour qu'il ne se dégage plus de CO_2 . A ce moment, la quantité de CO_2 , déterminée par absorption dans la baryte, correspond à plus de 90% de la quantité d'acide glyoxylique présente au début de l'opération. Au cours de l'essai, l'acidité totale n'avait pas varié, ce qui s'explique par la formation d'une molécule d'acide formique pour chaque molécule d'acide glyoxylique disparue.

2. *Ozonation de l'aldéhyde crotonique.* Dans cette ozonation, la bande de l'ozonide apparaît à la fréquence de $1739 - 1740 \text{ cm}^{-1}$; son intensité augmente pour devenir très forte au degré d'ozonation 100 %; mais l'ozonide est plus stable que celui de l'aldéhyde cinnamique. Une autre bande de l'ozonide s'est manifestée à la fréquence de 1104 cm^{-1} ; très forte au degré d'ozonation 100 %, elle s'est affaiblie notablement après une durée de 5 jours suivant l'arrêt de l'ozonation.

Concernant la superposition de l'effet d'autoxydation à celui de l'ozonation, les mêmes observations ont pu être faites qu'à propos de l'aldéhyde cinnamique.

Une différence marquée s'est manifestée cependant au sujet de la fréquence caractéristique de la double liaison. Comme il a été dit plus haut, cette fréquence est située à 1659 cm^{-1} chez l'aldéhyde cinnamique; elle est complètement absente dans le spectre de l'aldéhyde crotonique. Tout semble se passer comme si dans la molécule d'aldéhyde crotonique il y avait une symétrie complète par rapport à la double liaison, ce qui n'est pas absolument le cas. Nous n'avons donc pas eu à enregistrer des diminutions d'intensité de la bande de la double liaison avec l'accroissement du degré d'ozonation.

3. En *résumé*, les bandes caractéristiques de l'ozonide sont apparues dans l'ozonation des aldéhydes cinnamique et crotonique dans le domaine spectral où on les a trouvées pour tous les composés à double liaison étudiés auparavant dans ce laboratoire.

L'étude spectrographique a confirmé la superposition de l'effet de l'ozone sur la formation de l'ozonide et sur l'accélération de l'autoxydation, telle que cette superposition a été établie auparavant dans une étude chimique.

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

¹⁾ *E. Dallwigk & E. Briner*, loc. cit.

²⁾ Am. Soc. **38**, 586 (1907).