

wenn nötig, noch auf Halogen untersucht werden kann, ist selbstverständlich.

Für die Herstellung des *Riegler'schen* Reagenses empfehlen wir die Originalvorschrift:

1 g p-Nitranilin wird durch Erhitzen mit 20 cm<sup>3</sup> Wasser und 2 cm<sup>3</sup> konz. Salzsäure gelöst, mit 160 cm<sup>3</sup> Wasser unter starkem Schütteln vermischt und nach dem Erkalten mit 20 cm<sup>3</sup> einer 2,5-proz. NaNO<sub>2</sub>-Lösung versetzt, wobei sich nach einigem Schütteln alles auflöst. Das mit der Zeit trübe werdende Reagens wird durch Filtration wieder brauchbar.

Aus Gründen der Vollständigkeit möchten wir noch anführen, dass alle zur Reaktion verwendeten Agenzien durch Blindprobe geprüft werden sollten.

Der eine von uns (*A. G. E.*) möchte auch diese Gelegenheit benützen, um der *Schweizerischen Ramsay-Kommission*, sowie den *Ramsay Memorial Fellowships Trustees* für das ihm zuerkannte Stipendium zu danken.

London, Imperial College of Science and Technology, org. chem. Dept.  
(Direktor: Prof. Dr. *I. M. Heilbron*).

---

110. Ozonation de l'allyl-, du propényl- et du méthovinyll-benzène.  
Résultats de déterminations physico-chimiques (spectres *Raman*,  
spectres d'absorption ultra-violette, constantes diélectriques  
et moments dipolaires)

par *E. Briner*, *K. Ryffel* et *E. Perrottet*.

(28. V. 39.)

L'action de l'ozone sur les trois isomères allyl-, propényl- et méthovinyll-benzène (pseudo-allylbenzène) a déjà été étudiée par *Riedel v. Riedenstein* dans le laboratoire de *Harries*<sup>1)</sup>. L'ozonation, opérée en solution de tétrachlorure de carbone, a bien donné les ozonides mais, seul l'ozonide d'allyl-benzène s'est montré assez stable pour pouvoir être isolé et purifié par fractionnement sous pression réduite.

Nous avons repris l'étude de ces ozonations<sup>2)</sup> en procédant également en solution de tétrachlorure de carbone, mais en ayant recours à la méthode d'ozonation quantitative pratiquée dans ce laboratoire<sup>3)</sup>.

Confirmant les observations de l'auteur cité plus haut, nous n'avons pu libérer à l'état suffisamment pur que l'ozonide d'allyl-

<sup>1)</sup> A. 383, 259 (1912), et *Harries*, Untersuchungen über das Ozon, p. 340, Berlin, 1916.

<sup>2)</sup> Pour plus de détails concernant la préparation des trois hydrocarbures de départ et leur ozonation, voir *K. Ryffel*, thèse, Genève 1939.

<sup>3)</sup> Cette méthode a été décrite à plusieurs reprises dans les mémoires précédents.

benzène. Pour les deux autres isomères, l'ozone s'est bien fixé normalement, comme nous avons pu nous en rendre compte pour l'ozonation du méthovinyl-benzène en traitant la solution après ozonation par l'iodure de potassium acidulé, mais leur instabilité s'est manifestée dans les observations suivantes:

A propos du traitement par l'iodure de potassium, on a relevé précédemment<sup>1)</sup> qu'en général il met en évidence un atome d'oxygène actif par molécule d'ozone consommé. Or, après une ozonation ayant porté sur une solution renfermant 17,5 millimol. de méthovinyl-benzène, on a effectivement trouvé 13 milli-at. gr. d'oxygène actif pour 13,5 millimol. O<sub>3</sub> consommé. Cependant ces deux ozonides subissent d'une manière très marquée le phénomène de scission spontanée<sup>2)</sup>. Après l'ozonation, lors de l'évaporation du dissolvant, tétrachlorure de carbone, dans le vide, on a constaté en effet la production, en quantité notable, d'acide benzoïque et d'aldéhyde acétique dans le cas de l'ozonide de propényl-benzène et d'un peroxyde d'acétophénone<sup>3)</sup> et d'aldéhyde formique dans le cas de l'ozonide de méthovinyl-benzène.

L'ozonation de la solution d'allyl-benzène dans le tétrachlorure de carbone a aussi donné lieu à la formation de composés de scission (acide phénylacétique et aldéhyde formique, ce dernier sous forme de trioxyde de méthylène), mais en proportion peu abondante et seulement lorsqu'on s'est servi d'ozone à concentration trop forte. On a donc pu séparer l'ozonide à l'état pur par évaporation du dissolvant sous pression réduite et fractionnement ultérieur sous vide poussé. Nous donnons ci-après quelques indications relativement à l'obtention de cet ozonide, sur lequel ont porté les mesures physico-chimiques dont il sera question plus loin.

En fractionnant sous vide poussé (0,5 mm Hg) le produit de l'ozonation, on constate le passage, à 70°, d'un produit, qui s'est révélé être l'ozonide monomère de l'allyl-benzène. Effectivement, une détermination cryoscopique dans le benzène a donné, pour le poids moléculaire, la valeur 170 (calculée 166). Pour l'indice de réfraction et la densité de cet ozonide, on a obtenu les valeurs  $n_D^{20} = 1,5132$ ,  $d^{20} = 1,1361$ . Le résidu de la distillation est un produit jaunâtre, qui doit être un ozonide dimère. En effet, la cryoscopie dans le benzène a donné, pour le poids moléculaire, la valeur 335 (calculée 332).

#### MESURES PHYSICO-CHIMIQUES.

Elles ont consisté en des déterminations de spectres *Raman*, de spectres d'absorption ultra-violette, de constantes diélectriques et de moments dipolaires<sup>4)</sup>.

#### *Spectres Raman.*

Le but principal de ces mesures était de comparer les fréquences *Raman* de l'ozonide d'allyl-benzène avec celles de l'allyl-benzène

<sup>1)</sup> E. Briner et S. de Nemitz, *Helv.* **21**, 748 (1938).

<sup>2)</sup> Voir, sur les particularités énergétiques de cette réaction, E. Briner, *Helv.* **22**, 591 (1939).

<sup>3)</sup> La production de ce composé a été signalée par R. v. Riedenstein, loc. cit.

<sup>4)</sup> Pour plus de détails concernant ces mesures, voir thèse K. Ryffel, loc. cit. Pour l'étude de l'ozonation de l'allyl-benzène, voir E. Briner, K. Ryffel et S. de Nemitz, *Helv.* **21**, 357 (1938).

lui-même. A cet effet, nous avons déterminé le spectre *Raman* de l'ozonide et avons utilisé, pour l'allyl-benzène, les fréquences trouvées dans la littérature<sup>1)</sup>.

Nous avons étudié aussi le spectre *Raman* du méthovinyI-benzène, qui, à notre connaissance du moins, n'a pas fait l'objet de mesures jusqu'à présent. Les résultats de cette détermination ont permis de faire une comparaison entre les fréquences *Raman* caractéristiques de la double liaison benzénique dans les trois hydrocarbures isomères dont nous nous sommes occupés.

Pour la technique des mesures, nous renvoyons aux publications précédentes. Nous nous bornerons ici à donner les résultats obtenus avec indication des conditions expérimentales, notamment le temps de pose et les filtres employés.

Chacune des valeurs indiquées pour les fréquences est suivie d'un coefficient exprimant l'intensité de la raie correspondante. Comme raie de référence, pour l'estimation de l'intensité, nous avons choisi (en lui donnant le coefficient 10), la raie qui est attribuée à la double liaison benzénique 1599—1600  $\text{cm}^{-1}$ . Ce choix se justifie par le fait que le processus normal d'une ozonation effectuée sur l'allyl-benzène ne doit pas affecter le nombre, c'est-à-dire la concentration des groupes benzéniques. Au sujet de ce mode d'estimation des intensités, basé sur la mensuration des microphotogrammes, nous avons déjà souligné, dans les mémoires précédents, le caractère très relatif des indications qu'il fournit.

Nous donnons ci-après les résultats des mesures des fréquences *Raman* exprimés, en  $\text{cm}^{-1}$ . Les chiffres entre parenthèses se rapportent aux intensités, qui sont données avec la réserve énoncée plus haut.

#### *Spectre Raman du méthovinyI-benzène.*

Filtre de *Schott & Gen.* Pose de 28 heures.

361 (1) 617 (1) 737 (2) 782 (0) 891 (0) 842 (0) 995 (8) 1028 (2) 1112 (3)  
1152 (2) 1181 (0) 1213 (0) 1291 (7) 1404 (2) 1591 (10) 1621 (10) 2964 (0) 3048 (4)  
3117 (0).

Dans cette liste, on relèvera la fréquence 1621, qui se rapporte à la double liaison aliphatique. Pour le propényl-benzène et l'allyl-benzène, les fréquences de cette double liaison<sup>2)</sup> sont respectivement 1663, 1645. Elles se classent bien dans l'ordre décroissant: dérivés propényliques, allyliques et pseudo-allyliques, tel qu'il a été reconnu déjà dans d'autres séries<sup>3)</sup>.

#### *Spectre de l'ozonide d'allyl-benzène.*

Filtre de *Schott & Gen.* Pose de 28 heures.

640 (4) 760 (2) 830 (5) 904 (1) 938 (1) 1002 (3) 1031 (5) 1160 (2) 1182 (6)  
1205 (4) 1295 (10) 1381 (1) 1437 (1) 1482 (1) 1581 (5) 1600 (10) 1718 (1)  
2682 (2) 3047 (10) 3127 (1).

<sup>1)</sup> *Landolt-Börnstein*, Physikalisch-chemische Tabellen, 2. Auflage, 3. Ergänzungsband.

<sup>2)</sup> Relevés dans *Landolt-Börnstein*, loc. cit.

<sup>3)</sup> Notamment pour l'anéthol, l'estragol et le pseudo-estragol. *E. Briner, S. de Nemitz et E. Perrotet*, *Helv.* **21**, 762, 1938.

En vue de la comparaison, nous donnons ci-après la liste des fréquences relatives à l'allyl-benzène<sup>1</sup>). Nous avons cependant modifié l'échelle des intensités en égalant à 10 (comme pour l'ozonide d'allyl-benzène) l'intensité de la fréquence de la double liaison benzenique.

237 (1) 350 (5) 410 (5) 623 (5) 751 (1) 820 (5) 913 (1) 1000 (5) 1029 (1)  
1158 (1) 1195 (1) 1205 (5) 1294 (5) 1416 (1) 1586 (5) 1599 (10) 1645 (10)  
3057 (13).

En dehors de quelques modifications de fréquence, nous relevons, chez l'ozonide d'allyl-benzène, la disparition de la fréquence de la double liaison éthylénique 1645 et l'apparition de quelques fréquences nouvelles dans la région où l'allyl-benzène n'en possède pas, notamment les fréquences 1381, 1482, 1718 et 2682.

A propos de la fréquence 1718, notons que, chez d'autres ozonides<sup>2</sup>), on a constaté souvent une ou plusieurs fréquences dans la région 1660 à 1750. La question de l'attribution de ces fréquences a été discutée dans un mémoire précédent<sup>3</sup>).

*Spectres d'absorption ultra-violette de l'allyl-benzène et de son ozonide.*

A notre connaissance du moins, *Rieche* est le seul auteur qui ait déterminé des spectres *Raman* d'ozonides. Les ozonides qu'il a étudiés à ce point de vue sont ceux de l'éthylène, du butylène monomère et du butylène dimère. Dans la publication où il parle de ces mesures<sup>4</sup>), les absorptions ne sont données que sous forme de fragments de courbes, sans indication sur les conditions dans lesquelles les mesures ont été faites. Il n'est pas dit notamment si les ozonides ont été étudiés à l'état dissous et dans quel dissolvant. Le but essentiel de l'auteur était d'ailleurs de comparer, quant à leur allure, les courbes d'absorption des ozonides avec celles des peroxydes. Sur ce point, il a pu reconnaître que la courbe d'absorption des ozonides est déplacée assez fortement vers les grandes longueurs d'onde par rapport à celles des peroxydes.

Nos déterminations de l'absorption de l'allyl-benzène et de son ozonide ont été faites en solution alcoolique. A cet effet, l'alcool a été spécialement purifié par un traitement à l'iode, suivi d'une distillation sur la poudre de zinc, en vue d'éliminer l'excès d'iode. L'alcool ainsi purifié laisse passer, sous 10 mm. d'épaisseur, la raie du cuivre 1944 Å et, sous 40 mm. d'épaisseur, les raies du cuivre jusqu'à 2050 Å.

Pour les mesures d'absorption, on a utilisé la méthode bien connue fondée sur la comparaison de deux spectrogrammes juxtaposés se rapportant l'un à la solution du corps étudié, l'autre au dissolvant, le faisceau lumineux traversant ce dernier ayant son intensité réduite à un degré déterminé par un secteur tournant.

<sup>1</sup>) Relevés dans *Landolt-Börnstein*, loc. cit.

<sup>2</sup>) *E. Briner, S. de Nemitz et E. Perrottet*, loc. cit. et *E. Briner, E. Perrottet, H. Pailard et B. Susz*, *Helv.* **19**, 558 et 1163 (1936).

<sup>3</sup>) *E. Briner, S. de Nemitz et E. Perrottet*, loc. cit.

<sup>4</sup>) *Rieche*, *Alkyperoxyde und Ozonide*, Dresden und Leipzig, 1931, p. 143 et 147.

Le coefficient d'extinction  $\varepsilon$ , qui mesure les absorptions, est donné par la relation :

$$\varepsilon = \frac{2,303}{cl} \log \frac{I_0}{I}.$$

Dans celle-ci,  $c$  est la concentration en mol-gr. par litre,  $l$  l'épaisseur en cm., et  $I_0/I$  le rapport d'intensité de la lumière à l'entrée et à la sortie de la cuve. Pour la longueur d'onde pour laquelle on constate l'égalité de noircissement sur les spectrogrammes de la solution et du dissolvant pur, le rapport  $I_0/I$  est donné par le coefficient de réduction du secteur tournant.

Les appareils employés comprennent un spectroscope *Zeiss*, un prisme de *Hüfner* et un jeu de cuves de *Scheibe*. Les cuves, de même épaisseur, contenant l'une le dissolvant, l'autre la solution, sont éclairées par étincelles entre électrodes de tungstène ou au moyen d'une lampe à hydrogène.

On a procédé à diverses séries de mesures en faisant varier les coefficients de réduction du secteur tournant de 2 à 10, l'épaisseur de 0,02 à 10 cm., et la concentration de 0,01 à 0,03 mol-gr. par litre.

Pour mettre en évidence les changements d'absorption dus à la présence d'ozone sur la molécule d'allyl-benzène, nous mettons en regard, ci-après, les longueurs d'onde qui, pour l'allyl-benzène et pour son ozonide, correspondent à la même absorption (exprimée par le logarithme du coefficient d'extinction). Ces valeurs sont relevées sur les courbes d'absorption de l'allyl-benzène et de l'ozonide, telles que nous les avons tracées en nous servant des résultats de nos mesures.

log $\varepsilon$	$\lambda$	$\lambda$	$\Delta \lambda$
	Allyl-benzène	Ozonide	
2	2750 Å	3150 Å	400 Å
1,8	2830 Å	3200 Å	370 Å
1,6	2910 Å	3270 Å	360 Å
1,4	2950 Å	3330 Å	380 Å
1,2	3010 Å	3400 Å	390 Å
1	3100 Å	3480 Å	380 Å
0,8	3150 Å	3520 Å	370 Å
0,6	3170 Å	3560 Å	390 Å
0,4	3190 Å	3600 Å	410 Å
0,2	3250 Å	3660 Å	410 Å

Ainsi la courbe d'absorption de l'ozonide est déplacée, par rapport à celle de l'allyl-benzène, de 360 à 410 Å vers les grandes longueurs d'onde. Nous verrons, à la suite de mesures d'absorption actuellement en cours, si ce déplacement se reproduit pour d'autres ozonides et si l'on peut en tirer des indications relativement à la structure des ozonides.

*Constante diélectrique et moment dipolaire.*

Pour la méthode de détermination de ces grandeurs, nous renvoyons à des publications précédentes, dans lesquelles la méthode

a été exposée et l'appareil de mesures décrit<sup>1)</sup>. Comme substance étalon de comparaison, nous avons utilisé le chlorobenzène.

*Constante diélectrique.*

Voici les valeurs trouvées:

Propényl-benzène . . .	2,73	Méthovinyl-benzène . . .	2,28
Allyl-benzène . . . .	2,63	Ozonide d'allyl-benzène . .	4,55

Comme on l'a déjà constaté dans les études précédentes, la constante diélectrique de l'ozonide subit, avec le temps, un accroissement. On a enregistré les valeurs suivantes: après 5 jours, constante diélectrique 4,7; après 12 jours, 5,1. Ainsi qu'on l'a indiqué, ces augmentations sont attribuables aux transformations (évolutions) dont les ozonides sont le siège et qui fournissent des corps (aldéhyde, acide et probablement même eau) dont les constantes diélectriques sont élevées.

*Moment dipolaire.*

Cette grandeur a été déterminée par la méthode proposée par *Debye*<sup>2)</sup>. Nous nous bornons à rappeler ici que le moment dipolaire est calculé par la formule:

$$\mu = 0,0127 \cdot 10^{-18} \sqrt{(P - P_0)T}$$

dans laquelle  $\mu$  est le moment dipolaire,  $T$  la température absolue;  $(P - P_0)$ , représente la polarisation d'orientation, différence entre la polarisation moléculaire totale:

$$P = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \cdot \frac{M}{d}$$

( $M$  poids moléculaire du liquide,  $\epsilon$  constante diélectrique,  $d$  densité) et la polarisation de déformation donnée par:

$$P_0 = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{d}$$

( $n$  indice de réfraction). Mais, pour éliminer les influences mutuelles des molécules polaires,  $P$  doit être déduit d'une extrapolation<sup>3)</sup> en se servant de deux valeurs ou plus de  $P$  ( $P_{1,2}$ ) se rapportant à une solution diluée du composé polaire, la concentration de celui-ci étant exprimée par sa fraction moléculaire dans un liquide non polaire (dans nos mesures, le benzène).

Voici les résultats de nos mesures des moments dipolaires. Pour toutes ces mesures, on a employé comme dissolvant le benzène, pour lequel les constantes déterminées et utilisées sont:

$$\epsilon = 2,30 \quad d^{20^\circ} = 0,8828 \quad n^{20^\circ} = 1,5007 \quad P = 25,8.$$

*Allyl-benzène.*

$$d^{20^\circ} = 0,8929 \quad n^{20^\circ} = 1,5143 \quad P_0 = 40.$$

*Solution d'allyl-benzène dans le benzène.*

Les résultats sont donnés dans le tableau suivant; dans la première colonne se trouvent les fractions moléculaires ( $f$ ) de l'allyl-

<sup>1)</sup> *E. Briner, E. Perrotet, H. Paillard et B. Susz, Helv. 19, 1354 (1936) et 20, 762 (1937); E. Briner, Denyse Franck et E. Perrotet, Helv. 21, 1312 (1938).*

<sup>2)</sup> Pour la description de la méthode, voir les mémoires précédents.

<sup>3)</sup> Elle a été faite numériquement selon le procédé indiqué dans les mémoires précédents.

benzène dans la solution; dans la seconde, les densités  $d$  des solutions; dans la troisième, les valeurs de la constante diélectrique, et dans la quatrième, les valeurs de  $P_{1,2}$ .

$t_4$	$d^{20^\circ}$	$\varepsilon^{20^\circ}$	$P_{1,2}$
0,028	0,885	2,34	27,8
0,504	0,889	2,36	28,2
0,1444	0,896	2,42	30

Valeur moyenne par extrapolation numérique:

$$P = 45,1 \quad \text{d'où: } \mu = 0,5 \times 10^{-18}$$

*Propényl-benzène.*

$$d^{20^\circ} = 0,9141 \quad \varepsilon^{20^\circ} = 2,73 \quad n^{20^\circ} = 1,5494 \quad P_0 = 41.$$

*Solution de propényl-benzène dans le benzène.*

$t_4$	$d^{20^\circ}$	$\varepsilon^{20^\circ}$	$P_{1,2}$
0,0501	0,892	2,30	28,2
0,0970	0,898	2,44	29,4

Valeur moyenne par extrapolation numérique:

$$P = 51,2 \quad \text{d'où: } \mu = 0,71 \times 10^{-18}$$

*Méthovinyll-benzène.*

Pour ce corps, nous nous sommes bornés à déterminer une valeur approximative de  $\mu$  en faisant la différence entre la polarisation totale

$$P = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \cdot \frac{M}{d}$$

et la polarisation de déformation  $P_0$ , donnée par

$$P_0 = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{d}.$$

Nous avons ainsi trouvé, pour  $\mu$ , la valeur:

$$\mu = 0,75 \times 10^{-18}$$

Comparant les trois isomères, on constate que leur moment dipolaire ne diffère que fort peu l'un de l'autre.

*Ozonide d'allyl-benzène.*

$$\varepsilon^{20^\circ} = 4,55 \quad d^{20^\circ} = 1,218 \quad n_D^{20^\circ} = 1,5341 \quad P_0 = 42,8.$$

*Solution d'ozonide d'allyl-benzène dans le benzène.*

$i_4$	$d^{20^\circ}$	$\varepsilon^{20^\circ}$	$P_{1,2}$
0,0374	0,896	2,52	30,8
0,0428	0,901	2,58	31,18
0,0845	0,922	2,68	33,1
0,1136	0,935	2,76	34,75

Valeur moyenne par extrapolation numérique:

$$P = 71,6 \quad \text{d'où: } \mu = 1,18 \times 10^{-18}$$

Comparant avec le moment dipolaire de l'allyl-benzène, on constate un accroissement relativement peu marqué. De cette observation, qui a été faite aussi pour les autres ozonides étudiés précédemment, on conclut que la symétrie électrique d'un corps à double liaison n'est pas sensiblement modifiée par l'ozonation. Il conviendra de tenir compte de cette constatation dans les études visant à l'établissement d'une formule structurale de la molécule d'ozonide.

RÉSUMÉ.

En nous servant de la méthode d'ozonation quantitative, nous avons étudié l'ozonation des trois isomères allyl-benzène, propényl-benzène, méthovinyll-benzène.

L'ozonide de l'allyl-benzène s'est montrée assez stable pour pouvoir être isolé et soumis à des mesures physico-chimiques.

Dans le spectre *Raman* des trois hydrocarbures isomères, on a relevé que la fréquence de la double liaison s'accroît dans l'ordre: dérivés propénylique, allylique et pseudo-allylique, comme on l'a déjà observé dans d'autres séries.

Dans le spectre *Raman* de l'ozonide, on a noté la disparition de la fréquence de la double liaison et l'apparition de fréquences dans d'autres régions spectrales.

La fixation de l'ozone sur la molécule d'allyl-benzène provoque un déplacement de 360 à 410 Å de la bande d'absorption vers les grandes longueurs d'onde.

Le moment dipolaire des trois hydrocarbures isomères ne diffère pas sensiblement. La constante diélectrique de l'ozonide d'allyl-benzène subit un accroissement avec le temps, ainsi qu'on l'a enregistré pour d'autres ozonides.

Le moment dipolaire de l'ozonide d'allyl-benzène est un peu plus élevé que celui de l'allyl-benzène lui-même, mais cet accroissement relativement faible montre que la symétrie électrique n'a pas été notablement modifiée par la fixation sur l'hydrocarbure des trois atomes de la molécule d'ozone.

Laboratoire de Chimie technique, théorique et d'Electrochimie  
de l'Université de Genève, mai 1939.