

Recherches sur l'oxydation au moyen de l'ozone III. Obtention de la méthyl-vanilline, de l'héliotropine et de l'aldéhyde anisique

par E. Briner, H. v. Tschärner et H. Paillard.

(10. VI. 25.)

Dans un mémoire précédent¹⁾, nous avons développé quelques généralités concernant l'emploi rationnel de l'ozone comme agent d'oxydation, en notant les avantages et les inconvénients de cet emploi. Nous avons tout spécialement souligné le fait que, jusqu'à présent, le chimiste s'était exclusivement préoccupé du rendement de production du corps à obtenir. Or, du point de vue technique, il faut aussi considérer l'utilisation de l'oxydant en lui-même surtout lorsqu'il s'agit d'un agent tel que l'ozone dont le prix de revient, bien que faible, n'est pas cependant négligeable, et qui, de plus, ne peut se conserver. En étudiant l'obtention de la vanilline²⁾ et du camphre³⁾, il a été reconnu que l'on pouvait, pour ces corps, beaucoup améliorer les rendements de l'ozonation, tout en se servant d'un ozone relativement concentré, en opérant à basse température et dans des dissolvants appropriés (tétrachlorure de carbone). La présente notice résume les résultats enregistrés⁴⁾ dans l'étude d'autres systèmes ayant conduit à des constatations instructives pour le problème général de l'ozonation. Les méthodes de travail et l'appareillage sont, à peu de chose près, conformes à la description qui en a été donnée dans le premier mémoire.

I

OZONATION COMPARATIVE DE L'ISOEUGÉNOL ET DU MÉTHYL-ISOEUGÉNOL.

Les recherches de *Fr. Fichter* et de *Arn. Christen*⁵⁾ ont montré que, lors de l'oxydation électrolytique d'un dérivé du benzène, la présence de l'hydroxyle phénolique favorise la formation de résines, au détriment naturellement du rendement de l'opération; la preuve en est dans l'amélioration du rendement qui se produit lorsqu'on opère sur un corps dont le groupement phénolique a été alcoylé. Il y avait intérêt, comme a bien voulu nous le suggérer le Prof. *Fichter*, à examiner si un phénomène semblable se manifeste dans le cas de l'oxydation au moyen de l'ozone. A cet effet, nous avons procédé à divers essais comparatifs d'ozonation dans les mêmes conditions que celles trouvées

¹⁾ E. Briner, R. Patry et E. de Luserna, *Helv.* **7**, 62 (1924).

²⁾ E. Briner, R. Patry et E. de Luserna, *loc. cit.*

³⁾ E. Briner, T. Egger et H. Paillard, *Helv.* **7**, 1018 (1924).

⁴⁾ Voir pour plus de détails H. v. Tschärner, thèse Genève 1925.

⁵⁾ *Fr. Fichter* et *Arn. Christen*, *Helv.* **8**, 332 (1925).

les meilleures dans le travail précédemment cité. Le dosage de la vanilline et de la méthyl-vanilline a été effectué comme suit: l'opération terminée, la solution de vanilline ou de son dérivé méthylé a été traitée avec une liqueur concentrée de bisulfite de soude; on évite ainsi la résinification qui commencerait de suite; en effet, si on laisse la solution de vanilline exposée à l'air, elle prend très rapidement une coloration brune; ce traitement est renouvelé 3 ou 4 fois. Les solutions bisulfitiques réunies sont ensuite décomposées par l'acide sulfurique à 50%; la vanilline, ou la méthyl-vanilline, mise en liberté, est extraite à l'éther, l'extrait évaporé, et l'aldéhyde pesée après dessiccation en présence d'acide sulfurique.

Le tableau suivant contient les résultats de nos essais, dont les conditions communes sont: Système soumis à l'ozonation, 3 gr. d'isoeugénol ou de méthyl-isoeugénol dissous dans 50 à 60 cm³ de tétrachlorure de carbone; débit du courant gazeux ozoné, 6 lit./heure; température —15°.

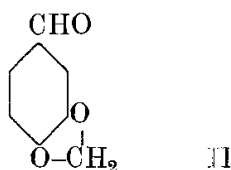
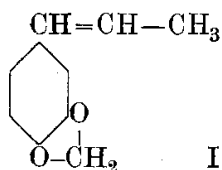
Durée en minutes	Conc. O ₃ en % vol.	Gr. Vanilline produite	Gr. Méthyl-vanilline produite
90	7,2	0,52	0,94
60	9,3	0,45	0,80
90	9,3	0,63	1,35

On constate que, toutes choses égales, l'ozonation du méthyl-isoeugénol fournit de meilleurs rendements que celle de l'isoeugénol; c'est donc un phénomène analogue à celui qui s'est produit dans l'oxydation par voie électrolytique étudiée par *Fr. Fichter* et *A. Christen*.

II

OBTENTION DE L'HÉLIOTROPINE PAR OZONATION DE L'ISOSAFROL.

La préparation de l'héliotropine (II) par ozonation de l'isosafrol (I)



a fait l'objet de diverses publications¹⁾ dont aucune ne fournit de données bien précises sur le rendement. *Shoichiro Nagai*²⁾, en travaillant avec un ozone de 2—3% et un courant gazeux de 12 à 40 litres par heure, annonce être arrivé à un rendement de 85% en aldéhyde. Il prend comme dissolvant un mélange de tétrachlorure de carbone, de tétrachloréthane, de chloroforme, et d'éther de pétrole, dans lequel l'ozonide

¹⁾ Notamment *Otto*, Ann. chim. [7] **13**, 77 (1898); *Otto* et *Verley*, D. R. P. 97 620 (1895); *Trillat*, C. r. **133**, 822 (1901).

²⁾ *Shoichiro Nagai*, J. Chem. Ind. Japan, **25**, 631—652 (1922).

formé est insoluble et se précipite de suite. Dès que cet ozonide s'est séparé, il ajoute de nouveau de l'isosaflrol et par cette méthode il arrive à soustraire l'aldéhyde à l'oxydation ultérieure en acide. Mais ce mode opératoire doit sans doute entraîner une forte consommation d'ozone, sur laquelle l'auteur ci-dessus ne donne aucun renseignement.

Comme dissolvant nous avons utilisé le tétrachlorure de carbone qui permet d'opérer à basse température. Le traitement par l'ozone et l'extraction de l'aldéhyde se font exactement de la même manière que dans le cas de la vanilline et de la méthyl-vanilline. On dissout 2 gr. d'isosaflrol dans 30 à 40 cm³ de tétrachlorure de carbone et l'on fait passer dans le mélange un courant d'oxygène ozoné à raison de 6 litres par heure. On agite avec une lessive de bisulfite et au bout de quelques minutes la combinaison bisulfitique se prend en masse. Elle cristallise beaucoup plus facilement que celle de la méthyl-vanilline. On filtre ce précipité, le lave avec du tétrachlorure de carbone, l'essore à la trompe et le décompose par l'acide sulfurique étendu. L'héliotropine obtenue se présente sous forme de cristaux incolores que l'on pèse; exposés à l'air, ils se transforment assez vite en acide pipéronylique. Cet acide se produit d'ailleurs en grande quantité lors de l'ozonation. Les résultats de notre observation sont consignés dans les tableaux suivants, dans lesquels nous entendons sous le nom de rendement d'ozonation les proportions en % de l'ozone ayant servi à l'oxydation désirée (ici l'oxydation de l'isosaflrol) et sous le nom de rendement chimique, les proportions en % de l'isosaflrol transformé en héliotropine.

Durée en minutes	Température + 20°. Concentration d'ozone en % vol. 6,9—7,2.		Température - 15°. Concentration d'ozone en % vol. 6,9.	
	Rend. de l'ozonation	Rendement chimique	Rend. de l'ozonation	Rendement chimique
20	49,7	24,3	53,4	27
30	58,3	46,0	58,3	46
35	50,8	46,7	48	43,2
40	41,1	37,8	33	33,4
60	22,5	29,1	19,9	27,5
90	12,8	24,3	12,8	22,6

Ainsi qu'on le voit les rendements passent par un maximum, comme cela s'est produit souvent dans nos essais. En ce qui concerne le rendement de l'ozonation, la valeur plus faible que l'on trouve généralement après une courte durée est due à la solubilisation d'une partie de l'ozone dans le dissolvant et peut-être aussi à un certain retard dans le commencement de l'oxydation. D'autre part, le rendement chimique passe par un maximum parce que, ainsi qu'on l'a déjà noté pour le camphre, la prolongation de l'opération contribue à transformer des proportions de plus en plus fortes d'héliotropine en acide.

Lorsque l'on passe de la température $+20^{\circ}$ à la température -15° , les rendements d'ozonation et les rendements chimiques sont sensiblement du même ordre de grandeur à durée et concentration en ozone égales. Le refroidissement n'a donc pas exercé, comme dans les cas précédemment étudiés, d'influence favorable. La raison en est qu'ici l'utilisation meilleure de O_3 s'est manifestée surtout au bénéfice de l'oxydation ultérieure de l'aldéhyde en acide. Nous donnons dans les deux tableaux suivants encore quelques résultats présentant un certain intérêt.

Température -15° . Concentration d'ozone en % vol. = 9,8

Durée en minutes	Rendement de l'ozonation	Rendement chimique
20	40,8	29,1
30	34,3	36,1
35	33,3	41,5
40	27,8	37,2
60	11,4	18,9

Température $+20^{\circ}$. Concentration d'ozone en % vol. = 3,2

Durée en minutes	Rendement de l'ozonation	Rendement chimique
20	49,1	10,8
60	51,3	36,1
90	44,7	40
105	31,1	32,4

Ces chiffres montrent qu'à durée égale l'abaissement de la concentration a pour effet d'augmenter le rendement de l'ozonation. En revanche le rendement chimique maximum en aldéhyde, pour une faible concentration en ozone, est du même ordre de grandeur que dans les autres cas; ce maximum n'est atteint que pour une durée trois fois plus longue, ce qui était à prévoir.

En résumé l'ozonation de l'isosaflor donne de meilleurs résultats lorsqu'on opère à la température ordinaire avec un gaz ozoné à environ 7%. Si l'on veut éviter de trop grandes pertes en ozone, il ne semble guère possible d'élever le rendement chimique au delà de 50%. En effet, si dans ce cas il ne se forme pas de résines, il faut compter avec l'oxydation ultérieure très facile de l'héliotropine.

A un point de vue plus général, cette facile oxydation de l'héliotropine en acide pipéronylique mérite d'être rattachée aux conceptions sur l'oxydation développées récemment par Moureu et Dufraisse¹⁾. Comme ces auteurs l'ont indiqué eux-mêmes, la vanilline, dont on connaît la résistance à l'oxydation, serait protégée par la présence de l'hydroxyle phénolique fonctionnant comme „antioxygène“. La

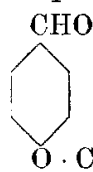
¹⁾ Moureu et Dufraisse, C. r. **174**, 258 (1922).

méthylvanilline paraît beaucoup plus facilement oxydable puisque *Fr. Fichter* et *Arn. Christen*¹⁾ ont constaté la formation notable d'acide vératrique (12,7%) dans l'oxydation électrolytique du méthylisoeugénol en méthylvanilline.

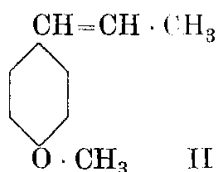
III.

OBTENTION DE L'ALDÉHYDE ANISIQUE PAR OZONATION DE L'ANÉTHOL.

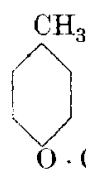
Ce produit connu dans le commerce sous le nom d'aubépine artificielle se prépare par oxydation de l'essence d'anis; c'est le principe constituant de cette essence, l'anéthol (II) qui est transformé en aldéhyde anisique (I). On peut également l'obtenir par oxydation de l'éther méthylique du p-crésol (III).



I



II



III

Dans le travail précédemment cité, *Fr. Fichter* et *Arn. Christen* on étudié l'oxydation électrolytique de l'anéthol qui fournit de l'aldéhyde et de l'acide anisiques. Quant à la préparation de l'aldéhyde anisique par ozonation de l'anéthol, elle est décrite par *Otto*²⁾. Dans nos recherches, nous avons successivement soumis à l'ozone l'anéthol et l'éther méthylique du p-crésol.

a) Ozonation de l'anéthol.

Le mode de travail et l'extraction de l'aldéhyde de sa solution sont exactement les mêmes que dans le cas de l'héliotropine. Il est cependant nécessaire de décomposer le composé bisulfite par le carbonate de sodium, l'acide anisique qui se forme en grande quantité lors de l'ozonation, n'étant soluble ni dans le tétrachlorure de carbone ni dans l'eau acidulée. Nous avons opéré sur une dissolution de 3 gr. d'anéthol dans 30 à 40 cm³ de tétrachlorure de carbone avec un courant d'oxygène ozoné de 6 litres par heure.

Le tableau suivant indique les rendements en fonction de la durée à deux températures, concentration du gaz ozoné 7% O₃ en vol.

Durée en minutes	Température + 20°.		Température - 15°	
	Rendt. de l'ozonation	Rendt. chimique	Rendt. de l'ozonation	Rendt. chimique
20	49,7	16,2	35,3	10,8
45	57,0	39,8	53,8	32,5
60	53,0	48,8	54,0	49,9
90	29,8	39,8	21,7	26,3
105	14,9	22,4	—	—

¹⁾ Loc. cit.

²⁾ *Otto*, Ann. chim. [7] **13**, 77 (1898); *Otto*, L'industrie des parfums, p. 582.

Il ressort des chiffres ci-dessus que soit à la température de $+20^{\circ}$ soit à celle de -15° , les rendements de l'ozonation et les rendements chimiques présentent chacun un maximum. Ces phénomènes que nous avons déjà constatés à propos de l'héliotropine sont dûs aux mêmes causes: dissolution initiale d'une certaine quantité d'ozone dans le tétrachlorure de carbone et formation de proportions croissantes d'acide.

Les deux tableaux suivants contiennent encore quelques données qui permettent de fixer l'influence de la température et de la concentration.

Température -15° . Concentration d'ozone en % vol. 9,8

Durée en minutes	Rendement de l'ozonation	Rendement chimique
35	53,5	40,5
45	57,2	55,7
60	38,4	49,9

Température $+20^{\circ}$. Concentration d'ozone en % vol. 3,1

Durée en minutes	Rendement de l'ozonation	Rendement chimique
60	30,0	12,6
120	29,0	23,6
150	29,0	38,5
165	40,6	43,4

On voit que pour l'aldéhyde anisique, malgré l'oxydation ultérieure en acide, l'abaissement de température et l'élévation de concentration ont été favorables, quoique à un moindre degré que pour le camphre.

b) Ozonation de l'éther méthylique du para-crésol.

Bien que nous attendant à un résultat négatif, que laisse prévoir la résistance souvent constatée du groupe CH_3 à l'oxydation par l'ozone¹⁾, nous avons cependant soumis à l'action d'un courant d'ozone, à différentes concentrations et à différentes températures, l'éther méthylique du para-crésol. Très vite après le commencement de l'opération nous avons constaté la formation d'iode dans la solution d'iodure de potassium, ce qui prouve que l'ozone ne réagit pas sur l'éther méthylique du para-crésol. Effectivement, nous n'avons pas constaté dans la solution, la moindre trace de la combinaison bisulfite qui aurait révélé la formation de l'aldéhyde anisique.

¹⁾ Cette résistance s'est manifestée une fois de plus dans le traitement par l'ozone de l'ortho-toluène sulfamide (*Briner et Visinand*, recherches inédites), lequel traitement n'a pas fourni la moindre trace de saccharine. En revanche par l'oxydation électrolytique de l'ortho-toluène sulfamide, *Fr. Fichter et H. Loewe* (*Helv.* **5**, 60 (1922)) ont obtenu la saccharine avec des rendements satisfaisants.

Ainsi d'une façon générale l'effet utile de l'ozone est conditionné par la présence d'une chaîne latérale non saturée. Cette chaîne non saturée se prête à la formation d'un ozonide, lequel précède la production du composé stable que l'on cherche à obtenir. Une fois de plus on relèvera ici l'effet favorable qu'exerce, sur une transformation chimique, la possibilité de formation de corps intermédiaires: c'est encore là un nouvel exemple en faveur des idées théoriques formulées par *Kekulé*, *Van't Hoff* et *Ph. A. Guye*¹⁾, d'après lesquelles les réactions de substitution sont généralement précédées de réactions d'addition.

Ces recherches ont bénéficié d'une subvention accordé par l'Aluminium-Fonds Neuhausen. Nous nous permettons d'exprimer ici nos plus vifs remerciements au Comité de cette Fondation.

Laboratoire de Chimie technique et théorique de l'Université de Genève.
Mai 1925.

Considerazioni circa alcuni elementi della fertilità del suolo nel Cantone Ticino.

(In rapporto a „Das eiserne Gesetz des Tessins“)

di **A. Verda.**

(Comunicato del Laboratorio Chimico cantonale).

(9. V. 25.)

Il mio carissimo amico Ing. *Mansueto Pometta* ha pubblicato recentemente nel Bolletino della Nuova Società Elvetica uno studio accurato delle condizioni del nostro Cantone, specialmente in riguardo all' Agricoltura ed alla Selvicoltura ed ha messo in speciale evidenza le difficoltà enormi di varia natura contro quali urta ogni tentativo di sviluppo agricolo del nostro paese, difficoltà che costituiscono secondo lui una vera e propria „legge ferrea“.

Il Cantone Ticino ha una zona improduttiva di ben 33,2%, cioè superiore di 8% alla media svizzera che è di 25,2, media che è già per sé deficientissima. La zona produttiva spettante all' Agricoltura propriamente detta è poi inferiore di ben 11,6% alla media svizzera, mentre la parte toccante alla Selvicoltura è superiore di 3,6% alla media svizzera.

Nella zona riservata all' Agricoltura, quali sono le condizioni di fertilità del suolo, quale lo spessore dell' humus ed infine quale la composizione chimica del terreno coltivo? L'autore stesso risponde alle prime questioni, dimostrando come, contro ogni rosea illusione, di affrettati visitatori ed ammiratori superficiali delle nostre regioni,

¹⁾ J. chim. phys, **8**, 119 (1910).