

REACTIONS DES GAZ AVEC LES SOLIDES ORGANIQUES :  
 OZONOLYSE DU STILBENE TRANS ET DU DIETHYLSTILBOESTROL  
 A L'ETAT CRISTALLIN

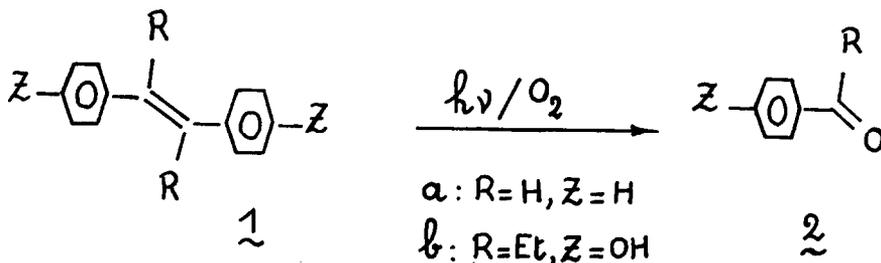
Jean-Pierre DESVERGNE, Henri BOUAS-LAURENT, Eddie V. BLACKBURN et René LAPOUYADE

Laboratoire de Chimie Organique, Université de Bordeaux I  
 351, cours de la Libération - 33405 TALENCE-France

Collège Universitaire Saint-Jean, The University of Alberta, EDMONTON, Alberta, CANADA

(Received in France 28 January 1974; received in UK for publication 6 February 1974)

De nombreux travaux ont été consacrés ces dernières années à l'étude des relations entre la réactivité des solides organiques et l'orientation mutuelle des molécules dans le cristal (1) (2) (3). Nous avons irradié des monocristaux de stilbène trans 1a et de diéthylstilboestrol (DES) 1b - dont les structures radiocristallographiques étaient connues (4, 5) - dans l'espoir d'observer une des réactions photochimiques caractéristiques des stilbènes : photocyclisation (6b, d, e), isomérisation cis-trans (6a) ou photodimérisation (6c). Mais un produit d'oxydation a été isolé. Nous rapportons les résultats de cette nouvelle réaction.



**RESULTATS** : En irradiant directement des microcristaux de stilbène trans 1a avec une lampe à mercure basse pression (Hanau TNN 15/32) sous un très lent courant d'oxygène pendant quelques heures, on obtient le benzaldéhyde 2a caractérisé par comparaison avec un échantillon authentique. Un monocristal observé au microscope (en cours d'irradiation) se liquéfie progressivement puis se resolidifie. Ceci s'explique par l'oxydation ultérieure en acide benzoïque du benzaldéhyde 2a primitivement formé.

L'irradiation directe de 1b (300 mg) à l'état de poudre, dans les mêmes conditions, conduit, après une quinzaine de jours, à la formation de parahydroxypropiophénone 2b comme produit majoritaire (Rendement en produit isolé  $\approx 70\%$  ; le reste du produit est surtout le DES non transformé). Le spectre IR du produit brut révèle la présence d'une bande à  $1735\text{ cm}^{-1}$  correspondant à un autre produit en faible quantité qui n'a pas été séparé (7). La réaction est donc lente mais on peut isoler 2b même après 10 heures d'irradiation et observer optiquement les transformations d'un monocristal après 2 heures. Par ailleurs, 2b, irradié dans les mêmes conditions, ne manifeste aucun changement même au

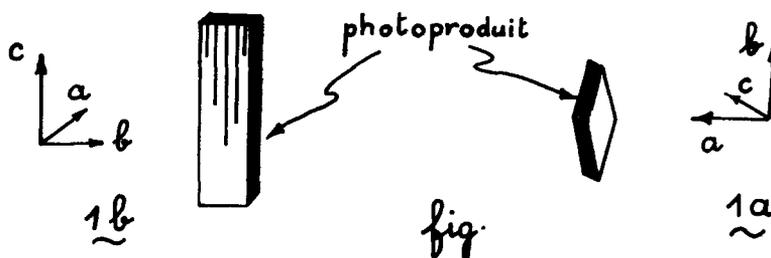
bout de plusieurs jours.

### DISCUSSION :

1) Nature de l'agent oxydant : A priori on pouvait attribuer cette oxydation à l'addition à la double liaison de 1a ou 1b d'ozone ou d'oxygène singulet. Nous allons examiner ces deux possibilités :

a) ozone : l'irradiation de l'oxygène avec la radiation de longueur d'onde  $\lambda = 1849 \text{ \AA}$  non filtrée par le quartz de la lampe, engendre de l'ozone, facilement décelable par son odeur. Nous avons entrepris l'étude du comportement de 1a et de 1b, à l'obscurité, en présence d'ozone formé par décharge électrique, en solution et à l'état solide (conc. : 2 % d'ozone dans un courant d'oxygène, débit voisin de 9 l/heure). En solution, l'ozonolyse du stilbène trans 1a conduit au benzaldéhyde 2a avec un rendement de 90 % (solvant : méthanol, température :  $-70^\circ \text{ C}$ , agent réducteur :  $\text{P}(\text{OCH}_3)_3$ ) (8). Dans le méthanol, à  $-70^\circ$ , nous avons isolé 2b avec un rendement  $\approx 70\%$  par addition d'une quantité équimoléculaire d'ozone à 1b. A cette température le rendement en 2b n'est pas minimisé si on utilise un excès d'ozone ( $\text{1b}/\text{O}_3=1/7$ ) ; cependant, à température ambiante, le produit est un mélange complexe dont l'étude n'a pas été poursuivie. A l'état de microcristaux, 1a est complètement transformé en moins de trois minutes en un liquide incolore constitué en majeure partie de benzaldéhyde accompagné d'acide benzoïque. Après 4 heures de passage d'un courant d'ozone, des microcristaux sublimés et broyés de 1b donnent 2b avec un rendement de 12 %, le reste étant 1b inchangé. La cétone 2b se sépare facilement de la surface du solide puis vient un mélange de cétone et de DES puis le DES pur.

b) oxygène singulet : bien que le rôle de l'ozone ait été clairement démontré, nous ne pouvons pas éliminer la participation d'oxygène singulet ( $^1\text{O}_2^*$ ) qui, en solution, transforme 1a en 2a (10a). Les états triplets de 1a et 1b sont sans doute capables de former de l'oxygène singulet in situ. Néanmoins l'irradiation de 1a (9) et 1b avec la même lampe placée dans un manchon en Vycor qui empêche la formation d'ozone, ne donne pas de réaction. Toutefois, l'oxygène singulet peut aussi être engendré à partir d'ozone irradié par une source lumineuse de longueur d'onde  $\lambda = 2537 \text{ \AA}$  (10b, 11). Afin de piéger cette espèce, nous avons irradié selon nos conditions standard des microcristaux de composés donnant des peroxydes -1,4 avec de l'oxygène singulet, comme le tétracène, le diméthyl-9,10 anthracène, le diphenyl-9,10 anthracène et le dichloro-1,8 méthyl-9 anthracène (12). Dans ces conditions les composés précédents n'ont pas donné de photooxyde et ont été récupérés inchangés. De telles expériences ne sont pas, toutefois, des preuves décisives de la non intervention de l'oxygène singulet et doivent être poursuivies.



2) Rôle de la structure ordonnée et des imperfections du cristal. En faisant passer un courant gazeux pendant 1/2 heure (2 % d'ozone dans de l'oxygène), sur des cristaux microsublimés (aiguilles incolores transparentes) de 1b, on observe une opacification du cristal : il devient blanc et strié de raies alignées selon la direction c du cristal, c'est-à-dire la direction de la grande arête (fig.). Une étude plus raffinée a été faite, par ailleurs, au microscope à contraste de phase, sous irradiation (14) ; l'alignement du photoproduit selon la direction c sur la face la plus développée correspond à la présence de dislocations cristallines dont les points d'émergence ont été mis en évidence par décapage chimique. La structure du stilbène trans 1a est beaucoup moins compacte que celle de 1b dans laquelle s'exercent des liaisons H et ceci expliquerait sa plus grande rapidité d'oxydation. En outre, on a pu relier pour 1a la disposition des molécules par rapport aux faces du cristal à sa réactivité (8) (fig.). L'oxydation est plus forte selon les directions  $[110]$  où les doubles liaisons de deux molécules les plus proches sont distantes d'une valeur de 6,7 Å de telle sorte que l'ozone peut y diffuser facilement et le produit trouver la place de se former. Ainsi des structures relativement lâches et la présence de dislocations permettent d'expliquer les réactions observées. Ce comportement a déjà été observé pour d'autres réactions gaz solides organiques (1c, 13).

CONCLUSION : Nous avons mis en évidence le premier exemple d'ozonolyse de composés éthyléniques à l'état solide pour lequel on ait montré le rôle de l'empilement moléculaire dans le réseau parfait et celui des imperfections de structure (14). Nous nous proposons d'étendre cette étude à d'autres dérivés non saturés dont le comportement est différent en présence d'ozone et d'oxygène singulet.

#### REFERENCES -

- 1 - a) G. M. J. Schmidt, Pure and Applied Chemistry, 27, 647 (1971).  
 b) I. C. Paul et D. Y. Curtin, Accounts Chem. Res., 6, 217 (1973).  
 c) M. D. Cohen et B. S. Green, Chem. Britain, 9 (11) 490 (1973).  
 d) G. M. J. Schmidt "The Photochemistry of the solid State" 13ème Conseil de Chimie de l'Inst. Intern. de Chimie, Bruxelles, 25-30 Octobre 1965.
- 2 - J. M. Thomas et J. O. Williams, Progress in Solid State Chemistry, 6, 119 (1971).

- 3 - a) J. P. Desvergne, H. Bouas-Laurent, R. Lapouyade, J. Gaultier, C. Hauw et F. Dupuy, Mol. Cryst. Liq. Cryst., 19, 63 (1972).  
b) J. P. Desvergne, Thèse, Bordeaux, 1973.
- 4 - J. M. Robertson et I. Woodward, Proc. Roy. Soc., A 162, 568 (1937).
- 5 - B. Busetta et M. Hospital, Comptes rendus Acad. Sci., 268 C, 2011 (1969).
- 5 - a) R. B. Cundall et A. Gilbert, Photochemistry, Nelson, London, 1970.  
b) E. V. Blackburn et C. J. Timmons, Quart. Rev., XXIII (4), 482 (1969).  
c) A. Schönberg, Preparative Organic Photochemistry, Springer Verlag, Berlin; 1968 p. 71.  
d) J. H. M. Cuppen et W. H. Laarhoven, J. Amer. Chem. Soc., 93, 2816 (1971).  
e) M. D. Tolela, Thesis, Cincinnati, (1970), Ann Arbor 71-1520.
- 7 - Pour la nature probable de ce produit, consulter P. R. Story, W. H. Morrison III et J. M. Butler, J. Amer. Chem. Soc. 91, 2398 (1969).
- 8 - W. S. Knowles et Q. E. Thompson, J. Org. Chem., 25, 1031 (1960).
- 9 - Le composé la devient jaune après deux jours d'exposition et contient seulement des traces d'impuretés non identifiées.
- 10 - a) G. Rio et J. Berthelot, Bull. Soc. Chim. Fr., 3609 (1969).  
b) D. R. Kearns, Chem. Rev., 71, 395 (1971).
- 11 - E. Lissi et J. Heincklen, J. Photochem., 1, 39 (1972).
- 12 - J. Rigaudy et J. J. Basselier, Pure and Applied Chemistry 1, 383 (1971). Suppl. 23ème Congrès IUPAC. Boston.
- 13 - G. Adler, Israël J. Chem., 10, 563 (1972).
- 14 - J. P. Desvergne et J. M. Thomas, en préparation.