

Zusammenfassung

Aus den Wurzeln von *Capraria biflora* L. wurde eine neue antibiotisch wirksame Verbindung $C_{20}H_{20}O_3$, das *Biflorin*, isoliert. Die physikalischen und chemischen Eigenschaften weisen darauf hin, dass es sich um eine polycyclische, aromatische o-chinoide Verbindung handelt.

Instituto de Antibióticos da
Universidade, Recife, Pernambuco, Brasil,
und Organisch-chemisches Laboratorium
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich

152. Recherches sur les spectres d'absorption IR. des ozonides XIV. Ozonation des *cis*- et *trans*-stilbènes et des *cis*- et *trans*-isosafroles

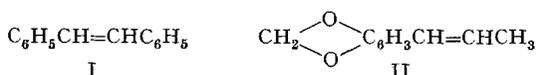
par E. Briner, E. Dallwigk et M. Ricca

(13 VI 58)

§ 1 - Généralités et indications techniques. – Comme on l'a établi antérieurement à l'aide de la spectrographie d'absorption IR.¹⁾, l'ozonation de composés organiques à double liaison donne lieu, dans de nombreux cas, à la formation de proportions considérables d'aldéhydes qui accompagnent les ozonides; il en est notamment ainsi dans l'ozonation des stilbènes et des isosafroles.

A la suite de ces constatations, bien des problèmes se sont posés. Celui qui fait l'objet de ce mémoire porte plus spécialement sur le comportement des deux stéréoisomères des deux composés susmentionnés²⁾, en ce qui concerne notamment les quantités respectives d'ozonides et d'aldéhydes produits.

Mais dans l'examen de ces deux groupes de stéréoisomères on pouvait déjà s'attendre à des constatations intéressantes du fait que la molécule du stilbène (I) est symétrique par rapport à la double liaison, ce qui n'est pas le cas de



l'isosafrole (II). L'attaque de la double liaison du stilbène par l'ozone donne donc, à côté de l'ozonide, uniquement un aldéhyde¹⁾, l'aldéhyde benzoïque, tandis que celle de l'isosafrole doit en donner deux, le pipéronal (héliotropine)

¹⁾ E. BRINER & E. DALLWIGK, Helv. **39**, 1446 (1956); C. r. hebdom. Séances Acad. Sc. **243**, 630 (1956); E. DALLWIGK & E. BRINER, Helv. **39**, 1826 (1956).

²⁾ Des recherches spectrographiques semblables ont déjà été faites sur l'ozonation d'un autre groupe de stéréoisomères *cis-trans*, les esters maléiques et fumariques; v. E. DALLWIGK & E. Briner, Helv. **41**, 1030 (1958) (où on trouvera une bibliographie de ce sujet).

et l'aldéhyde acétique; et c'est bien ce que nous avons reconnu, comme dans les cas du styrène¹⁾ et de l'o-méthyl-isoeugénol³⁾.

Au sujet de la technique des mesures faites avec un spectrophotomètre à deux faisceaux, voici par quel procédé nous avons mis en évidence d'une manière particulièrement nette les changements spectraux apportés par l'ozonation, à ses différentes étapes, d'une même solution.

Au lieu de placer dans la cellule de compensation le dissolvant comme on le fait habituellement, on y introduit la solution à soumettre à l'ozonation, et dans la cellule de mesure, les solutions successivement après leur ozonation aux différentes étapes choisies. Pour préciser ce qui s'est passé entre deux étapes données, nous avons même quelquefois placé dans la cellule de compensation la solution ozonée à l'étape inférieure, et dans la cellule de mesure, la solution ozonée à l'étape supérieure.

Les bandes de la solution étant compensées, seules apparaîtront alors sur le papier d'enregistrement et en-dessous de l'horizontale au niveau de départ, et par conséquent descendantes, les bandes nouvelles caractérisant les produits engendrés par l'ozonation. Mais au-dessus de l'horizontale au départ devront alors apparaître ascendantes les bandes du produit dissous et dont la concentration a diminué du fait de l'ozonation, ce qui diminue aussi l'absorption dans ce domaine spectral. Pour laisser la place nécessaire aux bandes ascendantes nous avons fixé l'horizontale des départs non pas au niveau 100% de la transmission ou un peu inférieur, mais beaucoup plus bas, à 50%.

Remarquons que si la compensation était parfaite – ce qui n'est pas rigoureusement le cas dans nos mesures – son contrôle donnerait une droite se confondant avec l'horizontale au niveau de départ.

Sauf indications spéciales, toutes les ozonations sont faites sur des solutions dans CCl_4 ; le courant d'oxygène contenant entre 2,4 et 3% d'ozone circule au débit de 10 l/h dans les solutions et passe ensuite dans un laveur renfermant une solution de KI, en vue de l'absorption et du dosage de l'ozone.

Nous utilisons un spectrophotomètre PERKIN ELMER à deux faisceaux, modèle 21, avec prisme de NaCl et cellules d'une épaisseur de 170 μ , à fenêtres de NaCl.

Les degrés d'ozonation sont évalués en %, d'après l'ozone consommé. Mais cette évaluation n'est exacte que si l'ozone est exclusivement consommé par la formation de l'ozonide. Lorsque la réaction consommatrice d'ozone donne lieu simultanément à la production d'aldéhydes, ce qui est le cas dans ces recherches, la consommation d'ozone n'a plus qu'une signification conventionnelle renseignant seulement sur l'avance de la réaction.

Les proportions d'ozone portées sur la formation respectivement des ozonides et des aldéhydes pourraient être déduites de l'équation chimique – qui est encore à établir – représentant la réaction d'ozonation. Mais c'est là un problème complexe, exigeant de nombreuses déterminations expérimentales, dont plusieurs ont déjà été effectuées dans l'étude de l'ozonation du stilbène; elles seront communiquées⁴⁾ ultérieurement avec d'autres.

§ 2 - Ozonation des *cis*- et *trans*-stilbènes⁵⁾. - Il s'agissait plus spécialement de marquer la différence des spectres des deux stéréoisomères dans les conditions de grande dilution où l'ozonation a été faite. Nous avons noté en effet que ces spectres déterminés sur des lames minces de *trans*-stilbène solide et de *cis*-stilbène liquide⁶⁾, accusent un accroissement dans l'inten-

³⁾ E. BRINER & E. DALLWIGK, C. r. hebd. Séances Acad. Sc. **244**, 1695 (1957).

⁴⁾ Quelques-unes ont déjà été publiées, v. E. BRINER & E. DALLWIGK, Helv. **39**, 1446 (1956).

⁵⁾ Le *cis*-stilbène a été mis à notre disposition par le Professeur R. CRIGEE que nous remercions d'avoir bien voulu faire préparer ce corps dans ses Laboratoires. Le *trans*-stilbène provient de la Maison FLUKA.

⁶⁾ Déterminations faites par M. CH. HERSCHMANN.

sité et le nombre des bandes, ce qui est dû aux concentrations plus élevées réalisées dans la matière condensée; d'où possibilité d'interaction entre les molécules. D'ailleurs, il n'est pas indiqué de pratiquer l'ozonation sur des solutions concentrées, car les processus y sont plus compliqués que dans les solutions diluées.

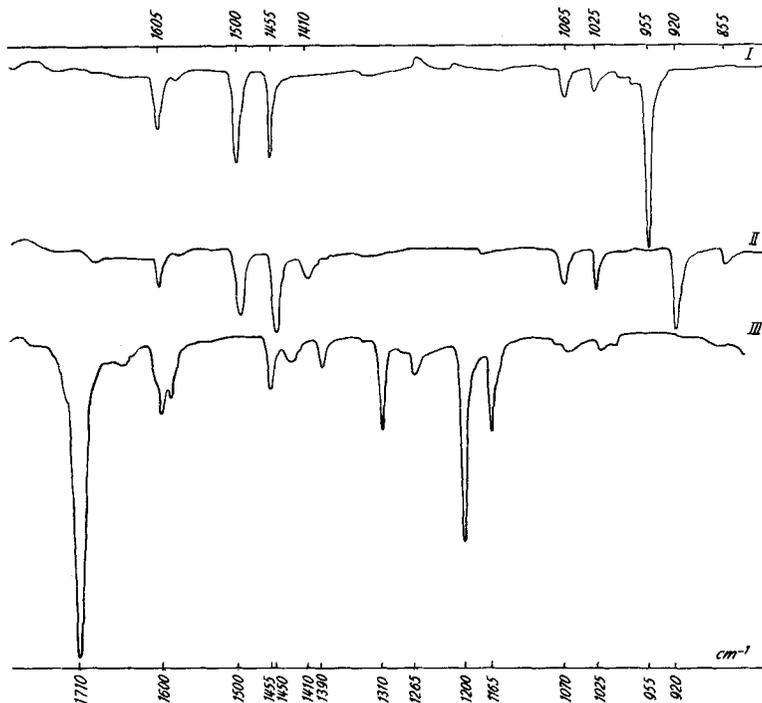


Fig. 1

- I. Solution 0,1-m. de *trans*-stilbène.
 II. Solution 0,1-m. de *cis*-stilbène.
 III. Solution 0,1-m. de benzaldéhyde.

Dans la région spectrale considérée, les spectres des *trans*- et *cis*-stilbènes se différencient comme suit: deux faibles bandes à 1410 cm^{-1} et à 855 cm^{-1} existent seulement dans le *cis*; la forte bande à 955 cm^{-1} dans le *trans* se trouve déplacée et moins forte, dans le *cis*, à 920 cm^{-1} .

Dans la fig. 2, nous comparons les spectres des solutions de *trans*- et de *cis*-stilbène ozonées, soit à 75% environ – où l'aldéhyde benzoïque est alors encore protégé, contre l'autoxydation accélérée par l'ozone, par une concentration suffisante de stilbène – soit à 100% et au-dessus, état où cette oxydation se manifeste par l'apparition des bandes d'absorption caractéristiques de l'acide perbenzoïque, à 1730 et 1270 cm^{-1} .

En ce qui concerne la vitesse de consommation d'ozone, nous avons constaté qu'elle est un peu plus forte pour le *trans*- que pour le *cis*-stilbène.

Au degré d'ozonation 75% environ, à part quelques légères différences dans les bandes faibles, les spectres du *trans*- et du *cis*-stilbène sont identiques, notamment dans les fortes bandes des produits de l'ozonation: bandes à 1710 cm^{-1} de l'aldéhyde benzoïque et à $1085, 1055, 1025\text{ cm}^{-1}$ de l'ozonide.

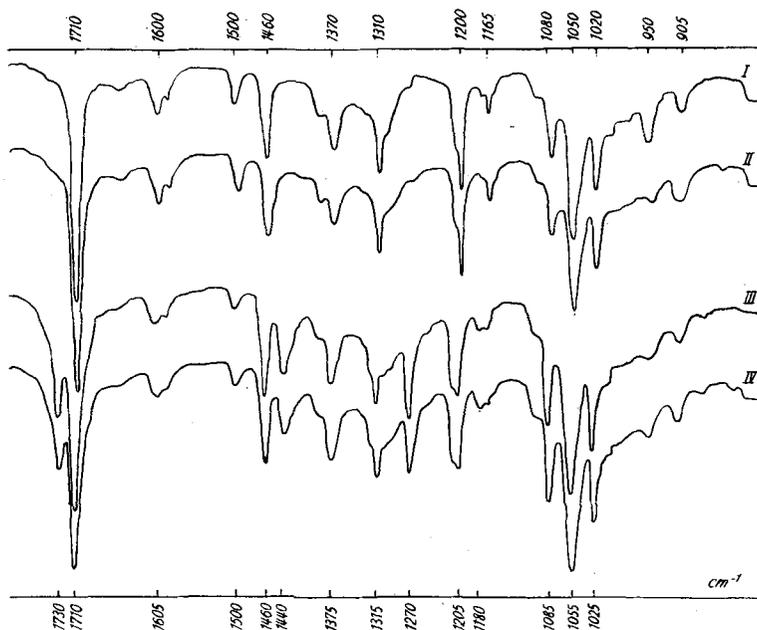


Fig. 2

I. Solution 0,1-m. de *trans*-stilbène ozonée à 75% environ. II. Solution 0,1-m. de *cis*-stilbène ozonée à 75% environ. III. Solution 0,1-m. de *trans*-stilbène ozonée à 100% environ. IV. Solution 0,1-m. de *cis*-stilbène ozonée à 115% environ.

Il en est de même aux degrés supérieurs d'ozonation où sont apparues en outre, assez intenses, les bandes de l'acide perbenzoïque à 1730 et 1270 cm^{-1} ; ce qui dénote que l'autoxydation de l'aldéhyde benzoïque est déjà avancée.

On peut donc conclure que les deux stéréoisomères du stilbène se comportent sensiblement de la même façon lors de leur ozonation.

Dans la fig. 3, nous comparons, à l'aide du procédé décrit plus haut, les spectres de solutions de *trans*-stilbène, ozonées, l'une au-dessous, l'autre au-dessus du degré marquant le début de l'autoxydation de l'aldéhyde benzoïque.

Les bandes en-dessous de l'horizontale se rapportent aux corps produits par l'ozonation, qui sont, dans I, l'aldéhyde benzoïque, bandes désignées par *a*, et l'ozonide, bandes désignées par *o*. Il faut leur ajouter dans II, l'acide perbenzoïque, bandes désignées par *p*. Les bandes au-dessus de l'horizontale se rapportent aux corps dont la concentration a diminué par l'ozonation. Ce seront celles du stilbène (désignées par *s*).

A propos du stilbène, on note que sa faible bande à 1605 cm^{-1} atteint, dans I, l'horizontale, mais sans la dépasser, ce qui est dû à la compensation imparfaite dans cette région. D'ailleurs, s'il s'agit du stilbène, la bande à prendre en considération est celle très forte à 955 cm^{-1} .

Les seuls corps produits d'abord par l'ozonation du *trans*-stilbène sont donc, d'après I, l'ozonide et l'aldéhyde benzoïque. Il en est de même pour le *cis*-stilbène, selon ce qui a été conclu plus haut.

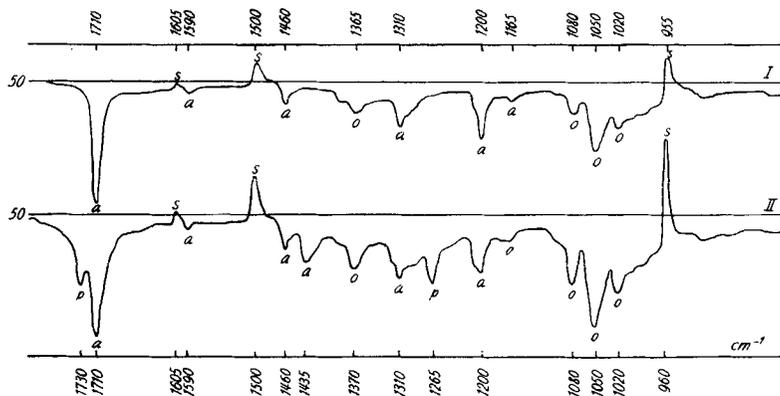


Fig. 3

I. Solution de *trans*-stilbène 0,1-m., ozonée à 60% environ. II. Solution de *trans*-stilbène 0,1-m. ozonée à 100% environ.

Aux ozonations poussées (spectre II), l'acide perbenzoïque apparaît, par suite de l'autoxydation de l'aldéhyde benzoïque formé directement.

Comme on le constate sur cet exemple, le procédé que nous avons utilisé, et que d'autres expérimentateurs ont peut-être déjà appliqué occasionnellement, convient particulièrement bien à l'étude des réactions chimiques à l'aide de la spectrographie d'absorption IR.

§ 3 - Ozonation des *trans*- et *cis*-isosafoles. - Nous avons pu étudier l'ozonation de ce couple de stéréoisomères, grâce à M. Y. NAVES (ce dont nous le remercions), qui mit à notre disposition des échantillons très purs de ces corps. (NAVES & ARDIZIO⁷⁾ ont réussi à isoler le *cis*-isosafole, l'isomère *trans* étant déjà bien connu). Ces auteurs indiquent notamment les bandes d'absorption par lesquelles se différencient les deux isomères.

Lors de l'ozonation des isosafoles, deux aldéhydes sont formés alors que les stilbènes n'en donnent qu'un. Mais, en plus, et contrairement aux observations faites sur le stilbène, des différences importantes se manifestent aussi entre les deux stéréoisomères.

Dans la fig. 4, sont représentés les spectres des *trans*- et *cis*-isosafoles et de l'aldéhyde non volatil produit, le pipéronal. L'autre, l'aldéhyde acétique, est entraîné dans le courant gazeux d'ozonation; nous indiquerons plus loin comment nous avons dosé cet aldéhyde et comment aussi nous en avons pris le spectre.

En comparant entre eux les spectres des solutions des deux stéréoisomères, nous voyons qu'il y a une bande en plus, vers 955 cm^{-1} , dans le spectre du *trans*. Dand l'IR. plus lointain, NAVES & ARDIZIO⁷⁾ ont relevé encore quelques autres différences.

⁷⁾ Y. NAVES & P. ARDIZIO, Bull. Soc. chim. France 1957, 1053.

Au sujet du spectre du pipéronal, on y trouve notamment la forte bande de vibration du groupe carbonyle (bande carbonyle) à 1695 cm^{-1} qui va apparaître par l'ozonation et une bande moyenne à 1095 cm^{-1} , gênante car elle est dans la région même de la bande caractéristique de l'ozonide des isosafroles à 1100 cm^{-1} , et l'on doit en tenir compte dans l'évaluation spectrographique de la concentration moléculaire de l'ozonide formé.

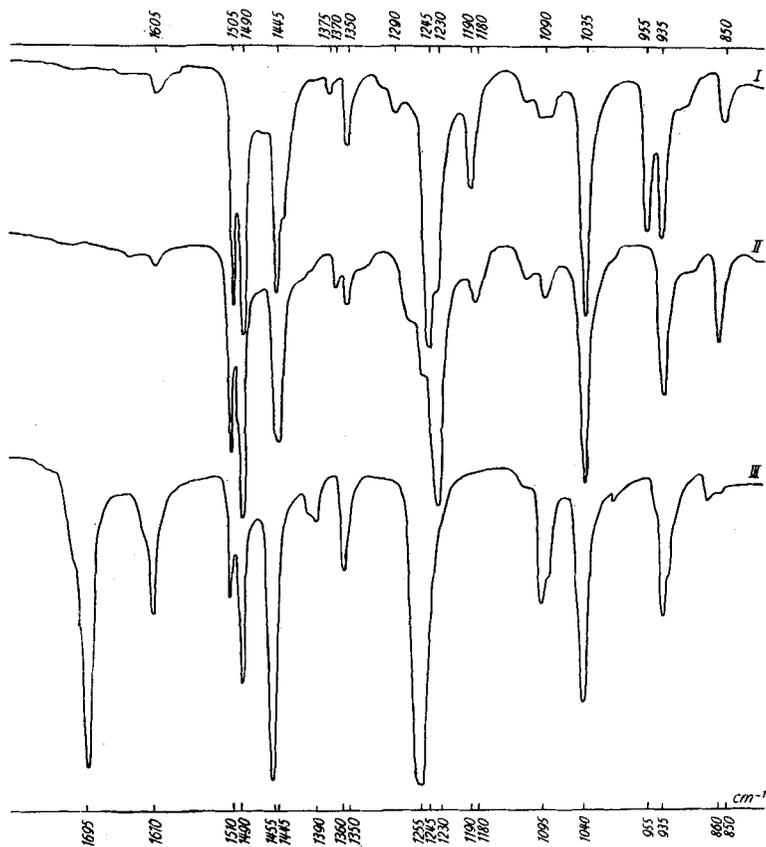


Fig. 4

I. Solution 0,1-m. de *trans*-isosafrole. II. Solution 0,1-m. de *cis*-isosafrole. III. Solution 0,1-m. de pipéronal.

Dans la fig. 5, nous confrontons les spectres des solutions des deux isosafroles répondant respectivement, de très peu au-dessous et largement au-dessus, au degré d'ozonation où commence à se faire sentir l'autoxydation, accélérée par l'ozone, des aldéhydes produits.

Dans nos nombreux spectres des isosafroles ozonés, nous avons toujours constaté qu'au degré d'ozonation inférieur à la limite d'intervention de l'autoxydation de l'aldéhyde, la bande carbonyle du pipéronal, à 1695 cm^{-1} , est en moyenne de 15% plus intense pour le *trans*- que pour le *cis*-isosafrole; exemple:

spectres I et II; alors que l'inverse se manifeste pour la bande de l'ozonide à 1100 cm^{-1} . Pour ce dernier, la différence dans le sens indiqué est en réalité encore plus grande que ne le montrent les bandes; ceci en raison de la bande du pipéronal à 1095 cm^{-1} , signalée plus haut. Car, le *trans* donnant à l'ozonation plus de pipéronal que le *cis*, il convient, dans la correction à faire sur ce point, de défalquer davantage sur la bande de l'ozonide du *trans*.

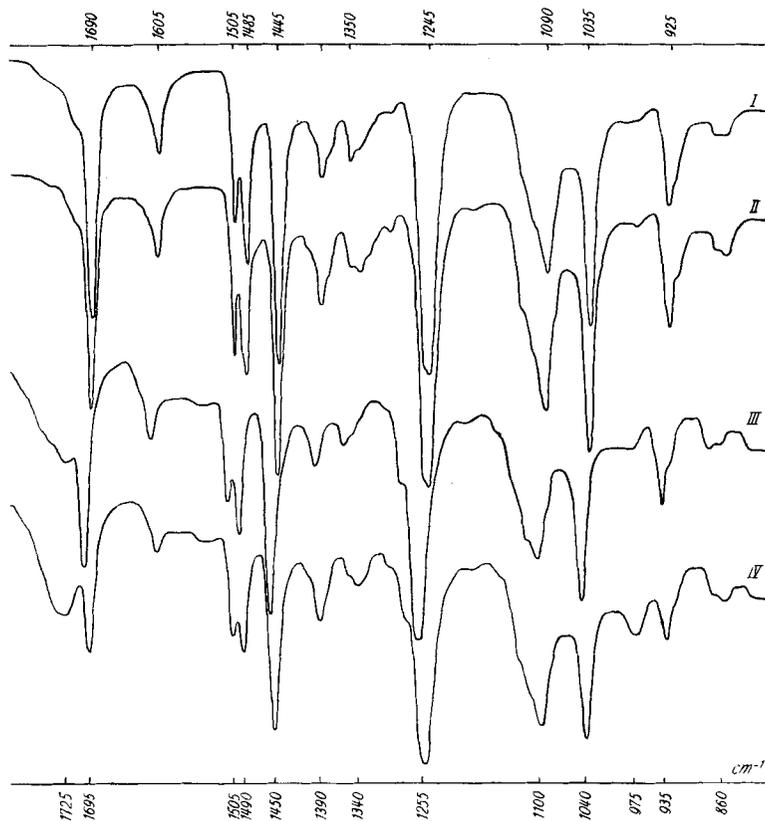


Fig. 5

I. Solution 0,1-m. de *trans*-isosafrole, ozonée à 100% environ. II. Solution 0,1-m. de *cis*-isosafrole, ozonée à 100% environ. III. Solution 0,1-m. de *trans*-isosafrole, ozonée à 150% environ. IV. Solution 0,1-m. de *cis*-isosafrole, ozonée à 150% environ.

Quant aux concentrations relatives de pipéronal et d'ozonide formées, on les déduit des densités optiques mesurées pour les bandes caractéristiques de ces deux composés.

A la forte surozonation de 150% (spectres III et IV), l'autoxydation de l'aldéhyde, accélérée par l'ozone, a donné lieu à l'apparition de la bande d'un peracide (acide perpypéronilique). Cette bande est située vers $1725\text{--}1730\text{ cm}^{-1}$, donc au-delà de celle de l'aldéhyde, comme c'est le cas dans la formation de la bande de l'acide perbenzoïque dans l'ozonation poussée du stilbène. On

constate aussi que la production de ce peracide est accompagnée d'une diminution de la bande de l'aldéhyde; ce qui est normal puisque cette production est consommatrice d'aldéhyde.

La bande du peracide est plus accentuée dans le spectre du *cis*, attestant qualitativement une autoxydation plus avancée; une appréciation quantitative n'est pas possible, car lorsque l'autoxydation intervient, l'évaluation du degré d'ozonation est beaucoup moins exacte (voir plus haut).

Dans la fig. 6, nous confrontons les spectres des solutions ozonées, à un degré modéré, du *trans*- et du *cis*- isosafrole, obtenus à l'aide du procédé exposé au § 1: solutions non ozonées, dans la cellule de compensation; solutions ozonées, dans la cellule de mesure.

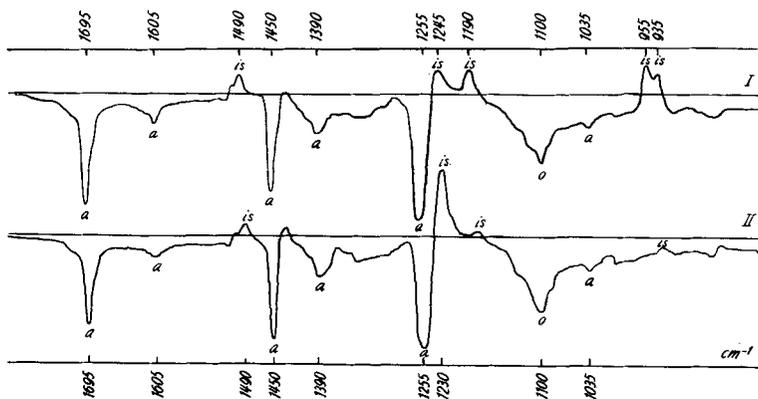


Fig. 6

I. Solution 0,1-m. de *trans*-isosafrole ozonée à 55% environ. II. Solution 0,1-m. de *cis*-isosafrole, ozonée à 55% environ.

Les bandes en-dessous de l'horizontale se rapportent aux corps produits par l'ozonation, soit l'aldéhyde (pipéronal), bandes désignées par *a*, et l'ozonide, bande désignée par *o*. Les bandes au-dessus de l'horizontale se rapportent au corps dont la concentration a diminué, soit ici l'isosafrole, bandes désignées par *is*.

On voit, d'une façon beaucoup plus nette que dans la fig. 5, que la bande carbonyle du pipéronal est plus intense dans le spectre du *trans* que dans celui du *cis*, et que c'est l'inverse pour la bande de l'ozonide. Nous laissons de côté d'autres différences relatives aux bandes moins importantes pour notre étude.

Ces deux spectres montrent que, comme dans le cas des stilbènes, les seuls corps produits par une ozonation modérée et présents dans la solution sont un aldéhyde (le pipéronal) et l'ozonide. Quant à l'aldéhyde acétique, formé en même temps, il est entraîné par le gaz d'ozonation et dosé dans ce dernier.

Dosage chimique et spectrographique de l'aldéhyde acétique

L'aldéhyde acétique se trouvant dans les gaz d'ozonation, a été identifié par l'iodoforme qu'il produit par sa réaction avec l'iode, et par sa dinitrophénylhydrazone (F.).

Nous l'avons dosé par réaction avec le chlorhydrate d'hydroxylamine (solution 0,1-m. dans l'eau) et titrage de HCl formé, au moyen de KOH. Les ozonations ont été faites sur 40 ml de solution 0,2-m. de *trans*- ou de *cis*- isosafrole. Courant d'ozonation, O₂ avec

2,5% O₃; débit 10 l/h; température, soit ordinaire (21–22°) soit –20°. Tout l'ozone a été absorbé. Rinçage, après ozonation, par un courant de N₂ sec, entraînant l'aldéhyde acétique résiduel. L'aldéhyde est recueilli dans la solution aqueuse du réactif de dosage.

Aldéhyde acétique produit par l'ozonation de 40 ml d'isosafrrole 0,2-m.

<i>Trans-</i>	temp. ord.	0,61 millimoles	–20°	0,29 millimoles
<i>Cis-</i>	temp. ord.	0,21 millimoles	–20°	0,10 millimoles

A la température ordinaire comme à –20°, l'ozonation du *trans* a donné à peu près trois fois plus d'aldéhyde que celle du *cis*. L'abaissement de température de +20° à –20° a diminué de moitié à peu près la quantité d'aldéhyde formé⁸⁾.

Pour les déterminations spectrographiques, 40 ml de solutions de *trans-* et de *cis-*isosafrrole 0,2-m. ont été ozonés 30 min. à la température ordinaire dans les conditions indiquées plus haut. L'aldéhyde acétique, entraîné par le gaz d'ozonation, a été recueilli dans un laveur contenant 20 ml de CHCl₃ refroidi à –30°. Les solutions provenant de l'ozonation du *trans-* et du *cis-*isosafrrole ont donné respectivement à 1720 cm⁻¹ (bande carbonyle de l'aldéhyde acétique) les bandes des spectres I et II de la fig. 7. Le spectre III est celui de la bande carbonyle du pipéronal produit dans les mêmes conditions d'ozonation.

D'après les densités optiques des bandes respectives, la concentration de l'aldéhyde acétique provenant du *trans* est environ 2,5 fois plus élevée que celle provenant du *cis*. Selon l'analyse chimique, qui est plus exacte, le rapport est 3/1.

D'autre part, compte tenu des volumes des solutions et des coefficients d'extinction des bandes carbonyles du pipéronal et de l'aldéhyde acétique de respectivement 710 et 223, la comparaison des spectres I et III montre que pour une molécule d'aldéhyde acétique il s'est formé 1,6 molécules de pipéronal. Ainsi les quantités d'aldéhyde acétique, produites directement en même temps que le pipéronal, sont relativement considérable.

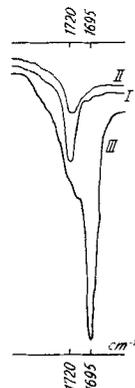


Fig. 7

RÉSUMÉ

L'ozonation modérée des stilbènes (molécules de structure symétrique par rapport à la double liaison) donne, à côté de l'ozonide, uniquement l'aldéhyde benzoïque; l'ozonation poussée donne en plus de l'acide perbenzoïque, dû à l'autoxydation, accélérée par l'ozone, de l'aldéhyde.

Le *trans-* et le *cis-*stilbène se comportent d'une façon semblable en ce qui concerne les quantités d'ozonide et d'aldéhyde benzoïque produites, telles qu'elles résultent des mensurations des bandes caractéristiques de ces deux composés.

L'ozonation modérée des isosafrroles (molécules de structure dissymétrique par rapport à la double liaison) donne, à côté de l'ozonide, deux aldéhydes, le pipéronal (héliotropine) qui reste dans la solution, et l'aldéhyde acétique qui, en raison de sa volatilité, est entraîné par le gaz d'ozonation. D'après les

⁸⁾ Nous donnerons dans une publication ultérieure les résultats obtenus dans l'étude de l'action de la température sur la production d'aldéhyde et d'ozonide par l'ozonation de quelques oléfines.

bandes caractéristiques du pipéronal et de l'ozonide, l'ozonation du *trans*-isosafrôle donne davantage de pipéronal et moins d'ozonide, que celle du *cis*.

L'aldéhyde acétique, extrait des gaz d'ozonation, a été dosé chimiquement et spectrographiquement; il s'en est formé moins que de pipéronal. De plus, l'ozonation du *trans*-isosafrôle donne davantage d'aldéhyde acétique que celle du *cis*. Ainsi, le *trans*- et le *cis*-isosafrôle se comportent assez différemment l'un de l'autre dans l'ozonation.

L'ozonation poussée du *trans*- et du *cis*-isosafrôle donne à côté de la bande carbonyle du pipéronal, une bande carbonyle qui doit répondre à un acide perpiperonylique (analogie avec d'autres constatations semblables).

Dans plusieurs cas, les spectres ont été obtenus à l'aide d'un procédé de compensation permettant de mettre en évidence, d'une façon particulièrement nette, les changements apportés par l'ozonation.

Nous remercions le Professeur B. SUsz, Directeur du Laboratoire de Chimie physique, pour toutes les facilités qu'il nous a accordées dans ces recherches.

Nous sommes reconnaissants à M. CH. HERSCHMANN, ancien Chef de Travaux de Chimie physique, du précieux concours qu'il nous a prêté en de nombreuses occasions.

Laboratoire de chimie physique de l'Université de Genève

153. Über die Glykoside von *Bowiea volubilis* HARVEY

11. Mitteilung¹⁾

Glykoside und Aglykone, 190. Mitteilung²⁾

von A. KATZ^{3) 4)}

(13. VI. 58)

Da die Bearbeitung der Inhaltsstoffe von *Bowiea volubilis* besonderer Umstände wegen für kurze Zeit unterbrochen werden muss, seien im folgenden zwei Teilresultate kurz mitgeteilt.

Als Modellversuch sollte Bosovid A (IV) bzw. dessen schon früher dargestelltes Abbauprodukt V⁵⁾ in 3 β -Acetoxy-alloätiensäure-methylester (IX) übergeführt werden. Zu diesem Zweck wurde V mit tert. Butylchromat⁶⁾ zum Aldehyd VI dehydriert. Dieser konnte nun entweder durch Reduktion nach

¹⁾ 10. Mitt., A. KATZ, Helv. **40**, 831 (1957).

²⁾ 189. Mitt., F. THUDIUM, K. MOHR, O. SCHINDLER & T. REICHSTEIN, Helv. **41**, 604 (1958).

³⁾ Herr W. ZÜRCHER war bei der Ausführung der Experimente in gewissenhafter und geschickter Weise behilflich.

⁴⁾ Jetzige Adresse des Verfassers: Riedbergstrasse 21, Basel.

⁵⁾ A. KATZ, Helv. **36**, 1417 (1953).

⁶⁾ R. V. OPPENAUER & H. OBERAUCH, Anales Assoc. quim. argentina **37**, 246 (1949); Chem. Abstr. **44**, 3871 (1950). – Dehydrierung analoger 19-Hydroxy-verbindungen: A. KATZ, Helv. **40**, 487 (1957).