

s'attendre à la trouver double. Nous avons déterminé le spectre *Raman* de ce produit avec une fente du spectrographe d'ouverture de plus en plus faible, jusqu'à 0,008 mm. La dispersion sur la plaque était de 150 cm⁻¹ par mm., l'agrandissement des microphotogrammes 10. Ces microphotogrammes n'ont pas changé d'aspect. La fréquence *Raman* est représentée par une pointe, qui est restée très nette, sans aucun dédoublement; mais d'autre part la « raie » *Raman* a conservé sa largeur primitive. Nous nous proposons d'approfondir cette question par l'étude des isomères après séparation.

Le spectre de l'anéthol naturel ne se distingue de celui de l'estragol isomérisé que par quelques fréquences secondaires. Le produit naturel est un composé trans. Ici encore nous n'avons trouvé qu'une fréquence pour la double liaison propénylique. Malgré le traitement brutal auquel a été soumis l'estragol (pendant l'isomérisation), le spectre obtenu pour l'anéthol correspondant est parfaitement dépourvu de fond continu, alors que pour l'iso-eugénol, l'iso-safrol et le méthyl-iso-eugénol, le fond continu était très intense. Il tient donc à la nature des substances étudiées. Ce fond continu nous a obligé quelquefois à travailler avec des solutions, qui donnent de meilleurs résultats que les corps purs.

Genève, mars 1936.

Laboratoire de Chimie technique, théorique,
et d'Electrochimie de l'Université de Genève.

79. Spectre Raman et réactions de décomposition de quelques ozonides : ozonides de méthyl-iso-eugénol, de méthyl-eugénol, d'éthyl- eugénol, de maléate d'éthyle et de fumarate d'éthyle

par E. Briner, E. Perrottet, H. Paillard et B. Susz.

(28. III. 36.)

Selon *Harries*¹⁾, la molécule d'ozone peut s'ajouter à la double liaison en donnant l'ozonide de constitution suivante :



Cette constitution ne rend pas compte d'une manière satisfaisante des propriétés des ozonides et du mode de décomposition de ces corps.

¹⁾ Les travaux de *Harries* sur l'ozonation des composés organiques ont été réunis dans l'ouvrage: *Untersuchung über das Ozon und seine Einwirkungen auf organische Verbindungen*, Berlin 1916.

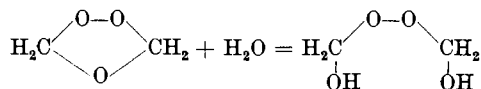
D'après *Staudinger*¹⁾, l'ozone se fixerait d'abord sur la double liaison pour donner, comme l'avait déjà envisagé *Erdmann*²⁾, le composé:



Ce corps, désigné par *Staudinger* du nom de molozonide, étant instable, se transformerait en iso-ozonide stable:



La constitution proposée par *Staudinger* explique que l'on ne puisse obtenir des dérivés glycoliques par réduction des ozonides. Elle permet d'autre part d'interpréter facilement la production constatée³⁾ de peroxyde à partir de l'ozonide. Cette production répond à l'équation ci-dessous qui se rapporte à la formation du dioxy-méthylperoxyde à partir de l'ozonide d'éthylène:



Selon cette constatation, l'ozonide pourrait donc être considéré comme un anhydride de peroxyde.

Cette manière de voir a trouvé une confirmation dans la préparation, réalisée par *Rieche*⁴⁾ d'un ozonide de butylène par déshydratation du di-oxy-éthylperoxyde. Dans ce mémoire, cet auteur montre aussi que la constitution proposée par *Staudinger* permet de rendre compte du fait qu'une petite quantité d'eau peut être capable de scinder complètement l'ozonide en aldéhyde et en acide. *Rieche* a signalé en outre⁵⁾ que la réfraction moléculaire, le parachor et le spectre d'absorption de l'ozonide de butylène sont en faveur de la formule des ozonides proposée par *Staudinger*.

Les spectres *Raman* ont été utilisés, comme on sait, avec succès dans les problèmes de constitution. Il nous a paru intéressant de déterminer ces spectres pour un certain nombre d'ozonides susceptibles d'être préparés facilement et manipulés sans danger d'explosion.

Au sujet des spectres *Raman* des ozonides, il convient de faire l'observation générale suivante: les ozonides, tels qu'on les obtient par ozonation des corps à double liaison éthylénique ne pourront jamais

¹⁾ B. 58, 1088 (1925).

²⁾ J. pr. [2], 85, 78 (1912).

³⁾ E. Briner et Schnorf, Helv. 12, 154 (1929).

⁴⁾ Z. angew. Ch. 45, 441 (1932).

⁵⁾ Alkylperoxyde und Ozonide, Leipzig (1931).

être absolument purs. En effet, l'action oxydante énergique de l'ozone peut donner naissance à des produits d'oxydation autres que les ozonides. C'est ainsi que l'on constate quelquefois dans l'ozonation le dégagement d'un peu d'acide carbonique. Il s'agit là de réactions de combustion que l'on atténue en opérant l'ozonation sur les corps en solution et avec de l'ozone à faible concentration.

Il est possible aussi que l'ozone réagisse avec une partie des molécules pour former des peroxydes¹⁾. D'autre part, il n'est pas indiqué de pousser l'ozonation trop loin, sous peine de trouver, dans les produits d'ozonation, après hydrolyse des quantités d'acide plus fortes que ne l'indique une scission normale. Or, si l'on ne pousse pas l'ozonation jusqu'au bout, il y aura toujours, dans le système, un peu du corps à double liaison non transformé. Enfin les ozonides subissent avec le temps des transformations internes. Elles se manifestent généralement par un accroissement de la viscosité. Dans plusieurs cas, l'évolution des ozonides est accompagnée d'un dégagement gazeux²⁾ et de changements dans leur chaleur de combustion³⁾.

Comme l'ont établi *Harries* et ses collaborateurs, la coupure des ozonides s'accomplit selon différentes réactions simultanées, dont la principale aboutit à la formation d'une molécule d'aldéhyde et d'une molécule d'acide par molécule d'ozonide scindée. Mais, du fait des autres réactions, la teneur du système en ozonide ne sera pas donnée exactement par les quantités d'aldéhyde ou d'acide produites lors de la décomposition totale de l'ozonide. Cependant la valeur ainsi obtenue peut être considérée comme une limite inférieure de la quantité d'ozonide formé.

Pour l'évaluation de la teneur en ozonide, nous avons eu recours aussi à la mesure de la quantité d'ozone absorbé. Cette mesure a été faite en opérant selon la technique élaborée dans ce laboratoire pour l'ozonation quantitative⁴⁾. Mais cette donnée ne correspond pas non plus exactement à l'ozonide formé puisqu'une partie de l'ozone peut être consommée pour d'autres fins que la production d'ozonide; on peut admettre néanmoins qu'elle représente une limite supérieure.

¹⁾ En outre, l'ozone peut réagir avec le dissolvant ou être détruit, en quantités appréciables s'il est concentré, par le barbotage. La quantité d'ozone consommée de ce fait peut être établie par un essai à blanc.

²⁾ Cette constatation a été faite par *Briner* et *Schnorf* (loc. cit.) pour les ozonides d'éthylène et de propylène, par *Briner* et *Meier* (Helv. **12**, 529 (1929)) pour les ozonides de butylène, par *Briner*, *Denzler* et *Paillard* (Helv. **16**, 800 (1933)) pour les ozonides de l'acide oléique et de l'huile de lin.

³⁾ Les changements dans les chaleurs de combustion des ozonides ont été constatés pour l'ozonide d' α -terpinéol (*E. Briner*, *M. Mottier* et *H. Paillard*, Helv. **13**, 1030 (1930)), et pour l'ozonide de l'acide oléique (*E. Briner*, *C. Denzler* et *H. Paillard*, Helv. **16**, 800 (1933)).

⁴⁾ *E. Briner* et *H. Biedermann*, Helv. **15**, 1227 (1932).

Pour l'interprétation des spectres *Raman* des ozonides, il y aura lieu de tenir compte des considérations qui viennent d'être exposées. Malgré ces réserves, les changements apportés au spectre *Raman* par l'ozonation pourront donner quelques renseignements sur la constitution des ozonides. C'est là le but qui a été poursuivi en étudiant les spectres *Raman* des ozonides de méthyl-iso-eugénol¹), de méthyl-eugénol, d'éthyl-eugénol, de maléate d'éthyle et de fumarate d'éthyle, et, parallèlement, le mode de décomposition de ces corps²). Les recherches se poursuivent sur d'autres ozonides.

OZONIDE DE MÉTHYL-ISO-EUGÉNOL.

Ozonation du méthyl-iso-eugénol.

Ozonide en solution dans le tétrachlorure de carbone.

Solution ozonée: 20 gr. (112 millimol.-gr.) de méthyl-iso-eugénol dans 50 cm³ de CCl₄.

Débit de l'oxygène ozoné: 10 litres-heure; concentration en volume de O₃: 5,1%; température 0°—5°; durée: 6 heures 15 minutes; quantité de O₃ consommée: 95 millimol.-gr.

L'absorption de l'ozone est complète sauf vers la fin de l'essai; c'est ce que montre le rapport ozone consommé/ozone ayant circulé: 0,99, très voisin de l'unité.

Une partie de la solution a servi à la détermination du spectre *Raman*. D'autres parties ont été étudiées au point de vue du mode de décomposition de l'ozonide; les chiffres donnés ci-après se rapportent à la totalité de la solution.

*Oxygène actif*³) (dosé par réaction avec KI, puis titrage par le thiosulfate après acidification de la liqueur): 5,4 milliat.-gr. D'une façon générale, il a été observé que la quantité d'oxygène actif diminue avec le temps (évolution des ozonides).

Méthyl-vanilline (dosage par le bisulfite). 13,5 gr. soit 81 millimol.-gr. Rendement d'ozonation: méthyl-vanilline trouvée/méthyl-vanilline calculée d'après l'ozone consommé: 79%. Rendement chimique méthyl-vanilline/méthyl-iso-eugénol: 72,5%.

Hydrolyse chaude. La solution après ozonation a été traitée par de l'eau à ébullition pendant 9 heures, sous reflux. La solution aqueuse a été séparée de CCl₄ par décantation, puis analysée:

Acidité totale (par titrage): 70,5 (en millimol.-gr. d'acide monobasique).

Aldéhydité totale (par la méthode au bisulfite): 2,1 (exprimée en millimol.-gr. de monoaldéhyde).

Acide méthyl-vanillique resté en solution dans CCl₄: 5,3 millimol.-gr.

Une opération a été faite dans des conditions à peu près identiques en vue de déceler la formation d'acide carbonique; elle a donné 0,6 millimol.-gr. de CO₂.

Un troisième essai portant plus spécialement sur la détermination des acides a donné les résultats suivants:

Solution ozonée: 20 gr. (112 millimol.-gr.) de méthyl-iso-eugénol dans 50 cm³ de CCl₄. Débit de l'oxygène: 10 litres/heure; concentration de l'ozone: 3,45%; durée: 6 heures, température: 0°—5°; quantité d'ozone consommée: 62 millimol.-gr.

¹) Nous avons soumis à l'ozonation les dérivés alcoylés de l'iso-eugénol et de l'eugénol, car il est bien connu que la présence du groupe phénolique favorise la formation des résines en diminuant de ce fait les rendements de l'ozonation. Voir sur ce sujet, E. Briner, H. v. Tscharnier et H. Paillard, *Helv.* **8**, 406 (1925).

²) Le spectre *Raman* et la réaction de décomposition de l'ozonide de méthyl-iso-eugénol ont fait l'objet d'une note préliminaire: E. Briner et E. Perrotet, *C. R. Soc. Phys. et Hist. Nat. Genève* **52**, 283, 1935.

³) Pour plus de détails concernant les méthodes d'analyse utilisées, voir thèse de E. Perrotet, Genève, 1936.

Oxygène actif: 5 milliat.-gr.

Hydrolyse chaude: Durée 9 heures;

Acidité totale: 54,3 millimol.-gr.

Acidité formique (déterminée par la méthode au calomel de Greeve¹): 7 millimol.-gr. Cette acidité provient, soit de l'acide formique, présent comme tel, soit de l'oxydation, pour les besoins de l'analyse, de l'aldéhyde formique.

Acidité acétique (par différence entre l'acidité totale et l'acidité formique): 47,3 millimol.-gr.

Aldéhydité totale: 7 millimol.-gr.

Les résultats ci-dessus montrent, en ce qui concerne l'ozonide de méthyl-iso-eugénol, l'impossibilité, relevée déjà dans la partie introductive, d'obtenir un ozonide pur. Notons encore pour l'étude ultérieure de la constitution des ozonides que l'oxygène actif trouvé ne représente qu'une faible partie de celui qui correspond à l'ozone fixé.

Teneur en ozonide du produit étudié pour le spectre Raman. — Si l'on admet que la quantité d'ozonide formé correspond à la quantité de méthyl-vanilline trouvée, la solution renfermerait, dans 50 cm³ de tétrachlorure de carbone, 81 millimol. d'ozonide, ou 19 gr., soit 38 gr. dans 100 cm³ (38 %) ²). Comme il l'a été indiqué précédemment cette valeur constitue une limite inférieure.

Si l'on suppose que l'ozone absorbé est entièrement consommé pour la formation de l'ozonide, la quantité d'ozonide est de 95 millimol.; la solution renfermerait 95 millimol. d'ozonide dans 50 cm³ de tétrachlorure de carbone, soit 22,5 gr. (45 %). Cette valeur (voir plus haut) est une limite supérieure. Ces estimations impliquent naturellement que l'ozonide ne s'est pas décomposé pendant l'ozonation même.

Le troisième essai a révélé, dans les produits de décomposition de l'ozonide, de l'acide formique (7 millimol.); or cet acide ne peut se produire dans la scission normale de l'ozonide de méthyl-iso-eugénol. Nous en concluons que la chaîne latérale a été fragmentée selon un processus différent ou comme l'a trouvé Brus³) pour les phénols, que le noyau benzénique a été ozoné.

Spectres Raman.

Les spectres *Raman* ont été obtenus dans les mêmes conditions que celles indiquées dans l'article précédent⁴).

Nous énumérons ci-après, avec leurs intensités relatives (chiffres donnés entre parenthèses), les fréquences en cm⁻¹ observées après l'élimination des fréquences du dissolvant; les points d'interrogation indiquent que la raie n'est pas certaine.

Pose de 48 heures avec filtre de m-dinitro-benzène.

372 (5), 511 (1), 572 (1), 636 (2), 835 (1), 952 (1), 1046 (2), 1093 (1), 1148 (2), 1188 (2), 1269 (1), 1276 (1), 1355 (8), 1399 (1), 1432 (1), 1455 (3), 1508 (2), 1592 (10), 1688 (5), 1757 (2).

¹) J. pr. [2], 80, 368—389 (1939), Heidelberg.

²) Nous continuerons à utiliser dans la suite cette désignation pour exprimer la concentration des ozonides dans leurs solutions.

³) Bl. [4], 63, 664 (1933).

⁴) Voir article précédent, B. Susz, E. Perrottet et E. Briner.

Ozonide après élimination du dissolvant.

L'ozonation a été conduite dans les mêmes conditions que dans les essais précédents. L'élimination du dissolvant a été opérée par évaporation sous un vide poussé.

Solution ozonée: 20 gr. (112 millimol.-gr.) de méthyl-iso-eugénol dans 20 cm³ de tétrachlorure de carbone. Durée: 6 heures 30 minutes; concentration de O₃: 4,6%; ozone consommé: 89 millimol.-gr.

Une partie de l'ozonide ainsi isolé a servi à la détermination du spectre *Raman*. Une autre partie de ce produit a été conservé sous vide pendant 18 jours; il n'a pas été constaté de dégagement gazeux. Nous avons observé un accroissement notable de la viscosité. Cet accroissement a été encore plus marqué sur un échantillon abandonné à lui-même pendant 6 semaines. D'une façon générale, ces produits brunissent avec le temps (formation de résines).

Le traitement du produit conservé pendant 18 jours a donné:

Oxygène actif: 1,3 milliat.-gr.

Méthyl-vanilline: 4,8 gr., soit 29 millimol.-gr.

Rendement d'ozonation: 32%. Rendement chimique: 26%.

Hydrolyse chaude: Durée 9 heures.

Acidité totale: 29,4 millimol.-gr. d'acide monobasique.

Acide formique: 6,1 millimol.-gr.

En appliquant le mode d'estimation indiqué plus haut de la quantité d'ozonide, le produit, après élimination du dissolvant, renfermerait, immédiatement après cette élimination, entre 70 et 81 % d'ozonide; mais il faut compter avec l'évolution de cet ozonide, qui, après 18 jours, a donné lieu à des diminutions très notables de tous les produits analysés, oxygène actif, méthyl-vanilline, acidité, etc.

Spectre Raman.

Pose 20 heures avec filtre de m-dinitro-benzène.

372 (2), 634 (1), 838 (2), 1055 (1), 1095 (1), 1146 (2), 1183 (2), 1266 (3), 1348 (4), 1451 (2), 1509 (3), 1592 (10), 1686 (6).

II. OZONIDE DE MÉTHYL-EUGÉNOL.

Ozonation du méthyl-eugénol.

Solution ozonée: 20 gr. (112 millimol.-gr.) de méthyl-eugénol dans 50 cm³ de CCl₄. Débit de l'oxygène ozoné: 10 litres/heure; température: 0°—5°; durée: 6 heures; quantité d'O₃ consommée: 63,5 millimol.-gr.; concentration de O₃: 3,54%.

Absorption de O₃ complète, sauf vers la fin de l'opération.

Oxygène actif: 5 milliat.-gr.

Méthyl-vanilline (dosée par le bisulfite): 6,5 gr., soit 45 millimol.-gr. Rendement d'ozonation: 71%; rendement chimique: 40%.

Hydrolyse chaude: Durée 9 heures.

Acidité totale: 67,5 millimol.-gr.

Acidité formique: 67,4 millimol.-gr.

Aldéhydité totale: 18 millimol.-gr.

Acide-méthyl-vanillique: resté en solution dans CCl₄, 5,6 millimol.-gr.

Une deuxième opération a été effectuée en vue de la détermination du spectre *Raman*.

Solution ozonée: 20 gr. (112 millimol.-gr.) de méthyl-eugénol dans 50 cm³ de CCl₄.

Débit de l'oxygène: 10 litres/heure; température 0°—5°; durée 5 heures 30 minutes; quantité d'O₃ consommée 66,3 millimol.-gr.; concentration de O₃: 3,41%.

Absorption complète sauf vers la fin de l'opération.

Oxygène actif après 48 heures: 2,5 milliat.-gr.

Méthyl-vanilline: 6,15 gr., soit 40 millimol.-gr.;

Rendement d'ozonation 61%; rendement chimique 36%.

Le point de fusion de la méthyl-vanilline obtenue 42°—43°, concorde avec la valeur donnée par la littérature.

On constate que l'ozonation, bien qu'opérée sur du méthyl-eugénol, a fourni de la méthyl-vanilline. La réaction analogue a été constatée par plusieurs auteurs pour l'eugénol, dont l'ozonation donne aussi de la vanilline, quoique avec des rendements moins bons. En ce qui concerne le méthyl-eugénol, la décomposition de son ozonide a donné à *Harries* et *Haarmann*¹⁾ seulement de la méthyl-vanilline. Comme le supposent ces auteurs, qui ont étudié à ce point de vue l'ozonation de l'acétyl-eugénol, l'obtention d'une vanilline et non d'une homovanilline résulterait d'un corps intermédiaire instable (*Harries* et *Haarmann*) qui, par transposition d'un oxygène sur le carbone voisin du noyau, fournirait de la vanilline en libérant de l'aldéhyde formique. On pourrait interpréter sur cette base l'excès d'acide formique que nous avons trouvé: 67 millimol. pour 45 millimol. de méthyl-vanilline.

Quoi qu'il en soit, la teneur en ozonide de la solution résultant du premier essai, estimée comme il l'a été dit plus haut, serait, pour la limite supérieure, de 63,5 millimol. dans 50 cm³ de tétrachlorure de carbone, soit 15 gr. d'ozonide (30%), et, pour la limite inférieure (d'après la méthyl-vanilline), de 10 gr. d'ozonide (20%).

Spectre Raman.

Pose de 24 heures avec filtre de m-dinitro-benzène.

258 (1), 338 (1), 364 (0), 560 (2), 592 (2), 649 (2), 672 (1), 902 (1), 950 (1), 1042 (1), 1143 (3), 1184 (3), 1262 (2), 1288 (1), 1338 (6), 1400 (2), 1434 (1), 1602 (10), 1670 (2), 1755 (4), 2890 (1)? 2904 (1)? 3001 (2)?

III. OZONIDE D'ÉTHYL-EUGÉNOL.

Solution ozonée: 20 gr. (104 millimol.-gr.) d'éthyl-eugénol dans 50 cm³ de CCl₄.

Débit de l'oxygène ozoné: 10 litres/heure: température 0°—5°; durée: 6 heures; quantité d'O₃ consommée: 94,3 millimol.-gr.; concentration: 5,26%.

Absorption complète sauf vers la fin de l'opération.

Oxygène actif: 5,1 milliat.-gr.

Éthyl-vanilline (dosé par le bisulfite): 12,1 gr., soit 76 millimol.-gr.

Rendement d'ozonation 80%; Rendement chimique: 64%.

Hydrolyse chaude: Durée 9 heures.

Acidité totale: 96,7 millimol.-gr.

Acide formique: 98,6 millimol.-gr.

Aldéhydité totale: 37 millimol.-gr.

Acide éthyl-vanillique: 6,7 millimol.-gr.

Une autre opération a été faite dans des conditions identiques en vue de déterminer l'acide carbonique; elle n'en a pas donné de quantités appréciables.

¹⁾ B. 48, 32 (1915).

Mêmes observations que pour le méthyl-eugénol en ce qui concerne la formation de l'éthyl-vanilline et non de l'éthyl-homo-vanilline par ozonation de l'éthyl-eugénol. Teneur de la solution en ozonide, estimée comme on l'a indiqué plus haut: 47% (limite supérieure) 38% (limite inférieure).

Spectre Raman.

Pose 48 heures avec filtre de m-dinitro-benzène.

534 (1), 603 (2), 679 (2), 950 (2), 982 (1), 1032 (3), 1103 (0), 1155 (1), 1195 (1), 1265 (3), 1348 (8), 1392 (2), 1458 (5), 1606 (10), 1660 (1), 1689 (2), 1742 (1), 2896 (1)? 2998 (1)? 3056 (1).

IV. OZONIDE DE MALÉATE D'ÉTHYLE.

Ozonation du maléate d'éthyle.

Solution ozonée: 5,2 gr. (30 millimol.-gr.) de maléate d'éthyle dans 20 cm³ CCl₄.

Durée de l'ozonation: 3 heures 30 min.; débit de l'oxygène ozoné: 10 litres/heure; concentration de O₃: 3,7%; température: 0°—5°; ozone consommé: 28 millimol.-gr.

L'absorption incomplète de l'ozone, nous a obligé à prolonger l'opération (ozone consommé/ozone ayant circulé = 0,75).

Oxygène actif: 5 milliat.-gr.

Hydrolyse à froid: Durée 24 heures.

Acidité totale: 55,9 millimol.-gr. d'acide monobasique.

Acide oxalique total: 54 millimol.-gr.

Rendement d'ozonation: 96%.

Ce rendement a été calculé d'après la quantité d'acide oxalique trouvé; cette quantité a été désignée du nom d'acide oxalique total, car, dans les conditions où l'hydrolyse a été faite (durée 24 heures), l'aldéhyde résultant de la coupure de l'ozonide a été oxydé; cela étant, une molécule d'ozone consommé correspond théoriquement à 2 molécules d'acide oxalique.

Rendement chimique: 90%.

Il est donné par le rapport: acide oxalique total/maléate d'éthyle traité.

Aldéhydité: 28,5 millimol. Celle-ci a été déterminé par la semi-carbazone immédiatement après la mise en contact avec l'eau.

Point de fusion 215°; concorde avec les données de la littérature¹).

Il y a lieu de noter l'absorption lente de l'ozone par le maléate d'éthyle, ce qui est exceptionnel dans l'ozonation d'un corps à double liaison.

Teneur de la solution en ozonide. Limite supérieure, estimée d'après l'ozone absorbé: 28 millimol., soit 6,2 gr. d'ozonide (31%). Limite inférieure, estimée d'après l'acide oxalique produit (à raison de 1 mol. d'ozonide pour 2 mol. d'acide oxalique): 27 millimol., soit 6 gr. (30%).

Spectre Raman de l'ozonide.

Pose de 48 heures avec filtre de m-dinitro-benzène.

256 (1), 357 (0), 389 (1), 500 (0), 582 (1), 864 (4), 924 (1), 956 (2), 1011 (3), 1058 (1), 1105 (3), 1162 (3), 1205 (2), 1252 (10), 1287 (2), 1330 (1), 1390 (3), 1449 (9), 1500 (1), 1653 (10), 1726 (10), 1762 (2), 1821 (0), 1880 (2)? 1890 (2)? 2830 (1), 2926 (1), 2978 (1), 3052 (2).

¹) Points de fusion de l'éther éthylique de la semicarbazone de l'aldéhyde glyoxalique: 210° à 220°.

V. OZONIDE DE FUMARATE D'ÉTHYLE.

Ozonation du fumarate d'éthyle.

Solution ozonée: 5,2 gr. (30 millimol.) de fumarate d'éthyle dans 20 cm³ de CCl₄.
Durée d'ozonation: 3 heures 15 min.; débit de l'oxygène ozoné: 10 litres/heure: concentration de O₃: 3,4%; température 0°—5°; ozone consommé: 30 millimol.-gr.

Absorption de O₃ presque complète (rapport ozone consommé/ozone ayant circulé = 0,96).

Oxygène actif: 0,85 milliat.-gr.

Hydrolyse à froid: Durée 12 heures.

Acidité totale: 62 millimol.-gr. d'acide monobasique.

Acide oxalique total: 47 millimol.-gr.

Rendement d'ozonation: 78% (calculé comme pour le maléate d'éthyle).

Rendement chimique: 78%.

Aldéhydité: 24 millimol.-gr. Cette aldéhydité a été obtenue par traitement au bisulfite et dosage par l'iode du bisulfite non consommé. Dans ces conditions, il s'est produit une coupure réductrice qui doit donner théoriquement 2 aldéhydes par molécule d'O₃ entrée en réaction.

L'absorption de l'ozone par le fumarate d'éthyle est rapide, ce qui est normal dans l'ozonation d'un corps à double liaison. A ce point de vue, les fumarate et maléate d'éthyle se comportent différemment l'un de l'autre.

Teneur en ozonide. Limite supérieure, estimée d'après l'ozone absorbé: 30 millimol., soit 6,6 gr. (33%). Limite inférieure, estimée d'après l'acide oxalique produit: 23,5 millimol. d'ozonide, soit 5,2 gr. (27%).

Spectre Raman.

Pose de 48 heures avec filtre de m-dinitro-benzène.

251 (2), 478 (1), 660 (2), 860 (4), 889 (2), 1029 (3), 1112 (2), 1171 (2), 1210 (6), 1259 (2), 1298 (3), 1388 (3), 1453 (7), 1508 (2), 1640 (2), 1659 (10), 1726 (10), 1763 (2), 1821 (2), 1880 (0)? 2830 (1), 2980 (2), 3049 (3).

REMARQUES SUR LES SPECTRES RAMAN DES OZONIDES.

Comparaison entre les spectres *Raman* des eugénols¹⁾ et de leurs ozonides: La fréquence (1326 cm⁻¹, forte) du méthyl-iso-eugénol disparaît dans l'ozonide de ce corps; elle est remplacée par une fréquence intense également 1355 cm⁻¹. Cette fréquence se retrouve aussi dans les ozonides de méthyl-eugénol (1340 cm⁻¹, forte) et de l'éthyl-eugénol (1348 cm⁻¹, forte).

De même les fréquences de la double liaison de la chaîne latérale allylique (val. moy.: 1639 cm⁻¹) ou propénylique (val. moy.: 1651 cm⁻¹) sont remplacées par des fréquences 1687 cm⁻¹ (forte) pour l'ozonide de méthyl-iso-eugénol, 1670 cm⁻¹ (faible) pour l'ozonide de méthyl-eugénol, 1660 et 1689 cm⁻¹ (faibles) pour celui de l'éthyl-eugénol.

En plus nous observons les fréquences nouvelles suivantes: 1757 cm⁻¹ (faible) dans l'ozonide de méthyl-iso-eugénol, 1755 cm⁻¹ (moy.) dans l'ozonide de méthyl-eugénol, 1742 cm⁻¹ (faible) dans celui de l'éthyl-eugénol.

¹⁾ Voir note précédente, B. Susz, E. Perrotet et E. Briner.

Comparaison entre les spectres Raman de la méthyl-vanilline et des ozonides du méthyl-eugénoł et du méthyl-iso-eugénoł.

La comparaison de ces différents spectres montre que la fréquence 1329 cm^{-1} (forte) trouvée dans la méthyl-vanilline ne se retrouve pas dans les ozonides. De même la fréquence caractéristique du groupe aldéhydique (1672 cm^{-1}) est entièrement absente dans l'ozonide du méthyl-iso-eugénoł; par contre elle apparaît assez faiblement dans le spectre de l'ozonide du méthyl-eugénoł. On constate en outre un certain nombre d'autres différences que nous ne relevons pas ici, car elles sont moins marquées. Les spectres des ozonides des eugénols ne présentent donc plus les fréquences caractéristiques de la chaîne latérale allylique ou propénylique, mais on voit apparaître de nouvelles fréquences que nous pouvons considérer comme caractéristiques des ozonides de ce groupe. D'autre part on note que les fréquences se rapportant au noyau benzénique ne présentent pas de variations notables lorsqu'on passe des eugénols à leurs ozonides.

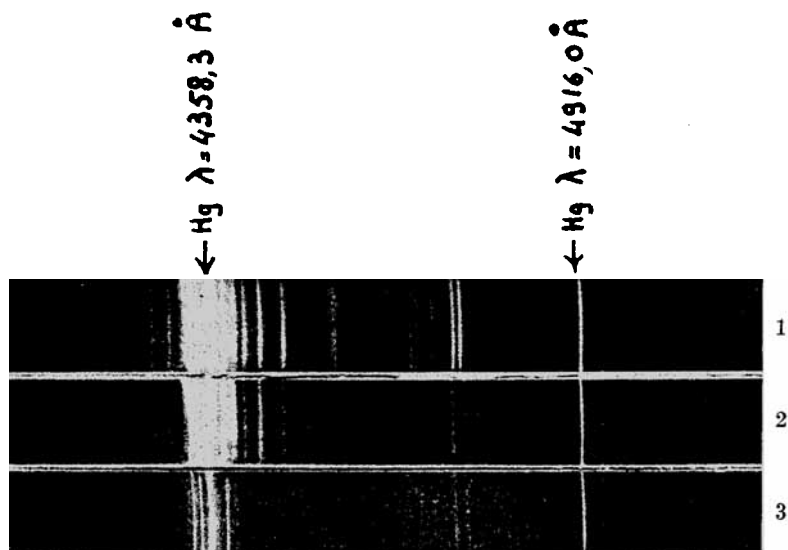


Fig. 1.

1. Spectre Raman du méthyl-iso-eugénoł dans le CCl_4 ¹⁾.
2. Spectre Raman de l'ozonide de méthyl-iso-eugénoł dans le CCl_4 ¹⁾.
3. Spectre Raman de la méthyl-vanilline¹⁾.

Comme on le voit par ces remarques, les spectres des ozonides se distinguent nettement de ceux des eugénols et de la méthyl-

¹⁾ Les spectres 1 et 2 se rapportent à des solutions dans le tétrachlorure de carbone; le spectre 3 est celui de la substance pure. D'une façon générale, on a constaté que les corps en solution dans le CCl_4 donnaient des spectres Raman beaucoup plus nets qu'à l'état pur.

vanilline. On peut s'en rendre compte, par exemple, sur la figure 1 qui reproduit 3 de ces spectres à la même échelle.

Les ozonides de maléate d'éthyle et de fumarate d'éthyle.

Les fréquences des spectres d'ozonides ont été comparées aux fréquences des spectres *Raman* du maléate et du fumarate d'éthyle déterminées par *F'folliot* et par *Dadieu, Pongratz et Kohlrausch*¹⁾. On constate que les fréquences de la double liaison éthylénique se retrouvent avec une intensité égale dans les deux ozonides, ce qui paraît inexplicable pour l'instant²⁾. De même pour la double liaison C=O (maléate d'éthyle 1726 cm⁻¹ et fumarate d'éthyle 1724 cm⁻¹) les fréquences se retrouvent identiques.

Il apparaît d'autre part une fréquence nouvelle, 1821 cm⁻¹, faible dans l'ozonide de maléate d'éthyle et un peu plus forte dans l'ozonide de fumarate d'éthyle. En définitive, les spectres *Raman* des ozonides de maléate et de fumarate d'éthyle ne diffèrent que fort peu de ceux des produits non ozonés.

L'ozonation a cependant apporté des modifications profondes dans la constitution des molécules, puisque les ozonides de ces corps donnent par leur coupure presque quantitativement de l'oxalate acide d'éthyle.

RÉSUMÉ.

On a étudié comparativement les spectres *Raman* et les réactions de décomposition de quelques ozonides.

La teneur en ozonide des systèmes étudiés a été estimée d'après l'ozone absorbé et d'après la quantité constatée par l'analyse de l'un des produits de décomposition de l'ozonide.

Les spectres *Raman* des ozonides des eugénols se distinguent principalement par la disparition de certaines des fréquences fortes se rapportant aux doubles liaisons de la chaîne latérale et par l'apparition de nouvelles fréquences fortes qui peuvent être considérées comme caractéristiques des ozonides des corps de ce groupe.

Les spectres *Raman* des ozonides des maléate et fumarate d'éthyle ne diffèrent par contre que fort peu de ceux des produits non ozonés.

Laboratoires de Chimie théorique, de Chimie technique
et d'Electrochimie de l'Université de Genève, mars 1936.

¹⁾ Voir *Landolt's Tabellen*, 5^e éd. III, 2, p. 1134.

²⁾ L'étude d'autres ozonides, actuellement en cours, contribuera peut-être à éclaircir ce point. Nous rappelons à ce sujet qu'*Harries* (loc. cit. p. 277—278) a relevé le comportement anormal de l'acide fumarique vis-à-vis de l'ozone.