

225. Recherches sur les spectres d'absorption IR. des ozonides.**XVIII. Ozonation des *trans*- et *cis*-O-méthylisoeugénols et de l'O-méthyleugénol. Autoxydation, accélérée par l'ozone, de l'O-méthylvanilline (aldéhyde vératrique), de la vanilline et de l'isovanilline**

par E. Briner et S. Fliszár

(8 VIII 59)

Les mesures exposées dans ce mémoire font suite à celles qui ont porté sur l'ozonation des *trans*- et *cis*-isoeugénols et de l'eugénol¹⁾. Dans ces dernières on avait dû s'en tenir à des ozonations modérées, afin d'éviter des réactions secondaires, attribuables au groupe –OH phénolique. Cependant, comme il y avait encore des incertitudes sur ce point, nous avons été heureux de pouvoir procéder à des séries de déterminations sur les éthers méthyliques des composés cités plus haut²⁾, où le groupe –OH est bloqué.

De plus, l'ozonation des *trans*- et *cis*-O-méthylisoeugénols produisant, dès le début de l'O-méthylvanilline (aldéhyde vératrique), nous avons étudié l'autoxydation, accélérée par l'ozone, de cet aldéhyde, ainsi que nous l'avons fait précédemment pour la vanilline produite par l'ozonation des *trans*- et *cis*-isoeugénols¹⁾. Les données recueillies sont utiles à connaître, car, selon les travaux antérieurs³⁾, dans l'ozonation de nombreux composés organiques à double liaison donnant des aldéhydes, l'autoxydation de ces aldéhydes intervient dès que l'ozonation est suffisamment poussée. Les spectres d'absorption obtenus (voir les figures) mettent en évidence la filiation de ces deux réactions.

En vue de comparaison, nous avons également étudié l'autoxydation de l'isovanilline.

§ 1. Ozonation des *trans*- et *cis*-O-méthylisoeugénols et de l'O-méthyleugénol.

Nous avons pris surtout en considération (voir fig. 1 et 2) les changements apportés par l'ozonation aux spectres des solutions de départ⁴⁾. Notre attention a plus spécialement porté sur les bandes «carbonyles» – bandes relatives à la vibration de valence du groupe carbonyle – et sur la bande principale de l'ozonide; pour les ozonides de ce groupe de corps, celle-ci se trouve vers 1100 cm⁻¹.

¹⁾ E. BRINER & S. FLISZÁR, Helv. **41**, 1310 (1959).

²⁾ Comme cela avait déjà été le cas pour les ozonations des isosafroles, des anétholes et des isoeugénols, nous devons à la grande obligeance de M. Y. R. NAVES, Directeur Scientifique de la Maison L. GIVAUDAN & CIE., des échantillons très purs de ces éthers, ainsi que d'autres corps, O-méthylvanilline, isovanilline, acides vératrique (O-méthylvanillique) et vanillique, qui interviennent dans ces recherches; nous en exprimons nos vifs remerciements à M. NAVES et à la Maison GIVAUDAN & CIE.

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

⁴⁾ On trouvera la description des spectres d'absorption IR. des composés de départ, soit les *trans*- et *cis*-O-méthylisoeugénols et l'O-méthyleugénol, ainsi que des composés non méthylés, dans le mémoire de MM. Y. R. NAVES & A. W. GRAMPOLOFF paraissant dans un autre recueil.

En vue des comparaisons avec les résultats antérieurs, les conditions expérimentales ont été semblables, soit (sauf autre indication): concentration des solutions, 0,2-m.; dissolvant, toujours CCl_4 ; volume 40 ml; gaz ozonant, $\text{O}_2\text{-O}_3$ à 2% environ; débit du gaz, 9 l/h; température 22–25°. Les ozonations ont été soit *modérées*, durée 20', soit *poussées*, durée 60'. Dans les conditions ci-dessus, les ozonations modérées, où l'ozone est complètement consommé par la réaction, correspondent à un degré d'ozonation⁵⁾ de 35% environ; mais dans les ozonations poussées, où de notables proportions d'ozone échappent à la réaction, les degrés d'ozonation, plus difficiles à préciser, dépassent quelque peu 100%.

Ozonation des trans- et cis-O-méthylisoeugénols. Dans la fig. 1 nous rassemblons les spectres les plus significatifs relatifs à ces ozonations.

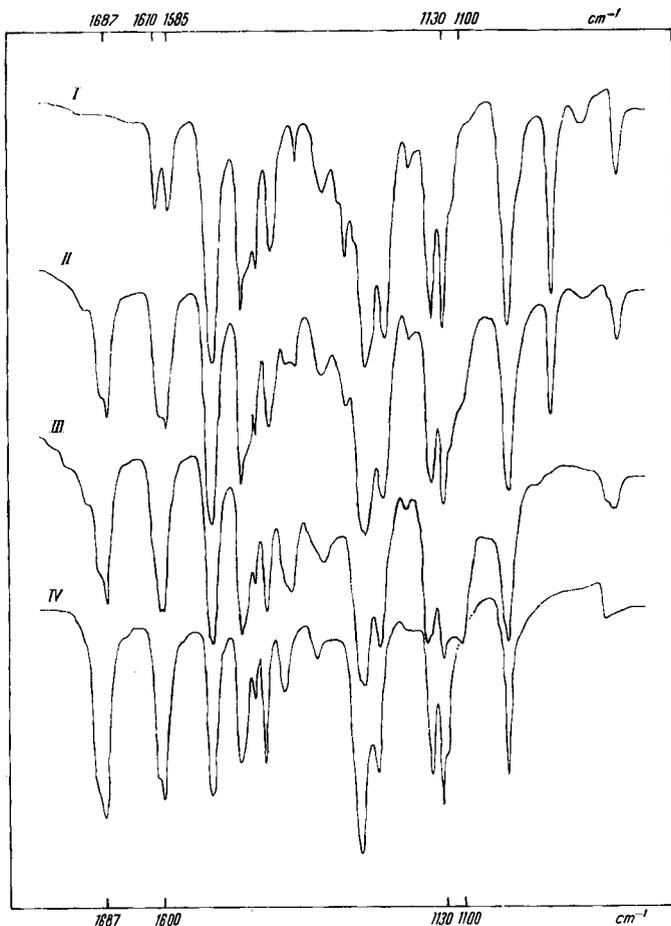


Fig. 1

I: Sp. de la solution de *trans*-O-méthylisoeugénol. II: Sp. de cette solution après ozonation modérée. III: Sp. de la solution de *cis*-O-méthylisoeugénol après ozonation poussée. IV: Sp. d'une solution 0,1-m. d'O-méthylvanilline (aldéhyde vératrique).

⁵⁾ Degré conventionnel qui, dans le cas de la production d'aldéhyde à côté de celle des ozonides, marque seulement l'avancement de l'ozonation. Voir sur ce sujet et sur le calcul du degré d'ozonation E. BRINER, F. DALLWIGK & M. RICCA, *Helv.* **41**, 1390 (1958).

Passant du sp. I au sp. II correspondant à l'ozonation modérée, on relève que l'ozonation fait apparaître une bande à 1690–1687 cm^{-1} ; celle-ci concorde exactement avec la bande «carbonyle» de l'O-méthylvanilline, présentée dans le sp. IV. En se référant aux travaux précédents³⁾, on peut conclure que c'est bien cet aldéhyde qui est produit directement par l'ozonation. De plus, le fait que cette bande est déjà forte à une ozonation modérée, atteste que les proportions d'O-méthylvanilline formée depuis le début de la réaction sont déjà considérables (voir plus loin les données quantitatives). Une constatation semblable a déjà été relevée pour la production de la vanilline dans l'ozonation des isoeugénols¹⁾.

D'autre part, en comparant les bandes «carbonyle» dans l'ozonation des deux stéréo-isomères, on déduit que la production de l'aldéhyde est plus forte dans le cas du *trans*- que dans celui du *cis*-O-méthylisoeugénol; c'était l'inverse dans l'ozonation des deux isoeugénols.

A la base de la bande «carbonyle», et du côté des fréquences plus élevées, on remarque un épaulement; il se rapporte à l'aldéhyde acétique, formé en même temps que la méthylvanilline, et qui malgré sa volatilité n'a pas été entraîné complètement par le gaz d'ozonation. Le balayage de cet aldéhyde par un courant d'azote – nécessaire pour le dosage chimique de l'aldéhyde acétique (voir les travaux précédents) – fait disparaître l'épaulement.

Plusieurs des autres bandes de l'O-méthylvanilline répondent à des fréquences très voisines de celles des O-méthylisoeugénols; en sorte que, lors de l'ozonation, des chevauchements plus ou moins marqués interviennent entre les bandes de ces divers composés; il convient d'en tenir compte dans les interprétations.

C'est ainsi par exemple que les deux bandes du *trans*-O-méthylisoeugénol à 1610 et à 1585 cm^{-1} sont englobées presque complètement dans celle de la méthylvanilline vers 1600 cm^{-1} , qu'elles contribuent à allonger et à élargir; il n'en subsiste que les deux extrémités se détachant aux fréquences indiquées ci-dessus. Une constatation semblable a été faite dans le cas de l'ozonation du *cis*-O-méthylisoeugénol.

De tels chevauchements contribuent à masquer la bande de l'ozonide; car celle-ci ne peut se dégager nettement aux ozonations modérées, du fait qu'elle est associée à deux bandes étroites, dans la région 1130–1135 cm^{-1} , appartenant l'une à l'O-méthylvanilline (sp. IV), l'autre au *trans*-O-méthylisoeugénol (sp. I). Mais c'est bien la croissance de la bande de l'ozonide qui est responsable de l'élargissement, jusqu'à 1100 cm^{-1} , de la bande englobant l'ensemble des trois bandes mentionnées. Cette interprétation est entièrement corroborée par ce que l'on relèvera dans les spectres relatifs aux ozonations poussées.

Ajoutons que dans les ozonations modérées, où tout l'ozone a été consommé, aucun changement n'a été remarqué sur les spectres repris après deux jours; d'ailleurs, les solutions sont restées limpides et incolores.

Considérant l'ozonation poussée du *cis*-O-méthylisoeugénol (sp. III), on remarque les importantes modifications éprouvées par la bande 1135–1100 cm^{-1} , sur laquelle nous avons déjà attiré l'attention. Cette bande accuse deux pointes bien détachées, revenant l'une, à 1135–1130 cm^{-1} , à l'O-méthylvanilline, l'autre, à 1105–1100 cm^{-1} , à l'ozonide; elles résultent en effet des forts accroissements, dus à l'ozonation poussée, de la concentration de ces deux composés. Les circonstances étant moins favorables dans l'ozonation poussée du *trans*-O-méthylisoeugénol (production plus abondante de la méthylvanilline), la bande de l'ozonide s'est manifestée seulement par un large palier horizontal s'étendant jusqu'à 1100 cm^{-1} .

D'autres changements spectraux affectent surtout la bande «carbonyle» de l'aldéhyde aromatique formé. Il s'agit (sp. III) d'épaulements plus ou moins marqués apparaissant aux ozonations poussées, où intervient l'autoxydation catalysée par l'ozone. Nous examinons plus en détail ces processus dans le paragraphe 2 consacré surtout à l'autoxydation de la méthylvanilline.

*Résultats des dosages*¹⁾⁶⁾ des deux aldéhydes produits. L'O-méthylvanilline (qui reste en solution) est dosée par voie spectrographique, et l'acétaldéhyde (entraîné par le gaz d'ozonation) par voie chimique.

Remarque au sujet de la méthode spectrographique. Cette méthode est fondée sur la relation $D = \epsilon lc$, où D désigne la densité optique relative à la bande considérée, ϵ le coefficient d'extinction caractérisant cette bande, l l'épaisseur de la couche liquide et c la concentration moléculaire de la solution. Nous avons pris comme valeur de D la longueur de la bande envisagée, mesurée sur le papier d'enregistrement à échelle logarithmique. Or, en toute rigueur, c'est la surface de la bande qui doit être prise en considération; ainsi notre mode de faire ne conduit qu'à une première approximation. Cependant, comme nous avons déduit la valeur du coefficient d'extinction ϵ de la bande «carbonyle» de l'O-méthylvanilline en nous basant sur la longueur de cette bande (mesurée sur le sp. IV), on se trouve en définitive en présence d'un rapport de longueurs, qui, étant donné que ces bandes «carbonyle» sont étroites et longues, doit être assez voisin du rapport des surfaces. Pour le coefficient d'extinction de la méthylvanilline, la valeur trouvée est $\epsilon = 376$.

Dans le tableau suivant nous donnons le résultat des déterminations des quantités q d'aldéhydes formés (en millimoles) lors des ozonations modérées de 40 ml de solution 0,2-m. (O_3 consommé, $n = 2,9$ millimoles). Nous indiquons aussi le rapport q/n en % de ces quantités au nombre de millimoles d'ozone consommé.

O-méthylisoeugénol	O-méthylvanilline		Ald. acétique	
	q	q/n	q	q/n
<i>trans</i> -	2,56	88%	1,13	39%
<i>cis</i> -	1,80	62%	0,30	10%

L'ozonation du *trans*- produit davantage d'O-méthylvanilline que celle du *cis*-; c'était l'inverse dans l'ozonation des isocugénols¹⁾. Les quantités d'O-méthylvanilline obtenues dès le début de l'ozonation sont encore plus considérables, toutes conditions égales, que celles de vanilline dans l'ozonation des isocugénols. En effet dans l'ozonation du *trans*-O-méthylisoeugénol, au degré d'ozonation de 35%, la quantité d'O-méthylvanilline produite dans la solution (2,6 millimoles) est bien près de la quantité d'ozone consommée (2,9 millimoles)⁷⁾.

Les quantités d'aldéhyde acétique formées dans l'ozonation du *trans*- sont beaucoup plus fortes que dans celles du *cis*-; c'est ce que l'on avait observé dans les autres ozonations des composés aromatiques à chaîne latérale propénylique (voir les

⁶⁾ E. BRINER, S. FLISZÁR & M. RICCA, Helv. **42**, 749 (1959); E. BRINER & M. RICCA, Helv. **41**, 2158 (1958).

⁷⁾ Pour établir un bilan complet de la répartition de l'ozone consommé entre les divers produits qui se forment, il faudrait pouvoir évaluer les quantités d'ozonide. Dans un travail encore inédit (E. BRINER & E. DALLWIGK), sur lequel nous aurons à revenir, on a pu établir approximativement un tel bilan pour l'ozonation du *trans*-stilbène qui donne, à côté de l'ozonide, uniquement de l'aldéhyde benzoïque. Pour cela on a utilisé des échantillons d'ozonide de *trans*-stilbène, mis obligeamment à notre disposition par le Prof. R. CRIGEE.

travaux précédents). Mais dans toutes ces déterminations, ces quantités ont toujours été inférieures, à des degrés variables, à celles des aldéhydes aromatiques.

Ozonations de l'O-méthyleugénol. La fig. 2 reproduit trois spectres relatifs à ces ozonations faites dans les mêmes conditions que celles des *trans*- et *cis*-O-méthylisoeugénols.

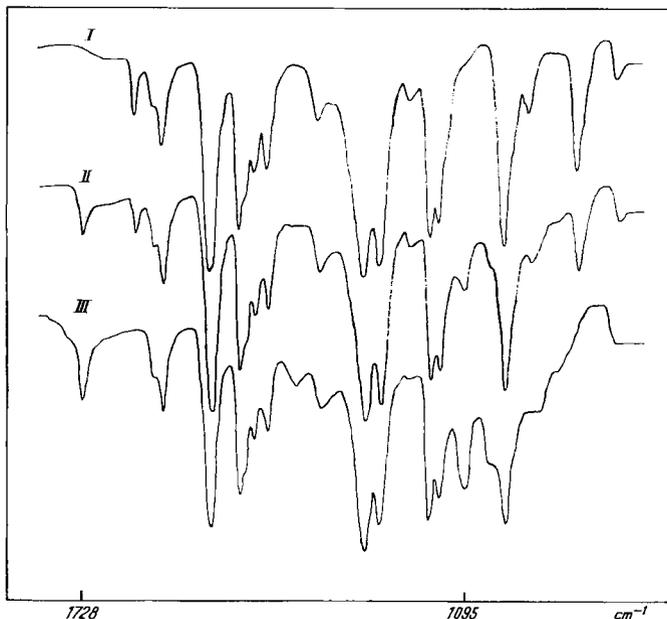


Fig. 2

I: Sp. de la solution d'O-méthyleugénol. II: Sp. de la solution après ozonation modérée. III: Sp. de la solution après ozonation poussée.

Les modifications apportées au spectre par l'*ozonation modérée* de la solution de départ (sp. I) sont les suivantes: apparition (sp. II) d'une bande à 1728 cm^{-1} ; selon les constatations enregistrées précédemment dans les ozonations de composés aromatiques à chaîne latérale allylique, cette bande doit être la bande «carbonyle» de l'aldéhyde diméthoxy-3,4-phénylacétique⁸⁾. Son intensité est moyenne; sa densité optique, $D = 0,10$, est beaucoup plus faible que celle de la bande «carbonyle» de l'O-méthylvanilline produite par l'ozonation, soit du *trans*-, soit même du *cis*-O-méthylisoeugénol (respectivement $D = 0,41$ et $D = 0,25$). Une observation semblable a été faite concernant l'ozonation de l'eugénol¹⁾. Mais n'ayant pas à notre disposition un échantillon de l'aldéhyde diméthoxy-3,4-phénylacétique, nous n'avons pu évaluer, ni le coefficient d'extinction de cette bande, ni les concentrations et par conséquent les quantités de l'aldéhyde formé. Cependant, à moins que le coefficient d'extinction de la bande ne soit beaucoup plus faible que celui, 376 , de l'O-méthylvanilline, on peut présumer que la concentration et la quantité de l'aldéhyde sont bien inférieures à

⁸⁾ Dans le cas de l'ozonation de l'eugénol c'est l'aldéhyde hydroxy-3-méthoxy-4-phénylacétique¹⁾ qui se forme, et dans celui de l'ozonation de l'estragole, c'est l'aldéhyde p-méthoxyphénylacétique⁶⁾.

celles de l'O-méthylvanilline obtenues toutes conditions égales, dans l'ozonation des *trans*- et *cis*-O-méthylisoéugénols.

En revanche, la quantité 0,52 millimole de l'autre aldéhyde formé, le formaldéhyde⁹⁾, n'est qu'un peu plus faible que celle (0,66 millimole) obtenue dans l'ozonation modérée de l'eugénol. Le rapport de cette quantité à celle de l'ozone consommé, 2,9 millimoles, est de 18%.

Passant à la bande de l'ozonide, nous la trouvons bien détachée à la fréquence 1095 cm^{-1} ; dans le cas de l'ozonide de l'eugénol, on n'avait constaté qu'un simple épaulement en palier allant de 1100 à 1030 cm^{-1} sur la bande de l'eugénol répondant à la fréquence 1125 cm^{-1} .

D'autre part les produits de l'ozonation modérée de l'O-méthyleugénol sont stables, car le sp. II, repris après deux jours, n'accuse aucun changement marqué, comme c'est aussi le cas des produits de l'ozonation modérée de l'eugénol.

Après l'ozonation poussée (sp. III), la bande «carbonyle» de l'aldéhyde et la bande de l'ozonide se sont fortement accrues; mais, comme dans le cas de l'ozonation poussée des *trans*- et *cis*-O-méthylisoéugénols et pour la même raison: ozone non entièrement consommé vers la fin de l'ozonation, nous avons renoncé à des comparaisons spectrographiques d'ordre quantitatif.

§ 2. Autoxydations comparées de l'O-méthylvanilline (aldéhyde vérratrique), de la vanilline et de l'isovanilline.

Comme l'ont montré les travaux précédents⁸⁾, l'autoxydation, catalysée par l'ozone, des aldéhydes se manifeste, lorsqu'elle est suffisamment intense, par l'apparition d'une bande très marquée répondant à une fréquence un peu plus élevée que celle de la bande «carbonyle» de l'aldéhyde de départ. Dans le cas de l'autoxydation de l'aldéhyde benzoïque, cette bande est la bande «carbonyle» d'un peracide, l'acide perbenzoïque. Ce résultat autorise à attribuer à la bande «carbonyle» d'un peracide la bande produite dans des conditions entièrement semblables lors de l'autoxydation, catalysée par l'ozone, d'autres aldéhydes, notamment l'aldéhyde anisique⁶⁾, le pipéronal⁹⁾ et, comme on le verra plus loin, l'O-méthylvanilline.

Les peracides accusent encore d'autres bandes très nettes; cependant la bande «carbonyle» étant spécialement caractéristique, c'est elle que nous avons prise en considération dans l'exposé et les figures qui suivent.

L'autoxydation proprement dite consiste en la fixation de la molécule O_2 sur celle de l'aldéhyde; la production du peracide en est sa manifestation chimique. Ainsi le développement plus ou moins rapide de la bande «carbonyle» du peracide est en rapport avec la vitesse de l'autoxydation. Mais, dès l'apparition du peracide, celui-ci commence à réagir avec l'aldéhyde en donnant un acide; réaction dont la vitesse propre¹⁰⁾ entre en ligne de compte dans le déroulement d'ensemble de l'autoxydation¹¹⁾. Ce deuxième processus se marque spectrographiquement par l'apparition et le développement de la bande «carbonyle» de l'acide; la fréquence de cette bande est un peu inférieure à celle de la bande «carbonyle» de l'aldéhyde.

Lorsque l'autoxydation est très peu intense, à la place d'une bande se manifeste une simple déformation de la bande «carbonyle» de l'aldéhyde, par exemple un épaulement. C'est ce qui s'est produit dans l'autoxydation de la vanilline, dont, pour le besoin des comparaisons ultérieures, nous reproduisons en fig. 3 les caractéristiques spectrographiques; I est le spectre d'une solution (40 ml) de vanilline 0,05-m., et II, celui de cette solution après 10' d'autoxydation dans les condi-

⁹⁾ Dosé par la méthode décrite à propos de l'ozonation de l'estragole⁶⁾.

¹⁰⁾ La vitesse de la réaction de l'acide perbenzoïque sur l'aldéhyde benzoïque a fait l'objet d'une étude quantitative; E. BRINER & A. LARDON, *Helv.* **19**, 1062 (1936).

¹¹⁾ Sur cette question voir les exposés d'ensemble: E. BRINER, *Bull. Soc. chim. France* **1948**, 1; **1958**, 69; *Ozone Chemistry and Technology* (de la Collection *Advances in Chemistry Series*) **1959**, 184.

tions suivantes: courant gazeux O_2-O_3 à 1,5% environ, débit 9 l/h, $t = 23-24^\circ$ (pour plus de détails se rapporter au mémoire précédent).

Autoxydation de l'O-méthylvanilline (fig. 4). Le sp. I se rapporte à une solution (40 ml) d'O-méthylvanilline également 0,05-m. Les conditions de l'autoxydation sont à peu près les mêmes que celles relatives à l'autoxydation catalysée de la vanilline, sauf la durée, réduite à 5'.

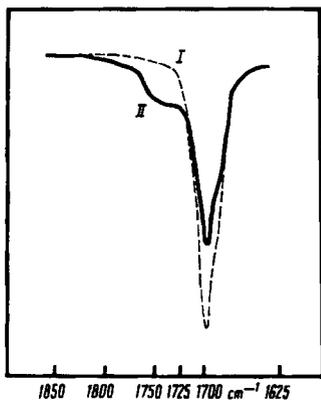


Fig. 3

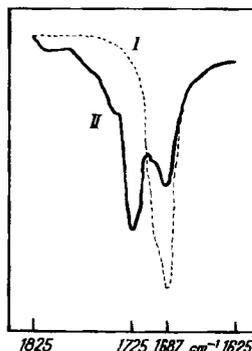


Fig. 4

L'autoxydation donne lieu à une bande (sp. II) à $1723-1725\text{ cm}^{-1}$, qui, d'après ce qu'on a rappelé plus haut, doit être la bande «carbonyle» d'un peracide: un acide per-méthylvanillique ou pervératrique; la bande, relativement forte, dénote une importante production de cet acide, ce qu'indique aussi la diminution très marquée de la bande «carbonyle» de l'O-méthylvanilline.

La comparaison des spectres II dans les figures 3 et 4 met en évidence la grande autoxydabilité de l'O-méthylvanilline par rapport à celle, particulièrement faible, de la vanilline, pour laquelle cependant la durée de l'autoxydation était le double.

La fig. 5 se rapporte aux spectres de la bande «carbonyle» du peracide (1723 à 1725 cm^{-1}) et de l'O-méthylvanilline (1687 cm^{-1}), pris en utilisant la méthode de compensation spéciale⁵⁾⁶⁾, décrite et appliquée dans les travaux précédents¹²⁾.

La bande nouvelle (à 1725 cm^{-1}) se rapportant au peracide, est descendante; alors que la bande très marquée (à 1687 cm^{-1}) de l'O-méthylvanilline est montante, la concentration de l'aldéhyde diminuant fortement par suite de sa consommation pour la production du peracide.

Autoxydation de l'isovanilline (fig. 6). Les conditions de l'autoxydation sont les mêmes que pour la méthylvanilline.

On constate que la bande «carbonyle» de l'isovanilline (sp. I) n'est que très peu déformée par l'autoxydation (sp. II).

¹²⁾ Renseignements pris auprès de M. JEAN LECOMTE, qui a bien voulu nous documenter sur ce sujet, ce type de méthode avait déjà été utilisé en vue d'obtenir une plus grande sensibilité dans les dosages à l'aide de la spectrographie d'absorption IR.; voir notamment D. Z. ROBINSON, *Analyt. Chemistry* **24**, 619 (1952). Sans connaître alors ces publications nous avons appliqué, avec les modalités spéciales à nos mesures, ce procédé, qui se prête avec avantage à la mise en évidence spectrographique des différentes étapes d'une réaction chimique.

Il y a lieu d'attribuer à la présence du groupe -OH phénolique dans la molécule la très faible autoxydabilité de la vanilline et de l'isovanilline, comparée à celle de l'O-méthylvanilline. On sait en effet que l'hydroquinone est un «antioxygène» énergétique que l'on ajoute souvent à un aldéhyde pour le stabiliser. Dans un travail antérieur¹³⁾ on a étudié l'action de l'hydroquinone sur la vitesse d'autoxydation, catalysée par l'ozone, de plusieurs aldéhydes. Cette vitesse est très fortement abaissée par l'addition, aux solutions, d'hydroquinone en très faible proportion.

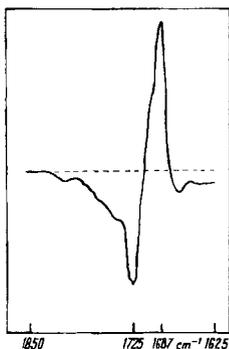


Fig. 5

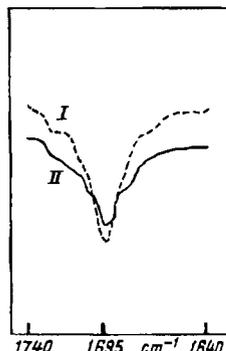
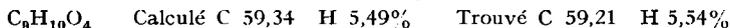


Fig. 6

Production d'acide O-méthylvanillique (acide vératrique) et d'acide vanillique dans les autoxydations, respectivement, de l'O-méthylvanilline et de la vanilline. En prolongeant, au-delà de 5', l'autoxydation de la méthylvanilline, nous avons observé dans la solution un trouble blanchâtre, qui s'accroît fortement avec la durée, en donnant des produits floconneux. Il doit s'agir de la production d'acide O-méthylvanillique par la réaction du peracide sur l'aldéhyde, ce que l'examen des flocons a confirmé (voir ci-après). Le peracide, suffisamment soluble dans CCl_4 , reste en solution; mais l'acide l'étant très peu (ce dont nous nous sommes assurés) atteint rapidement sa saturation et précipite.

Le produit floconneux (environ 20 mg), dissous dans de l'eau bouillante, fournit par refroidissement de belles aiguilles incolores; après purification, F. 182°; c'est également le F. du mélange de ces cristaux avec de l'acide O-méthylvanillique. L'analyse a donné les résultats suivants:



Ces données attestent que l'on se trouve bien en présence de l'acide O-méthylvanillique. Enfin le spectre de ces cristaux, dispersés dans le nujol, est identique à celui de l'acide. Sa bande «carbonyle» répond à une fréquence de 1680–1675 cm^{-1} , donc légèrement inférieure à celle de l'O-méthylvanilline (1687 cm^{-1}).

D'autre part, une solution 0,1-m. d'O-méthylvanilline, restée limpide et incolore après une autoxydation de 5', puis laissée en présence de l'air, s'est rapidement troublée et a donné, après deux jours, un abondant précipité (environ 200 mg) en grande partie cristallin, légèrement coloré en jaune brun (voir plus loin l'origine de cette coloration). Le F., le F. du mélange, l'analyse élémentaire et le spectre d'absorption IR. ont montré qu'il s'agit bien aussi de l'acide O-méthylvanillique.

Remarque. Lorsqu'une solution d'aldéhyde est traitée un certain temps par de l'oxygène ozoné, puis laissée en présence de l'air après arrêt du courant gazeux, normalement l'autoxydation se poursuit – toutefois très ralentie – en produisant du peracide et ensuite de l'acide. C'est ce qui

¹³⁾ E. BRINER & PIERRE WENGER, *Helv.* **26**, 30 (1943).

a été constaté notamment dans l'autoxydation de l'aldéhyde benzoïque, suivie spectrographiquement¹⁴). Mais, dans les solutions de vanilline et d'O-méthylvanilline, soumises à l'autoxydation dans les conditions mentionnées, d'autres transformations interviennent donnant naissance à des produits huileux et brunâtres, plus ou moins solubles dans CCl_4 ou dans l'eau chaude, avec, sur les spectres des solutions, apparition de nouvelles bandes répondant à des fréquences supérieures à celle du peracide. Nous avons renoncé à étudier ces processus ultérieurs, qui dénotent l'instabilité des solutions de vanilline et d'O-méthylvanilline traitées comme il vient d'être dit.

Intervention de l'autoxydation dans l'ozonation poussée du trans-O-méthylisoeugénol.
L'ozonation a été faite comme dans les opérations relatives à la fig. 1, sauf en ce qui concerne la concentration, réduite à la moitié (0,1-m.); ce qui a permis d'atteindre plus vite des degrés supérieurs d'ozonation. Après 30' (degré d'ozonation avoisinant 100%) un trouble blanchâtre, croissant avec la durée, s'est manifesté ainsi que cela s'est produit dans l'autoxydation de l'O-méthylvanilline. Après 40' d'ozonation le spectre a été pris aussitôt; c'est le sp. I de la fig. 7.

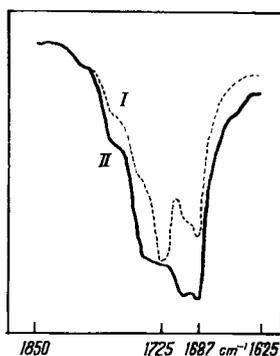


Fig. 7

On constate que le sp. I est très semblable au sp. II de la fig. 4 relative à l'autoxydation de l'O-méthylvanilline; les bandes 1687 et 1725 cm^{-1} sont en effet celles, respectivement, de l'aldéhyde et du peracide O-méthylvanilliques.

C'est là, une nouvelle fois, la démonstration spectrographique¹⁵) de l'intervention de l'autoxydation, accélérée par l'ozone, dans les ozonations poussées des composés à double liaison donnant lieu à la production d'aldéhydes.

Le sp. II de la fig. 7 est celui de la solution laissée en présence de l'air pendant deux jours et séparée par filtration du précipité formé. La large bande provient de la superposition des bandes «carbonyles» de l'aldéhyde, du peracide et de l'acide O-méthylvanilliques (ce dernier résultant de la réaction du peracide sur l'aldéhyde). Des corps – dus à d'autres transformations signalées à propos de l'autoxydation de l'O-méthylvanilline – ont contribué à élargir la bande du côté des hautes fréquences.

L'acide O-méthylvanillique a été identifié dans le précipité, examiné comme celui produit dans l'autoxydation de l'O-méthylvanilline. Cet acide a également été isolé et identifié dans les produits de l'ozonation poussée du *cis*-O-méthylisoeugénol.

¹⁴) Voir à ce sujet les exposés d'ensemble¹¹).

¹⁵) Auparavant une telle démonstration a été développée en détail³)¹¹) pour l'ozonation poussée du *trans*-stilbène, dans laquelle intervient l'autoxydation, accélérée par l'ozone, de l'aldéhyde benzoïque, seul produit direct de l'ozonation, à côté de l'ozonide.

RÉSUMÉ

L'ozonation des *trans*- et *cis*-O-méthylisoeugénols engendre de l'O-méthylvanilline (aldéhyde vératrique), caractérisée par sa bande «carbonyle» à 1687 cm^{-1} , en des proportions plus considérables encore que celles de la vanilline produite dans l'ozonation des *trans*- et *cis*-isoeugénols. Ces proportions sont plus fortes dans le cas du *trans*- que dans celui du *cis*-; c'est l'inverse dans le cas des isoeugénols.

Malgré le chevauchement des bandes de l'O-méthylisoeugénol (*cis*- et *trans*-), de l'O-méthylvanilline et de l'ozonide, cette dernière a pu être mise en évidence très nettement à $1105\text{--}1100\text{ cm}^{-1}$.

Les proportions du deuxième aldéhyde formé, l'acétaldéhyde, sont très inférieures à celles de l'O-méthylvanilline.

La bande «carbonyle» à 1728 cm^{-1} de l'aldéhyde aromatique formé par l'ozonation de l'O-méthyleugénol – cet aldéhyde doit être l'aldéhyde diméthoxy-3,4-phénylacétique – est beaucoup moins intense que celle de l'O-méthylvanilline dans l'ozonation des O-méthylisoeugénols; la bande de l'ozonide de l'O-méthyleugénol, qui se détache bien à 1095 cm^{-1} , est relativement intense.

L'autoxydation, catalysée par l'ozone, de l'O-méthylvanilline, caractérisée par la bande «carbonyle», à 1725 cm^{-1} , du peracide formé, est de beaucoup plus intense que celle de la vanilline et de l'isovanilline. La résistance à l'autoxydation de ces deux derniers aldéhydes est attribuable à la présence du groupe -OH phénolique dans leur molécule.

Dans le spectre de la solution de *trans*-O-méthylisoeugénol, soumise à une ozonation poussée, nous avons enregistré à 1725 cm^{-1} la bande «carbonyle» intense du peracide formé.

La présence de l'acide O-méthylvanillique a été reconnue dans cette solution, comme elle l'a été dans le produit de l'autoxydation de l'O-méthylvanilline.

Ces diverses constatations attestent à nouveau la filiation de l'autoxydation des aldéhydes et des ozonations suffisamment poussées produisant directement des aldéhydes.

Nous exprimons notre gratitude à M. le professeur B. Susz, Directeur du Laboratoire de Chimie physique, pour toutes les facilités qu'il nous accorde dans nos travaux expérimentaux; nous remercions également très chaleureusement M. Ch. HERSCHMANN, ancien chef des travaux de Chimie technique, de son précieux concours.

Laboratoire de Chimie physique de l'Université de Genève
