

Nous avons donc fait une nouvelle détermination du spectre *Raman* de l'iso-eugénol de départ avec une dispersion plus considérable (Spectrographe GH de *Steinheil*, trois prismes, distance focale 625 mm., 13 Å par mm.). Nous avons alors constaté la présence de deux fréquences *Raman* distinctes dont les valeurs ont été déterminées au moyen d'un arc au fer. Les valeurs obtenues sont:

1630  $\text{cm}^{-1}$  (intensité faible)  
1652  $\text{cm}^{-1}$  (intensité forte)

Les deux isomères sont donc bien présents dans l'iso-eugénol de départ, avec des concentrations très différentes.

Nous nous proposons d'étudier maintenant au même point de vue l'anéthol et l'iso-safrol, qui peuvent, eux aussi, être formés par des mélanges d'isomères.

En terminant, nous désirons remercier très vivement M. le Professeur *E. Briner*, Directeur du Laboratoire de Chimie technique, théorique et d'Electrochimie de l'Université de Genève, qui a bien voulu témoigner un intérêt constant à ce travail.

Laboratoire de Chimie technique, théorique et d'Electrochimie  
de l'Université. Genève, juillet 1936.

---

### 143. Spectre Raman et constitution des ozonides: spectre Raman des ozonides de maléate et de fumarate d'éthyle

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

(3. IX. 36.)

Dans un précédent mémoire<sup>1)</sup>, nous avons signalé que la fréquence *Raman* correspondant à la liaison éthylénique (1650  $\text{cm}^{-1}$  environ) dans les fumarate et maléate d'éthyle se retrouve, avec une intensité égale, dans les ozonides de ces deux corps. Comme il est généralement admis que la fixation de l'ozone sur un corps non saturé fait disparaître la double liaison, ce résultat était inattendu et il nous a paru nécessaire de le vérifier.

*Harries* et ses collaborateurs, auxquels on doit de nombreuses publications sur les ozonides<sup>2)</sup>, n'ont pas préparé les ozonides de fumarate et de maléate d'éthyle. Dans l'une de leurs publications, il est question<sup>3)</sup> d'une ozonation du fumarate de méthyle en suspension dans l'eau. En opérant ainsi, on ne peut obtenir que les produits de scission de l'ozonide; c'était d'ailleurs le but poursuivi par *Harries*.

<sup>1)</sup> Helv. **19**, 558 (1936).

<sup>2)</sup> Elles ont été rassemblées dans un volume, sous le titre „Untersuchungen über das Ozon und seine Einwirkung auf organische Verbindungen“, *Springer*, Berlin, 1916.

<sup>3)</sup> p. 29 de l'ouvrage cité.

Nos précédentes mesures ayant été faites sur les ozonides de fumarate et de maléate d'éthyle en solution dans le tétrachlorure de carbone, il convenait de les répéter sur ces corps après élimination du dissolvant. Dans ces conditions, la concentration des ozonides est beaucoup plus forte et l'on élimine les fréquences du dissolvant, de même que l'influence que peut exercer ce dernier sur le spectre *Raman*. De plus, sur ces mêmes ozonides débarrassés du dissolvant, nous avons établi, par l'analyse élémentaire, que l'ozonation a bien fixé trois atomes d'oxygène sur la molécule de fumarate ou de maléate d'éthyle. Ce résultat avait déjà été déduit, dans notre précédent travail, de la détermination des quantités d'ozone absorbées lors de l'ozonation.

Comme on le verra plus loin, l'étude des spectres *Raman* des ozonides de fumarate et de maléate d'éthyle en l'absence de dissolvant confirment pleinement la particularité signalée au début de cet article.

Nous avons mesuré en outre les indices de réfraction et les densités des ozonides de fumarate et de maléate d'éthyle sans dissolvant, en vue de comparaison avec les grandeurs correspondantes du fumarate et du maléate d'éthyle eux-mêmes.

*Mode de préparation, indice de réfraction et densité des produits étudiés.*

Fumarate d'éthyle: préparé à partir de l'acide fumarique (de provenance *Schering-Kahlbaum*) et distillé dans le vide. La fraction utilisée a passé à 117° sous 13 mm. Indice de réfraction  $n_D^{20} = 1,4409$ . Densité  $d_4^{20} = 1,0689$ .

Maléate d'éthyle: préparé à partir de l'acide maléique (provenance *Schering-Kahlbaum*), puis distillé dans le vide. La fraction utilisée a passé à 111° sous 12 mm. Indice de réfraction  $n_D^{20} = 1,4411$ . Densité  $d_4^{20} = 1,0721$ .

*Préparation des ozonides.*

L'ozonation a été faite sur des solutions dans le tétrachlorure de carbone; on sait en effet qu'en ozonant en l'absence de diluant les réactions, beaucoup plus fortes, donnent lieu à des décompositions notables. Après l'ozonation, le tétrachlorure de carbone a été éliminé par évaporation sous un vide poussé. Les deux ozonides ainsi préparés sont des liquides absolument limpides, d'une teinte jaunâtre à peine perceptible.

*Ozonide de fumarate d'éthyle:* Solution ozonée: 5,2 gr. (30 millimol. gr.) de fumarate d'éthyle dans 15 cm<sup>3</sup> CCl<sub>4</sub>. Durée de l'ozonation: 4 heures; débit de l'oxygène ozoné: 10 litres/heure; concentration de O<sub>3</sub>: 3,2%; température: 0°—5°; ozone consommé: 30,5 millimol. gr.

L'absorption de l'ozone est rapide; 97% de l'ozone ont été absorbés. Analyse élémentaire du produit obtenu après élimination du dissolvant:

0,044 gr. de subst. ont donné 0,0721 gr. de CO<sub>2</sub> et 0,022 gr. de H<sub>2</sub>O.

C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> O <sub>7</sub>	Calculé	C 43,7	H 5,5	O 50,9%
	Trouvé	,, 45,4	,, 5,4	,, 49,2%

L'excès de carbone peut être attribué à des traces de dissolvant non éliminé par évaporation, et aussi au fait que l'ozonation n'a pas été tout à fait complète.

Indice de réfraction:  $n_D^{20} = 1,4382$ . Densité:  $d_4^{20} = 1,1591$ .

*Ozonide de maléate d'éthyle.* — Solution ozonée: 10,4 gr. (60 millimol. gr.) de maléate d'éthyle dans 25 cm<sup>3</sup> de CCl<sub>4</sub>. Durée de l'ozonation: 7 heures; débit de l'oxygène ozoné: 10 litres/heure; concentration de O<sub>3</sub>: 3,1%; température: 0°—5°; ozone consommé: 61 millimol. gr.

L'absorption de l'ozone étant moins rapide, l'opération a dû être prolongée; 78% de l'ozone ont été absorbés. Nous confirmons ainsi la constatation faite dans le travail précédent sur la différence de vitesse d'ozonation du fumarate et du maléate d'éthyle.

Analyse élémentaire du produit après élimination du dissolvant:

0,0499 gr. de subst. ont donné 0,0776 gr. CO<sub>2</sub> et 0,0251 gr. H<sub>2</sub>O.

C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>O<sub>7</sub>    Calculé C 43,7    H 5,5    O 50,9%

              Trouvé „ 43,4    „ 5,6    „ 51,0%

Indice de réfraction:  $n_D^{20} = 1,4384$ . Densité:  $d_4^{20} = 1,1561$ .

La concordance des valeurs calculées et observées pour l'oxygène prouve que l'ozonide est pur.

Ainsi l'ozonation aboutit bien à la fixation de trois atomes d'oxygène sur les molécules de maléate et de fumarate d'éthyle.

#### *Remarques relatives aux réfractions.*

En passant des fumarate et maléate d'éthyle à leurs ozonides, on note une diminution de l'indice de réfraction, ainsi qu'une augmentation notable de la densité.

Les réfractions moléculaires (RM) ont été calculées avec les réfractions atomiques données dans les tables en attribuant, comme l'a fait *Harries*<sup>1)</sup>, aux trois atomes d'oxygène fixés par l'ozonation la réfraction atomique de l'oxygène d'éther-oxyde (1,643). Ci-après les valeurs calculées (RM calc.) comparées aux valeurs trouvées (RM trouv.) telles qu'on les déduit des indices  $n$  et des densités  $d$  par la formule bien connue:

$$RM = \frac{n_2 - 1}{n_2 + 2} \frac{M}{d}$$

	RM calc.	RM trouv.	Différence
fumarate d'éthyle	44,92	49,85	4,93
maléate d'éthyle .	44,92	50,02	5,10

*Harries* et ses collaborateurs ont procédé à des déterminations de ce genre sur de nombreux ozonides; les valeurs qu'ils indiquent pour les réfractions moléculaires calculées et les réfractions moléculaires trouvées ne diffèrent pas de plus de 1 ou 2 unités. Les différences entre RM calculé et RM trouvé que nous enregistrons pour les ozonides de fumarate et de maléate d'éthyle sont donc anormalement élevées.

#### *Spectres Raman.*

Les fréquences trouvées (en cm<sup>-1</sup>) sont consignées dans le tableau I. Les déterminations ont été faites<sup>2)</sup> dans les conditions suivantes sur les produits préparés selon les indications données plus haut.

<sup>1)</sup> Ce mode de calcul a fait l'objet de quelques réserves de la part de *A. Rieche* „Alkylperoxyde und Ozonide“, 1931, p. 140.

<sup>2)</sup> Pour la technique de ces mesures, voir les publications précédentes dans les *Helv. et E. Perrottet*, thèse, Genève, 1936.

*Fumarate d'éthyle*: Pose de 3 heures, avec filtre de sulfate de quinine. Autres déterminations par *Folliot* et par *Dadieu, Pongratz* et *Kohlrausch*<sup>1)</sup>.

*Maléate d'éthyle*: Pose de 3 heures et demie, sans filtre. Autres déterminations par les mêmes auteurs<sup>1)</sup>.

*Ozonide de fumarate d'éthyle*: Pose de six heures et demie, avec filtre de méta-dinitrobenzène.

*Ozonide de maléate d'éthyle*: Pose de 10 heures, avec filtre de méta-dinitrobenzène.

Dans le tableau les fréquences *Raman* sont accompagnées d'un coefficient caractérisant l'intensité des raies *Raman* correspondantes. L'estimation a été faite d'après les microphotogrammes en comparant les raies à celles qui correspondent à la fréquence (1724—1728 cm<sup>-1</sup>) attribuée à la liaison C=O. Ce mode de faire nous a paru le mieux adapté aux comparaisons entre des spectogrammes différant notablement par leur durée de pose.

Tableau 1.

Fumarate d'éthyle		Ozonide de fumarate d'éthyle (pur)		Maléate d'éthyle		Ozonide de maléate d'éthyle d'éthyle (pur)	
253	2	246	2	253	1	255	1
—	—	—	—	383	1	—	—
—	—	—	—	478	1	476	1
—	—	—	—	596	2	584	1
—	—	660	2	—	—	—	—
861	2	867	4	862	4	861	3
—	—	890	1	—	—	—	—
—	—	—	—	966	3	959	2
1029	2	1028	3	1028	3	1011	3
1108	2	1111	2	1115	2	1112	1
1170	2	1167	3	1168	5	1166	5
1205	2	1210	5	1210	4	1208	1
1256	1	1260	2	1271	4	1252	3
—	—	*1291	4	—	—	*1287	5
1376	2	1383	3	1398	4	1395	2
1456	5	1458	6	1450	9	1450	9
—	—	*1508	2	—	—	*1502	2
1641	4	1638	3	—	—	—	—
1656	10	1655	10	1649	9	1651	8
1725	10	1728	10	1724	10	1726	10
—	—	*1762	2	—	—	*1765	2
—	—	*1825	2	—	—	*1830	2
—	—	—	—	1840	<1	—	—
—	—	—	—	—	—	1880	<1
2828	1	2822	2	2830	2	2825	1
2935	2	—	—	2940	3	2935	1
2984	3	2985	2	2981	3	—	—
3058	3	3052	2	3056	3	3061	2

<sup>1)</sup> *Landolt's Tabellen*, 5ème édition, Ergb. III, 2, p. 1134.

*Remarques.*

Les fréquences trouvées pour les fumarate et maléate d'éthyle concordent avec celles obtenues par les autres expérimentateurs, sauf la fréquence  $1398\text{ cm}^{-1}$ , qui n'a pas été signalée par eux dans le spectre *Raman* du maléate d'éthyle. On pourrait penser que cette fréquence, voisine de l'une de celles du fumarate d'éthyle ( $1376\text{ cm}^{-1}$ ), provenait de la présence, dans le maléate, d'une certaine quantité de fumarate. Il faudrait admettre alors que le maléate a subi une transposition partielle lors de l'éthérification de l'acide maléique ou ultérieurement par l'action de la lumière ultraviolette. Or, les indices de réfraction et les densités du maléate d'éthyle concordent exactement avec les valeurs indiquées dans la littérature. D'autre part, si l'acide maléique subit une transposition sous l'action des radiations ultraviolettes<sup>1</sup>), il n'en est pas de même du maléate d'éthyle. Nous avons pu nous en assurer en soumettant ce corps à une irradiation dans les mêmes conditions que lors de la prise du spectre *Raman*, mais pendant une durée près de vingt fois plus longue<sup>2</sup>).

En passant des fumarate et maléate d'éthyle à leurs ozonides, il apparaît 4 nouvelles fréquences, d'intensité faible par rapport à celle de la fréquence de référence; elles sont précédées dans le tableau d'un astérisque. Les valeurs de ces fréquences, très voisines chez les ozonides de fumarate et de maléate d'éthyle, sont  $1287\text{ (fu)}^3$  —  $1291\text{ (ma)}$ ,  $1502\text{ (fu)}$  —  $1508\text{ (ma)}$ ,  $1762\text{ (fu)}$  —  $1765\text{ (ma)}$ ,  $1825\text{ (fu)}$  —  $1830\text{ (ma)}$ .

Dans ce groupe de fréquences, nous relevons spécialement  $1761\text{--}1763\text{ cm}^{-1}$  parce qu'elles se retrouvent, avec des intensités à peu près égales et dans un domaine voisin, chez les ozonides de méthyl-iso-eugénol ( $1757\text{ cm}^{-1}$ ), de méthyl-eugénol ( $1742\text{ cm}^{-1}$ ) et d'éthyl-eugénol ( $1742\text{ cm}^{-1}$ ), qui ont été étudiés en solution dans le tétrachlorure de carbone<sup>4</sup>). Apparaissant chez les ozonides de corps de constitution aussi différente, cette fréquence peut être considérée, du moins provisoirement, comme caractéristique des ozonides. Il est vrai que cette fréquence n'a pas été repérée dans le spectre *Raman* de l'ozonide de méthyl-iso-eugénol sans dissolvant, mais la détermination a été faite sur ce produit non pas immédiatement, mais exceptionnellement 15 jours après qu'il a été préparé et séparé du dissolvant; or, on sait qu'avec le temps les ozonides peuvent subir

<sup>1</sup>) *Beilstein*, Erstes Ergänzungswerk, Bd. II, p. 301.

<sup>2</sup>) Pour plus de détails concernant ces expériences, voir *E. Perrottet*, thèse Genève, 1936.

<sup>3</sup>) Les abréviations fu et ma se rapportent respectivement aux ozonides de fumarate et de maléate d'éthyle.

<sup>4</sup>) *E. Briner*, *E. Perrottet*, *H. Paillard* et *B. Susz*, *Helv.* **19**, 558 (1936).

des modifications profondes dans leurs propriétés physiques et dans leur nature chimique<sup>1</sup>).

Le point important que nous désirons souligner — c'est d'ailleurs pour le confirmer que ce travail a été entrepris — est la persistance de la fréquence attribuée à la double liaison éthylénique (1649—1651  $\text{cm}^{-1}$ ) dans les ozonides de maléate et fumarate d'éthyle, cela après la fixation, par l'ozonation, de trois atomes d'oxygène sur la molécule de fumarate ou de maléate d'éthyle: l'intensité, particulièrement forte de cette fréquence, est restée à peu près la même. Faut-il en déduire que la fixation de l'oxygène par ozonation sur un composé non saturé s'opère sans amener la disparition de la double liaison? L'étude d'autres ozonides nous montrera si l'on peut aller jusqu'à une telle conclusion. Peut-être les ozonides de maléate et de fumarate d'éthyle ont-ils une structure spéciale, ce qui expliquerait leur réfraction moléculaire anormalement élevée; les recherches ultérieures nous renseigneront aussi sur ce sujet.

#### RÉSUMÉ.

En vue de diverses déterminations, les ozonides de maléate et de fumarate d'éthyle ont été préparés et séparés du dissolvant ( $\text{CCl}_4$ ) dans lequel l'ozonation a été faite.

L'analyse élémentaire des ozonides sans dissolvant a montré que l'ozonation aboutit à la fixation de trois atomes d'oxygène sur la molécule de fumarate ou de maléate d'éthyle.

Les réfractions moléculaires trouvées pour les ozonides de fumarate et de maléate d'éthyle sont supérieures de 4 à 5 unités aux réfractions moléculaires calculées; une telle différence n'a pas été constatée jusqu'à présent chez d'autres ozonides.

Dans les spectres *Raman* des ozonides de fumarate et de maléate d'éthyle, on a noté, comme pouvant caractériser les ozonides, la fréquence 1761—1763  $\text{cm}^{-1}$ , qui a été trouvée aussi chez les ozonides des corps du groupe de l'eugénol.

En confirmation de ce qui a été trouvé pour les ozonides de fumarate et de maléate d'éthyle étudiés en solution, on a relevé, dans le spectre *Raman* de ces ozonides séparés du dissolvant la persistance, avec une très forte intensité, de la fréquence attribuée à la double liaison éthylénique dans le fumarate ou le maléate d'éthyle. Le maintien de cette fréquence, après fixation des trois atomes de la molécule d'ozone sur un composé non saturé paraît importante pour l'étude de la constitution des ozonides.

Laboratoire de Chimie technique, théorique et d'Electrochimie  
de l'Université de Genève, Août 1936.

<sup>1</sup> Sur ce sujet voir notamment *Briner et Schnorf*, *Helv.* **12**, 154 (1919); *Briner et Meier*, *ibid.* **12**, 529 (1929); *Briner, Mottier et Paillard*, *ibid.* **13**, 1030 (1930); *Briner, Denzler et Paillard*, *ibid.* **16**, 800 (1933).