

229. Recherches sur les spectres d'absorption IR. des ozonides.

XV. Ozonation des *trans*- et *cis*-anétholes ; autoxydation, accélérée par l'ozone, de l'aldéhyde anisique

par E. Briner et M. Ricca

(27. VIII. 58)

Comme nous l'a montré l'étude de l'ozonation de nombreux composés organiques à double liaison, selon que leur molécule est chimiquement symétrique ou dissymétrique par rapport à la double liaison (ce que nous désignons dans ce mémoire par «symétrique» et «dissymétrique» respectivement), on obtient, à côté de l'ozonide, un ou deux aldéhydes.

Par exemple¹⁾, dans l'ozonation du *trans*- et du *cis*-stilbène (molécule «symétrique») il s'est formé un seul aldéhyde, l'aldéhyde benzoïque; alors que dans celle du *trans*- et du *cis*-isosafrôle (molécule «dissymétrique»), il s'en est formé deux, le pipéronal et l'aldéhyde acétique.

Dans le travail cité on a comparé aussi le comportement des deux stéréo-isomères dans l'ozonation, et constaté que, si pour les deux stilbènes, les résultats sont à peu près semblables, il n'est plus de même pour les deux isosafrôles. Car dans ce cas les deux aldéhydes sont produits en quantités plus élevées dans l'ozonation du *trans* que dans celle du *cis*, tandis que l'inverse se manifeste pour la production de l'ozonide. Cette différence présentant un certain intérêt dans le problème du mécanisme de formation des ozonides, nous avons examiné si elle intervient également dans l'ozonation d'autres composés à molécule «dissymétrique» par rapport à la double liaison.

Sur cette question, grâce à l'obligeance de M. Y. R. NAVES, nous avons pu examiner des échantillons très purs du *trans*- et du *cis*-anéthole, préparés par cet auteur et ses collaborateurs en vue d'une étude approfondie de ces deux isomères, dont le *cis* était encore inédit²⁾. Or l'ozonation des anétholes nous a révélé des différences de propriétés des isomères *trans* et *cis* dans le même sens que celles constatées pour les isosafrôles.

D'autre part, pour préciser les données concernant l'ozonation poussée des *trans*- et *cis*-anétholes, nous avons soumis à une étude spectrographique l'autoxydation de l'aldéhyde anisique. On sait en effet que les aldéhydes, formés en même temps que les ozonides, subissent l'autoxydation, accélérée par l'ozone, dès qu'ils ne sont plus suffisamment protégés contre cette autoxydation par

¹⁾ E. BRINER, E. DALLWIGK & M. RICCA, *Helv.* **41**, 1390 (1958).

²⁾ Y. R. NAVES, P. ARDIZIO & C. FAVRE, *Bull. Soc. chim. France* **1958**, 566. Nous sommes tout particulièrement reconnaissants à M. Y. R. NAVES, ainsi qu'à la Maison L. GIVAUDAN & CIE, dont il est le Directeur scientifique, pour la mise à notre disposition de plusieurs des produits de grande pureté, que nous utilisons dans nos recherches.

l'affinité de l'ozone pour la double liaison; ce qui arrive précisément aux ozonations poussées lorsque la concentration du composé à double liaison a fortement diminué³⁾.

La réaction d'autoxydation d'un aldéhyde produisant d'abord un peracide, puis un acide⁴⁾, il s'agissait de bien connaître les bandes les plus caractéristiques de ces corps, soit ici respectivement un acide peranisique⁵⁾ et l'acide anisique. A cet effet nous avons eu recours, pour la prise des spectres, à la technique de compensation que nous avons mise au point et utilisée avec avantage pour l'examen spectrographique des réactions d'ozonation¹⁾.

Ozonation des *trans*- et *cis*-anétholes⁶⁾

Vitesse d'ozonation. Pour l'apprécier, nous avons simplement mesuré, dans des conditions expérimentales identiques, la durée nécessaire à l'apparition d'un jaunissement, croissant rapidement, d'une solution aqueuse de KI, traversée par le gaz issu du tube laboratoire renfermant le système soumis à l'ozonation. Ce critère, très net, indique le début de la non-absorption complète de l'ozone par le système ozoné constitué comme suit: 20 ml de solution 0,1-m. d'anéthole *trans* ou *cis* dans CCl₄, température 0°, gaz ozonant O₃ à 2% dans O₂, débit 10 l/h.

Résultats; durée nécessaire au jaunissement croissant: pour le *trans*, entre 11'50" et 12'; pour le *cis*, 12'. Ainsi les vitesses d'ozonation des deux isomères sont sensiblement les mêmes.

Spectres d'absorption IR. des solutions ozonées. Comme nous l'avons fait pour les isosafroles, nous confrontons les spectres de solutions des deux stéréoisomères de l'anéthole ozonées à deux degrés⁷⁾, soit peu au-dessous, et largement au-dessus du degré où commence à se faire sentir l'autoxydation. Nous prenons en considération dans la fig. 1 surtout deux bandes fortes et caractéristiques, celle de l'ozonide, vers 1100 cm⁻¹ et celle de l'aldéhyde anisique, vers 1700 cm⁻¹; cette dernière est la bande répondant à la fréquence de vibration du groupe carbonyle et que nous désignons par bande «carbonyle». Ainsi qu'on le voit sur le spectre de l'aldéhyde anisique (voir plus loin fig. 2, sp. II), ce spectre possède encore plusieurs autres fortes bandes; mais la bande «carbonyle» est la seule à se détacher, dès le début de l'ozonation, dans une région où les anétholes ne présentent aucune bande.

Dans tous les spectres des anétholes que nous avons pris, nous avons toujours constaté, comme dans le cas de l'ozonation des isosafroles, qu'aux degrés d'ozonation inférieurs à la limite d'intervention de l'autoxydation de l'aldé-

³⁾ E. BRINER & E. DALLWIGK, *Helv.* **39**, 1446 (1956); C. r. hebdomadaire. Séances Acad. Sci. **243**, 630 (1956); E. DALLWIGK & E. BRINER, *Helv.* **39**, 1826 (1956). E. BRINER, *Bull. Soc. chim. France* **1958**, 69.

⁴⁾ Voir sur ce sujet E. BRINER, PH. DE CHASTONAY, I. SPER & H. PAILLARD, *Helv.* **37** 1346 (1954); C. r. hebdomadaire. Séances Acad. Sci. **238**, 2251 (1954).

⁵⁾ Nous reviendrons plus loin sur la question d'un acide peranisique.

⁶⁾ Pour le mode opératoire en général, voir les mémoires précédents.

⁷⁾ Il s'agit là d'une notion conventionnelle que nous avons définie dans les mémoires antérieurs, notamment dans ¹⁾, p. 1391. Du fait que, dans l'ozonation des anétholes et de bien d'autres composés à double liaison, la réaction consommatrice d'ozone donne lieu à la production à la fois d'ozonides et d'aldéhydes, la consommation d'ozone mesurée n'a plus alors qu'une signification relative renseignant sur l'avancement de la réaction.

hyde anisique, la bande «carbonyle» est plus intense pour le *trans* que pour le *cis*; alors que l'inverse a lieu pour la bande de l'ozonide.

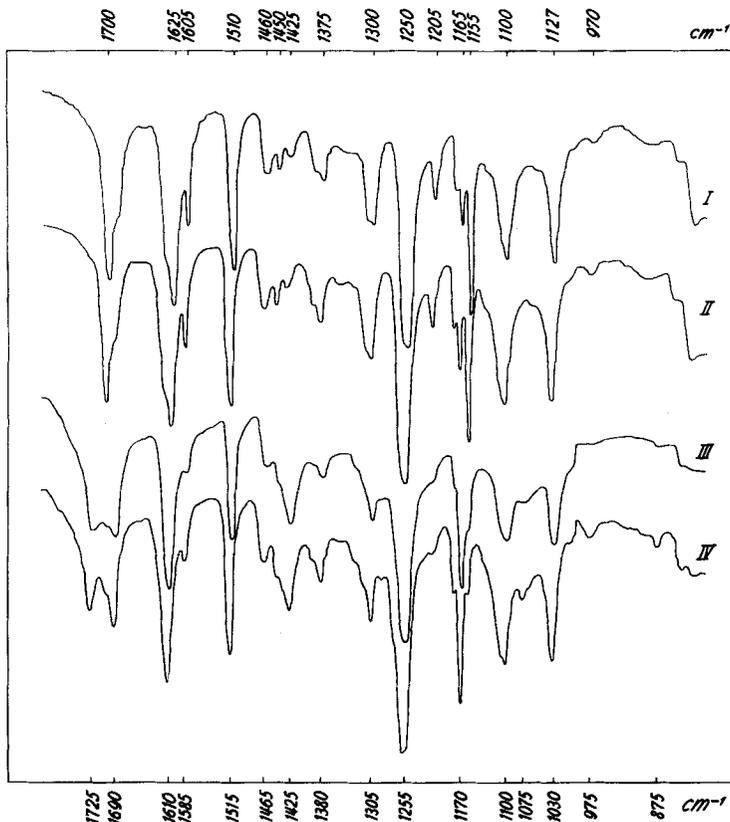


Fig. 1

Conditions communes à toutes les mesures: concentration des solutions, 0,1-m; concentration de O_3 , 2,5% dans O_2 ; débit du courant gazeux, 10 l/h; temp. de l'ozonation, 0° . I. Sol. de *trans*-anéthole ozonée durant 10'; degré d'ozonation 90% environ. II. Sol. de *cis*-anéthole; mêmes conditions. III. Sol. de *trans*-anéthole ozonée durant 20'; degré, 130% environ. IV. Sol. de *cis*-anéthole ozonée durant 20'; degré, 140% environ.

Par exemple, dans les spectres I et II, les densités optiques (mesurées approximativement) de la bande «carbonyle» sont de 10 à 12% plus élevées pour le *trans* que pour le *cis*, et c'est l'inverse, à peu près dans la même mesure, pour la bande caractéristique de l'ozonide. Pour celle-ci, il a été fait une correction afin de tenir compte de l'existence d'une bande moyenne de l'aldéhyde anisique, très voisine de celle de l'ozonide; c'était aussi le cas d'une bande du pipéronal dans l'ozonation des isosafroles.

Quant à l'aldéhyde acétique, formé en même temps que l'aldéhyde anisique et l'ozonide, il est entraîné par le gaz d'ozonation d'où nous l'avons extrait pour le dosage (voir plus loin).

Aux fortes ozonations (sp. III et IV) l'ozone n'est pas complètement absorbé; ce qui a été pris en considération dans le calcul du degré d'ozonation.

On constate bien encore que la bande de l'ozonide est plus intense pour le *cis*- que pour le *trans*-anéthole; mais en ce qui concerne la bande «carbonyle» de l'aldéhyde anisique, l'autoxydation, accélérée par l'ozone, subie par l'aldéhyde a donné lieu à une bande bien marquée, située vers 1725 cm^{-1} et susceptible de caractériser un peracide.

En effet, par la position de sa bande «carbonyle» relativement à celle de l'aldéhyde anisique, à $1700\text{--}1705\text{ cm}^{-1}$, et par sa production aux dépens de cet aldéhyde – dont la bande «carbonyle» a diminué – le corps formé s'apparente entièrement à l'acide perbenzoïque, issu de l'autoxydation de l'aldéhyde benzoïque dans les ozonations donnant naissance à cet aldéhyde³). La consommation de l'aldéhyde anisique est d'ailleurs encore accrue par sa réaction avec le peracide, réaction, qui donne de l'acide anisique, dont la bande «carbonyle» se situe vers 1690 cm^{-1} (voir fig. 2, sp. I).

Le résultat de ces processus est une large bande allant de 1725 à 1690 cm^{-1} , accentuée aux fréquences respectives 1725 et 1690 cm^{-1} de la bande «carbonyle» du peracide et de l'acide. La surozonation étant encore plus forte dans

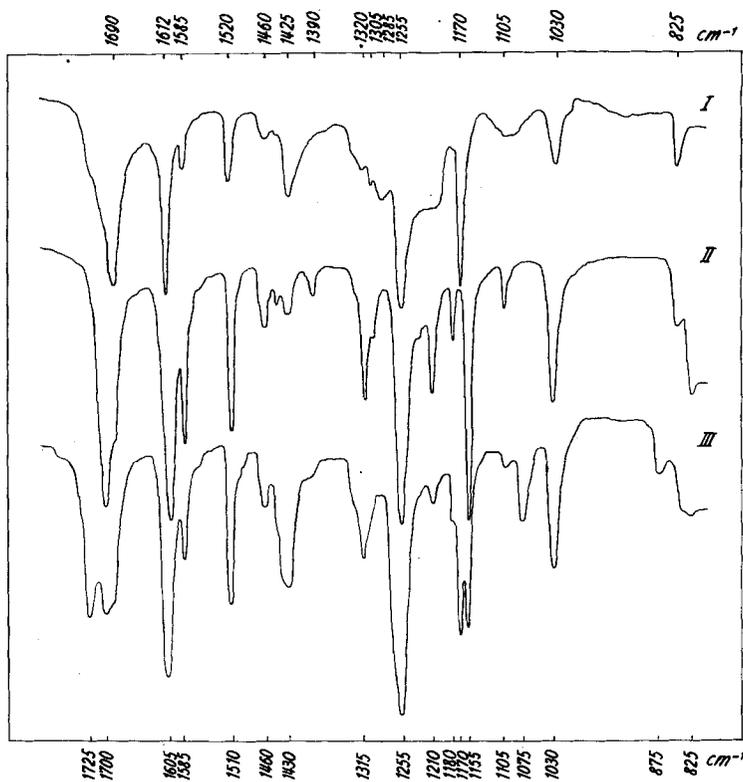


Fig. 2

I. Acide anisique 0,05-m. dans CCl_4 . II. Aldéhyde anisique 0,1-m. dans CCl_4 . III. Aldéhyde anisique 0,1-m. dans CCl_4 , soumis pendant 5' à l'autoxydation, à 0° , dans un courant de O_3 à 1,4% dans O_2 , au débit de 10 l/h.

le cas du *cis*, la diminution de l'aldéhyde est telle que la large bande est, à son extrémité, séparée en deux bandes partielles répondant respectivement aux fréquences, citées plus haut, des bandes «carbonyles» de l'acide peranisque et de l'acide anisique. On a d'ailleurs constaté dans ces solutions la présence de cristaux attribuables à l'acide anisique, dont la solubilité est faible dans le CCl_4 (voir ci-après).

Les spectres de la fig. 2 sont destinés à mettre en évidence la bande «carbonyle» des trois composés, formés à côté de l'ozonide, dans l'ozonation des anétholes. Dans le sp. II, de l'aldéhyde, elle apparaît vers 1700 cm^{-1} , dès le début; dans le sp. I, de l'acide, elle se manifeste, à 1690 cm^{-1} , seulement dans les ozonations très poussées (vu la solubilité minime de l'acide, le spectre se rapporte à une concentration plus faible que celui de l'aldéhyde). Enfin la bande du peracide (vers 1725 cm^{-1}), qui se présente lorsque débute l'autoxydation de l'aldéhyde dans les ozonations modérément poussées, se montre à cette place dans le sp. III; c'est celui précisément d'une solution d'aldéhyde anisique ayant subi l'autoxydation accélérée par l'ozone. Ce spectre a été pris dans les conditions habituelles de compensation; nous examinerons plus loin, à propos de la fig. 4, le spectre de la même solution, mais obtenu dans des conditions de compensation qui mettent en évidence d'une façon plus nette les changements spectraux dus à la réaction d'autoxydation.

Dosage chimique de l'aldéhyde acétique produit. 40 ml de solution 0,2-m. de *trans*- ou de *cis*-anéthole ont été ozonés durant 30', à la température ordinaire par O_2 à 2% de O_3 , au débit de 10 l/h; degré d'ozonation 55% environ. Après l'ozonation, l'acétaldéhyde restant dans la solution a été entraîné par un courant de N_2 sec durant 1 heure $\frac{1}{4}$. Cette durée a été reconnue nécessaire pour assurer l'enlèvement complet de l'aldéhyde se trouvant encore dans la solution ozonée⁸⁾. L'aldéhyde est recueilli dans une solution aqueuse 0,1-m. de chlorhydrate d'hydroxylamine (dosage par acidimétrie).

Résultats: l'ozonation du *trans*-anéthole a donné 0,70 mmole d'aldéhyde acétique, et celle du *cis*, 0,37 mmole. La différence entre les deux isomères de l'anéthole est donc très marquée en faveur du *trans*. La même observation a déjà été faite dans l'ozonation des deux isosafroles¹⁾.

Evaluations spectrographiques des aldéhydes anisique et acétique. Comme dans l'ozonation des isosafroles, ces évaluations sont basées seulement sur la mensuration des densités optiques correspondant aux longueurs des bandes. De ce fait, les résultats ne sont qu'approximatifs; leurs valeurs relatives sont cependant largement suffisantes pour les déductions à tirer des comparaisons.

Les solutions 0,2-m. des deux anétholes ont été ozonées dans des conditions identiques à celles mises en œuvre en vue des dosages chimiques de l'aldéhyde acétique. L'aldéhyde acétique a été recueilli dans un flacon contenant 20 ml de CHCl_3 refroidi à -30° . Les deux solutions examinées spectralement provenant de l'ozonation, l'une du *trans*, l'autre du *cis*-anéthole, ont donné (fig. 3), à $1720\text{--}1725\text{ cm}^{-1}$ (bande «carbonyle» de l'acétaldéhyde) les bandes I, A (*trans*) et I, B (*cis*). II, A et II, B se rapportent aux bandes «carbonyles» de l'aldéhyde anisique produit dans l'ozonation respectivement des deux isomères.

⁸⁾ En effet sur ces spectres la forte bande «carbonyle» de l'aldéhyde anisique accuse un épaulement s'étendant presque jusqu'à la fréquence 1720 cm^{-1} , épaulement qui disparaît après un passage suffisamment prolongé du courant de N_2 .

Résultats: Densités optiques (D) relatives à l'acétaldéhyde, provenant du *trans*: $D = 0,17$, et du *cis*: $D = 0,07$. Cette forte différence en faveur du *trans* confirme les résultats des dosages chimiques où le rapport des deux valeurs est à peu près le même.

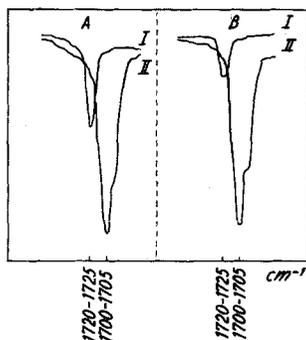


Fig. 3

Densités optiques relatives à l'aldéhyde anisique: pour le *trans*: $D = 0,42$, et pour le *cis*: $D = 0,38$. La différence, beaucoup plus faible (10 %) en faveur du *trans* que pour l'acétaldéhyde, est également à peu près la même que celle mesurée dans le cas des isosafroles.

Tenant compte des coefficients d'extinction ϵ relatifs aux bandes «carbonyles» des aldéhydes anisique ($\epsilon = 453$) et acétique ($\epsilon = 223$), on trouve, pour l'isomère *trans*, que pour une molécule d'aldéhyde acétique il s'est formé 1,2 molécules d'aldéhyde anisique, soit 0,8 molécule d'aldéhyde acétique pour une molécule d'aldéhyde anisique.

Les proportions d'aldéhyde acétique sont ainsi plus fortes que dans le cas des isosafroles, où pour une molécule d'aldéhyde acétique provenant du *trans*, il s'est formé 1,6 molécules de pipéronal, soit 0,6 molécule d'aldéhyde acétique pour une molécule de pipéronal. La comparaison des intensités de la bande «carbonyle» de l'aldéhyde acétique dans les deux spectres, fig. 3 de ce mémoire et fig. 7 du précédent¹⁾, conduit d'ailleurs directement à ce résultat.

Toutes ces différences de propriétés présentent de l'intérêt pour la connaissance du comportement des composés organiques à double liaison à l'égard de l'ozone.

Autoxydation, accélérée par l'ozone, de l'aldéhyde anisique

Cette autoxydation a déjà fait l'objet d'une étude antérieure, mais du point de vue strictement chimique⁹⁾. D'autre part, au cours d'un travail consacré à la détermination des spectres d'absorption IR. de divers peracides, I. SPER¹⁰⁾ a cherché à préparer l'acide peranisique en appliquant la méthode utilisée pour l'obtention de l'acide perbenzoïque; toutefois, comme il l'a montré, les processus s'accomplissent d'une façon différente. Cet auteur a encore établi une liste des bandes attribuables à l'acide peranisique, ainsi qu'à d'autres peracides, dans les spectres des produits de l'autoxydation des aldéhydes correspondants. Mais cette liste est limitée au domaine spectral de fréquence inférieure à

⁹⁾ E. BRINER & A. GELBERT, Helv. **18**, 1239 (1935).

¹⁰⁾ I. SPER, Thèse, Genève 1954; recherches entreprises à l'instigation de l'un de nous (E. B.). Sur l'acide perbenzoïque, voir aussi ³⁾ et ⁴⁾.

1300 cm^{-1} ; donc bien au-dessous des fréquences se rapportant aux bandes «carbonyles», dont la prise en considération a été particulièrement significative dans les travaux ultérieurs.

Dans les recherches portant sur l'autoxydation accélérée par l'ozone, il y a lieu d'opérer à des concentrations en ozone relativement faibles, afin d'éviter l'action oxydante directe de ce corps. Nos déterminations ont été faites en utilisant un courant d'oxygène contenant 1,4–1,5% de O_3 . Les premiers spectres ont été pris au moyen de la méthode de compensation habituelle (dissolvant dans la cellule de compensation; solution étudiée, dans la cellule de mesure).

Le sp. III de la fig. 2 est un de ces spectres. En le comparant aux sp. II et I, relatifs respectivement à l'aldéhyde et à l'acide anisique, on reconnaît immédiatement la bande «carbonyle», vers 1925 cm^{-1} , qui apparaît aux ozonations poussées des anétholes (voir par exemple le spectre IV de fig. 1). Pour les raisons déjà exposées plus haut: identité de son mode de production à celui de la bande «carbonyle» de l'acide perbenzoïque résultant de l'autoxydation de l'aldéhyde benzoïque, cette bande est attribuable à un peracide, soit un acide peranisique.

Cependant l'interprétation de tous les changements survenus, par suite de l'autoxydation, dans le spectre de l'aldéhyde est rendue difficile par le fait que plusieurs bandes sont communes, ou très voisines, avec quelques différences d'intensité, dans les spectres de l'aldéhyde et de l'acide; de plus, le spectre du peracide peut avoir aussi des bandes communes ou très rapprochées avec celui de l'acide, voire même avec le spectre de l'aldéhyde. C'est pourquoi nous avons appliqué ici encore le mode de compensation spéciale développé dans un précédent travail¹⁾.

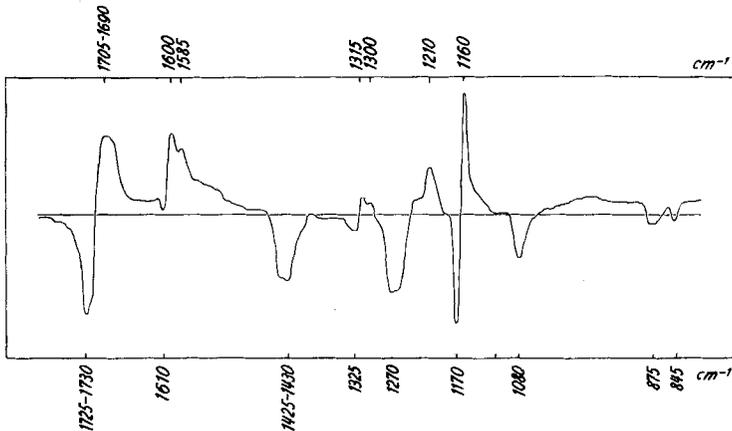


Fig. 4

Il consiste à placer, dans la cellule de compensation, la solution à étudier – ici la solution d'aldéhyde anisique – et, dans la cellule de mesure, cette même solution après l'avoir soumise à la réaction en question – ici l'autoxydation accélérée par l'ozone. Dans ces conditions les bandes nouvelles, caractérisant les produits engendrés par la réaction, apparaissent sur le papier d'enregistrement, *descendantes*, au-dessous de l'horizontale menée au point de départ du spectre; par contre les bandes des produits, dont la concentration a diminué par suite de la réaction, se présentent, *ascendantes*, au-dessus de l'horizontale de départ.

Le spectre de la fig. 4 a été obtenu ainsi pour la solution d'aldéhyde anisique traitée de la façon indiquée dans la légende de la fig. 2 pour le spectre III qui se rapporte à cette solution.

Voici, dans l'ordre des fréquences décroissantes, l'attribution de plusieurs des bandes de ce spectre; il n'a pas été possible de les interpréter toutes, faute de disposer d'un spectre de l'acide peranisique:

à 1730–1725 cm^{-1} , bande «carbonyle» *descendante*, attribuable à l'acide peranisique;

à 1705–1690 cm^{-1} , résultante d'une forte bande «carbonyle» *ascendante*, de l'aldéhyde anisique (consommé dans la production du peracide) et d'une bande «carbonyle» *descendante*, de l'acide anisique; celle-ci doit être faible, car l'acide n'a été encore produit qu'en petites quantités;

à 1600 et à 1585 cm^{-1} , bandes *ascendantes*, interprétées comme la bande précédente, car à ces deux fréquences l'aldéhyde et l'acide ont respectivement une bande semblable;

à 1430–1425 cm^{-1} , résultante d'une bande moyenne, *descendante*, de l'acide et d'une faible bande, *ascendante*, de l'aldéhyde;

à 1170 cm^{-1} , forte bande étroite, de l'acide, *descendante*; cependant l'acide étant en petites quantités, on peut penser qu'il y a là un prolongement dû à une bande du peracide commune à l'acide;

à 1160 cm^{-1} , forte bande étroite de l'aldéhyde, *ascendante*; à signaler l'excellente séparation de cette bande de la précédente, pourtant très voisine;

à 1080 cm^{-1} , bande, *descendante*, attribuable uniquement au peracide, car dans cette région il n'y a pas de bande de l'acide ni de l'aldéhyde;

à 875 cm^{-1} , bande, *descendante*, attribuable au peracide pour les mêmes raisons que pour la bande précédente; c'est la bande que LEADBEATER¹¹⁾, après une étude critique, a été conduit à assigner à la liaison peroxydique –O–O–;

à 840 cm^{-1} , faible bande, *descendante*, attribuable à l'acide.

Nous reviendrons ultérieurement sur ce spectre dans une étude qui portera aussi sur l'autoxydation d'aldéhydes autres que l'aldéhyde anisique.

RÉSUMÉ

Les anétholes, dont la molécule est dissymétrique par rapport à la double liaison, ont produit, comme prévu, dans leur ozonation, à côté de l'ozonide, les aldéhydes anisique et acétique.

Comme dans l'ozonation des isosafroles stéréo-isomères, le *trans* donne davantage d'aldéhydes que le *cis*, et l'inverse a lieu dans la production de l'ozonide. Cette constatation spectrographique a été confirmée, en ce qui concerne l'acétaldéhyde, par l'analyse chimique.

Toutes choses égales, l'ozonation du *trans*-anéthole a produit notablement plus d'aldéhyde acétique que celle du *trans*-isosafrole.

On a étudié spectrographiquement l'autoxydation, accélérée par l'ozone, de l'aldéhyde anisique, en utilisant le mode de compensation spéciale, appliqué déjà avec avantage dans un précédent travail.

Nous exprimons nos vifs remerciements au Prof. B. SUSZ pour toutes les facilités qu'il nous accorde dans nos recherches.

Nous remercions aussi bien cordialement M. CH. HERSCHMANN, ancien Chef de Travaux de Chimie technique, ainsi que M. P. GAGNAUX, ancien Assistant de Chimie physique de l'aide qu'ils nous ont prêtée en maintes occasions.

Laboratoire de Chimie physique de l'Université de Genève

¹¹⁾ R. LEADBEATER, C. r. hebd. Séances Acad. Sci. **230**, 929 (1950).