

200. Sur l'ozonation du stilbène, du dinitro-4,4'-stilbène et du diacétylamino-4,4'-stilbène

par E. Briner et L. Aguidisch

(14 VI 49)

Cette étude porte sur le stilbène proprement dit, soit l'isomère *trans* du diphényléthylène, hydrocarbure solide (F. 124⁰) qui peut être synthétisé par diverses méthodes, dont nous avons utilisé certaines en vue de le préparer à l'état très pur. L'isomère *cis*, désigné du nom d'isostilbène, est liquide à la température ordinaire.

Bien que d'une obtention facile, le stilbène a été relativement peu étudié du point de vue de son ozonation. Harries¹⁾ se borne à dire que le stilbène, en suspension dans l'eau, soumis à l'action de l'ozone, donne de l'aldéhyde benzoïque. Plus récemment, quelques auteurs²⁾ ont été amenés, à titre plutôt occasionnel, à procéder à quelques ozonations de ce corps. Dans leurs recherches sur l'ozonation de différentes aryl-oléfines, Marvel et Nichols³⁾ signalent que l'ozonolyse de l'ozonide de stilbène donne lieu à la formation de produits peroxydiques et d'acide benzoïque.

Comme on le voit, les données sur le sujet sont peu nombreuses et, de plus, assez imprécises. C'est pourquoi il nous a paru utile d'en reprendre l'étude principalement en vue de reconnaître si le stilbène, en raison de sa constitution symétrique — une liaison éthylénique, rattachée de part et d'autre à un noyau benzénique — présentait des particularités dans son ozonation ou dans l'ozonolyse de l'ozonide formé. A cet effet, nous avons aussi soumis à l'ozonation deux de ses dérivés: le dinitro-4,4'-stilbène et le diacétylamino-4,4'-stilbène, dans lesquels les groupes substituants sont également en position symétrique.

Pour l'ozonation, nous avons eu recours à la méthode quantitative élaborée et en usage dans ce laboratoire. Comme on l'a indiqué dans des mémoires antérieurs⁴⁾, cette méthode permet de procéder à l'ozonation par étapes, en ayant connaissance après chaque étape des quantités d'ozone fixées sur le corps à ozoner, et par conséquent des quantités d'ozonide formées. Ainsi, en rapportant à ces quantités les résultats trouvés dans l'ozonation et dans l'ozonolyse subséquente des

¹⁾ Harries, B. **36**, 1933 (1902).

²⁾ Noller, Carson, Martin et Hawkins, Am. Soc. **58**, 24 (1936); Späth, Pailer et Gergely, B. **73**, 795 (1940).

³⁾ J. Org. Chem. **4**, 296 (1940).

⁴⁾ E. Briner et H. Biedermann, Helv. **15**, 1227 (1932); E. Briner, Bl. **1948**, 9. Le principe de cette méthode, qui est décrite dans la thèse de L. Aguidisch, Genève 1949, consiste à diviser en deux le courant d'oxygène ozoné, provenant des effluveurs; un des courants passe dans la solution du corps à ozoner, l'autre par un flacon de dosage, indiquant, d'après le rapport des débits entre les deux courants, la quantité d'ozone contenue dans le premier courant.

produits d'ozonation, on sera renseigné sur le comportement des corps étudiés à l'égard de l'ozone. Il ne sera notamment pas nécessaire de pousser à fond l'ozonation, comme on le fait assez fréquemment, en risquant l'altération — surtout si l'ozone est utilisé à de fortes concentrations — de la molécule en des régions autres que celles sur lesquelles vient se fixer l'ozone; les corps issus de ces altérations n'ont, cela va sans dire, rien à voir avec une ozonation normale.

Cette étude chimique a été complétée par des mesures de certaines des propriétés physiques des systèmes étudiés, avant et après leur ozonation; les déterminations ont porté sur les indices de réfraction, les constantes diélectriques, les spectres d'absorption ultraviolette et de fluorescence. La connaissance de ces propriétés peut en effet fournir des données utiles sur les effets produits par l'ozonation; c'est ainsi, par exemple, que l'accroissement avec le temps de la constante diélectrique des systèmes après l'ozonation permet de mettre en évidence l'entrée en jeu d'une scission spontanée des ozonides formés.

Nous donnons ci-après un exposé sommaire de nos recherches¹⁾ et des principaux résultats obtenus.

Ozonation du stilbène.

Le stilbène a été préparé par trois méthodes; a) par la réaction de l'aldéhyde benzoïque avec le chlorure de benzyl-magnésium²⁾; b) par la réaction de l'aldéhyde benzoïque avec l'hydrazine, conduisant au benzalazène³⁾; c) par la réaction de l'aldéhyde benzoïque avec le cyanure de potassium⁴⁾; accessoirement, le stilbène a aussi été obtenu par décomposition du dérivé diazoté du diamino-stilbène, préparé en vue de l'ozonation de ce dernier corps. Les produits préparés par ces différents procédés¹⁾ ont été soigneusement recristallisés dans un dissolvant approprié, généralement l'alcool.

L'ozonation a porté sur le stilbène en solution dans le tétrachlorure de carbone, bien purifié et desséché.

Nous avons utilisé l'ozone à l'état relativement dilué (0,6 à 0,8% en volume), afin d'éviter les réactions nuisibles auxquelles il a été fait allusion plus haut; le débit du courant d'oxygène ozoné a été généralement de 10 litres/heure, le flacon-laboratoire contenant la solution du produit à ozoner étant maintenu entre 0° et 5°, grâce à un bain d'eau glacée.

Comme nous l'avons constaté, l'ozone se fixe très rapidement sur le stilbène. En effet, la solution de stilbène a pu être ozonée à 95% avant que la solution de KI, contenue dans l'absorbant suivant le flacon-laboratoire, ait présenté une coloration appréciable à l'œil.

Sur ce point il existe de grandes différences d'un corps à ozoner à l'autre; c'est ainsi que parmi les substances étudiées dans ce laboratoire, l'anéthol⁵⁾ s'ozone très rapidement comme le stilbène, alors que l'ozonation du cholestérol est très lente⁶⁾. On peut donc conclure que,

¹⁾ Pour plus de détails voir la thèse de *L. Agudisch*, loc. cit.

²⁾ *B.* **37**, 453 (1904).

³⁾ *J. pr. Ch.* **39**, 45 1889; *Org. Synth.* 3ème édit. (1946), **II**, 335.

⁴⁾ *A.* **34**, 187 (1840); **150**, 198 (1879).

⁵⁾ *E. Briner et S. de Nemitz*, *Helv.* **21**, 748 (1938).

⁶⁾ *M. Berenstein, A. Georg et E. Briner*, *Helv.* **29**, 258 (1946).

dans le stilbène, la fixation de l'ozone sur la double liaison n'est nullement entravée par la présence des deux noyaux benzéniques situés de part et d'autre.

Ozonolyse des produits d'ozonation. Une ozonolyse aqueuse normale doit aboutir à des quantités équivalentes d'acide, ici l'acide benzoïque, et d'aldéhyde, ici l'aldéhyde benzoïque. Ces deux corps ont été identifiés et leurs quantités déterminées, l'acide par alcalimétrie, l'aldéhyde par la méthode volumétrique de *Romijn*¹⁾ déjà utilisée avec succès dans les travaux précédents²⁾. Le stilbène n'ayant pas réagi, a pu aussi être dosé à l'aide d'une solution titrée de Br₂ dans CCl₄ après élimination de l'acide et de l'aldéhyde benzoïques. Nous nous sommes assurés de la validité satisfaisante des méthodes employées par des analyses de contrôle, effectuées sur des mélanges à compositions données des corps à doser.

Les résultats suivants, donnés à titre d'exemple, se rapportent à l'une des séries de mesure.

Sol. de stilbène 5 millimol. g dans 50 cm ³ CCl ₄	O ₃ consommé en millimol. g	Taux d'ozonation	Aldéhyde en millimol. g	Acide
	4,85	97%	4,75	4,74

Comme on le voit, cette ozonolyse s'est bien comportée normalement. Mais dans de nombreux autres cas on a enregistré des quantités d'acide plus élevées que celles d'aldéhyde, ce qui s'interprète par l'intervention d'une scission spontanée de l'ozonide, ayant lieu déjà en cours de l'ozonation ou après.

La scission spontanée subie par les ozonides a été étudiée plus spécialement dans un précédent travail³⁾ ayant porté sur l'ozonide d'anéthol; sa progression avec le temps se manifeste chimiquement par un accroissement de la teneur en acide, ici l'acide benzoïque, par suite de l'autoxydation de l'aldéhyde. Voici par exemple les résultats trouvés pour la solution dont il a été question ci-dessus:

	Après 3 jours	Après 7 jours
Acide benzoïque millimol. g . . .	7,0	9,1
Aldéhyde benzoïque millimol. g .	2,3	1,1

Nous verrons plus loin la confirmation de cette scission par l'accroissement, avec le temps, de la constante diélectrique de la solution du produit ozoné.

Du point de vue énergétique, il a pu être établi⁴⁾ que la scission s'explique parfaitement, car elle comporte une notable diminution d'énergie.

¹⁾ Z. anal. Ch. **36**, 19 (1897).

²⁾ E. Briner et P. Schnorf, Helv. **12**, 154 (1929).

³⁾ E. Briner et S. de Nemitz, loc. cit.

⁴⁾ E. Briner, Helv. **22**, 531 (1939).

Des constatations intéressantes concernant la scission spontanée des ozonides ont été également faites précédemment¹⁾ en dosant, après des durées croissantes, l'oxygène actif au moyen d'une solution de KI additionnée au produit d'ozonation, l'iodure de potassium provoquant une scission réductrice. Nous donnons ci-après les résultats obtenus par cette méthode pour deux solutions de stilbène soumises à l'ozonation.

Conc. de la sol. en millimol. g dans 50 cm ³ CCl ₄	Taux d'ozonation	Oxygène actif en milliat. g		
		Dosage immédiat	Après 3 jours	Après 7 jours
2	76%	1,5	0,95	0,31
5	97%	4,7	2,7	0,63

Comme on le voit, la teneur en oxygène actif diminue avec le temps. Si de plus, comme c'est le cas pour le stilbène, une molécule d'ozone fixée donne, immédiatement après l'ozonation, un atome d'oxygène actif, la teneur en oxygène actif est une mesure de la teneur en ozonide de la partie non scindée.

Ozonation du dinitro-4,4'-stilbène.

Ce dérivé a été préparé en traitant le p-nitrotoluène par la potasse caustique dans l'alcool méthylique²⁾. L'ozonation a été faite dans l'acétate d'éthyle. Comme elle est moins rapide, nous ne l'avons pas poussée aussi loin que pour le stilbène, pour éviter l'attaque du dissolvant, qui est moins résistant que CCl₄. Voici quelques résultats:

Sol. à ozoner 5 millimol. g dans 50 cm ³ de dissolvant	Taux d'ozonation	Oxygène actif en milliat. g	Aldéhyde en millimol. g	Acide en millimol. g
	59%	1,9	1,7	2,1

La même solution a été soumise à l'analyse après 3 et 7 jours. Voici les résultats:

Oxygène actif		Aldéhyde		Acide	
3 jours	7 jours	3 jours	7 jours	3 jours	7 jours
1,3	0,32	1,1	0,46	2,8	3,4

Ainsi qu'on le voit, les valeurs obtenues sont bien à peu près celles que l'on devait attendre. Les quantités d'aldéhyde, inférieures à celles d'acide, enregistrées après 3 et 7 jours suivant l'ozonation, proviennent d'une scission spontanée de l'ozonide comme il l'a déjà été signalé à propos de l'ozonide du stilbène.

¹⁾ E. Briner et S. de Nemitz, loc. cit.

²⁾ B. 26, 22 (1891).

Ozonation du diacétylamino-4,4'-stilbène.

Ce corps a été obtenu en réduisant la solution alcoolique chaude du composé dinitré par l'étain et l'acide chlorhydrique. La base a été libérée en traitant le chlorhydrate par l'ammoniaque. Comme elle est facilement oxydable, nous l'avons acétylée pour les essais d'ozonation¹⁾.

Le dissolvant utilisé pour l'ozonation a été l'acide acétique. Voici quelques résultats:

Solution à ozoner: 5 millimol. g de produit dans 50 cm³ d'acide acétique.

Ozone consommé en millimol. g	Taux d'ozonation	Oxygène actif en milliat. g	Aldéhyde en millimol. g	Acide en millimol. g
1,18	26%	1,10	1,05	1,35

Comme dans les précédentes ozonations, l'ozonolyse s'est montrée normale mais aussi avec intervention d'une scission spontanée. Celle-ci a été un peu moins lente que dans les cas précédents, ce qui est dû vraisemblablement au dissolvant employé: l'acide acétique.

Comparaison des vitesses d'ozonation des trois corps étudiés.

L'ozonation a été faite dans le nitrobenzène, liquide dans lequel les trois corps sont un peu solubles. Voici les résultats obtenus:

Solution à ozoner: 50 cm ³ nitrobenzène contenant	Durée en minutes	Ozone consommé en millimol. g	Taux d'ozonation
2 millimol. g stilbène	15	1,00	50%
2 millimol. g dinitro-4,4'-stilbène .	15	0,88	44%
2 millimol. g diacétylamino-4,4'-stilbène	15	0,91	45%

L'ozonation a été arrêtée assez vite pour éviter l'attaque du dissolvant qui serait assez marquée si le nitrobenzène n'était pas protégé par l'affinité du corps dissous pour l'ozone.

Comme on le voit dans le tableau, la présence de groupes substituants dans le stilbène a quelque peu retardé l'ozonation.

Détermination des indices de réfraction, des constantes diélectriques et des spectres d'absorption ultra-violette et de fluorescence²⁾.

Indices de réfraction n_D^{20} : Mesures faites au réfractomètre de Pulfrich sur des solutions dont l'ozonation a été étudiée chimiquement.

Solution de stilbène: 2 millimol. g dans 50 cm³ de CCl₄:

Avant l'ozonation: $n_D^{20} = 1,4623$.

¹⁾ J. pr. Ch. **39**, 502 (1889); **47**, 66 (1893); B. **19**, 3244 (1891).

²⁾ Pour plus de détails, voir thèse L. Agudisch, loc. cit.

Après l'ozonation à 76%	Lecture immédiate	Après 3 jours	Après 7 jours
$n_D^{20^\circ}$	1,4622	1,4625	1,4625

Solution de stilbène: 5 millimol. g dans 50 cm³ CCl₄ $n_D^{20^\circ}$.

Après l'ozonation à 96%	Lecture immédiate	Après 3 jours	Après 7 jours
$n_D^{20^\circ}$	1,4654	1,4655	1,4653

Ainsi qu'on le voit, l'indice de réfraction ne subit que peu de changement du fait de l'ozonation, et les faibles variations enregistrées avec le temps ne peuvent mettre en évidence les transformations subies par l'ozonide. Des constatations semblables ont été faites auparavant¹⁾ dans l'ozonation d'autres corps.

Constantes diélectriques: ϵ . L'appareil et la méthode de mesure ont été décrits dans des mémoires précédents²⁾.

	Lecture immédiate	Après 3 jours	Après 7 jours
Solution 2 millimol. g stilbène dans 50 cm ³ CCl ₄ Ozonation à 76% ϵ de la solution avant ozonation = 2,24	2,39	3,15	4,23
Solution 5 millimol. g stilbène dans 50 cm ³ CCl ₄ Ozonation à 96% ϵ de la solution avant ozonation = 2,37	2,44	3,62	4,59

L'augmentation très marquée de la constante diélectrique avec le temps atteste la production, en quantités croissantes, de corps à constantes diélectriques plus élevées que celle de l'ozonide; c'est une confirmation de l'intervention d'une scission spontanée de l'ozonide, en acide et aldéhyde, corps dont les constantes diélectriques sont relativement élevées, par exemple 18 pour l'aldéhyde benzoïque.

La scission spontanée de l'ozonide du dinitro-4,4'-stilbène s'est également manifestée par l'accroissement avec le temps de la constante diélectrique de la solution ozonée, dans l'acétate d'éthyle:

	Lecture immédiate	Après 3 jours	Après 7 jours
Solution de 2 millimol. g de dinitro-4,4'-stilbène dans 50 cm ³ de dissolvant . . $\epsilon = 6,40$ avant ozonation à 44% ϵ CH ₃ CO ₂ C ₂ F ₅ = 6,67	8,51	9,29	9,67

¹⁾ Voir notamment: *E. Briner, Mlle D. Frank et E. Perrottet, Helv.* **21**, 1312 (1938).

²⁾ Voir notamment: *E. Briner, E. Perrottet, H. Paillard et B. Susz, Helv.* **20**, 762 (1937).

Des constatations analogues ont été faites dans d'autres cas¹⁾.

*Spectres d'absorption ultra-violet*¹⁾. Les courbes d'extinction obtenues pour le stilbène seul, préparé par les trois méthodes indiquées plus haut, ne diffèrent pas sensiblement l'une de l'autre; elles sont conformes à celles qu'a établies Mme *Ramart-Lucas*.

La courbe est caractérisée par une large bande avec une région palière débutant vers 3000 Å et s'étalant jusqu'aux faibles longueurs d'ondes avec un minimum bien accentué vers 2450 Å.

Quant à l'influence de l'ozonation, elle se traduit par une forte atténuation du minimum. En outre, le palier correspond à une absorption notablement affaiblie et débute à une longueur d'ondes plus élevée que dans le cas du stilbène. Le déplacement de la bande d'absorption vers les grandes longueurs d'ondes a d'ailleurs été reconnu pour d'autres ozonations, notamment celle de l'allylbenzène²⁾.

Spectres de fluorescence. Au sujet de la fluorescence du stilbène, les indications données dans la bibliographie³⁾ ne sont pas très concordantes; selon certains la fluorescence serait nulle dans le visible, selon d'autres elle se manifesterait avec une teinte bleu violet. Nos observations ont confirmé cette dernière indication.

Le dispositif utilisé dans notre laboratoire pour examiner les spectres de fluorescence a été construit selon les indications de *Ch. Dhéré*⁴⁾.

La substance à étudier se trouve dans une petite éprouvette verticale en verre mince non fluorescent. Cette éprouvette est éclairée par un faisceau convergent de lumière ultra-violette et se trouve au foyer d'une lentille cylindrique. La lumière diffusée est observée à l'aide d'un spectroscope de *Bunsen* dont l'échelle des longueurs d'onde habituelle est remplacée par une croix lumineuse qui joue le rôle d'un réticule. On déplace cette croix à l'aide d'une vis micrométrique graduée et un étalonnage préalable permet de connaître les longueurs d'ondes correspondant aux graduations du tambour de la vis.

La source de lumière ultra-violette est constituée par une lampe à arc à courant continu entre électrodes de charbon. Un filtre de *Wood* élimine la plus grande partie des rayons visibles et une cuve renfermant une solution de sulfate de cuivre absorbe encore le rouge que laisse passer le filtre. Un dispositif mécanique permet une mise au point exacte de la position de l'éprouvette sur le trajet des radiations et par rapport à la fente du spectroscope.

Grâce à cette installation, nous avons pu situer, pour les produits examinés à l'état solide — la fluorescence des solutions étant très faible — les régions du spectre où apparaît la fluorescence, et apprécier l'intensité de celle-ci⁵⁾.

Nous avons fait porter nos observations sur le stilbène préparé par les trois méthodes signalées plus haut. Pour tous ces échantillons, une fluorescence assez intense s'est manifestée sous forme de bandes,

¹⁾ Voir notamment: *E. Briner, H. Ryffel et E. Perrottet*, *Helv.* **22**, 927 (1939).

²⁾ Voir notamment: *E. Briner, K. Ryffel et E. Perrottet*, loc. cit.

³⁾ Voir article sur la fluorescence dans le *Traité de chimie organ.* publié sous la direction de *V. Grignard*, II, p. 333.

⁴⁾ *Ch. Dhéré*, La fluorescence en biochimie.

⁵⁾ Nous tenons à remercier *M. Berenstein*, Dr ès sc., assistant au Laboratoire de chimie théorique, du concours qu'il nous a prêté en cette occasion.

allant du violet au vert et marquées par des affaiblissements d'intensité dans certaines régions. En examinant la fluorescence des produits à la température de l'oxygène liquide, l'intensité de la fluorescence s'est accrue, en faisant apparaître mieux les régions d'affaiblissement. Les valeurs trouvées permettent d'affirmer que le stilbène obtenu par la réaction de *Grignard* présente des bandes mieux délimitées que celles des stilbènes obtenus en passant par la benzoïne ou par le benzalazène. Les bandes de fluorescence du stilbène vont de 4200 à 5100 Å, celles du dinitro-4,4'-stilbène de 4800 à 5450 Å, et celles du diamino-4,4'-stilbène de 4650 à 5550 Å.

Quant à l'effet produit par l'ozonation, nous ne pouvons lui attribuer avec certitude les variations constatées sur la fluorescence. En effet, comme on l'a vu, l'ozonation est accompagnée par une scission plus ou moins marquée, de sorte que les échantillons solides, résultant de l'évaporation de stilbène ozoné, doivent toujours renfermer, en de certaines proportions, les produits de scission de l'ozonide.

RÉSUMÉ.

Le stilbène et deux de ses dérivés ont été soumis, à l'état dissous, à l'ozonation selon la méthode quantitative utilisée dans ce laboratoire.

D'après les résultats d'analyse, l'ozonolyse aqueuse des produits de l'ozonation fournit des quantités à peu près équivalentes d'aldéhyde et d'acide; dans le cas du stilbène, respectivement d'aldéhyde et d'acide benzoïques. Cependant, l'acide est généralement en excès, ce qui s'explique par l'intervention d'une scission spontanée, qui progresse d'ailleurs d'une façon marquée avec le temps. Cette scission a été confirmée par l'accroissement avec le temps de la constante diélectrique des solutions des ozonides. Il a été montré antérieurement que la scission des ozonides résulte des propriétés énergétiques de ces corps.

L'effet de l'ozonation sur les solutions du stilbène, se traduit par une forte atténuation du minimum de la bande d'absorption ultraviolette, celle-ci étant déplacée vers les grandes longueurs d'ondes.

La détermination des spectres de fluorescence, faite sur le stilbène solide soigneusement purifié, a permis de situer les régions du visible où apparaît la fluorescence. L'effet de l'ozonation n'a pu être apprécié avec exactitude en raison de la scission de l'ozonide.

Nous tenons à remercier MM. *H. Paillard*, Chef de Travaux, et *Ch. Herschmann*, assistant, pour le concours qu'ils nous ont prêté dans ce travail.

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