

### 43. Recherches sur l'autoxydation des aldéhydes.

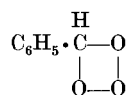
#### I. Applications de la spectrographie infrarouge; mise en évidence d'un composé intermédiaire (moloxyde)

par E. Briner, Ph. de Chastonay et H. Paillard.

(14 XII 53)

En raison de son grand intérêt, l'autoxydation des aldéhydes a fait l'objet de très nombreuses études.

Le terme ultime de cette réaction est l'acide correspondant à l'aldéhyde. Mais ce sont les termes intermédiaires qui ont surtout retenu l'attention des chercheurs, car la fixation de la molécule d'oxygène sur l'aldéhyde ne peut aboutir à cet acide, en une seule étape. C'est pourquoi, déjà anciennement, on avait admis la production initiale d'un peroxyde instable, plus tard souvent désigné du nom de moloxyde. *Bach*<sup>1)</sup> lui avait attribué la constitution:



souvent adoptée ultérieurement dans des discussions, notamment par *Wieland*<sup>2)</sup>.

D'autre part, la formation d'un peracide, attestée par l'analyse chimique, a conduit à penser<sup>3)</sup> que le peracide était le seul corps intermédiaire définissable, sa réaction avec l'aldéhyde en excès donnant ensuite deux molécules d'acide.

Cependant, partant d'un point de vue différent, beaucoup de physico-chimistes admettent que l'autoxydation des aldéhydes – et l'autoxydation en général – répond à un processus de réactions en chaîne comportant par conséquent l'intervention de termes intermédiaires très fugaces, tels que des radicaux libres.

Il convient aussi de rappeler ici que l'autoxydation des aldéhydes est extrêmement sensible à l'action de nombreux corps, fonctionnant comme catalyseurs accélérateurs, comme les sels métalliques, ou retardateurs (anti-oxygène)<sup>4)</sup>, comme l'hydroquinone. A ces corps,

<sup>1)</sup> *A. Bach*, Mon. Scient. **11**, 479 (1897).

<sup>2)</sup> *Wieland*, Rapports du Cinquième Conseil de Chimie *Solvay*, p. 70 (1935).

<sup>3)</sup> C'est l'opinion exprimée notamment par un auteur, *Rieche*, auquel on doit d'importants travaux sur les peroxydes (*Z. angew. Ch.* **51**, 707 (1938)).

<sup>4)</sup> *Moureu & Dufraisse*, Rapports du Deuxième Conseil de Chimie *Solvay*, p. 524 (1926).

nous ajouterons l'ozone, qui, ainsi qu'il l'a été reconnu dans ce Laboratoire<sup>1)</sup> agit comme un catalyseur accélérateur dans l'autoxydation en général. Ainsi qu'on le verra plus loin, nous avons utilisé très fréquemment l'ozone, car il présente sur les autres catalyseurs et pour les mesures à faire, le précieux avantage de ne pas rester dans le système après l'arrêt de l'autoxydation.

Sans partir d'idées préconçues, nous avons recherché si des corps intermédiaires, d'une certaine persistance, pourraient être décelés, au cours de la réaction, par des méthodes autres que l'analyse chimique. A cet effet, nous nous sommes adressés à la spectrographie d'absorption infrarouge, qui se prête particulièrement bien à l'étude des systèmes en voie de transformation<sup>2)</sup>. Or, dès nos premiers essais sur l'aldéhyde benzoïque, nous avons pu constater dans le spectre d'absorption infrarouge de l'aldéhyde soumis à l'autoxydation, l'apparition d'une bande nouvelle autre que celles appartenant à l'aldéhyde, à l'acide et au peracide benzoïques, trois composés se trouvant normalement dans le système. Cette bande, répondant à la fréquence  $1270 \text{ cm}^{-1}$ <sup>3)</sup>, atteste bien la formation d'un corps nouveau. Nous avons alors porté plus spécialement notre attention sur l'évolution de cette bande, en la suivant parallèlement à celles de certaines des bandes du peracide et de l'acide, au fur et à mesure de l'autoxydation, puis après l'arrêt de celle-ci.

Nous avons pu ainsi reconnaître — les courbes A et B, fig. 1 de la partie expérimentale le mettent en évidence — l'accroissement de la bande nouvelle avec la durée de l'autoxydation, puis, avec un retard marqué, l'apparition et le développement de la bande de fréquence  $1110 \text{ cm}^{-1}$ , appartenant en propre à l'acide perbenzoïque.

La plupart des essais ont été effectués en utilisant pour l'autoxydation un courant d'oxygène contenant 1 % d'ozone; car, sans addition d'ozone, des phénomènes semblables ont bien été observés, mais ils ont comporté des durées beaucoup plus longues.

Comme suite logique à ces déterminations, nous avons poursuivi l'étude de l'évolution des bandes  $1270$  et  $1110 \text{ cm}^{-1}$ , en arrêtant l'autoxydation après une heure, par suppression du courant gazeux.

<sup>1)</sup> E. Briner, A. Demolis & H. Paillard, *Helv.* **14**, 794 (1931); **15**, 201 (1932); E. Briner, S. Nicolet & H. Paillard, *ibid.* **14**, 804 (1931); E. Briner & E. Biedermann, *ibid.* **15**, 1227 (1932), et Mémoire d'ensemble, E. Briner, *Bl.* **15**, 65 (1948).

<sup>2)</sup> Un mémoire ultérieur portera sur l'emploi de mesures calorimétriques dans l'étude de l'autoxydation des aldéhydes.

<sup>3)</sup> Dans la bibliographie du sujet, nous n'avons pas trouvé d'indication précise concernant l'apparition d'une bande nouvelle, dans le spectre d'absorption infrarouge d'aldéhydes, en voie d'autoxydation. En revanche, Honn, Bezman & Daubert (*Am. Soc.* **71**, 812 (1949)) signalent dans le spectre d'absorption infrarouge des produits de l'autoxydation de l'huile de lin, deux bandes, l'une très faible à  $10,2 \mu$  ( $980 \text{ cm}^{-1}$ ) et l'autre, plus marquée, à  $2,9 \mu$  ( $3448 \text{ cm}^{-1}$ ); ils retiennent dans leur étude surtout cette dernière qui se rapporte à l'hydroxyle.

Les processus intervenant dans le système, après l'arrêt de l'autoxydation, sont représentés spectrographiquement par les courbes de transmission A et B de la figure 2 (voir plus loin); elles se rapportent respectivement à la bande  $1270\text{ cm}^{-1}$  (corps nouveau) et  $1110\text{ cm}^{-1}$  (acide perbenzoïque). Les variations de concentration de ces deux corps avec le temps sont données par les courbes des densités optiques D reliées aux transmissions par la loi de *Lambert-Beer*:

$$D = \log I_0/I = \epsilon l c$$

où  $I_0/I$  désigne l'inverse de la fraction de lumière transmise ( $I_0$  et  $I$  mesurés sur le spectrogramme),  $\epsilon$ , le coefficient d'extinction, et  $l$ , l'épaisseur de la couche absorbante; dans les mesures faites avec la même cellule remplie,  $\epsilon l$  est naturellement constant.

La bande  $1270\text{ cm}^{-1}$  – et corrélativement les concentrations du corps nouveau – a diminué assez rapidement, car après une heure cette bande a été réduite à un simple épaulement. Quant à la bande  $1110\text{ cm}^{-1}$ , marquant la concentration du peracide, elle s'est accrue pendant 2 heures pour diminuer ensuite; la disparition du peracide, à laquelle on devait s'attendre, puisque le système contient un excès d'aldéhyde qui réagit avec le peracide, est survenue beaucoup plus tard (après 48 heures).

De toutes ces données, et d'autres encore exposées dans la partie expérimentale, on a pu conclure que le corps intermédiaire, représenté par la bande nouvelle, prend naissance avant le peracide, et que sa concentration augmente pendant l'autoxydation, pour diminuer dès l'arrêt de celle-ci, par suite de sa transformation en peracide<sup>1</sup>). Or, ces caractéristiques répondent bien à celles du corps instable, le mol-oxyde, dont il a été question plus haut et que beaucoup de chimistes admettent comme premier stade de l'autoxydation des aldéhydes.

De la même façon, nous avons encore suivi l'évolution de bandes dans une autre région également intéressante du spectre. Il s'agit des bandes  $1706\text{ cm}^{-1}$ ,  $1740\text{ cm}^{-1}$ , et  $1695\text{ cm}^{-1}$ , appartenant respectivement à l'aldéhyde, au peracide et à l'acide (fig. 3): au début la bande de l'aldéhyde est seule, puis apparaissent et se développent les bandes du peracide et de l'acide, cette dernière s'accroissant toujours davantage au détriment des bandes de l'aldéhyde et du peracide; c'est bien l'image représentative des variations de concentration de ces trois corps<sup>2</sup>).

Du point de vue de la cinétique chimique, les trois réactions à considérer durant l'autoxydation sont d'abord la formation de mol-oxyde, puis l'isomérisation de celui-ci en peracide; ensuite, intervient

<sup>1</sup>) Les résultats des mesures calorimétriques qui seront exposés dans un prochain mémoire, ont montré que la formation du corps nouveau était endothermique et son isomérisation exothermique.

<sup>2</sup>) Voir pour les détails la partie expérimentale.

le réaction de l'aldéhyde sur le peracide<sup>1)</sup> qui donne l'acide. Après arrêt de l'autoxydation, la concentration du moloxyde diminue régulièrement, ce qui, naturellement, influence la vitesse des deux autres réactions.

La succession et la combinaison entre eux de ces processus s'est traduite d'une façon expressive par l'évolution de la bande, constamment croissante, à  $1290\text{ cm}^{-1}$ , qui appartient à l'acide benzoïque. De cette évolution, on a pu tirer aussi des indications indirectes, basées également sur des dosages d'acidité, concernant la vitesse de formation et d'isomérisation du moloxyde<sup>2)</sup>.

De ces diverses réactions, seule l'isomérisation du moloxyde, mais après arrêt de l'autoxydation, se déroule d'une façon indépendante; ainsi peut-elle se prêter à des évaluations de vitesse à partir des données spectrographiques relatives à la bande  $1270\text{ cm}^{-1}$ .

En effet, l'isomérisation, réaction du premier ordre, relève des relations:

$$kT = \ln 2; \quad 1/k = \theta = T/\ln 2,$$

où  $k$  désigne la constante de vitesse,  $T$  la période, ou durée après laquelle la concentration du moloxyde est réduite à la moitié de la valeur qu'elle avait au moment de l'arrêt de l'autoxydation, et  $\theta$  la durée moyenne de vie des molécules du moloxyde. Quant aux concentrations, leurs variations sont déduites, comme il l'a été dit plus haut, des valeurs de la densité optique.

L'autoxydation des aldéhydes est, ainsi qu'il l'a été rappelé plus haut, fortement influencée par de nombreux facteurs: notamment la nature de l'aldéhyde, son mode d'obtention et de purification, l'addition de produits accélérant ou retardant la vitesse; en sorte que les valeurs calculées pour  $k$ ,  $T$  et  $\theta$  varieront beaucoup avec les conditions des essais; voici celles que nous avons déduites dans la série d'essais dont il a été question plus haut; ils portent sur un aldéhyde benzoïque distillé deux fois sous pression réduite de  $\text{CO}_2$ :

$$k = 0,025, \quad T = 28\text{ min.}, \quad \theta = 40\text{ min.}$$

D'autres résultats, se rapportant à diverses conditions expérimentales, seront donnés plus loin.

Après l'autoxydation de l'aldéhyde benzoïque, il y avait lieu d'étudier celle d'autres aldéhydes, en se servant des mêmes méthodes de travail. Cette étude a porté sur quelques aldéhydes aromatiques: les aldéhydes phénylacétique, phénylpropionique et anisique, et aliphatiques: les aldéhydes acétique, propionique, isobutyrique et le chloral.

<sup>1)</sup> Cette réaction a déjà fait l'objet d'une étude cinétique dans ce Laboratoire; *E. Briner & A. Lardon, Helv. 19, 1065 (1936)*.

<sup>2)</sup> Voir dans la partie expérimentale la comparaison entre les courbes de la densité optique et de l'acidité en fonction du temps, fig. 4.

Pour deux d'entre eux, les aldéhydes anisique et propionique, nous avons trouvé des bandes d'absorption se comportant d'une façon analogue à la bande  $1270\text{ cm}^{-1}$  dans le cas de l'aldéhyde benzoïque; mais les fréquences de ces bandes sont inférieures:  $1081\text{ cm}^{-1}$  pour l'aldéhyde anisique, et  $1110\text{ cm}^{-1}$  pour l'aldéhyde propionique. Quant à l'autoxydation des autres aldéhydes étudiés, elle a donné lieu à diverses complications qui nécessitent un supplément de recherches. Ajoutons cependant, au sujet de l'aldéhyde isobutyrique, que l'évolution de l'une des bandes du peracide, après l'arrêt de l'autoxydation, nous a paru militer en faveur de la formation d'un moloxyde très instable.

Jusqu'à quel point toutes ces données spectrographiques recueillies sur le moloxyde, sont-elles en accord avec la constitution proposée par *Bach* pour le moloxyde et rappelée au début de ce mémoire? Sur ce point, nous remarquerons que, si la fréquence  $1270\text{ cm}^{-1}$  du moloxyde de l'aldéhyde benzoïque avoisine d'assez près le domaine de fréquence ( $1190\text{--}1260\text{ cm}^{-1}$ ) généralement attribué à la liaison C–O, les fréquences trouvées pour le moloxyde des deux aldéhydes dont il vient d'être question, en sont relativement éloignées.

D'autre part, cette constitution comporte aussi une liaison peroxydique,  $\text{--O--O--}$  (pont d'oxygène), à laquelle plusieurs auteurs<sup>1)</sup> attribuent le domaine de fréquence  $877\text{--}883\text{ cm}^{-1}$ . Mais on ne peut guère se baser sur ce critère, car la liaison peroxydique est présente dans le peracide<sup>2)</sup>, lequel se forme normalement dans l'autoxydation. Il est vrai qu'après une autoxydation de 5 min. correspondant au moment où la bande  $1270\text{ cm}^{-1}$  apparaît dans l'autoxydation de l'aldéhyde benzoïque<sup>3)</sup>, le système accuse déjà la présence d'oxygène actif, alors que la bande du peracide ne s'est pas encore manifestée. Mais cette constatation n'est pas déterminante, car l'addition d'un réactif (ici solution de KI) peut, lors du dosage, accélérer la formation d'un produit (ici le peracide) à partir du corps (ici le moloxyde) dont il est issu.

Ainsi, de nouvelles recherches sont encore à faire pour élucider la constitution du moloxyde, dont, à l'aide de la spectrographie infra-rouge, nous avons pu déceler la formation et caractériser l'évolution.

### Partie expérimentale.

#### *Appareillage, méthode de travail et produits utilisés.*

L'appareillage comprend le dispositif dans lequel l'aldéhyde, seul ou en solution, est soumis à l'autoxydation, et un spectrophotomètre pour l'infra-rouge.

<sup>1)</sup> Notamment *Leadbeater*, C. r. **230**, 929 (1950).

<sup>2)</sup> En fait, nous avons toujours trouvé dans le spectre d'absorption des aldéhydes en voie d'autoxydation, des bandes répondant à ce domaine de fréquence; cependant, ces bandes étaient assez faibles ou parfois masquées plus ou moins par d'autres bandes.

<sup>3)</sup> Voir plus haut et dans la partie expérimentale.

Le dispositif utilisé pour l'étude de l'autoxydation, décrit dans des publications antérieures<sup>1)</sup> concernant les travaux effectués sur ce sujet dans ce Laboratoire, permet de soumettre l'aldéhyde seul ou en solution à l'action d'un courant d'oxygène ou d'oxygène contenant de l'ozone à une teneur bien déterminée.

Le spectrophotomètre employé est le modèle 12 C de *Perkin Elmer*.

Pour les observations spectrophotométriques, les substances ou solutions étudiées étaient généralement introduites dans des cuves scellées d'épaisseur connue et constante (0,05 mm) et fermées par des fenêtres en matériel identique à celui des primes.

Nous avons purifié les aldéhydes<sup>2)</sup> par distillation dans une atmosphère de gaz carbonique et sous pression réduite, pour éliminer les petites quantités de peracides et la majeure partie des acides qu'ils pourraient contenir.

Comme l'aldéhyde benzoïque a tout spécialement été étudié dans notre travail, nous l'avons purifié, pour un certain nombre d'essais, en passant par son dérivé hydrogénosulfite, selon la technique décrite par *E. Raymond*<sup>3)</sup>. Cependant, nous nous sommes contentés de sécher l'aldéhyde, régénéré de sa combinaison avec l'hydrogénosulfite, en le mettant en contact pendant une nuit avec du carbonate de potassium anhydre, puis de le rectifier deux fois dans un appareil en Pyrex dans un courant de gaz carbonique. Dans ces conditions, le benzaldéhyde est complètement exempt d'acide et de peracide et d'autres impuretés; mais il contient encore un peu d'eau à l'état combiné (comme ortho-aldéhyde), ce qui diminue sa réactivité. Nous ne l'avons pas soumis à la dessiccation énergique par le pentoxyde de phosphore, pratiquée par *Raymond*, ce procédé risquant de dépasser la stade d'une simple déshydration.

L'acide perbenzoïque a été préparé par action de l'alcoolate de sodium sur une solution éthérée de peroxyde de benzoyle. Le perbenzoate de sodium est repris par l'eau, la solution acidifiée par HCl, et l'acide perbenzoïque extrait par le tétrachlorure de carbone.

D'une manière générale, les essais ont consisté à soumettre l'aldéhyde, seul ou en solution dans le tétrachlorure de carbone, à un courant d'oxygène, seul ou additionné d'ozone, ce dernier corps fonctionnant comme catalyseur d'autoxydation. L'aldéhyde est contenu dans une éprouvette-laboratoire dans laquelle plonge un tube d'amenée du gaz; celui-ci sort par un autre tube qui, s'il y a lieu, conduit le gaz dans un flacon renfermant une solution aqueuse de KI, pour le dosage de l'ozone non consommé. Les conditions particulières à chaque série d'essais seront indiquées plus loin.

Dans toutes ces expériences, il s'est agi de reconnaître si, dans les spectres d'absorption infrarouge de l'aldéhyde après autoxydation, apparaissent des bandes autres que celles appartenant à l'aldéhyde lui-même, à l'acide et au peracide correspondants, corps se trouvant normalement dans un tel système.

*Dosage de l'acidité:* Prélever 5 cm<sup>3</sup> de la solution d'aldéhyde et les introduire dans un erlenmeyer à bouchon rodé contenant 10 à 20 cm<sup>3</sup> de NaOH 0,1-n. Agiter fortement quelques secondes et titrer rapidement en retour à l'aide de HCl 0,1-n. jusqu'à décoloration de la phénolphaléine.

*Dosage de l'oxygène actif:* Introduire 5 cm<sup>3</sup> de la solution d'aldéhyde dans un erlenmeyer à bouchon rodé contenant environ 20 cm<sup>3</sup> d'une solution aqueuse d'iodure de potassium à 5%. Acidifier légèrement avec de l'acide sulfurique dilué et doser l'iode libéré par Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0,1-n.

## RÉSULTATS.

### 1. Aldéhyde benzoïque.

Conditions d'expérience: 5 cm<sup>3</sup> (47 mmol) d'aldéhyde benzoïque dans 45 cm<sup>3</sup> CCl<sub>4</sub>; débit du gaz: 5 l/h; température: environ 0°.

<sup>1)</sup> L. c., note 1, p. 346.

<sup>2)</sup> Les aldéhydes et les acides correspondants nous ont été fournis par la maison *L. Givaudan & Co.* à Vernier-Genève.

<sup>3)</sup> *E. Raymond*, J. Chim. phys. **28**, 323 (1931).

1. Solution soumise à l'autoxydation par de l'oxygène pendant 5 h.
2. Solution soumise à l'autoxydation par de l'oxygène contenant 1% d'ozone pendant  $\frac{1}{2}$  h.

Tableau 1.

Prisme	Aldéhyde benzoïque	Acide benzoïque	Acide perbenzoïque	Aldéhyde soumis à l'autoxydation essais 1 et 2	5 h après arrêt de l'autoxydation	48 h après arrêt de l'autoxydation
CaF <sub>2</sub>	3380 ff					
	3054 ff	3034 m	2975 m			
	2808 F	2886 m	2865 m			
	2732 F	2670 m		Bandes de	Bandes de	Bandes de
	2026 m	2546 f				
	1985 m					
	1922 m					
	1900 m			Aldéhyde	Aldéhyde	Aldéhyde
	1826 M					
	1706 FF	1694 FF	1740 FF	et	et	et
NaCl	1650 F			Acide	Acide	Acide
	1596 F					
	1586 F					
	1456 F	1454 m	1460 m	et	et	
	1390 F	1417 M	1420 m	Peracide	Peracide	
	1310 F	1318 m	1320 m			
	1202 FF	1290 F	1292 m			
	1162 F	1170 m	1110 FF	et		
	1074 M	883 f		1270 M		
	1022 m					
KBr	1007 f					
	998 f					
	831 F					
	745 FF	710 F				
	683 FF	683 f				
	643 F	660 f				
	457 f					

Les abréviations relatives à l'intensité (estimée) des bandes sont: FF, très forte; F, forte; M, moyenne; m, moyenne faible; f, faible; ff, très faible.

Quelles que soient les conditions employées pour réaliser l'oxydation de l'aldéhyde benzoïque, nous voyons d'après le tableau 1, que les produits obtenus sont identiques. Il se forme en plus des bandes du peracide et de l'acide, une bande nouvelle située à  $1270\text{ cm}^{-1}$  qui disparaît complètement 5 h après arrêt de l'autoxydation. L'intensité de cette bande est à peu près égale dans les deux cas sus-mentionnés; nous voyons ainsi immédiatement l'avantage qu'il y a à

utiliser de l'oxygène contenant de l'ozone comme agent d'autoxydation. Nous remarquerons aussi que les bandes spécifiques du peracide situées à  $1740$  et  $1110\text{ cm}^{-1}$  n'apparaissent plus sur les spectrogrammes de la solution 48 h après arrêt de l'autoxydation.

Par durée d'autoxydation nous entendons le temps pendant lequel nous avons fait passer le courant d'oxygène ou d'oxygène et d'ozone dans la solution d'aldéhyde. Lorsque nous envisageons l'étude de l'évolution des bandes après arrêt de l'autoxydation, il est entendu que la solution soumise à l'autoxydation est introduite dans une cellule scellée afin que l'aldéhyde soit à l'abri de toute oxydation ultérieure.

A la suite de ces résultats, nous avons porté une attention spéciale aux bandes apparues par suite de l'autoxydation et nous avons déterminé leurs caractéristiques en faisant varier les conditions d'expérience. Au cours de divers essais nous avons étudié successivement la formation des bandes situées à  $1270\text{ cm}^{-1}$  (moloxyde) et  $1110\text{ cm}^{-1}$  (peracide), l'évolution de ces mêmes bandes après arrêt de l'autoxydation, la diminution de la bande située à  $1706\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{C}=\text{O}$  de l'aldéhyde) ainsi que la formation de celles situées respectivement à  $1740\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{C}=\text{O}$  du peracide) et  $1695\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{C}=\text{O}$  de l'acide), et finalement la formation de la bande située à  $1290\text{ cm}^{-1}$  (acide).

Pour mieux marquer le mode d'évolution des bandes d'absorption, nous avons porté sur nos graphiques, à côté des bandes d'absorption, les transmissions  $T$  ou les densités optiques  $D$  en fonction du temps.

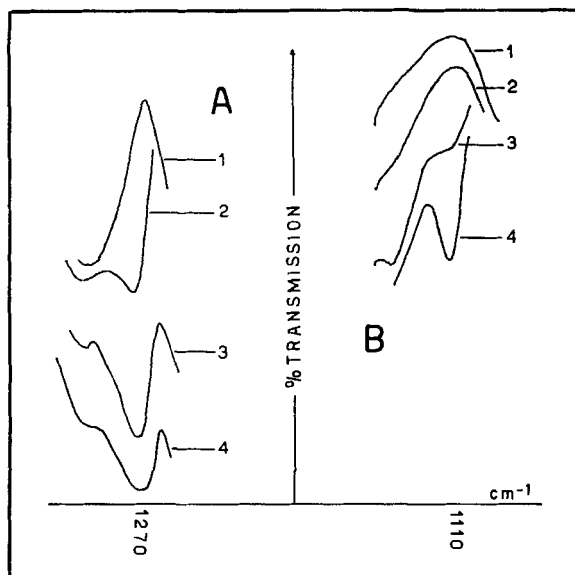


Fig. 1.

- (1) Benzaldéhyde.
- (2) Benzaldéhyde soumis à l'autoxydation pendant 5 min.
- (3) Benzaldéhyde soumis à l'autoxydation pendant 15 min.
- (4) Benzaldéhyde soumis à l'autoxydation pendant 45 min.



*Essai N° 1.* Conditions d'expérience: 5 cm<sup>3</sup> (47 mmoles) de benzaldéhyde dans 45 cm<sup>3</sup> CCl<sub>4</sub>; concentration en ozone: 1%; débit du gaz: 5 l/h; température: environ 0°.

L'examen de la figure 1 montre qu'en soumettant pendant 5 min. l'aldéhyde benzoïque à l'autoxydation, il apparaît dans son spectre d'absorption une bande située à 1270 cm<sup>-1</sup> tandis que nous ne notons aucune absorption à 1110 cm<sup>-1</sup>. Après 15 min. d'autoxydation la bande située à 1270 cm<sup>-1</sup> s'est fortement amplifiée et il se forme un épaulement à 1110 cm<sup>-1</sup>. En prolongeant la durée d'autoxydation nous voyons que l'absorption augmente encore aux deux fréquences sus-mentionnées.

Le dosage de l'oxygène actif (selon le procédé classique) contenu dans la solution aldéhydique soumise à l'autoxydation pendant 5 min. a nécessité 17,2 cm<sup>3</sup> Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0,1-n. équivalents à 0,86 mmoles de peracide (2% de la quantité d'aldéhyde).

Or l'examen de la figure 1 (B2) nous montre que la teneur en peracide de cette solution d'aldéhyde est en réalité pour ainsi dire nulle. Nous pouvons donc admettre que l'oxygène actif trouvé à l'analyse est dû soit à un produit de nature peroxydique autre que le peracide, soit à une substance telle que son isomérisation en peracide soit très rapide en présence de l'iodure de potassium utilisé comme réactif dans ce dosage.

*Essai N° 2.* Après arrêt de l'autoxydation nous avons introduit dans la cellule scellée la solution d'aldéhyde et nous avons pris le spectre d'absorption de cette solution dans les régions de 1270 et de 1110 cm<sup>-1</sup> à des intervalles de temps réguliers allant jusqu'à 4 heures. Conditions d'expérience: 5 cm<sup>3</sup> (47 mmoles) de benzaldéhyde dans 45 cm<sup>3</sup> CCl<sub>4</sub>; concentration en ozone: 1%; débit du gaz: 5 l/h; durée d'autoxydation: 1 h; température: environ 0°.

La rapide diminution en intensité de la bande située à 1270 cm<sup>-1</sup> (figure 2 A) démontre nettement l'instabilité du produit qu'elle caractérise. Dans ces conditions le moloxyde disparaît presque complètement en 120 min.

De l'examen de la fig. 2B il ressort que la concentration en peracide augmente pendant les 120 premières minutes environ après arrêt de l'autoxydation – ceci par suite de l'isomérisation très rapide du moloxyde –, puis diminue régulièrement, car l'acide perbenzoïque réagit avec l'aldéhyde en excès présent dans la solution. L'étude de la réaction a été poursuivie pendant 48 h environ<sup>1)</sup>, soit jusqu'à disparition complète du peracide (voir tableau 1).

*Essai N° 3.* Conditions d'expérience: 0,2 cm<sup>3</sup> (1,9 mmol.) de benzaldéhyde dans 10 cm<sup>3</sup> CCl<sub>4</sub>; concentration en ozone: 1%; débit du gaz: 5 l/h; température: environ 0°.

Le spectre d'absorption infra-rouge de l'aldéhyde benzoïque (A<sub>1</sub>) comprend une bande d'absorption située à 1706 cm<sup>-1</sup> (C=O) qui diminue en intensité par oxydation (A<sub>2</sub>), en même temps qu'il se forme une bande nouvelle située à 1740 cm<sup>-1</sup> (C=O peracide) et une autre située à 1695 cm<sup>-1</sup> (C=O acide).

<sup>1)</sup> Cette valeur n'a pas été portée sur la courbe pour ne pas prolonger le graphique.

La bande située à  $1740\text{ cm}^{-1}$  présente les mêmes caractéristiques que celle située à  $1110\text{ cm}^{-1}$ , à savoir qu'elle augmente en intensité ( $B_2$ ) après arrêt de l'autoxydation, passe par un maximum, puis diminue ( $B_3$ ) jusqu'à disparition. La bande large s'étendant de  $1706$  à  $1695\text{ cm}^{-1}$  voit son maximum se déplacer toujours plus vers  $1695\text{ cm}^{-1}$  mettant ainsi en évidence la formation d'acide au détriment de l'aldéhyde et du peracide.

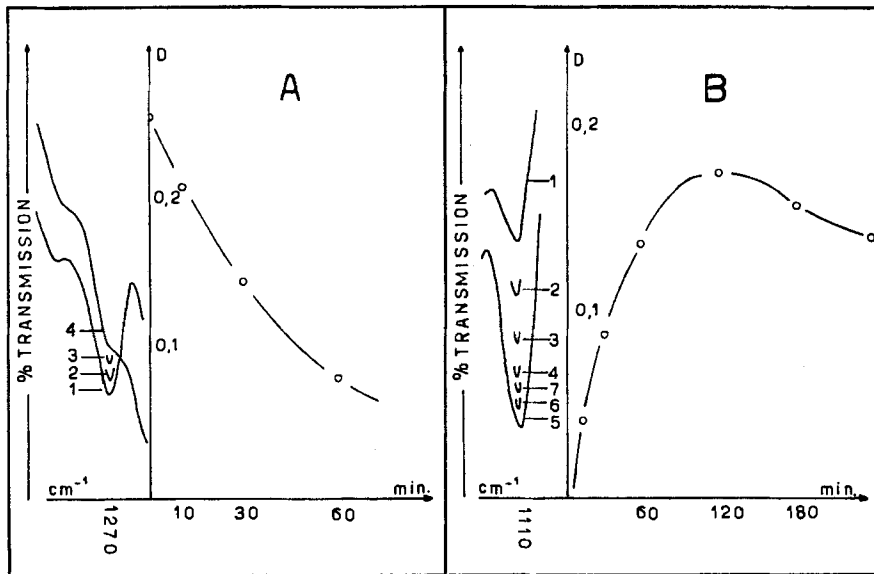


Fig. 2A et 2B.

D = densité optique.

1. Benzaldéhyde soumis à l'autoxydation pendant 1 h.
2. 10 min. après arrêt de l'autoxydation.
3. 30 min. 4. 60 min. 5. 120 min. 6. 180 min. 7. 240 min. après l'arrêt de l'autoxydation.

*Essai N° 4.* Pour réaliser cet essai nous avons procédé de deux manières différentes; dans un premier cas nous avons suivi, après arrêt de l'autoxydation d'une solution d'aldéhyde benzoïque dans  $\text{CCl}_4$ , l'évolution de la bande d'absorption située à  $1290\text{ cm}^{-1}$  (appartenant à l'acide benzoïque) et porté sur la fig. 4 les densités optiques en fonction du temps  $D = f(t)$  ( $t = 0\text{ min.}, 3\text{ min.}, 30\text{ sec.}, 6, 10, 15, 20, 30$  et  $35\text{ min.}$  après arrêt de l'autoxydation); tandis que dans le deuxième cas nous avons dosé par  $\text{NaOH}$   $0,1\text{-n.}$  l'acidité contenue dans la solution<sup>1)</sup> après l'autoxydation et avons porté sur la fig. 4 le nombre de  $\text{cm}^3$  de soude caustique nécessaires à la neutralisation de  $5\text{ cm}^3$  de solution en fonction du temps  $c = f(t)$ , ( $t = 0,4, 10, 15, 30$  et  $55\text{ min.}$  après arrêt de l'autoxydation).

Dans le premier cas nous avons fait passer le courant d'oxygène contenant de l'ozone dans la solution pendant 10 min. et dans le second pendant 30 min.

<sup>1)</sup> La solution a été conservée dans un erlenmeyer muni d'un bouchon rodé rempli de  $\text{CO}_2$  pour éviter toute oxydation ultérieure de la solution aldéhydique.

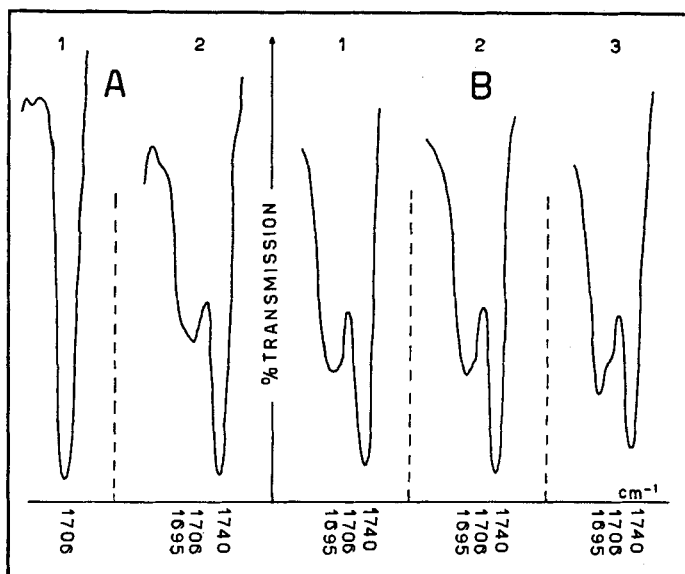


Fig. 3.

- A<sub>1</sub> Benzaldéhyde.
- A<sub>2</sub> Benzaldéhyde soumis à l'autoxydation pendant 40 min.
- B<sub>1</sub> Benzaldéhyde soumis à l'autoxydation pendant 15 min.
- B<sub>2</sub> 10 min. après l'arrêt de l'autoxydation.
- B<sub>3</sub> 20 min. après l'arrêt de l'autoxydation.

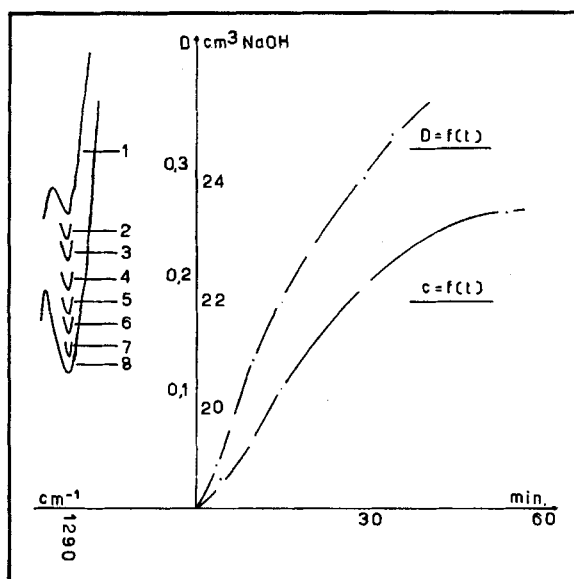


Fig. 4.

Conditions d'expérience communes aux deux essais: 5 cm<sup>3</sup> (47 mmol.) de benzaldéhyde dans 50 cm<sup>3</sup> CCl<sub>4</sub>; concentration en ozone: 1%; débit du gaz: 5 l/h; température: environ 0°.

Il ressort de l'examen de la figure 4 que les deux courbes ont la même forme. Elles présentent une allure exponentielle et accusent après un certain temps (10–15 min.) un point d'inflexion, puis elles s'incurvent en sens inverse pour tendre finalement vers une limite<sup>1)</sup>. La formation d'acide étant due à la réaction entre le peracide et l'aldéhyde, nous devons admettre que la concentration en peracide augmente d'abord par suite de l'isomérisation du moloxyde, ce qui a pour effet d'accroître la vitesse de réaction peracide-aldéhyde. Lorsque la courbe atteint le point d'inflexion, la concentration en moloxyde a diminué de telle façon que la vitesse d'isomérisation du moloxyde est devenue égale à la vitesse de réaction peracide-aldéhyde, puis cette dernière réaction l'emportera en vitesse sur celle d'isomérisation du moloxyde. Après disparition complète du moloxyde le reste de l'oxygène actif contenu dans la solution se trouve sous forme de peracide, et la courbe prend la même allure que celle marquant la vitesse de la réaction peracide-aldéhyde<sup>2)</sup>. (Réaction de premier ordre si l'aldéhyde est en excès suffisant.)

Comme il l'a été dit plus haut, des essais semblables ont été effectués en utilisant l'oxygène seul comme agent d'autoxydation. Les résultats enregistrés ont été exactement les mêmes, à cette seule différence près qu'il faut faire passer l'oxygène dans la solution aldéhydique dix fois plus longtemps si l'on veut obtenir des bandes d'absorption aussi intenses qu'en présence de 1% d'ozone. Ceci confirme donc l'hypothèse selon laquelle l'ozone agit uniquement comme catalyseur d'autoxydation.

*Etude de l'autoxydation de l'aldéhyde benzoïque obtenu à partir de son dérivé hydrogénosulfite.* A la suite de ces résultats nous avons été amenés à étudier l'autoxydation de l'aldéhyde benzoïque purifié selon une autre méthode, celle décrite par *E. Raymond*<sup>3)</sup>. Nous l'avons soumis à l'autoxydation en présence d'oxygène, ce qui nous a montré que l'apparition de la bande d'absorption située à 1270 cm<sup>-1</sup>, attribuée au moloxyde, n'était pas due à la présence d'impuretés organiques ou minérales.

Nous avons aussi étudié l'influence de divers catalyseurs et d'un anti-oxygène sur l'autoxydation de l'aldéhyde benzoïque. Parmi les

<sup>1)</sup> La limite n'apparaît pas encore sur notre graphique, car 35 min. après arrêt de l'autoxydation, la solution aldéhydique contient encore de l'oxygène actif.

<sup>2)</sup> La vitesse de transformation des systèmes acide perbenzoïque-aldéhyde benzoïque dans divers solvants a fait l'objet d'une étude spéciale dans ce Laboratoire: *A. Lardon*, Thèse N° 963, Genève (1936); *E. Briner & A. Lardon*, *Helv.* **19**, 1065 (1936).

<sup>3)</sup> *L. c.*, p. 350.

catalyseurs utilisés citons, à part l'ozone, les benzoates de manganèse et de cobalt, tandis que l'hydroquinone nous a servi d'anti-oxygène. Pour la préparation des sels de l'acide benzoïque nous renvoyons à l'article de *Raymond*<sup>1)</sup> concernant l'autoxydation de l'aldéhyde benzoïque en présence de catalyseurs.

Dans ces essais notre attention a porté uniquement sur la formation de la bande situé à 1270 cm<sup>-1</sup>. Comme résultat de nos mesures nous donnons la valeur de la densité optique D<sub>1270</sub> déterminée sur les spectres d'absorption.

Conditions d'expérience communes à tous les essais: dissolvant: 25 cm<sup>3</sup> CCl<sub>4</sub>; débit d'oxygène: 5 l/h; température: environ 0°. Les essais 4, 5 et 6 ont été effectués respectivement en présence de 3% de benzoate de cobalt, de 0,1% de benzoate de manganèse et de 3% d'hydroquinone. Les quantités de catalyseurs et d'anti-oxygène sont données en % du poids d'aldéhyde, et la quantité d'ozone en % en volume de l'oxygène.

Tableau 2.

Essai N°	Benzaldéhyde cm <sup>3</sup>	% O <sub>3</sub> dans O <sub>2</sub>	Durée d'autoxydation, min.	D <sub>1270</sub>
1	0,2	—	30	0,064
2	0,25	—	180	0,187
3	0,2	1,0	30	1,332
4	0,2	—	30	0,942
5	0,2	—	15	0,205
6	0,2	—	30	0,0

Il ressort de l'examen du tableau 2 que le spectre infrarouge de l'aldéhyde benzoïque, soumis à l'autoxydation par de l'oxygène ou de l'oxygène contenant de l'ozone, possède toujours une bande d'absorption située à 1270 cm<sup>-1</sup> dont l'intensité varie suivant les conditions d'expérience. L'autoxydation de l'aldéhyde benzoïque conduit donc à la formation du moloxyde, quelles que soient les conditions.

En présence d'hydroquinone (essai 6) l'autoxydation de l'aldéhyde benzoïque est tellement ralentie qu'on ne peut observer la formation d'une bande à 1270 cm<sup>-1</sup> dans les conditions décrites ci-dessus.

Nous avons effectué quelques mesures de la vitesse d'isomérisation du moloxyde contenu dans la solution d'aldéhyde après arrêt de l'autoxydation. Cette réaction du premier ordre, indépendante de toutes les autres (formation du moloxyde, réaction peracide-aldéhyde), relève des relations  $k = 1/T \cdot \ln 2$  et  $\theta = T/\ln 2$ , où  $k$  désigne la constante de vitesse;  $T$ , la période, ici le temps après lequel la concentration du moloxyde est réduite à la moitié de sa valeur depuis l'arrêt de l'autoxydation (c'est précisément la valeur que nous mesurons); et  $\theta$ , la durée de vie moyenne des molécules du moloxyde.

<sup>1)</sup> *E. Raymond*, J. Chim. phys. **28**, 422 (1931).

Les résultats que nous donnons dans le tableau 3 se rapportent aux conditions des essais 3, 4 et 5 du tableau 2. Les valeurs  $T_1$ ,  $T_2$ ,  $T_3$ ,  $k_1$  . . . etc., correspondent respectivement aux essais 3, 4 et 5.

Tableau 3.

$T_1$ 720 min.	$\theta_1$ 1030 min.	$k_1$ 0,001
$T_2$ 280 min.	$\theta_2$ 400 min.	$k_2$ 0,0017
$T_3$ 10 min.	$\theta_3$ 14 min. 20 sec.	$k_3$ 0,070

Le fait que la bande d'absorption située à  $1270\text{ cm}^{-1}$  est si peu intense lorsque l'autoxydation de l'aldéhyde benzoïque est effectuée en présence de benzoate de manganèse (essai 5, tableau 2) pourrait s'expliquer, vu les résultats du tableau 3, par l'action catalytique exercée par ce sel sur l'isomérisation du moloxyde. Dans ses travaux, *Raymond*<sup>1)</sup> a montré l'action anti-oxygène jouée par les peroxydes dans le phénomène de l'autoxydation des aldéhydes. De ce fait on s'explique, du moins partiellement, l'effet catalytique du benzoate de manganèse puisqu'il tend à éliminer constamment les peroxydes présents dans la solution. Les mêmes constatations peuvent s'appliquer au benzoate de cobalt (essai 4, tableau 2) quoique son action soit beaucoup moins marquée. L'ozone par contre agit tout différemment, car après avoir joué le rôle de catalyseur d'autoxydation, il est entraîné par le courant d'oxygène, et ne peut par conséquent exercer d'influence sur la vitesse d'isomérisation du moloxyde.

### 2. Aldéhyde anisique.

Conditions des essais:  $0,2\text{ cm}^3$  d'aldéhyde (1,65 mmol.) dans  $10\text{ cm}^3$  de  $\text{CCl}_4$ ; concentration en ozone: 0,75%; débit du gaz: 5 l/h; durée d'autoxydation: 10 min.; température: environ  $0^\circ$ .

Le spectre d'absorption infrarouge de l'aldéhyde anisique soumis à l'autoxydation pendant 10 min. contient, à part les bandes de l'acide, quatre bandes nouvelles situées à 1734, 1170, 1081 et  $881\text{ cm}^{-1}$ . La bande  $1081\text{ cm}^{-1}$  accuse une forte diminution en intensité déjà 5 min. après arrêt de l'autoxydation et disparaît complètement en moins de 3 heures. Ce comportement nous conduit à conclure qu'elle appartient au moloxyde, les autres étant attribuées au peracide.

### 3. Aldéhyde propionique.

Conditions des essais:  $10\text{ cm}^3$  (14 mmol.) d'aldéhyde propionique dans  $100\text{ cm}^3$  de  $\text{CCl}_4$ ; concentration en ozone: 1%; durée d'autoxydation: 15 min.; débit du gaz: 5 l/h; température: environ  $0^\circ$ .

En examinant les spectrogrammes de la solution d'aldéhyde propionique après une autoxydation de 15 min., nous constatons l'apparition de trois bandes nouvelles 1763, 871 et  $1110\text{ cm}^{-1}$ . Les deux

<sup>1)</sup> L. c.

premières augmentent en intensité pendant les 3 min. qui suivent l'arrêt de l'autoxydation et disparaissent après 5 h environ; tandis que la dernière, dans les mêmes conditions, n'est plus décelable après 10 min. Cette constatation permet d'attribuer cette bande  $1110\text{ cm}^{-1}$  au moloxyde.

#### RÉSUMÉ.

En étudiant spectrographiquement l'autoxydation de l'aldéhyde benzoïque, nous avons mis en évidence une bande nouvelle, de fréquence  $1270\text{ cm}^{-1}$ , se rapportant à un produit intermédiaire, formé avant l'acide perbenzoïque.

D'après l'évolution de cette bande, suivie spectrographiquement, pendant et après l'autoxydation, nous avons pu conclure que le produit intermédiaire décelé répondait aux caractéristiques du corps instable, appelé moloxyde, admis souvent comme premier stade de l'autoxydation des aldéhydes.

L'évolution d'autres bandes, appartenant à l'aldéhyde, au peracide et à l'acide benzoïques, a permis de préciser la succession des processus intervenant dans l'autoxydation: formation du moloxyde, isomérisation du moloxyde en peracide, réaction du peracide avec l'aldéhyde en excès pour donner l'acide.

Dès arrêt de l'autoxydation, l'isomérisation, s'accomplissant d'une manière indépendante, a pu être étudiée séparément au point de vue de sa vitesse; l'application des formules de la cinétique chimique convenant aux réactions du premier ordre, nous a permis de calculer, pour des conditions expérimentales données, la constante de vitesse et la période de la réaction, ainsi que la durée de vie moyenne des molécules du moloxyde.

Divers catalyseurs ont été utilisés pour accélérer l'autoxydation, notamment l'ozone, auquel nous avons eu recours le plus souvent, car il présente l'avantage de ne pas rester dans le système après l'autoxydation.

L'autoxydation de plusieurs autres aldéhydes a été également suivie spectrographiquement. Pour deux d'entre eux, l'aldéhyde anisique et l'aldéhyde propionique, nous avons constaté des bandes nouvelles, répondant respectivement aux fréquences  $1080$  et  $1110\text{ cm}^{-1}$ , et qui se comportent comme la bande  $1270\text{ cm}^{-1}$  dans l'autoxydation de l'aldéhyde benzoïque; de ce fait, on peut penser qu'elles sont attribuables à un moloxyde.

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

---