Zeitschrift: Bulletin de la Société Vaudoise des Sciences Naturelles
Herausgeber: Société Vaudoise des Sciences Naturelles
Band: 69 (1965-1967)
Heft: 324

Artikel: Essais d'échange de l'oxygène des composés nitroso
Autor: Dahn, H. / Wyss, P.
DOI: https://doi.org/10.5169/seals-275818

Nutzungsbedingungen
Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Siehe Rechtliche Hinweise.

Conditions d'utilisation
L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. Voir Informations légales.

Terms of use
The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. See Legal notice.

Download PDF: 19.05.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, https://www.e-periodica.ch

Essais d'échange de l'oxygène des composés nitroso

PAR

H. DAHN et P. WYSS
Institut de chimie organique, Université de Lausanne

A. Structure du dimère des composés nitroso

La plupart des composés C-nitroso, R—N = O, présentent des modifications de couleur suivant leur état physique. Ainsi, le nitrosobenzène est blanc sous forme cristalline, tandis qu'il présente une coloration verte très intense à l'état fondu ou en solution. Des déterminations de poids moléculaires faites par cryoscopie ont permis de démontrer que ces changements de couleur sont dus à l'existence de deux formes moléculaires différentes, à savoir un composé monomoléculaire bleu ou vert, et un composé bimoléculaire incolore (voir Gowenlook et Lüttke, 1958).

Les structures I, II et III représentent le mieux la structure du dimère. Il n'est cependant pas entièrement exclu qu'une autre forme, plus particulièrement IV, se trouve en équilibre avec les structures citées, même en concentration très faible, et évidemment en solution seulement.

Nous avons eu recours aux isotopes de l'oxygène pour étudier cette dernière question.

Si l'on dimérise deux composés différents R—NO et R′—NO (voir schéma), et dont l'un est de plus enrichi en oxygène-18, on obtiendra trois dimères différents, en ne considérant que la forme cyclique hypothétique.

Le dimère mixte pourrait se scinder de deux façons différentes : si la scission se fait selon a, on obtient à nouveau les produits de départ ; si elle se fait selon b, on obtient deux nouvelles molécules, R—NO et R′—N^{18}O. Si le dimère possède la structure cyclique, on devrait donc observer un échange du traceur entre les deux molécules de départ.

Nous avons choisi pour effectuer la première série d'essais d'échange, deux composés faciles à séparer, le nitrosobenzène-[^{18}O] et le p-nitrosotoluène. Nous avons fait trois essais d'échange sous des conditions

différentes : sans solvant ou dans le chloroforme, en faisant varier le temps et la température. L'échange du traceur n'a eu lieu dans aucun des cas étudiés.

Les résultats de cet essai d'échange ne sont toutefois pas déterminants, car l'existence du dimère mixte, par ailleurs bien établie, n'a pas été mise en évidence pour les composés choisis. Nous avons eu recours, pour tourner cette difficulté, à une méthode de double marquage, et nous avons choisi comme substrats le nitrosobenzène-[^{18}O] et le nitrosobenzène deutéré. Dans ce cas, il n'est plus question de séparer les constituants du mélange ; ils sont soumis à l'analyse isotopique par spectrographie de masse.

Examinons théoriquement comment se traduirait l'échange sur les spectres de masse : si nous comparons les intensités des pics dans les spectres de masse des composés séparés et du mélange, celle des pics aux masses 109 ($PhN^{18}O$) et 112 (C_6D_5NO) devrait diminuer et celle des pics aux masses 107 (PhNO) et 114 ($C_6D_5N^{18}O$) devrait augmenter. Par conséquent, le rapport des intensités des masses 109/107 devrait diminuer, et celui des intensités des masses 114/112 augmenter. Par contre, si la structure du dimère n'est pas cyclique, ces rapports resteront constants.

Une expérience préliminaire nous a montré que le rapport des intensités des masses 109/107 n'a pas diminué : 0,790 % avant l'essai d'échange, 0,842 % après. Ce résultat laisse entrevoir qu'il n'y a pas eu d'échange.

Dans un deuxième essai, les rapports 109/107 (0,794 avant ; 0,824 après) et 114/112 (0,617 avant ; 0,601 après) sont restés presque constants. Nous pouvons, par conséquent, exclure la forme cyclique du dimère comme produit secondaire ou même comme état de transition symétrique.

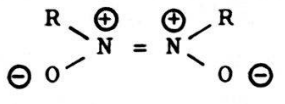
B. Essais d'échange de l'oxygène des composés nitroso avec l'eau

Les groupes nitroso et aldéhyde sont isoélectroniques. Tous deux réagissent avec des nucléophiles : par exemple, réactions avec les ions hydrure, les organomagnésiens, les composés possédant un groupe méthylène activé et les amines primaires.

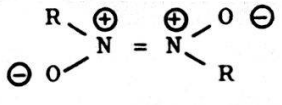
Le groupe carbonyle additionne les éléments de l'eau ; c'est une addition nucléophile. La forme hydratée n'a pu être isolée que chez quelques aldéhydes halogénés, tel le chloral. Dans les autres cas, cet équilibre a été mis en évidence au moyen de traceurs. Les composés carbonylés échangent en effet leur oxygène avec celui de l'eau marquée. Cet échange s'explique si l'on admet que le groupe carbonyle additionne une molécule d'eau en donnant un diol géminal.

La similitude entre les réactions des composés nitroso et des aldéhydes nous a incités à nous demander si les composés nitroso additionnent également une molécule d'eau, ou en d'autres termes, s'ils échangent leur oxygène avec celui de l'eau (voir GRAGEROV et LEVIT, 1960).

Nous avons étudié systématiquement le problème de l'échange, sur 8 composés aromatiques (nitrosobenzène, p-nitrosotoluène, p-bromonitrosobenzène, p-chloro-nitrosobenzène, p-iodo-nitrosobenzène, 2, 4, 6-tribromo-nitrosobenzène, p-nitro-nitrosobenzène et o-nitro-nitroso-benzène) et sur un composé aliphatique (1-chloro-nitrosocyclohexane), ainsi que sur deux composés N-nitroso, la N, N-diméthylnitrosamine et la N-méthyl-N-nitrosoaniline.

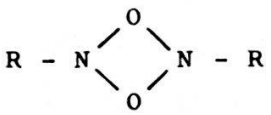


I

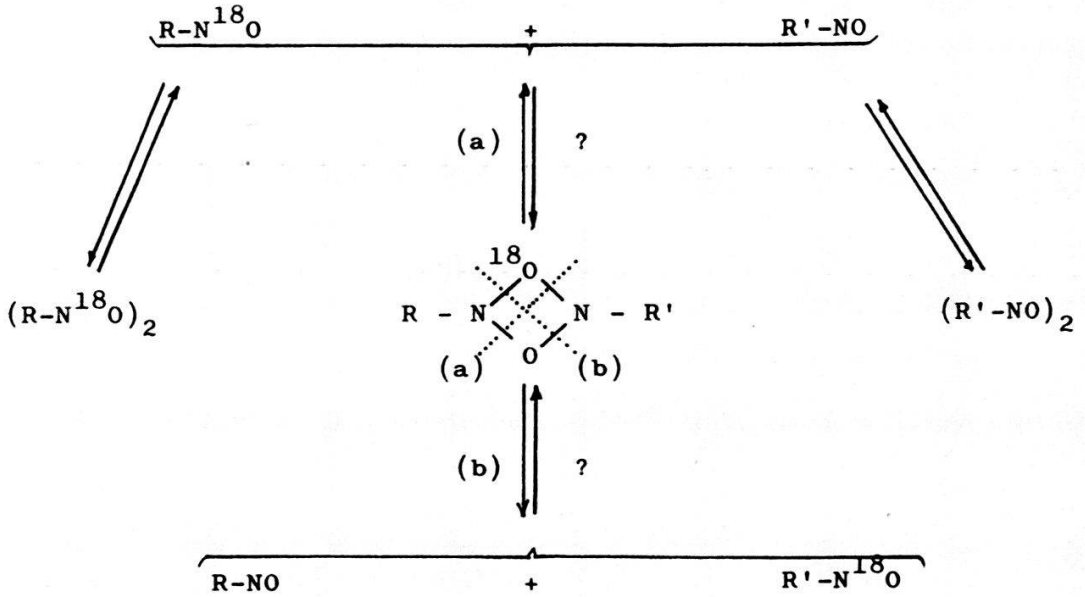


II

III



IV



Les essais d'échange ont été faits avec ou sans catalyseur, dont des acides, des bases et divers catalyseurs. Nous avons travaillé à trois températures différentes (25, 30 et 50°C), avec des temps allant de 4 heures à 14 jours, mais le plus souvent de 24 heures.

Nous n'avons observé l'échange chez aucun des composés C-nitroso étudiés. Seules la N, N-diméthylnitrosamine et la N-méthyl-N-nitrosoaniline ont échangé leur oxygène avec celui de l'eau en milieu HCl. Cet enrichissement en oxygène-18 n'est pas nécessairement dû à une réaction d'échange dans le sens où nous l'entendons ; il peut également être expliqué par un équilibre de « dénitrosation ». Il est en effet bien connu que l'acide nitreux échange son oxygène avec celui de l'eau par l'intermédiaire de N_2O_3 ; c'est donc lui qui serait responsable de l'échange.

La réaction de la N-méthyl-N-nitrosoaniline nous en fournit la preuve. Après l'échange, nous avons isolé à côté du produit de départ la p-nitroso-N-méthylaniline, produit formé par la transposition de FISCHER et HEPP. Or, ce dernier contenait un taux de traceur comparable à celui de la N-méthyl-N-nitrosoaniline.

Le p-nitrosophénol et l'α-nitroso-β-naphtol échangent un atome d'oxygène avec l'eau. Afin de localiser le traceur, nous avons réduit, après échange, ces deux composés en p-aminophénol et α-amino-β-naphtol respectivement, par hydrogénation catalytique. Comme les produits réduits contenaient un taux de traceur égal à celui des composés nitroso correspondants, nous avons pu en conclure que le traceur est localisé sur l'atome d'oxygène de la fonction phénolique. Il n'y a, par conséquent, pas eu échange de l'oxygène du groupe nitroso avec celui de l'eau.

Tous les résultats concourent dans le même sens : les composés C-nitroso ne donnent pas de réaction d'échange d'oxygène avec l'eau.

Les auteurs expriment leur reconnaissance au Dr B. WILLHALM, de la maison Firmenich & Cie, à Genève, pour les mesures de spectres de masse, et au Fonds national suisse de la Recherche scientifique, grâce auquel ils ont pu entreprendre ce travail.

BIBLIOGRAPHIE

GOWENLOOK, B. G. et LÜTTKE, W. 1958. — *Quart. Reviews 12*, 321.

GRAGEROV, I. P. et LEVIT, A. F. 1960. — *Zhur. Obshchei Khim. 30*, 3726.

Manuscrit déposé le 9 mars 1967.