

Kurze Mitteilungen

Maximalumfang: 6 Schreibmaschinenseiten (alles inbegriffen). Bis zum 5. des Monats bei der Redaktion eingehende Manuskripte können günstigenfalls am 15. des folgenden Monats veröffentlicht werden.

Synthese und spektroskopische Eigenschaften markierter 6-Propylfulvene *

Carlos Keller** und Markus Neuenschwander***

Institut für Organische Chemie, Universität Bern, Freiestrasse 3, CH-3012 Bern

Prof. Dr. Hans Nitschmann zum 75. Geburtstag gewidmet

Abstract

In view of an MS-investigation of 6-alkylfulvenes a series of 6-¹³C- and D-labelled 6-propylfulvenes **1** have been synthesized. A typical ¹H-NMR-spectrum is discussed. The ¹³C-NMR-spectra of fulvenes **1-9** are assigned.

1. Einleitung

Durch die Entwicklung eines neuen einfachen Syntheseverfahrens sind in den letzten Jahren eine Reihe von 6-Alkylfulvenen zugänglich geworden [3,4]. Beim Vergleich der Massenspektren dieser Verbindungen mit entsprechend substituierten Alkylbenzolen (Abb. 1) zeigen sich auffallende Unterschiede [5].

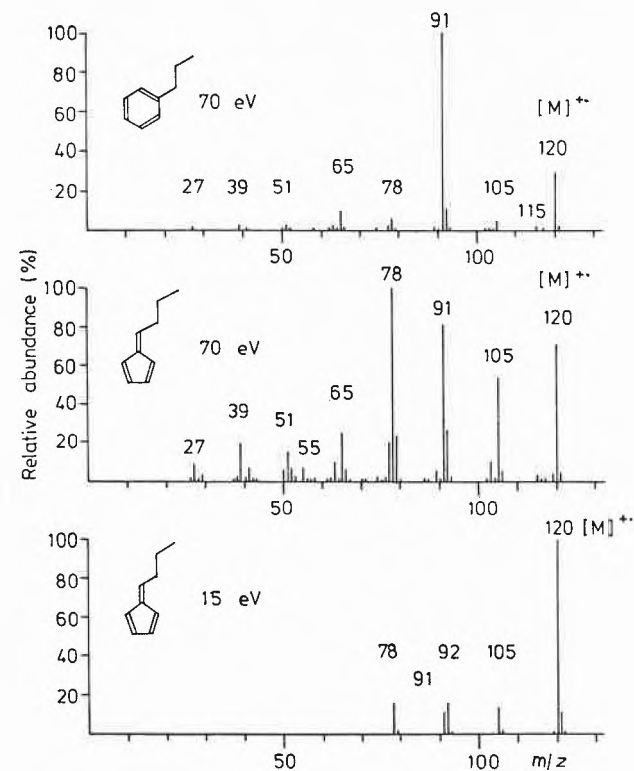


Abb. 1: Massenspektren von Propylbenzol (70 eV, oben) sowie von 6-Propylfulven (70 eV, Mitte, bzw. 15 eV, unten).

* Eingegangen am 11. Januar 1982.

Fulvene, Fulvalene, 38. Mitt., 37. Mitt. [1].

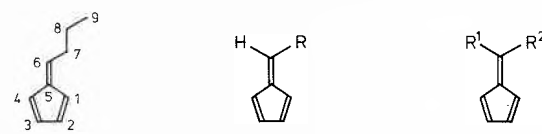
** Teil der Dissertation [2].

*** Korrespondenzautor

Nach Abb. 1 wird das Massenspektrum von 6-Propylbenzol durch vier wichtige Fragmentationen der Masse 78, 91, 92 und 105 charakterisiert, die aufgrund von DADI-Spektren [6] und metastabilen Spitzen durch Zerfall des Moleküliions gebildet werden:

Allylsplattung von C₇-C₈ führt zu einem intensiven Ion der Masse 91, doch ist diese Fragmentierung bei 6-Alkylfulvenen weniger wichtig als bei Alkylbenzolen. Durch *β-Splattung* von C₇-C₈ mit H-Verschiebung wird das Ion der Masse 92 erzeugt. – Zwei weitere Zerfallsreaktionen des Moleküliions erzeugen bei Alkylbenzolen Bruchstücke geringer Intensität, sind andererseits für 6-Alkylfulvene sehr wichtig: Nach der *Homoallylsplattung* von C₈-C₉ (*γ-Splattung*) entsteht das wichtige Ion der Masse 105. – Die überraschendste Reaktion ist jedoch die *α-Splattung* von C₆-C₇ mit H-Verschiebung, die in den Massenspektren vieler 6-Alkylfulvene für den Basispeak der Masse 78 verantwortlich ist.

Zur Aufklärung der MS-Fragmentierungen von Fulvenen [5] war einerseits der spektroskopische Vergleich mit einer Serie von Fulvenen **2-9** von Bedeutung, andererseits aber die Synthese einer Reihe von ¹³C- und D-markierten 6-Propylfulvenen **1** wichtig. Wir berichten im folgenden über die Synthese und einige spektroskopische Daten der neuen markierten Verbindungen.



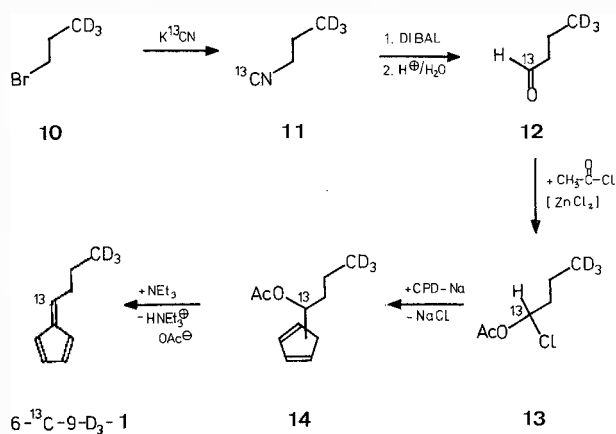
1		
6- ¹³ C- 1	2 R = C ₂ H ₅	8 R ¹ = CH ₃ ,
7-D ₂ - 1	3 R = C ₄ H ₉	R ² = C ₂ H ₅
8-D ₂ - 1	4 R = C(CH ₃) ₂ -C ₃ H ₇	9 R ¹ = CH ₃ ,
9-D ₃ - 1	Ring-D ₄ - 4 R = C(CH ₃) ₂ -C ₃ H ₇	R ² = C ₃ H ₇
6- ¹³ C-9-D ₃ - 1	5 R = i-C ₃ H ₇	
Ring-D ₄ - 1	6 R = i-C ₄ H ₉	
Ring-D ₄ -7-D ₂ - 1	7 R = t-C ₄ H ₉	

Schema 1: Synthetisierte 6-Alkyl- und 6,6-Dialkylfulvene.

2. Synthese markierter 6-Propylfulvene **1**

Zur Synthese markierter 6-Propylfulvene waren entsprechend markierte Butyraldehyde erforderlich. Die nach

verschiedenen Vorversuchen angewandte Reaktionssequenz ist in Schema 2 an einem Beispiel wiedergegeben. Danach wird das an geeigneter Stelle D-markierte Propylpromid im Äthylenglykol mit KCN oder $K^{13}CN$ umgesetzt [7]. Als einfachstes Verfahren zur Gewinnung des Aldehyds erwies sich die Reduktion des Nitrils mittels DIBAL [8], gefolgt von einer sauren Hydrolyse des intermediär anfallenden Aldimins. Zur Abtrennung des Aldehyds von Nebenprodukten und Lösungsmitteln war eine Spaltrohrdestillation nicht zu umgehen. Nach eingehender Optimierung und Anpassung an 5–10 mMol-Ansätze lagen die Gesamtausbeuten der Reaktionsfolge $10 \rightarrow \rightarrow 12$ zwischen 62 und 72 %.



Schema 2: Realisierter Syntheseweg.

Da bisher keine befriedigende Synthese von Hexadeutero-Cyclopentadien existierte [9], galt es einen einfachen

Weg für den H/D-Austausch von Cyclopentadien zu finden. Dies gelang in einem Zweiphasensystem unter Verwendung von Phasentransfer-Katalysatoren [10]: Nach viermaligem H/D-Austausch eines Gemischs von Cyclopentadien, NaOD, NaCl und Benzyltriäthylammoniumchlorid unter intensivem Rühren bei 20°, gefolgt von einer Monomerisierung von Dicyclopentadien, liess sich Cyclopentadien- D_6 mit einem Deuterierungsgrad von 96 % gewinnen. Dasselbe elegante Verfahren könnte generell zur Deuterierung schwach azider organischer Verbindungen dienen.

Schliesslich galt es, die Reaktionsfolge $12 \rightarrow \rightarrow 1$ für Umsätze im 2–5 mMol-Bereich zu optimieren, wobei primär eine hohe Reinheit der markierten Fulvene 1 vor einer hohen Ausbeute den Vorrang hatte. Unsere Versuche zeigen, dass die Sequenz $12 \rightarrow \rightarrow 1$ als einfache Eintopfreaktion durchgeführt werden kann. Infolge der Flüchtigkeit sowohl der Edukte wie des Produkts 1 sind allerdings Ausbeuteverluste nicht zu vermeiden.

3. Spektroskopische Eigenschaften markierter 6-Propylfulvene

Die Struktur der neuen markierten 6-Propylfulvene wird durch die spektroskopischen Daten bewiesen. Beispielsweise erscheint H-C(6) der in Position 6 ^{13}C -markierten Fulvene im 1H -NMR-Spektrum (Abb. 2) als Dublett von Triplets bei 6,42 ppm, wobei die Dublett-Aufspaltung von 153 Hz (J_{C_6-H}) in dem für Fulvene erwarteten Bereich liegt [11]. Während im Spektrum von 6- ^{13}C -9- D_3 -1 (Abb. 2) der Vinylbereich noch recht komplex ist und nur die sichere Zuordnung von H-C(4) zum Multiplett bei 6,21 ppm erlaubt, erscheint das Signal von H_2 -C(7),

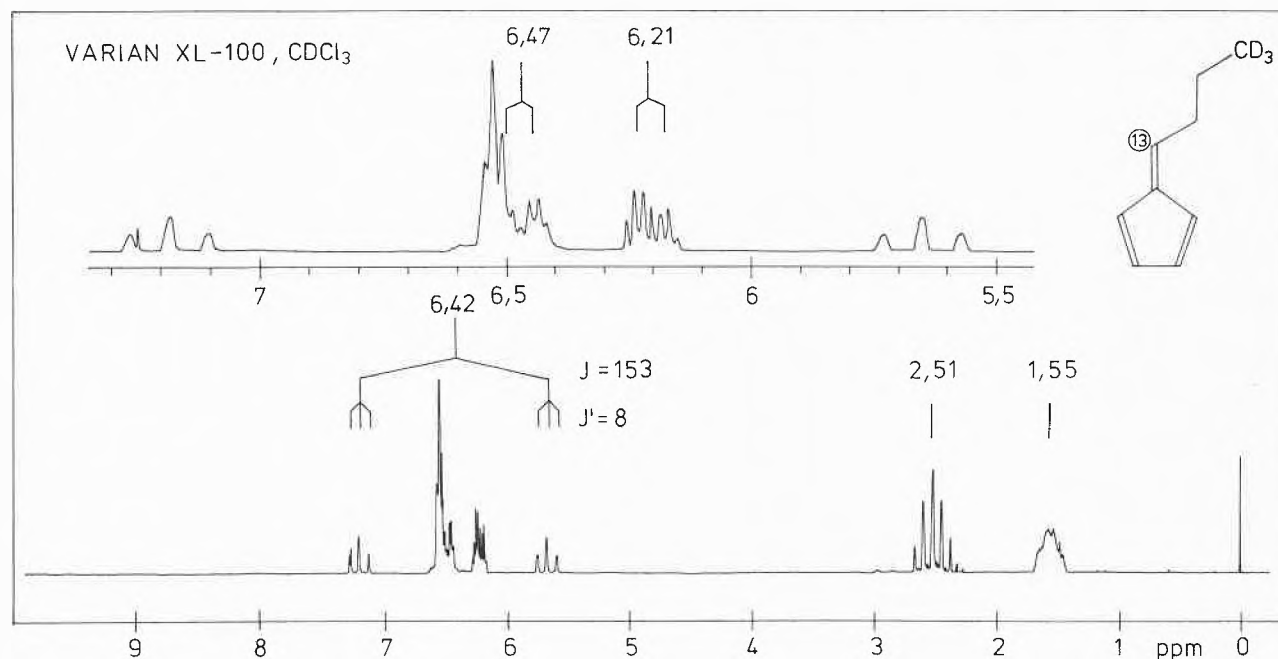


Abb. 2: 1H -NMR-Spektrum von 6- ^{13}C -9- D_3 -1. (100 MHz, $CDCl_3$)

Tabelle 1: ^{13}C -NMR-Signallagen (δ -Werte in CDCl_3) und C-C-Kopplungskonstanten (J in Hz)^a der Fulvene **1** bis **9**.

Verbindung	C(1)	C(2)	C(3)	C(4)	C(5)	C(6)	C(7)	C(8)	C(9)	C(10)	weitere C
1	119,0	132,7	130,5	125,4	146,0	142,6	32,9	22,7	13,8	–	–
6- ^{13}C - 1 ^a	119,1	132,8	130,5	125,5	^b	142,7	33,0	22,7	13,8	–	–
7-D ₂ - 1	119,0	132,8	130,5	125,5	146,2	142,3	^b	22,6	13,7	–	–
8-D ₂ - 1	119,0	132,8	130,5	125,5	146,0	142,8	32,8	^b	13,6	–	–
9-D ₃ - 1	119,0	132,7	130,5	125,4	145,9	142,9	32,9	22,4	^b	–	–
6- ^{13}C -9-D ₃ - 1 ^a	119,1	132,8	130,5	125,5	^b	142,8	32,9	22,4	^b	–	–
Ring-D ₄ - 1	^b	^b	^b	^b	^b	143,1	32,9	22,7	13,9	–	–
Ring-D ₄ -7-D ₂ - 1	^b	^b	^b	^b	^b	142,8	^b	22,6	13,8	–	–
2	118,8	132,7	130,5	125,5	145,1	144,3	24,4	14,0	–	–	–
3	119,0	132,7	130,5	125,4	145,8	143,1	30,7 ^c	31,6 ^c	22,4	13,8	–
4	119,9	133,9	128,3 ^c	128,2 ^c	143,2	153,2	39,2	46,8	18,2	14,8	28,9
Ring-D ₄ - 4	^b	^b	^b	^b	^b	153,3	39,7	46,8	18,2	14,8	28,8
5	119,0	132,8	130,5	125,8	143,6	148,9	30,3	23,1	–	–	23,1
6	119,1	132,8	130,5	125,4	146,7	141,3	39,9	28,9	22,5	–	22,5
8	120,0 ^c	130,6 ^c	130,4 ^c	120,6 ^c	141,7	155,2	29,9	13,8	–	–	20,3
9	120,3 ^c	130,6 ^c	130,3 ^c	120,5 ^c	143,4	152,8	38,7	22,4	14,0	–	20,6

^a ^{13}C - ^{13}C -Kopplungen: 6- ^{13}C -**1**: $J_{1,6}=2,1$; $J_{2,6}=6,6$; $J_{3,6}=6,6$; $J_{4,6}=2,3$; $J_{6,7}=41,6$; $J_{6,9}=3,7$ Hz.^d
6- ^{13}C -9-D₃-**1**: $J_{1,6}=2,0$; $J_{2,6}=6,6$; $J_{3,6}=6,3$; $J_{4,6}=2,4$; $J_{6,7}=41,6$.^d

^b Zuordnung unsicher

^c Zuordnung paarweise unsicher

^d $J_{6,8}$ wird nicht aufgelöst. $J_{5,6}$ ist nicht bestimmbar, da C_5 nicht sicher lokalisiert werden kann.

welches mit $\text{H}_2\text{-C}(8)$, $\text{H-C}(6)$ und $\text{C}(6)$ zufällig ähnliche Kopplungen aufweist, als recht scharfes Quintett bei 2,51 ppm. Das Signal der am $\text{C}(8)$ sitzenden Protonen (1,55 ppm) wird durch die $^3J_{\text{H-D}}$ -Kopplungen verwischt, während das fehlende Methylsignal im Bereich um 1 ppm für die beachtliche Reinheit des markierten Fulvens spricht.

Basierend auf früheren Untersuchungen [11] und unter Berücksichtigung der bekannten Inkrementenregeln [12] lassen sich die Signale der ^{13}C -NMR-Spektren bis auf wenige Unsicherheiten zuordnen (Tabelle 1), welche vor allem die Position der deuterierten C-Atome betreffen. Aus den Spektren der beiden in Position 6 ^{13}C -markierten Fulvene können die meisten ^{13}C - ^{13}C -Kopplungen von $\text{C}(6)$ entnommen werden (Fussnote zur Tabelle 1). Dabei liegt $J_{6,7}$ mit 41,6 Hz in dem für C-C-Bindungen erwarteten Bereich. Ferner fällt auf, dass die $^3J_{\text{CC}}$ -Kopplungen $J_{2,6}$ und $J_{3,6}$ mit 6,3–6,6 Hz deutlich grösser sind als die $^2J_{\text{CC}}$ -Kopplungen $J_{1,6}$ und $J_{4,6}$ mit 2,0–2,4 Hz. Ebenso ist $J_{6,9}$ mit 3,7 Hz grösser als die nicht aufgelöste Kopplung $J_{6,8}$.

4. Experimenteller Teil *

4.1 Markierte Butyronitrile: Leicht modifizierte Vorschrift [7].

Butyronitril-1- ^{13}C : Aus 503,6 mg (7,63 mMol) $\text{KCN-}^{13}\text{C}$ in 2,3 ml Äthylenglykol und 853 mg (6,94 mMol) Propylbromid. Ausbeute: 380,3 mg = 78 %.

Butyronitril-4-D₃: Aus 717,8 mg (11 mMol) KCN in 3,3 ml Äthylenglykol und 1,262 g (10 mMol) Propylbromid-3-D₃: 647 mg = 90 %.

Butyronitril-1- ^{13}C -4-D₃: Aus 610,7 mg (9,25 mMol) $\text{KCN-}^{13}\text{C}$ in 2,8 ml Äthylenglykol und 1,065 g (8,41 mMol) Propylbromid-3-D₃. Ausbeute: 499 mg = 81 %.

4.2 Markierte Butyraldehyde: Modifizierte Vorschrift [8]: Trennung durch Spaltrohrdestillation.

Butyraldehyd-1- ^{13}C : Aus 380,3 mg (5,43 mMol) Butyronitril-1- ^{13}C in 2 ml abs. Äther und 2,45 ml 2,6-M DIBAL-Lösung in Äther: 93 % Aldimin. Hydrolyse mit 3,6 ml 10 % H_2SO_4 und 7,3 g Eis ergibt 80 % Aldehyd.

* Details vgl. [2]. Die Ausbeuten an markierten Verbindungen wurden bei Optimierungsversuchen mit gleichen Mengen nichtmarkierter Edukte bestimmt.

Butyraldehyd-2-D₂: Merck-Sharp & Dohme, 98 % D.

Butyraldehyd-4-D₃: Aus 614,5 mg (8,52 mMol) Butyronitril-4-D₃ in 2,8 ml abs. Äther und 3,4 ml 2,93-M DIBAL-Lösung in Äther: 93 % Aldimin. Hydrolyse mit 4,6 ml 10 % H₂SO₄ und 9,2 g Eis ergibt 80 % Aldehyd.

Butyraldehyd-1-¹³C-4-D₃: Aus 499,1 mg (6,84 mMol) Butyronitril-1-¹³C-4-D₃ in 2,6 ml abs. Äther und 3,1 ml 2,6 M DIBAL-Lösung in Äther: 93 % Aldimin. Hydrolyse mit 4,6 ml 10 % H₂SO₄ und 9,2 g Eis ergibt 80 % Aldehyd.

4.3. *Markierte l-Acetoxy-1-chlor-butane (13)*. Die Arbeitsvorschriften [3,4] wurden so modifiziert, dass die Reaktionsfolge Aldehyd → Fulven mit kleinen Mengen (meist 5–10 mMol Aldehyd) und ohne Isolierung der Zwischenstufen durchgeführt werden kann.

Allgemeine Arbeitsvorschrift: In einem 50 ml Dreihalskolben mit 10 ml-Tropftrichter, N₂-Überleitung, Tieftemperatur-Thermometer und Magnetrührer werden 1,1 Äquivalente Acetylchlorid mit 5 Körnchen abs. ZnCl₂ im Eisbad bei 0°C vorgelegt, dann mittels Eis/Kochsalz auf –10°C gekühlt. Man tropft 1 Äquivalent des durch Spaltrohrdestillation getrennten Butyraldehyds in möglichst wenig abs. Äther so zu, dass die Temperatur –2°C nicht übersteigt. Nach beendetem Zutropfen wird 1 Std. bei +2°C gerührt, sodann überschüssiges Acetylchlorid am Rotationsverdampfer bei 0°C/30 Torr abdestilliert.

Die Ausbeute an markiertem l-Acetoxy-1-chlor-butan liegt bei exakter Reaktionsführung über 90%, kann aber bei Ansätzen im 5 mMol-Bereich auf rund 50% absinken. Sie lässt sich NMR-spektroskopisch mit CH₂Cl₂ puriss. anhand des Integrums von H-C₁ abschätzen.

4.4. *Markierte Fulvene.*

Cyclopentadien-D₆ durch H/D-Austausch unter Phasentransfer-Katalyse: In einem 250 ml Rundkolben wird unter N₂ eine Lösung enthaltend 2,6 ml (20 mMol) 7,5-N NaOD in D₂O, 15 g NaCl, 2,28 g (10 mMol) Benzyltriäthylammoniumchlorid sowie 60 g (3 Mol) D₂O mit 16,4 ml (0,2 Mol) frisch monomerisiertem Cyclopentadien versetzt. Nach 10-stündigem intensivem Rühren (Magnetrührer) bei Raumtemperatur im verschlossenen Kolben werden die Phasen getrennt. Die organische Phase enthält teildeutertes Cyclopentadien, das weitgehend als Dimeres vorliegt und monomerisiert werden muss. Deshalb wird in einem 50-ml-Rundkolben mit 10–15 cm langer Fraktionierkolonne mit Vigreux-Einsatz, Destillationsaufsatz mit Thermometer, Vakuumvorstoss mit N₂-Überleitung und Vorlage (gekühlt mit CO₂/Cellosolve) im Ölbad allmählich zum Sieden erhitzt. Das Destillat wird erneut einem H/D-Austausch unterworfen, die organische Phase wieder monomerisiert, usw. – Cyclopentadien-Ausbeuten (Deuterierungsgrad): Nach 1. Austausch: 13 ml (45% D); nach 2. Austausch: 10 ml (75% D); nach 3. Austausch: 8 ml (90% D); nach 4. Austausch: 5 ml = 30% (96% D).

Natrium-cyclopentadienid aus Cyclopentadien: [13].

Natrium-cyclopentadienid-D₅ aus Cyclopentadien-D₆: Analog [13] aus Cyclopentadien-D₆ und Na-Pulver.

Allgemeine Arbeitsvorschrift für markierte Fulvene: Das nach Vorschrift 4.3. erhaltene Reaktionsgemisch wird sukzessive bei –10 bis –5°C mit 1,3 Äquivalenten einer ca. 1,2 M Lösung von Natrium-cyclopentadienid (oder Na-cyclopentadienid-D₅) in abs. Tetrahydrofuran so versetzt, dass die Temperatur –5°C nicht übersteigt. Anschliessend wird 1 Stunde im Eisbad gerührt und zur Elimination im Eisbad mit 1,5 Äquivalenten Triäthylamin in wenig Petroläther versetzt. Nach erneutem 1-stündigem Rühren bei +2°C wird mit 10 ml vorgekühltem Petroläther

versetzt und in der Kühlzentrifuge in verschlossenen Zentrifugengläsern vom gebildeten Niederschlag sowie von Polymeren abzentrifugiert. Die Niederschläge werden dreimal in je 10 ml Petroläther aufgeschlämmt und erneut zentrifugiert. Sodann werden die vereinigten gelbbraunen Petrolätherlösungen bei 0°C/1 Torr am Rotationsverdampfer nahezu vollständig eingeeengt.

Zur Trennung der Rohprodukte wird zweimal mit Petroläther an Kieselgel Merck 60 bei –15°C chromatographiert (doppelwandige Chromatographiesäule, gekühlt durch Umwälz-Kryomaten). Die gelben Eluate werden bei 0°C/1 Torr eingeeengt und bei 10^{–4}Torr in ein auf –80°C gekühltes V-Stück destilliert. Die Aufbewahrung der Fulvene erfolgt unter N₂ bei –60°C.

Die Fulven-Ausbeuten (nach [4] bei einfachen 6-Alkylfulvenen um 60%) werden bei sehr kleinen Ansätzen wegen der hohen Flüchtigkeit der Produkte stark reduziert. Die Ausbeuten über alle Stufen, bezogen auf eingesetztes KCN, lagen zwischen 4,3 und 10%.

4.5. *Synthese der Fulvene 1 bis 9:*

1, 2, 3, 5, 6, 7: [4]; 8, 9: [14] 4 und Ring-D₄-4: Analog zu [4] durch Umsatz von 2,2-Dimethyl-valeraldehyd mit Acetylchlorid in Gegenwart von ZnCl₂ bei 0°C (87% Ausbeute) und anschliessende Reaktion mit Na-Cyclopentadienid und Triäthylamin (Ausbeute an 4: 38%) bzw. Na-Cyclopentadienid-D₅ und Triäthylamin.

Wir danken dem Schweizerischen Nationalfonds (Projekt Nr. 2.009.–0.78) für die Unterstützung der Arbeit. Herrn Dr. N. Neuner-Jehle, Givaudan-Forschungsgesellschaft AG Dübendorf, danken wir sehr herzlich für zahlreiche Diskussionen und Anregungen bei den MS-Untersuchungen.

Literatur

- 1 M. Neuenschwander und U. Schädeli: *Chimia* 35, 476 (1981).
- 2 C. Keller: Dissertation, Bern (1978).
- 3 H. Schaltegger, M. Neuenschwander und D. Meuche: *Helv. Chim. Acta.* 48, 955 (1965).
- 4 R. Kyburz, H. Schaltegger und M. Neuenschwander: *Helv. Chim. Acta* 54, 1037 (1971); M. Neuenschwander und R. Iseli, *ibid.* 60, 1061 (1977).
- 5 C. Keller und M. Neuenschwander: *Org. Mass. Spectrom.* 17 (1982), in Vorbereitung.
- 6 U. Schlunegger: *Angew. Chem.* 87, 731 (1975).
- 7 R. Lewis und P. Susi: *J. Amer. Chem. Soc.* 74, 840 (1952).
- 8 L. Zakharkin und I. Khorlina: *Ber. Akad. Wiss. UdSSR* 116, 422 (1957).
- 9 E. Gallinella und P. Mirone: *J. Labelled Compounds* 7, 183 (1971).
- 10 M. Makosza: in «Modern Synthetic Methods 1976», Sauerländer, Aarau (1976).
- 11 R. Hollenstein, W. von Philipsborn, R. Vögeli und M. Neuenschwander: *Helv. Chim. Acta* 56, 847 (1973).
- 12 D. E. Dorman, M. Joutelat und J. D. Roberts: *J. org. Chemistry* 36, 2757 (1971); D. M. Grant und E. G. Paul: *J. Amer. Chem. Soc.* 86, 2984 (1964).
- 13 H. Schaltegger: *Helv. Chim. Acta* 45, 1368 (1962).
- 14 K. Hafner: *Liebigs. Ann. Chem.* 606, 79 (1957).

Oscillateur Chimique de Type Belousov-Zhabotinskii Impliquant l'Acide Phosphonoacétique

Dominique Habashi-Krayenbuhl et Désimir Janjic**

Université de Genève, Département de Chimie Physique, 30, quai Ernest-Ansermet, CH-1211 Genève 4

Abstract

Phosphonoacetic acid has been found to generate chemical oscillations in the $\text{BrO}_3^-/\text{Ce}^{4+}/\text{H}_2\text{SO}_4$ system.

The effect of changes in reagent concentrations and the temperature dependence of the system were studied, activation energies calculated. The influence of oxygen and mechanical stirring was investigated. Both factors influence the number of oscillations and length of induction period. Oxygen enhances the oscillatory phenomenon. No oscillations appear when $|\text{Cl}^-| = 10^{-4} \text{ M}$, whereas acrylonitrile causes only temporary inhibition of oscillations.

Introduction

L'acide malonique (Réaction de *Belousov-Zhabotinskii*) et un grand nombre d'autres substrats organiques sont oxydés par le bromate en milieu sulfurique aqueux en présence de Ce^{4+} , réaction qui donne lieu à des oscillations chimiques [1].

Le but de cette communication est de décrire le comportement d'un système où l'acide malonique est remplacé par l'acide phosphonoacétique (APA). Dans ce substrat, un groupement $-\text{COOH}$ de l'acide malonique est remplacé par $-\text{PO}(\text{OH})_2$.

Résultats et discussion

Dans le tableau 1, nous avons consigné les principaux résultats obtenus à partir des mesures potentiométriques (fig. 1).

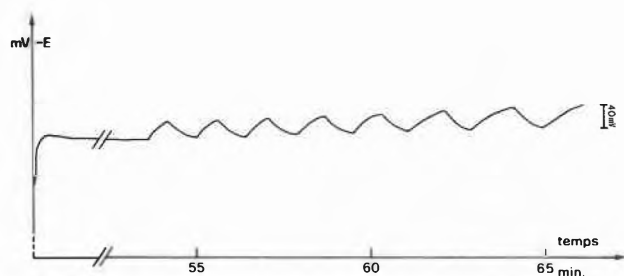


Fig. 1: Oscillations potentiométriques du système $\text{BrO}_3^-/\text{Ce}^{4+}/\text{APA}$.

Conditions: $|\text{APA}| = 0,3 \text{ M}$; $|\text{BrO}_3^-| = 7,0 \cdot 10^{-2} \text{ M}$;
 $|\text{Ce}^{4+}| = 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ M}$; $|\text{H}_2\text{SO}_4| = 1,2 \text{ M}$;
 Température: 60°C .

Remarquons d'emblée qu'il est impossible d'obtenir des oscillations pour des températures inférieures à 50°C . De plus, pour toutes les compositions chimiques étudiées,

* Reçu 14 janvier 1982.

** Veuillez adresser correspondance s. v. p. au Prof. D. Janjic.

Tableau 1: Oscillations potentiométriques dans le système: $\text{BrO}_3^-/\text{Ce}^{4+}/\text{APA}$ (température: 60°C).

APA M	Ce^{4+} M	BrO_3^- M	H_2SO_4 M	$\tau_{\text{ind.}}$ min.	Δt min.	ΔE mV début-fin	N
0,15	$5 \cdot 10^{-3}$	$7 \cdot 10^{-2}$	0,8	70	3,8	32-36	4
0,3	$5 \cdot 10^{-3}$	$7 \cdot 10^{-2}$	0,8	47	1,6	26-40	18
0,3	$1 \cdot 10^{-2}$	$7 \cdot 10^{-2}$	0,8	67	1,3	28-36	19
0,3	$5 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-2}$	0,8	12	3,0	40	2
0,3	$5 \cdot 10^{-3}$	$7 \cdot 10^{-2}$	1,2	54	1,4	28-38	8

l'amplitude des oscillations ne dépasse pas 40 mV. D'autre part, on observe la formation d'un précipité dès l'adjonction de l'acide phosphonoacétique. (L'étude de ce précipité est en cours.)

Nous avons tout d'abord étudié l'influence de la concentration des différents réactifs sur quatre grandeurs observables caractéristiques des systèmes oscillants: $\tau_{\text{ind.}}$ (la période d'induction), Δt (la période d'une oscillation), ΔE (l'amplitude du potentiel redox d'une oscillation) et N (le nombre total d'oscillations).

L'augmentation de la concentration en APA entraîne un raccourcissement de $\tau_{\text{ind.}}$ et Δt . N augmente.

La diminution de la concentration en bromate entraîne un raccourcissement notable de $\tau_{\text{ind.}}$ et de N. Δt ne change pas. Cet effet est similaire à celui observé par *Farage* et *Stroot* [3] pour les cétones, alors que dans le cas de l'acide malonique, $\tau_{\text{ind.}}$ n'est pratiquement pas influencé par la concentration en bromate [2].

L'acidité ne modifie pour ainsi dire pas $\tau_{\text{ind.}}$ et Δt . Seul N diminue lorsque $|\text{H}_2\text{SO}_4|$ augmente.

Nous avons mesuré l'effet de la température sur $\tau_{\text{ind.}}$ et Δt pour trois compositions et dans l'intervalle de température compris entre 50 et 70°C . Les énergies d'activation apparentes, relatives à $\tau_{\text{ind.}}$ (E_1) et Δt (E_2), (tableau 2), ont été calculées au moyen de l'équation d'Arrhenius selon la méthode décrite par *Farage* et *Stroot* [3].

Tableau 2: Effet de la température. Energies d'activation apparentes pour le système $\text{BrO}_3^-/\text{Ce}^{4+}/\text{APA}$ pour des températures allant de 50 à 70°C .

APA M	Ce^{4+} M	BrO_3^- M	H_2SO_4 M	E_1 KJmole ⁻¹	E_2 KJmole ⁻¹
0,15	$5 \cdot 10^{-3}$	$7 \cdot 10^{-2}$	0,8	109	56
0,3	$5 \cdot 10^{-3}$	$7 \cdot 10^{-2}$	0,8	99	58
0,3	$5 \cdot 10^{-3}$	$7 \cdot 10^{-2}$	1,2	86	68

A titre de comparaison, nous avons calculé E_1 et E_2 pour

l'acide malonique avec les mêmes compositions que pour APA mais en faisant cette fois varier la température de 25 à 40 °C. Dans ce système, E_1 vaut 55 à 56 kJmole⁻¹ et E_2 67 à 80 kJmole⁻¹. Remarquons que la valeur de E_1 est supérieure à celle de E_2 pour APA, alors que l'inverse est vrai pour l'acide malonique.

Différents auteurs ont étudié le rôle de l'agitation et de l'oxygène sur les systèmes oscillants [4, 5, 6]. Nous avons pour notre part observé dans le cas de APA que la vitesse d'agitation a une influence sur $\tau_{ind.}$ et N , que la réaction ait lieu en présence ou en l'absence d'oxygène (tableau 3).

Tableau 3: Effet de l'agitation sur le phénomène oscillatoire du système $BrO_3^-/Ce^{4+}/APA$: a) en présence d'oxygène; b) en l'absence d'oxygène $|APA| = 0,3 \text{ M}$; $|BrO_3^-| = 7 \cdot 10^{-2} \text{ M}$; $|Ce^{4+}| = 5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$; $|H_2SO_4| = 0,8 \text{ M}$; température: 50 °C.

	ω tours · min ⁻¹	$\tau_{ind.}$ min.	Δt min.	N
a	200	198	2	40
a	800	121	1,5	24
b	200	182	2,5	27
b	800	164	3,3	15

Les résultats montrent que l'oxygène, loin d'empêcher les oscillations, en augmente le nombre, alors que pour l'acide malonique, il joue le rôle d'inhibiteur [4].

Afin de compléter cette description de la réactivité de notre système, nous avons voulu observer son comportement en présence d'inhibiteurs typiques des systèmes oscillants chimiques. Ainsi, pour des concentrations en KCl de 10^{-2} et 10^{-4} M, les oscillations sont complètement empêchées. L'effet de l'acrylonitrile est moins tranché. Ainsi, en ajoutant 1 ml d'acrylonitrile à notre système au début de la période d'induction, les oscillations subsistent, mais en moins grand nombre. Par contre, l'adjonction d'acrylonitrile au cours des pre-

mières oscillations (Fig. 2) a pour effet de les faire cesser pour quelques minutes; elles reprennent ensuite aussi nombreuses que dans le système non «empoisonné».

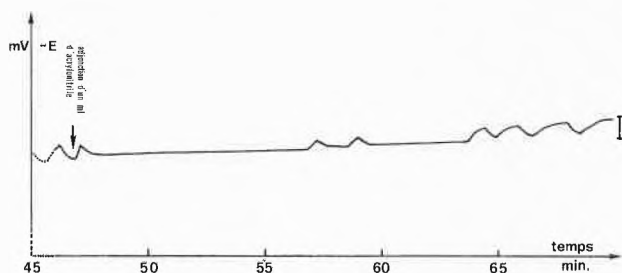


Fig. 2: Influence de l'acrylonitrile sur le système $BrO_3^-/Ce^{4+}/APA$.

Conditions: $|APA| = 0,3 \text{ M}$; $|BrO_3^-| = 7,0 \cdot 10^{-2} \text{ M}$; $|Ce^{4+}| = 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ M}$; $|H_2SO_4| = 0,8 \text{ M}$; Température: 60 °C.

L'étude de ce système se poursuit dans notre laboratoire. Notre intérêt se porte actuellement sur certains produits de réaction et notamment sur la composition du précipité dont nous avons parlé plus haut.

References

- 1 E. J. Heilweil, M. J. Henchman et I. R. Epstein: J. Am. Chem. Soc., 101, 3698 (1979); L. Treindl et V. Dorovsk: Z. Phys. Chem., 126, 129 (1981).
- 2 R. J. Field, E. Körös et R. M. Noyes: J. Am. Chem. Soc., 94, 8649 (1972).
- 3 V. J. Farage, Ph. Stroot et D. Janjic: Helv. Chim. Acta 60, 231 (1977).
- 4 V. J. Farage et D. Janjic: Chimia 35, 289 (1981).
- 5 P. de Kepper: Thèse de Doctorat, No. 589 (1978) Université de Bordeaux I.
- 6 S. Barkin, M. Bixon, R. M. Noyes et K. Bar Eli: Int. J. Chem. Kinet. 10, 619 (1978).