

179. Etude physicochimique des ozonides de cinnamate d'éthyle et de styrolène. Spectre Raman, absorption ultraviolette, chaleur d'ozonation, constante diélectrique et moment dipolaire

par E. Briner, A. Gelbert et F. Perrottet.

(26. X. 39.)

Les méthodes utilisées dans ces mesures sont les mêmes que celles qui ont été décrites dans les publications antérieures¹⁾.

*Spectres Raman*²⁾.

Cinnamate d'éthyle.

Bien que ce corps ait fait l'objet de plusieurs déterminations de spectres *Raman*³⁾, nous l'avons étudié à nouveau en vue de la comparaison avec le spectre *Raman* de son ozonide. Ci-après le tableau des fréquences trouvées. Les valeurs des fréquences (en cm^{-1}) sont suivies d'un nombre représentant les intensités relatives par rapport à celles de la fréquence de la double liaison benzénique (ici 1595 cm^{-1} , intensité égalée à 10). L'utilisation de cette fréquence comme référence est motivée par le fait qu'elle ne subit que peu de déplacement par les substitutions et que le noyau benzénique n'est pas altéré par l'ozonation conduite dans les conditions de nos opérations. Ainsi qu'on l'a déjà fait observer dans les publications précédentes, les intensités ainsi obtenues, n'ont qu'une valeur approximative.

618, 842, 867, 1000, 1182, 1200, 1261, 1305, 1425, 1405, 1448, 1495, 1595 (10), 1631 (10), 1707 (5), 2930, 3056.

Les fréquences trouvées³⁾ concordent avec celles obtenues par d'autres expérimentateurs⁴⁾. On remarquera que la fréquence de la double liaison éthylénique (1631) est caractérisée par la même forte intensité que celle de la double liaison benzénique.

Ozonide de cinnamate d'éthyle.

L'ozonation de cinnamate d'éthyle a été faite dans le tétrachlorure de carbone comme on l'a indiqué dans le mémoire précédent⁵⁾. Après l'ozonation, l'ozonide a été

¹⁾ Nous indiquerons plus loin, à propos de chacune des séries de déterminations, les renvois aux mémoires où ces méthodes sont décrites.

²⁾ La méthode de détermination des spectres *Raman* est bien connue; pour les détails du mode opératoire tel qu'il a été pratiqué, voir E. Perrottet, thèse Genève 1936 et S. Fried, thèse Genève 1936.

³⁾ Kohlrausch et Pongratz, Sitzb. Akad. Wiss. Wien **143**, 297 (1934); Matsuno-Han, Bull. Chem. Soc. Japan **12**, N° 4 (1937).

⁴⁾ Nous ne donnons pour le cinnamate que les intensités des fréquences faisant l'objet de comparaison avec l'ozonide.

⁵⁾ E. Briner, A. Gelbert, Helv. **22**, 1483 (1939).

débarassé du dissolvant par évaporation dans le vide. C'est un liquide clair et transparent, présentant l'odeur bien caractéristique des ozonides. Indice de réfraction $n_D^{18} = 1,5163$. On notera que cet indice est passablement inférieur à celui du cinnamate d'éthyle, $n_D^{20} = 1,5598$.

Le spectre *Raman* a été déterminé sur une solution à 50% dans le tétrachlorure de carbone, afin d'éviter une décomposition éventuelle de l'ozonide pur sous l'influence des radiations ultraviolettes. Nous avons utilisé des plaques Agfa isochromes; pose 48 heures, avec filtre GG 3 de *Schott & Gen.* Nous avons fait deux déterminations, dont la meilleure a donné les fréquences suivantes:

627 (2), 811 (3), 1000 (10), 1150 (2), 1175 (2), 1205 (4), 1274 (4), 1303 (3), 1330 (3), 1445 (L), 1500 (2), 1547 (2), 1600 (10), 1628 (12), 1710 (2), 1762 (2), 2866 (2), 2977 (2), 3030 (3).

La lettre L indique que la raie est large; les intensités sont toujours rapportées à celle, égalée à 10, de la double liaison benzénique.

Comparant les fréquences *Raman* du cinnamate et de son ozonide, on note la présence dans le spectre de l'ozonide, de la fréquence: 1762, dans une région où le cinnamate n'en comporte pas. Cette fréquence, que l'on a reconnue d'une manière particulièrement nette chez les ozonides étudiés antérieurement dans ce laboratoire peut être considérée comme caractéristique de cette classe de corps. Dans un précédent travail¹⁾, elle a été attribuée au mode de liaison, dans la molécule de l'ozonide, des trois atomes d'oxygène apportés par l'ozone.

Il y a lieu de porter l'attention sur trois fréquences du cinnamate, dont l'attribution est bien précise et de les confronter, comme nous le faisons ci-après, avec les fréquences supposées leur correspondre dans l'ozonide.

	Cinnamate d'éthyle	Ozonide
C=C benzénique . .	1595 (10)	1600 (10)
C=C éthylénique . .	1631 (10)	1628 (12)
C=O carbonyle . .	1707 (5)	1710 (2)

On relève d'abord que la fréquence de la double liaison benzénique se retrouve dans l'ozonide avec la même intensité; ce à quoi on pouvait s'attendre, car, dans les conditions de l'ozonation, le noyau benzénique n'a pas été altéré. C'est d'ailleurs la raison pour laquelle elle a été choisie comme référence pour l'intensité. La fréquence correspondant au carbonyle s'est maintenue aussi, quoique avec une intensité atténuée.

Mais — point particulièrement à remarquer — on retrouve, dans l'ozonide, une fréquence située dans la même région que la fréquence de la double liaison éthylénique. On ne peut l'attribuer à la présence d'une certaine quantité de cinnamate d'éthyle non ozoné, car l'ozona-

¹⁾ E. Briner, S. de Nemitz et E. Perrottet, *Helv.* **21**, 762 (1938).

tion ayant été a peu près complète, une petite proportion de cinnamate aurait bien donné naissance à la raie caractéristique de la double liaison éthylénique, mais l'intensité de cette raie eût été beaucoup plus faible que celle de la raie de référence (ici de fréquence 1600). Or, l'intensité de la fréquence 1628 est même un peu plus grande que celle de la double liaison benzénique, qui est pourtant toujours particulièrement intense.

Ainsi nous faisons, pour l'ozonide de cinnamate d'éthyle, les mêmes constatations que pour tout un groupe d'ozonides étudiés dans ce laboratoire, le maléate et le fumarate d'éthyle¹⁾, le citraconate et le mésaconate de méthyle²⁾. Pour ces éthers, tout se passe, au point de vue de la fréquence *Raman*, de la double liaison éthylénique, comme si l'ozonation ne s'était pas produite ou n'avait pas provoqué la disparition de la double liaison.

Ce n'est d'ailleurs pas là une propriété générale des ozonides, car, pour d'autres de ces composés: les ozonides de méthyl-eugénol, d'éthyl-eugénol, de méthyl-iso-eugénol³⁾, d'anéthol, d'estragol⁴⁾ et d'allyl-benzène⁵⁾, l'ozonation a bien fait disparaître la double liaison éthylénique.

Des recherches sont en cours en vue d'approfondir l'étude de cette particularité et de sa relation avec la structure des ozonides.

Le spectre *Raman* de l'ozonide de styrolène n'a pu être déterminé car, en raison de l'explosivité de ce composé, il nous a paru dangereux de le préparer et de le soumettre à l'action prolongée des radiations violettes en des quantités (plusieurs grammes) telles qu'elles sont nécessitées pour la prise des spectres *Raman*.

Absorption ultraviolette.

Jusqu'à présent, l'absorption de radiations ultraviolettes par les ozonides n'a été étudiée que pour les ozonides d'éthylène, de butylène monomère, de butylène dimère et de l'allyl-benzène⁶⁾. Encore, pour les trois premiers de ces corps, n'est-elle caractérisée que par des fragments de courbes donnés dans un ouvrage général⁷⁾, et à titre de comparaison avec les observations faites sur les peroxydes.

Nous avons utilisé la méthode classique fondée sur la comparaison de deux spectres juxtaposés se rapportant, l'un à la solution du corps étudié, l'autre au dissolvant; le faisceau lumineux traversant ce dernier a son intensité réduite à un degré déterminé par un secteur tournant. On obtient ainsi le coefficient d'extinction absolu ϵ , qui est une mesure du pouvoir absorbant. Les appareils employés comprennent un spectro-

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

2) E. Briner, Denyse Franck et E. Perrottet, *Helv.* **22**, 224 (1939).

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

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

5) E. Briner, K. Ryffel et E. Perrottet, *Helv.* **22**, 927 (1939).

6) E. Briner, K. Ryffel, et E. Perrottet, *Helv.* **22**, 927 (1939).

7) Rieche, Alkylperoxyde und Ozonide. Dresden und Leipzig, 1931, p. 143 et 147.

graphe *Zeiss*, un prisme de *Hüfner*, un jeu de cuves de *Scheibe* et une lampe à hydrogène pour la production d'un éclairage continu dans l'ultraviolet¹).

Le dissolvant employé a d'abord été de l'hexane spécialement purifié, mais il a été reconnu que, dans ce dissolvant, qui laisse traverser les radiations ultraviolettes jusqu'à 2000 Å environ, la décomposition photochimique de l'ozonide, même celui de cinnamate d'éthyle qui est relativement stable, est marquée. Nous avons alors opéré avec le tétrachlorure de carbone, dissolvant transparent seulement pour les radiations de l'ultraviolet moyen. Mais, avec ce dissolvant non plus, il n'a pas été possible d'étudier l'ozonide de styrolène, lequel, lors de l'éclairage par la lampe à hydrogène, subit, même en solution diluée, une décomposition appréciable, révélée par la production d'aldéhyde formique. Nos déterminations ont donc été limitées au cinnamate d'éthyle et à son ozonide; mais ce dernier corps a subi aussi une altération sous l'action des radiations ultra-violettes.

Coefficient d'extinction du cinnamate d'éthyle et de son ozonide.

Dans la littérature, nous avons trouvé des données relatives à l'acide cinnamique²), mais aucune se rapportant au cinnamate d'éthyle. C'est pourquoi nous avons étudié ce dernier corps en vue d'une comparaison avec son ozonide; il s'agit toujours du cinnamate d'éthyle forme *trans*. Le tableau suivant contient les résultats de nos mesures. L'absorption est donnée par le logarithme du coefficient d'extinction ($\log. \epsilon$) pour les différentes longueurs d'onde (en Ångström).

Cinnamate d'éthyle		Ozonide	
log		log	
2,95	3180	2,85	3050
2,55	3150	2,95	3038
2,65	3130	3,15	3038
2,95	3118	3,25	3029
3,25	3082	3,55	2950—2512—3063
3,55	3060	3,65	2930—2584—2445
3,85	3018	3,95	2821
3,95	3015—2502		
4,25	2950—2560		
4,34	2948—2450—2570		
4,64	2860—2750		
Concentration 0,006 gr. % dans CCl ₄ .		Concentration 0,009 gr. % dans CCl ₄ .	

Comme le montrent ces valeurs, les absorptions de l'ozonide diffèrent relativement peu de celles du cinnamate lui-même. Au contraire, pour les ozonides qui ont fait l'objet des recherches signalées

¹) Pour plus de détails au sujet de la mise en œuvre de la méthode, voir la thèse de *A. Gelbert*, Genève 1939.

²) *Ley et Dreihöfer*, *Z. wiss. Photographie* **29**, 134 (1930); *Arends*, *B.* **64**, 1940 (1931); *Mme. Ramart-Lucas et Trivédi*, *Bl. [4]* **53**, 178 (1933).

plus haut, l'ozonation a provoqué un déplacement vers le visible de 300 à 400 Å de la bande d'absorption¹⁾. D'autres ozonides devront encore être étudiés pour permettre de tirer des conclusions touchant l'influence exercée par l'ozonation sur les spectres d'absorption.

Chaleurs d'ozonation.

Nous avons utilisé la méthode directe de détermination de la chaleur d'ozonation, telle qu'elle a été élaborée dans ce laboratoire²⁾.

Chaleur d'ozonation du cinnamate d'éthyle.

En faisant barboter l'ozone dans le cinnamate d'éthyle et en se servant du dispositif calorimétrique approprié, on a trouvé, pour la chaleur d'ozonation, dans une première opération, 93,4 Cal. et, dans une seconde, 94; moyenne 93,7. Au sujet de ces chiffres, il y a lieu de rappeler que la méthode n'est précise qu'à quelques % près.

Cette valeur élevée est de l'ordre de grandeur de celles trouvées pour les autres chaleurs d'ozonation³⁾. Comme on l'a relevé ailleurs⁴⁾, ces chaleurs d'ozonation correspondent à des scissions fortement exothermiques. Dans le cas particulier, la scission a donné de l'aldéhyde benzoïque et de l'oxalate monoéthylique⁵⁾.

Chaleur d'ozonation du styrolène.

Il n'a pas été possible de la déterminer en raison de l'instabilité de l'ozonide qui, durant sa formation même au sein du styrolène, se décompose partiellement. Pour éviter cette décomposition, on a opéré sur une solution de styrolène dans un dissolvant relativement peu volatil, le pentachloréthane; mais ce liquide est notablement attaqué par l'ozone, ce qui a faussé les résultats.

Constante diélectrique et moment dipolaire.

Les déterminations ont été faites selon les méthodes décrites à propos des recherches précédentes⁶⁾.

Voici les valeurs trouvées à 23⁰ pour la constante diélectrique (ϵ); on a utilisé le benzène comme étalon de constante diélectrique.

cinnamate d'éthyle	$\epsilon = 5,0$	styrolène	$\epsilon = 2,6$
ozonide de cinnamate d'éthyle	$\epsilon = 5,2$	ozonide de styrolène	$\epsilon = 2,7$

¹⁾ Le comportement anormal de l'ozonide de cinnamate d'éthyle est probablement dû, en partie tout au moins, à l'altération, signalée plus haut, qu'éprouve l'ozonide sous l'action des rayons ultra-violets.

²⁾ Pour une description détaillée, voir *E. Briner, K. Ryffel et S. de Nemitz, Helv. 21, 357 (1938)*.

³⁾ Voir quelques-unes de ces valeurs dans *E. Briner, K. Ryffel et S. de Nemitz, loc. cit.*

⁴⁾ *E. Briner, Helv. 22, 391 (1939)*.

⁵⁾ *E. Briner et A. Gelbert, loc. cit.*

⁶⁾ Voir notamment *E. Briner, E. Perrottet, H. Paillard et B. Susz, Helv. 19, 1354 (1936) et 20, 762 (1937)*.

L'ozonation n'a pas fait varier sensiblement la constante diélectrique.

Moment dipolaire. Selon la méthode proposée par *Debye*, le moment dipolaire est déduit des mesures de polarisation moléculaire faites sur des solutions du corps à étudier dans un dissolvant non polaire, le benzène. Par extrapolation numérique des polarisations moléculaires mesurées pour différentes fractions moléculaires, on obtient la polarisation moléculaire totale (P) du corps à étudier exempte des actions mutuelles des molécules. Cette valeur, retranchée de la valeur de polarisation de déformation P_0 donnée par la réfraction moléculaire, conduit à la connaissance du moment dipolaire μ qui résulte de la relation:

$$\mu = 0,0127 \times 10^{-18} \sqrt{(P - P_0)T}$$

établie par *Debye* et dans laquelle T est la température absolue.

On a trouvé ainsi, pour le moment dipolaire de l'ozonide de cinnamate d'éthyle, la valeur $\mu = 2,00 \times 10^{-18}$; elle ne diffère que très peu de celle relative au cinnamate d'éthyle, $\mu = 1,84 \times 10^{-18}$ ¹⁾.

Ainsi, confirmant les résultats trouvés précédemment, la symétrie électrique d'un corps à double liaison n'est pas sensiblement modifiée par la fixation de trois atomes d'oxygène lors de l'ozonation.

RÉSUMÉ.

Le spectre *Raman* de l'ozonide de cinnamate d'éthyle présente des raies qui ont été reconnues chez d'autres ozonides. Mais on retrouve une fréquence intense à la place même de la fréquence de la double liaison. Cette particularité a déjà été relevée précédemment chez certains ozonides.

L'absorption ultraviolette du cinnamate d'éthyle ne paraît pas modifiée autant par l'ozonation qu'on l'a constaté chez d'autres ozonides.

La chaleur d'ozonation du cinnamate d'éthyle, déterminée par une méthode directe, est de 94 Cal.; c'est un ordre de grandeur relevé aussi pour d'autres chaleurs d'ozonation.

L'ozonation ne modifie pas sensiblement la constante diélectrique et le moment dipolaire du cinnamate d'éthyle. Cette constatation, faite pour d'autres composés à double liaison, prouve que la symétrie électrique de ces corps n'est pas notablement affectée par la fixation, sur leur molécule, de trois atomes d'oxygène.

Les mesures faites sur l'ozonide de styrolène n'ont pas conduit à des résultats satisfaisants en raison de l'instabilité de ce corps.

Laboratoire de Chimie technique, théorique et d'Electrochimie
de l'Université de Genève. Octobre 1939.

¹⁾ Celle-ci a été déterminée par *Bergman*, Soc. 1936, 402.