

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

XIX. Etude spectrographique et chimique de l'ozonation du tétraphényléthylène

par **E. Briner** et **S. Fliszár**

(20 IV 60)

Contrairement à ce qui se passe avec de nombreux composés éthyléniques, l'ozonation du tétraphényléthylène n'aboutit pas à la production d'un ozonide. Nous avons appliqué à l'étude de cette réaction la spectrographie d'absorption IR., mise en œuvre au cours d'ozonations progressives, selon la méthode pratiquée dans les travaux précédents.

L'ozonation de cette oléfine – ou d'autres oléfines se comportant de la même façon – a déjà fait l'objet de recherches: MARVEL & NICHOLS¹⁾ ont soumis à l'ozonation des solutions dans CCl₄ des diphenyl-1,1-éthène, -propène et -butène-1, traitées ensuite par H₂O ou des mélanges de H₂O et H₂O₂, afin d'hydrolyser l'ozonide, dont ces auteurs admettaient la formation. Ils ont obtenu ainsi des mélanges de benzophénone et d'un dimère de peroxyde de benzophénone. S'appuyant sur des recherches²⁾ selon lesquelles des ozonides peuvent se décomposer spontanément, ces auteurs opèrent ensuite l'ozonation sans hydrolyse subséquente³⁾. Partant par ex. du tétraphényléthylène, ils obtiennent le dimère du peroxyde de benzophénone, à des rendements de 53 et 57%. Remarquons toutefois qu'ici on ne saurait invoquer la décomposition spontanée étudiée par BRINER *et coll.*²⁾, car celle-ci représente une scission des ozonides en aldéhydes et acides; or cette scission, démontrée expérimentalement et justifiée théoriquement²⁾ s'accomplit lentement⁴⁾. On se saurait cependant pas exclure la formation primaire d'un ozonide extrêmement instable.

CRIEGEE *et coll.*, après avoir montré que l'ozonation de l'octaline-9,10 donne, non pas un ozonide, mais un dimère de peroxyde d'une dicétone⁵⁾ constatent que le tétraméthyléthylène et d'autres composés semblables, soumis à l'ozonation, ne fournissent pas non plus d'ozonides, mais des mélanges de cétones et de polymères de peroxydes de ces cétones. Par ex. l'ozonation du tétraméthyléthylène donne, à des rendements relativement bons, de l'acétone et des di- et trimères de peroxyde d'acétone. Rappelons ici que le mécanisme de formation des ozonides, proposé par R. CRIEGEE⁶⁾, comporte une explication de la non-production d'ozonides stables dans les cas précités.

En vue d'examiner spectrographiquement ces particularités, l'un de nous et E. DALLWIGK⁷⁾ ont soumis à l'ozonation une solution de tétraphényléthylène dans CCl₄; or, s'ils ont reconnu dans le spectre de la solution ozonée plusieurs bandes de la benzophénone, notamment la forte

¹⁾ C. S. MARVEL & V. E. NICHOLS, J. Amer. chem. Soc. **60**, 1455 (1938).

²⁾ E. BRINER & S. DE NEMITZ, Helv. **21**, 748 (1938); E. BRINER & D. FRANCK, Helv. **21**, 1297 (1938); **22**, 587 (1939); E. BRINER, Helv. **22**, 591 (1939); E. BRINER & A. GELBERT, Helv. **22**, 1483 (1939).

³⁾ C. S. MARVEL & V. E. NICHOLS, J. org. Chemistry **6**, 296 (1941).

⁴⁾ E. BRINER, Bull. Soc. chim. France **1958**, 69.

⁵⁾ R. CRIEGEE & G. WENNER, Liebigs, Ann. Chem. **564**, 9 (1949); R. CRIEGEE & G. LOHAUS, *ibid.* **583**, 6 (1953).

⁶⁾ Voir notamment l'article d'ensemble sur le sujet: R. CRIEGEE, Record of Chemistry Progress **18**, 111 (1957).

⁷⁾ E. BRINER & E. DALLWIGK, Helv. **39**, 1446 (1956); E. DALLWIGK & E. BRINER, Helv. **39**, 1826 (1956).

bande «carbonyle» à 1670 cm^{-1} (due à la vibration de valence du groupe carbonyle), ils n'ont pu relever aucune bande bien marquée dans la région spectrale des bandes attribuables à des ozonides.

Pour bien mettre en évidence les bandes que l'ozonation fait apparaître dans le spectre des solutions de tétraphényléthylène, nous avons utilisé, outre la simple confrontation des spectres des solutions ozonées et non ozonées, une méthode différentielle employée avec succès dans les précédents travaux⁸⁾.

Dans les spectres des solutions ozonées (v. fig. 2 et 4), apparaissent, à côté des bandes revenant à la benzophénone, encore trois bandes, vers 1193 , 1045 et 990 cm^{-1} , beaucoup plus faibles; elles se rapportent vraisemblablement aux polymères de peroxyde de benzophénone, dont il a été question plus haut. Mais aucune des bandes, très marquées, caractérisant des ozonides ne se sont manifestées. Il se forme également des composés volatils, entraînés en même temps qu'un peu de CCl_4 par les gaz d'ozonation. D'après un examen chimique, ce sont des cétones ou des aldéhydes; mais leur quantité est minime, ce que confirme un spectre d'absorption. Ces composés n'entrent donc pratiquement pas en ligne de compte dans le bilan de l'ozonation.

Pour établir ce bilan, soit les quantités, rapportées à l'ozone et au tétraphényléthylène consommés, de benzophénone et de peroxydes produits, nous avons associé des données spectrographiques à des données chimiques.

Les premières, basées sur les mesures des densités optiques de bandes déterminées, permettent de doser la benzophénone (bande étalon, «carbonyle» à 1670 cm^{-1}) et le tétraphényléthylène (bande étalon à 1493 cm^{-1}). L'une et l'autre de ces bandes, bien isolées, étroites et suffisamment longues déjà à des concentrations relativement faibles, se prêtent bien aux déterminations des densités optiques fondées sur la longueur des bandes⁹⁾.

Quant aux corps peroxydiques, leur dosage spectrographique est malaisé, car leur trois bandes caractéristiques sont courtes, même aux degrés d'ozonation élevés, quelque peu étalées et très voisines de bandes de la benzophénone. Dès lors nous avons recouru à leur dosage chimique par la détermination de leur O actif.

L'ozone consommé est déterminé par la méthode chimique classique.

Le comportement de l'ozone dans l'ozonation du tétraphényléthylène révélé par cette réaction atteste déjà la non-production d'un ozonide. En effet, dans toutes les ozonations de composés à double liaison productives d'ozonides, que nous avons étudiées, l'ozone plus ou moins dilué, circulant dans la solution à ozoner, est retenu entièrement pendant la période initiale de l'opération. Ce fait s'explique par la forte affinité mise en jeu dans la formation d'un ozonide à partir de l'ozone et du composé à double liaison¹⁰⁾. Or, dans les ozonations des solutions de tétraphényléthylène, effectuées dans les mêmes conditions, il s'échappe, dès le début, des quantités importantes d'ozone. C'est d'ailleurs ce qui se passe aussi, par exemple dans l'action de l'ozone sur des hydrocarbures saturés aux dilutions auxquelles nous opérons; cette réaction donne lieu à la formation de divers corps, entre autres des produits peroxydiques.

Déterminations spectrographiques. Elles ont été faites à l'aide d'un spectrophotomètre PERKIN-ELMER à deux faisceaux, modèle 21, équipé d'un prisme de NaCl.

⁸⁾ E. BRINER, E. DALLWIGK & M. RICCA, *Helv.* **41**, 1390 (1958); E. BRINER & M. RICCA, *Helv.* **41**, 2178 (1958); E. BRINER & S. FLISZÁR, *Helv.* **42**, 2063 (1959). Le principe de cette méthode sera rappelé plus loin.

⁹⁾ Pour plus de détails sur cette question, voir E. BRINER & S. FLISZÁR, *Helv.* **42**, 2063 (1959).

¹⁰⁾ Voir notamment E. BRINER, *Helv.* **22**, 591 (1939); *Bull. Soc. chim. France* [5], **15**, 1 (1948); *C. r. hebdomadaire Séances Acad. Sci.* **246**, 1480 (1959).

La méthode différentielle de prise de spectres, signalée plus haut, consiste à placer, dans la cellule de compensation, non pas le dissolvant, mais la solution à étudier. 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 corps, dont la concentration a diminué par suite de la réaction, se présentent *ascendantes*, au-dessus de l'horizontale de départ; la longueur des bandes descendantes et ascendantes marque ainsi les quantités des corps que produit ou consomme la réaction. Les spectres des figures 1 et 3 ont été obtenus ainsi.

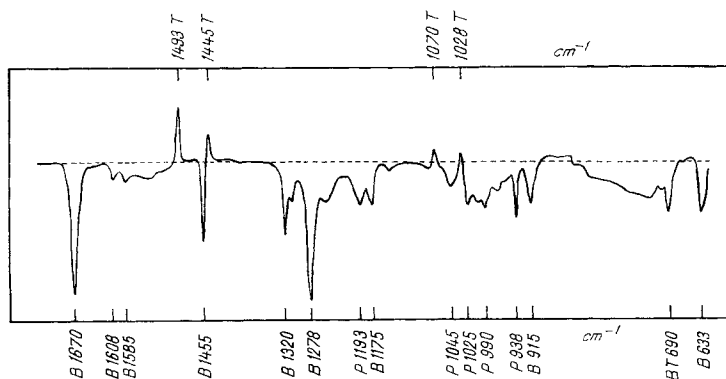


Fig. 1. Spectre «différentiel»

Solution 0,05M de tétraphényléthylène ozoné à 84%.

Dosages chimiques. Le dosage de I libéré par l'ozone dans la solution aqueuse de KI, a servi à déterminer la teneur en O_3 du gaz d'ozonation et des quantités de O_3 retrouvées après l'ozonation. Des quantités d'ozone consommées obtenues par différence, on tire le degré d'ozonation, soit le rapport, en %, du nombre de millimoles O_3 consommées, au nombre de millimoles du composé à ozoner.

Mais ce procédé à l'iodure ne convient pas au dosage de O actif dans les polymères de peroxyde de benzophénone: l'absence totale de miscibilité réciproque de H_2O et de CCl_4 entrave le contact du réactif KI avec les molécules de composés peroxydiques.

Nous avons recouru alors à la méthode de CRIEGEE, SCHORRENBURG & BECKE¹¹⁾, que nous utilisons selon la technique de LOHAUS¹²⁾. On emploie une solution de NaI dans l'acide acétique pur, de sorte qu'il y a miscibilité des deux dissolvants, et la libération de I par O actif, se produit relativement vite. LOHAUS effectue le dosage après 30'; nous avons fait de même, mais en opérant parallèlement sur un témoin, constitué par le mélange CCl_4 , CH_3CO_2H , NaI, additionné de benzophénone et de tétraphényléthylène, qui se trouvent aussi dans la solution traitée. Solution et témoin sont naturellement placés dans l'obscurité. Après 30' la solution s'est fortement colorée, alors que le témoin est resté incolore. Cependant, cette durée n'est pas suffisante; après un jour, l'iode libéré s'est sensiblement accru (compte tenu de celui du témoin). La progression s'est encore poursuivie pendant un certain temps, puis s'est arrêtée pour passer à une régression. Les dosages sont donc incertains. Dans ces conditions nous avons préféré retenir, pour les comparaisons, seulement les valeurs trouvées après 30' que nous considérons comme les mieux reproductibles.

Pour transformer ces résultats en peroxyde, on égale un at.-g O actif à une mole de peroxyde monomère de benzophénone. C'est ainsi que nous les noterons plus loin, en remarquant que les produits peroxydiques obtenus sont des polymères de ce monomère¹³⁾⁵⁾.

¹¹⁾ Liebig's Ann. Chem. 567, 7 (1949).

¹²⁾ G. LOHAUS, Liebig's Ann. Chem. 583, 4 et 5 (1953).

Résultats. – De nos nombreux résultats, nous exposerons ceux, plus spécialement significatifs, qui se rapportent à deux séries de déterminations, faites avec des solutions resp. 0,05 M et 0,09 M. Le dissolvant est toujours CCl_4 , le volume traité 40 ml, le débit 6 l/h et la température de l'ozonation 22–23°.

Solution 0,05 M. Le spectre «différentiel», fig. 1, et le spectre III de la fig. 2, enregistré selon le procédé habituel, se rapportent à une ozonation assez poussée (degré 84%).

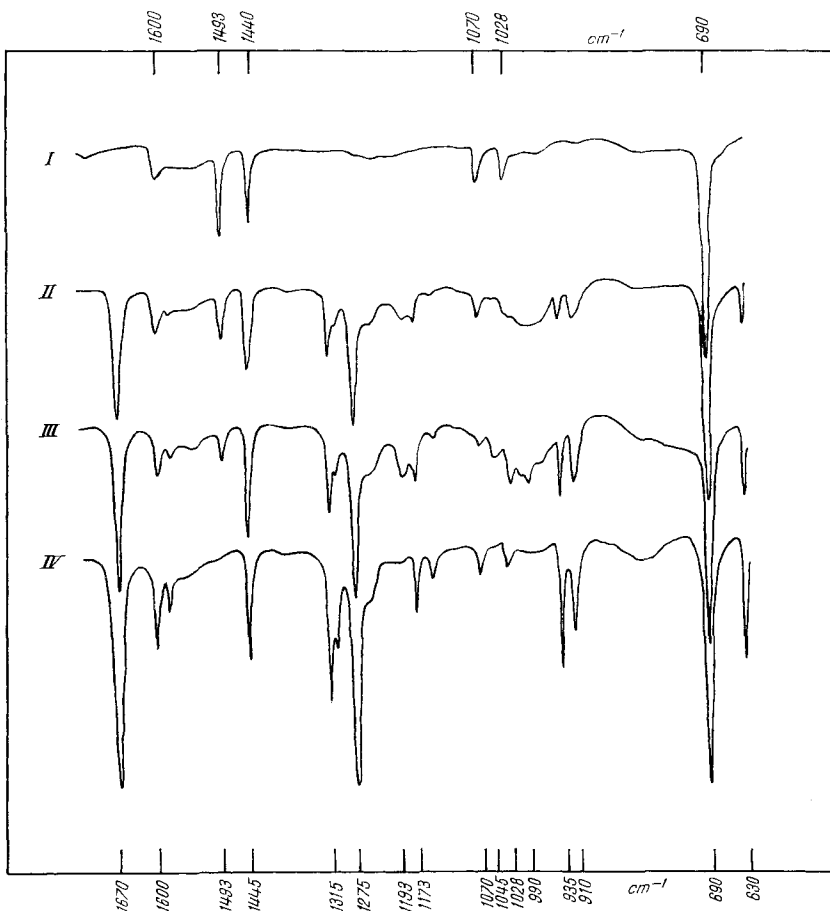


Fig. 2. Spectres d'absorption (procédé habituel)

I: sp. de la solution 0,05M de tétraphényléthylène; bande étalon à 1493 cm^{-1} . II: sp. de la solution ozonée durant 40', degré d'oz. 55%, CO_2 0,9%. III: sp. de la sol. ozonée durant 40', CO_2 1,7%, degré d'oz. 88%. IV: sol. de benzophénone; bande étalon à 1670 cm^{-1} , bande «carbonyle».

Les bandes descendantes des corps formés: benzophénone (marquées B) et composés peroxydiques (marquées P), se distinguent bien nettement de celles, ascendantes, du corps consommé, le tétraphényléthylène (marquées T). Les bandes de la benzophénone, dont plusieurs très fortes, notamment la bande «carbonyle» à 1669 cm^{-1} , sont étroites, tandis que celles à 1193, 1045 et 990 cm^{-1} des composés peroxydiques

sont faibles et quelque peu étalées, indice qu'elles se rapportent à un mélange¹³). D'après leur constitution, ces composés ne possèdent pas de groupe carbonyle, d'où l'absence dans le spectre de bandes «carbonyles» autres que celle de la benzophénone. Les bandes du tétraphényléthylène sont également étroites, notamment celle à 1493 cm^{-1} qui est relativement forte, indiquant une consommation assez élevée de ce corps.

Soulignons l'absence de bandes bien marquées dans la région spectrale $1050\text{--}1100\text{ cm}^{-1}$ où se trouvent les bandes caractéristiques des ozonides; par ex. la bande à 1050 cm^{-1} du *trans*-stilbène et à 1100 cm^{-1} des ozonides du *trans*- et du *cis*-isosa-frole¹⁴).

Aux ozonations modérées, comme dans le cas de la solution répondant au sp. II de la fig. 2, les solutions restent limpides et sont stables, ce qu'atteste l'absence de changement dans le spectre pris après plusieurs jours. En poussant davantage l'ozonation, les solutions se troublent et après l'arrêt de l'ozonation, elles subissent rapidement des changements: modification des bandes et apparition de nouvelles bandes. Il en est ainsi par ex. dans la solution répondant au sp. III, malgré qu'il soit resté encore un peu de tétraphényléthylène, ce que montre la bande à 1493 cm^{-1} .

En poussant l'ozonation, ce qui arrive généralement quand on prépare des produits par ozonation, on se trouve en présence de phénomènes beaucoup plus complexes que dans l'ozonation proprement dite. C'est pourquoi nous avons arrêté la série suivante au degré d'ozonation 44%.

Solution 0,09 M. Le spectre de la fig. 3, pris par la méthode différentielle, se rapporte à une solution ozonée au degré 44%; il met en évidence les bandes descendantes des produits formés: la forte bande «carbonyle» à 1670 cm^{-1} de la benzophénone, et les trois bandes faibles à 1193 , 1045 et 990 cm^{-1} des composés peroxydiques.

On remarque la croissance et la décroissance régulières des bandes, respectivement de la benzophénone – notamment la bande «carbonyle» à 1670 cm^{-1} – et de celle

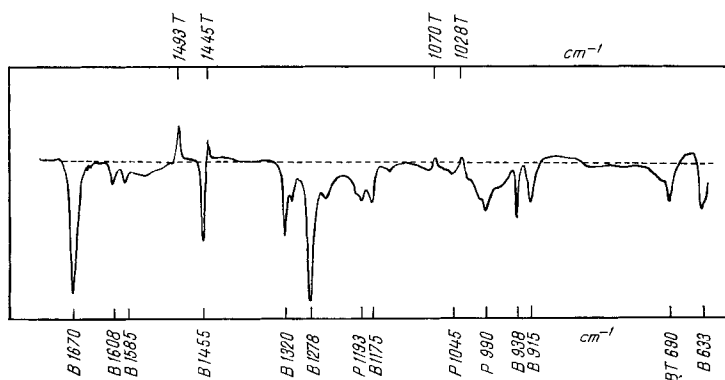


Fig. 3. Spectre «différentiel»
Solution 0,09M de tétraphényléthylène, ozoné à 44%.

¹³) Dans l'ozonation du tétraméthyléthylène, CRIEGEE & LOHAUS⁵) ont obtenu un mélange de dimères et trimères de peroxyde d'acétone.

¹⁴) Voir E. BRINER, E. DALLWIGK & M. RICCA, *Helv. 41*, 1390 (1958), où se trouvent ces spectres enregistrés également selon le procédé «différentiel».

du tétraphényléthylène à 1493 cm^{-1} . La croissance des trois bandes des produits peroxydiques est également régulière, depuis le degré 12%, où elles sont à peine perceptibles, jusqu'au degré 44%, où elles sont encore relativement faibles. Les solutions ozonées sont stables; ce qu'atteste en particulier l'absence de modifications du spectre de la solution ozonée à 44% repris après deux jours.

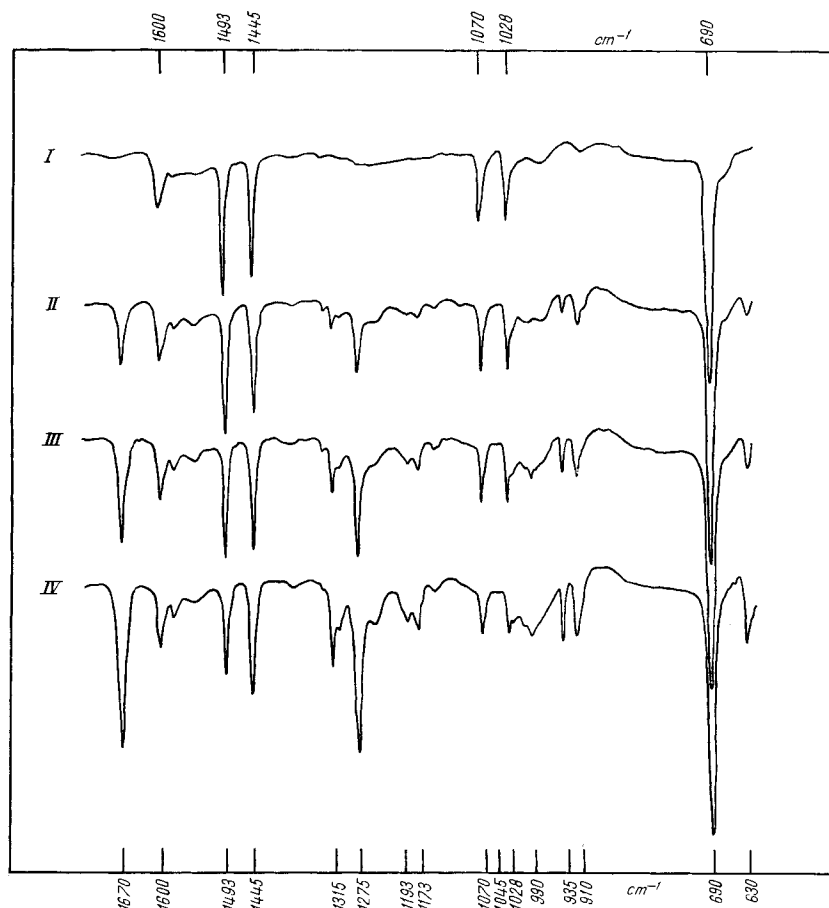


Fig. 4. Spectres d'absorption (procédé habituel)

I: Sp. de la solution 0,09M de tétraphényléthylène; bande étalon à 1493 cm^{-1} . II: sp. de la sol. ozonée 10', c_{O_3} 1,4%, degré d'oz. 12%. III: sp. de la sol. ozonée 20', c_{O_3} 1,4%, degré d'oz. 22%. IV: sp. de la sol. ozonée 40', c_{O_3} 1,5%, degré d'oz. 44%.

Résultats obtenus aux différentes étapes des ozonations. Voir tableau ci-dessous. Les abréviations en tête des colonnes ont les significations suivantes: c_1 : concentration initiale en tétraphényléthylène des solutions; d. oz.: degré d'ozonation; $O_3c.$: ozone consommé; T.c.: tétraphényléthylène consommé; B.p.: benzophénone produite; B.p./ $O_3c.$: rendement de production de la benzophénone rapporté à l'ozone consommé; B.p./T.c.: rendement de production de la benzophénone rapporté au tétraphényléthylène consommé; O.a.: oxygène actif représentant les composés peroxydiques produits; O.a./ $O_3c.$: rendement de l'oxygène actif rapporté à l'ozone consommé. Concentrations en O_3 du gaz d'ozonation et durées d'ozonation, v. légendes des

fig. 2 et 4. Les quantités des corps produits ou consommés sont toujours exprimées en mmoles, sauf les produits peroxydiques qui sont exprimés, dans leur ensemble, en nombre de mat.-g d'oxygène actif.

c_1	d. oz.	O ₃ c.	T. c.	B. p.	$\frac{B.p.}{O_3 c.}$	$\frac{B.p.}{T. c.}$	O. a.	$\frac{O. a.}{O_3 c.}$
0,05M	55%	1,10	0,96	1,32	1,20	1,38	1,04	0,95
»	88%	1,68	1,54	1,80	1,07	1,17	0,60	0,36
0,09M	12%	0,42	0,32	0,45	1,07	1,07	0,23	0,55
»	22%	0,80	0,64	0,99	1,24	1,44	0,36	0,45
»	44%	1,60	1,50	2,12	1,38	1,41	0,92	0,58

Dans les conditions de nos opérations, la benzophénone est le principal produit de l'ozonation. Les rendements en benzophénone, rapportés soit à l'ozone, soit au tétraphényléthylène augmentent d'abord avec le degré d'ozonation pour diminuer ensuite aux ozonations poussées, où le rendement en produits peroxydiques est particulièrement faible. Les nombres de molécules des produits formés et des produits consommés ne sont pas reliés entre eux par des proportions simples. Cependant un examen attentif permet de dégager quelques régularités touchant notamment les bilans d'utilisation, d'une part, des noyaux benzéniques provenant du tétraphényléthylène et, d'autre part, des atomes O de l'ozone. En effet, on compte que le nombre des noyaux benzéniques existant dans le tétraphényléthylène (soit deux paires par molécule) se retrouve dans la benzophénone (une paire par molécule) et dans les produits peroxydiques (une paire par atome O actif, correspondant à une molécule de peroxyde monomère). Les valeurs mesurées montrent qu'un peu plus des 2/3 de ces noyaux sont dans la benzophénone, et le reste, dans les produits peroxydiques; ce qui est en rapport avec la formation privilégiée de la benzophénone. Quant aux atomes O fixés, leur nombre représente à peu près les $\frac{3}{4}$ de ceux de l'ozone consommé. L'ozone intervient donc dans la réaction autrement que seulement par son O actif; ceci serait un argument en faveur de l'hypothèse de la formation d'un ozonide primaire très instable.

Nous remercions M. le professeur B. Susz, directeur du Laboratoire de Chimie Physique, des grandes facilités qu'il nous accorde dans nos travaux expérimentaux; nous sommes reconnaissants aussi à M. CH. HERSCHMANN, ancien chef de travaux de chimie technique, de son aide qui nous est précieuse.

RÉSUMÉ

Il est démontré spectrographiquement que l'ozonation du tétraphényléthylène n'aboutit pas à un ozonide.

La prise d'un spectre par le procédé différentiel met en évidence, de façon plus nette que par la simple confrontation de deux spectres, les bandes des composés benzophénone et produits peroxydiques, formés par l'ozonation du tétraphényléthylène.

En associant, pour les différentes étapes, aux données spectrographiques, des données chimiques, on a établi les rendements de production de la benzophénone et des composés peroxydiques, rapportés à l'ozone et au tétraphényléthylène. On trouve ainsi notamment que la benzophénone est le produit principal de l'ozonation.

Dans les ozonations poussées, les solutions deviennent instables, de nouvelles bandes se manifestent sur les spectres, même après l'arrêt de l'ozonation; en sorte que les résultats obtenus ne correspondent plus à l'ozonation proprement dite.

Si dans les ozonations étudiées les nombres des molécules des produits, resp. formés et consommés, ne sont pas reliés par des proportions simples, il se dégage cependant, pour des degrés d'ozonation modérés, quelques régularités touchant les bilans d'utilisation des groupes benzéniques du tétraphényléthylène et des atomes O de l'ozone.

Laboratoire de Chimie physique de l'Université de Genève

140. Untersuchungen über Aromastoffe

3. Mitteilung¹⁾

Die Isolierung von Geraniol aus Himbeeren

von E. Sundt und M. Winter

(26. IV. 60)

In einer der ersten veröffentlichten Untersuchungen des natürlichen Himbeeraromas von ELZE²⁾ wurde unter anderem der Terpenalkohol Nerol isoliert. ELZE hat nach seinen Angaben mit einem aus reifen Himbeeren gewonnenen Extrakt gearbeitet. Nerol wurde in Form seines Diphenylurethans und seines Tetrabromids identifiziert. COPPENS & HOEJENBOS³⁾ konnten aber 1939 bei ihrer eingehenden Himbeeranalyse die Anwesenheit von Nerol nicht bestätigen. Ebenso konnte später BOHNSACK⁴⁾ kein Nerol in den Himbeeren nachweisen, und er vermutet, dass ELZE nicht einwandfreien Himbeersaft für seine Untersuchung verarbeitet hat.

In unserer ersten analytischen Arbeit über die Himbeeraromastoffe, ausgeführt vor 20 Jahren (vgl. 1. Mitteilung⁵⁾), konnte ebenfalls kein Nerol isoliert werden.

Im Verlaufe einer neuen Himbeeranalyse, über die später eingehender berichtet werden soll, ist es uns gelungen, das Stereoisomere des Nerols, das Geraniol, zu identifizieren. In Anbetracht der Diskussionen in früheren Arbeiten³⁾⁴⁾ über diese Frage möchten wir dieses Resultat schon jetzt kurz mitteilen.

Als Ausgangsmaterial für unsere Analyse verwendeten wir Extrakte von frischen Himbeerdestillaten. Nach Abtrennung der sauren Bestandteile mit Natriumcarbonatlösung in der Kälte wurden die Carbonylverbindungen mit GIRARD-T-Reagens entfernt. Die Alkoholkomponenten wurden nach Umsetzen in üblicher Weise⁶⁾ (nur mit dem Unterschied, dass in absolutem Äther statt Benzol gearbeitet wurde) mit 3,5-Dinitrobenzoylchlorid als Dinitrobenzoesäureester erfasst.

Die weitere Auftrennung und Reinigung der Benzoate geschah mittels Chromatographie. Die einzelnen Fraktionen des Säulenchromatogramms wurden papier-

¹⁾ 2. Mitteilung: *Helv.* **41**, 372 (1958).

²⁾ E. ELZE, *Riechstoffindustrie* **4**, 72 (1929).

³⁾ A. COPPENS & L. HOEJENBOS, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas* **58**, 675 (1939).

⁴⁾ H. BOHNSACK, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **75**, B 72 (1942).

⁵⁾ H. SCHINZ & C. F. SEIDEL, *Helv.* **40**, 1839 (1957).

⁶⁾ T. REICHSTEIN, *Helv.* **9**, 799 (1926).