

5. Die Hydrocellulose enthält offenbar primär keine Carbonyle; diese Interpretation der Befunde stünde im Einklang mit der *Hess*'-schen Auffassung dieses Reaktionskomplexes (Cellulose A).

Die experimentelle Prüfung, ob sich auf Grund der beschriebenen Befunde eine Methode zur Bestimmung der Endgruppen im Sinne der Arbeiten von *Bergmann* und *Machemer*, sowie von *Hess* ausarbeiten lässt, ist in Gemeinschaft mit *E. Geiger* im Gange.

Emmenbrücke, Laboratorium der
Société de la Viscose Suisse S. A.

28. Spectres Raman et constitution des ozonides. Spectres Raman des citraconate et mésaconate de méthyle et de leurs ozonides

par *E. Briner*, *Denyse Franck* et *E. Perrottet*.

(30. XII. 38.)

Les déterminations de spectres *Raman*, dont il est question ci-après, font suite aux résultats, publiés antérieurement¹⁾, relatifs aux ozonides des maléate et fumarate d'éthyle.

Nous avons plus spécialement en vue, dans le présent travail, de nous rendre compte si l'on retrouve, dans les ozonides de citraconate et de mésaconate de méthyle, la singularité constatée pour les ozonides de fumarate et de maléate d'éthyle: savoir l'existence d'une raie *Raman* très intense à la place qui était occupée par la raie correspondant à la fréquence considérée comme caractéristique de la double liaison aliphatique (région 1630 à 1660 cm^{-1}). Cette constatation conduit à supposer, soit que l'ozonation n'a pas eu lieu, soit que, si elle s'est produite, elle n'a pas fait disparaître la double liaison, soit encore que l'ozonation a fait apparaître une nouvelle fréquence remplaçant, comme position et comme intensité, à peu près exactement celle de la double liaison.

Or, les maléate et fumarate d'éthyle ont bien été convertis en ozonides par la fixation des trois atomes d'oxygène de la molécule d'ozone; c'est en effet ce qu'ont montré à la fois la détermination directe de l'ozone fixé (par la méthode d'ozonation quantitative), l'analyse élémentaire des ozonides et le dosage de leurs produits de scission.

D'autre part, les spectres *Raman* d'autres ozonides étudiés dans ce laboratoire: ozonides de méthyl-eugénol²⁾, d'éthyl-eugénol²⁾, de méthyl-iso-eugénol²⁾, d'anéthol³⁾, d'estragol³⁾, présentent bien une

¹⁾ *E. Briner*, *E. Perrottet*, *H. Paillard* et *B. Susz*, *Helv.* **19**, 558 et 1163 (1936).

²⁾ *E. Briner*, *E. Perrottet*, *H. Paillard* et *B. Susz*, *Helv.* **19**, 558 (1936).

³⁾ *E. Briner*, *S. de Nemitz* et *E. Perrottet*, *Helv.* **21**, 762 (1938).

ou deux fréquences nouvelles dans une région voisine, 1660—1680 cm^{-1} , mais leur intensité est beaucoup plus faible¹⁾.

Afin de baser la recherche d'une explication encore sur d'autres données expérimentales, nous avons étudié deux corps très voisins des éthers des fumarate et maléate d'éthyle: les citraconate et mésaconate de méthyle, qui dérivent respectivement des acides méthyl-maléique et -fumarique: Comme on le verra plus loin, la particularité reconnue dans les spectres *Raman* des ozonides des éthers maléique et fumarique s'est retrouvée d'une manière tout aussi nette dans les spectres *Raman* des ozonides de ces deux corps. Nous avons dès lors été portés à penser que l'existence, dans ces quatre ozonides, d'une fréquence intense, située à peu près à la même place que celle de la double liaison aliphatique, pourrait être attribuée au système de liaison créé dans les molécules du groupe de corps considérés ici (éthers maléique, fumarique, citraconique et mésaconique) par l'incorporation des trois atomes d'oxygène apportés par la molécule d'ozone.

Mesures des spectres Raman.

Elles ont porté sur le citraconate de méthyle — composé déjà étudié par *Kohlrausch*²⁾ — sur le mésaconate de méthyle et sur les ozonides de ces deux corps.

Pour la technique des mesures, nous renvoyons aux publications précédentes. Nous nous bornerons ici à donner les résultats obtenus avec indication des conditions expérimentales, notamment le temps de pose et les filtres employés.

Chacune des valeurs indiquées pour les fréquences est suivie d'un coefficient exprimant l'intensité de la raie correspondante. Comme raie de référence, pour l'estimation de l'intensité, nous avons choisi (en lui donnant le coefficient 10), de même que dans le travail précédent, celle qui est attribuée à la liaison $\text{C}=\text{O}$; dans nos mesures, elle correspond au domaine de fréquence 1718 à 1750. Ce choix se justifie par le fait qu'un processus normal d'ozonation ne doit pas affecter le nombre, c'est-à-dire la concentration des groupes $\text{C}=\text{O}$ dans le système. Pour les ozonides de divers dérivés aromatiques à chaîne latérale non saturée, dont l'étude a été signalée plus haut, la raie choisie comme référence pour l'intensité a été celle de la double liaison aromatique (correspondant à la région de fréquence 1600 à 1620 cm^{-1}); la raison en est que, dans les conditions dans lesquelles l'ozonation a été opérée, le noyau benzénique n'a pas non plus été sensiblement altéré. Au sujet de ce mode d'estimation des intensités basé sur les microphotogrammes, nous avons déjà souligné, dans les mémoires précédents, le caractère très relatif des indications qu'il fournit.

Citraconate de méthyle.

Produit obtenu par éthérisation de l'acide citraconique, ce dernier préparé comme il a été indiqué dans un autre mémoire³⁾; l'éther a été purifié par distillation⁴⁾.

¹⁾ Pour l'ozonide d'allyl-benzène étudié récemment (recherches inédites en collaboration avec M. G. Ryffel) la fréquence nouvelle a été trouvée à 1718 cm^{-1} .

²⁾ *Kahovec, Kohlrausch, Z. El. Ch.* **43**, 288 (1937).

³⁾ *E. Briner et Denyse Franck, Helv.* **21**, 1297 (1938).

⁴⁾ Pour les densités et les indices de réfraction caractéristiques de ce corps, voir *E. Briner, Denyse Franck et E. Perrottet, Helv.* **21**, 1312 (1938).

Le spectre *Raman* a été pris sur le liquide sans dissolvant; temps de pose 9 heures; filtre utilisé G. G. 3 de *Schott & Gen.*

192 (1½), 247 (1) large, 295 (1½), 342 (2), 419 (2), 472 (1), 573 (2), 610 (1), 772 (1½), 838 (3), 891 (1), 922 (1), 959 (2), 986 (1½), 1044 (1½), 1165 (2), 1193 (4), 1275 (1½), 1375 (3), 1446 (5), 1648 (10), 1723 (10) très large, 1830 (2), 2726 (1), 2749 (1), 2848 (3), 2917 (2), 2954 (3), 3045 (1½).

Remarques. — Pour ce corps, les raies obtenues concordent sensiblement avec celles précédemment trouvées par *Kohlrusch*¹⁾.

Mésaconate de méthyle.

Produit obtenu par éthérification de l'acide mésaconique, ce dernier préparé par transposition de l'acide citraconique (pour la méthode suivie voir²⁾). L'éther a été purifié par distillation³⁾.

Le spectre *Raman* a été pris sur le liquide sans dissolvant; temps de pose 6 heures; filtre utilisé G. G. 3 de *Schott & Gen.*

224 (1), 245 (1), 331 (1), 425 (2), 471 (1), 491 (1), 572 (1), 610 (3), 742 (2), 780 (1), 826 (1), 894 (1), 929 (1), 990 (1), 1032 (3), 1075 (3), 1185 (5), 1247 (1), 1273 (1), 1377 (1), 1442 (3), large, 1545 (1), 1641 (13), 1718 (10), 1217 (1), 2850 (1), 2946 (4), 2998 (1), 3033 (2).

Remarques. — Dans ce spectre qui, à notre connaissance, n'avait pas encore été déterminé, nous constatons l'absence de la fréquence 1830 cm^{-1} qui, selon *Kohlrusch*⁴⁾, serait caractéristique d'une forme lactonique attribuée à l'isomère *cis*. Cette fréquence se retrouve effectivement dans le maléate d'éthyle (*cis*), tandis qu'elle disparaît dans le fumarate. Nos résultats seraient donc bien en faveur de la structure lactonique des dérivés *cis* de ce groupe de composés.

Ozonide de citraconate de méthyle.

L'ozonation a été opérée sur l'éther en solution de tétrachlorure. Le spectre *Raman* a été déterminé sur l'ozonide après évaporation presque totale du dissolvant. Le système se présentait alors sous forme d'un liquide incolore, transparent et légèrement visqueux³⁾. Temps de pose 48 heures; filtre utilisé G. G. 3 de *Schott & Gen.*

605 (2), 420 (0), 848 (4), 895 (3), 1011 (4), 1168 (2), 1191 (7), 1237 (2), 1277 (3), 1342 (3), 1385 (2), 1447 (13), 1645 (10), 1732 (10) large, 1846 (5), 1884 (1), 2728 (2), 2865 (13), 2963 (10), 3040 (15).

Ozonide de mésaconate de méthyle.

Le produit obtenu est traité comme l'ozonide de citraconate de méthyle; c'est aussi un liquide incolore, transparent et légèrement

¹⁾ loc. cit.

²⁾ *E. Briner et Denyse Franck*, *Helv.* **21**, 1297 (1938).

³⁾ Pour les densités et les indices de réfraction caractéristiques de corps, voir *E. Briner, Denyse Franck et E. Perrottet*, *Helv.* **21**, 1312 (1938).

⁴⁾ Smekal- und Raman-Effekt, p. 244.

visqueux¹). Temps de pose 48 heures; filtre utilisé G. G. 3 *Schott & Gen.*

245 (2), 490 (1), 573 (2), 827 (7) large, 925 (5), 980 (4), 1090 (3), 1193 (5), 1250 (3), 1312 (2), 1375 (4), 1444 (15), 1485 (5), 1535 (4), 1578 (3), 1650 (9), 1672 (2), 1750 (10), 1828 (3), 1880 (3), 2860 (20), 2920 (2), 2950 (12), 3044 (15).

COMPARAISON ENTRE LES SPECTRES RAMAN DES ÉTHERS ÉTUDIÉS ET DE LEURS OZONIDES.

Nous nous contenterons de relever ici quelques-unes des constatations que l'on peut faire en nous réservant de revenir sur le sujet lorsque nous serons en possession de nouvelles données expérimentales.

En passant des éthers à leurs ozonides, nous constatons l'apparition de quelques fréquences nouvelles dans la région s'étendant de 1800 à 2700 cm^{-1} , où les éthers n'en présentent pas, sauf cependant la fréquence 1830 cm^{-1} , signalée plus haut comme répandant à la forme *cis*. Les raies apparues qui, sans être intenses, sont cependant très nettes, correspondent, pour l'ozonide de citraconate, aux fréquences 1846 (5) et 1884 (1) cm^{-1} et, pour l'ozonide de mésaconate, aux fréquences 1828 (3) et 1880 (3) cm^{-1} . Au sujet des fréquences relevées dans cette région, nous rappelons que, dans une étude précédente, on avait relié l'existence des fréquences de cet ordre, trouvées chez les peroxydes et les anhydrides, à certaines propriétés des ozonides apparentant ces corps à la fois aux peroxydes et aux anhydrides²).

Mais la question qui a motivé principalement la présente étude est l'existence ou la non existence, chez les ozonides de citraconate et de mésaconate de méthyle, d'une raie intense, à la place où se trouve la raie *Raman* caractéristique de la double liaison aliphatique. En consultant les tableaux de chiffres ci-dessus, on relève, pour les ozonides de citraconate et de mésaconate de méthyle, respectivement les fréquences 1645 et 1650 cm^{-1} , très voisines des fréquences, respectivement 1648 et 1641 cm^{-1} , des citraconate et mésaconate de méthyle. Quant aux raies correspondantes chez les ozonides, elles sont très fortes; leur intensité est à peu près égale à celle des raies de référence, comme c'est le cas aussi pour les éthers eux-mêmes. Ainsi, la position et l'intensité de ces raies ne paraissent pas avoir été sensiblement changées par l'ozonation; comme si, ainsi que nous l'avons fait remarquer au début, l'ozonation ne s'était pas produite ou n'avait pas provoqué la disparition de la double liaison. Or, pareillement au cas des éthers maléique et fumarique, l'ozonation a bien eu pour résultat de fixer trois atomes d'oxygène sur la molécule,

¹) Pour les densités et les indices de réfraction caractéristiques de ce corps, voir *E. Briner, Denyse Franck et E. Perrottet, Helv. 21, 1312 (1938).*

²) *E. Briner, S. de Nemitz et E. Perrottet, Helv. 21, 762 (1938).*

comme l'attestent tant la mesure de l'ozone consommé que les analyses des produits de scission des ozonides¹⁾.

D'autre part, le maintien sans autre de la double liaison après l'ozonation n'est pas non plus admissible en raison des modifications profondes apportées par cette opération à la molécule du composé non saturé. Ce motif conduirait à attribuer la fréquence, correspondant à la raie considérée, au système même de liaison réalisé dans les deux ozonides étudiés ici et dans les deux ozonides étudiés précédemment²⁾. Dans d'autres ozonides, comme il l'a été rappelé plus haut, des raies, il est vrai beaucoup plus faibles, ont été trouvées dans un domaine de fréquences un peu supérieures; l'ozonide de mésoaconate en comporte aussi une dans cette région: à 1672 (2) cm^{-1} . Dans cette idée le déplacement et le renforcement de l'une de ces raies, chez les ozonides des éthers maléique, fumarique, citraconique et mésoaconique, proviendraient, ainsi qu'il en existe beaucoup d'exemples³⁾ de l'influence exercée sur le système de liaison, par des groupements voisins, ici les groupes: $-\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ ou $-\text{CO}_2\text{CH}_3$ ⁴⁾.

RÉSUMÉ.

On a déterminé les spectres *Raman* des citraconate et mésoaconate de méthyle et de leurs ozonides.

De même que dans les ozonides de maléate et de fumarate d'éthyle, on a constaté l'existence d'une fréquence très intense dans la région même où se trouve la fréquence caractéristique de la double liaison aliphatique. La répétition de cette constatation conduit à attribuer cette fréquence au système de liaison réalisé dans les ozonides des éthers maléique, fumarique, citraconique et mésoaconique.

Laboratoire de Chimie technique, théorique et d'Electrochimie
de l'Université de Genève. Décembre 1938.

¹⁾ E. Briner et D. Franck, *Helv.* **21**, 1297 (1938).

²⁾ E. Briner, E. Perrottet, H. Paillard et B. Susz, *Helv.* **19**, 1163 (1936).

³⁾ Voir notamment les déplacements des fréquences C=O et C—H relevés par Kohrausch: *Der Raman-Smekal-Effekt*, p. 157 et 160.

⁴⁾ Dans une étude récente, encore inédite, faite en collaboration avec M. Gelbert, sur l'ozonide de cinnamate de méthyle, on a constaté aussi l'existence d'une raie forte à la place de celle qui correspond à la double liaison aliphatique.