

172. Recherches sur les spectres d'absorption IR. des ozonides.

XI. Modifications d'attributions et nouvelles attributions des bandes d'absorption des produits d'ozonation

par E. Briner et E. Dallwigk.

(30 VI 56)

En suivant, par la spectrographie d'absorption IR., et selon une technique d'ozonation appropriée¹⁾ la marche progressive de l'ozonation de divers composés organiques non saturés, il a été reconnu, dans la série des travaux précédents, que, lors de l'ozonation croissante, un certain nombre de bandes apparaissent et se développent. Jusqu'à quel point peut-on attribuer ces bandes à des ozonides ?

Dans l'ozonation de plusieurs oléfines, nous avons considéré une bande, apparue dans le domaine des fréquences de vibrations du groupe carbonyle, comme pouvant caractériser un ozonide. Pour l'ozonation du trans-stilbène²⁾ par ex., cette bande de fréquence 1706 – 1708 cm^{-1} , déjà nette au degré d'ozonation 10 % environ, s'accroît régulièrement et devient forte au degré 50 %. De ce fait, elle pouvait être attribuable à l'ozonide; d'autant plus que des observations semblables ont été faites, notamment dans les ozonations du styrène²⁾, bande à 1708 cm^{-1} , de l'anéthol³⁾, bande à 1700 cm^{-1} , et du méthylisoeugénol³⁾, bande à 1687 cm^{-1} .

On s'était cependant étonné, pour l'ozonation du stilbène, de la coïncidence parfaite de la fréquence 1706 cm^{-1} avec celle du groupe carbonyle de l'aldéhyde benzoïque. Mais l'attribution de cette bande à l'aldéhyde nous avait semblé alors impossible, en particulier à cause de la grande stabilité de cette bande, ce qui impliquait aussi une grande stabilité de l'aldéhyde lui-même dans les conditions expérimentales des essais.

Sur ce dernier point, il y a lieu d'ajouter encore une remarque qui milite dans le même sens et qui a trait à l'intervention de l'autoxydation. En effet, un aldéhyde est généralement très sensible à l'autoxydation et, dans nos essais, la solution soumise à l'ozonation était constamment traversée par le mélange gazeux oxygène-ozone, ce dernier corps accélérant fortement l'autoxydation⁴⁾. Il semblait donc que,

¹⁾ Méthode d'ozonation quantitative utilisée dans de nombreux travaux antérieurs. Voir notamment E. Briner, Bull. Soc. Chim. France [5] **15**, 1 (1948).

²⁾ Mémoire II de la série, B. Susz, E. Dallwigk & E. Briner, Helv. **35**, 345 (1952).

³⁾ Mémoire III, E. Dallwigk, B. Susz & E. Briner, Helv. **35**, 353 (1952).

⁴⁾ Cette action, tendant à mobiliser pour l'oxydation des molécules d'oxygène, qui, en l'absence de l'ozone, seraient restées inactives, a fait l'objet de nombreux mémoires, dont plusieurs ont porté précisément sur l'autoxydation de l'aldéhyde benzoïque. Voir ¹⁾.

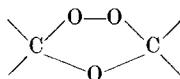
dans ces conditions, l'aldéhyde benzoïque, si l'ozonation du stilbène lui donnait naissance directement, n'aurait pu subsister.

Mais, d'après les importants travaux de *R. Criegee* et de ses collaborateurs⁵⁾, les spectres d'absorption IR. de la plupart des ozonides, étudiés par ces auteurs, contiennent une bande bien marquée dans la région $9,4-9,6\mu$ ($1064-1042\text{ cm}^{-1}$); mais ils n'en contiennent aucune dans la région $5,6-6,2\mu$ ($1787-1612\text{ cm}^{-1}$). Or, c'est précisément dans celle-ci que nous avons trouvé, dans les spectres relatifs à diverses oléfines, une bande d'intensité croissant avec l'ozonation. C'est pourquoi nous avons procédé, tout d'abord, à de nouvelles déterminations⁶⁾ sur ces oléfines, en utilisant des produits purs de différentes provenances. *Les résultats précédemment obtenus ont été entièrement confirmés.*

En outre, dans les spectres des produits d'ozonation du stilbène, comme aussi dans d'autres spectres obtenus antérieurement, nous avons également constaté la présence de bandes dans la région $9,4-9,6\mu$, où *R. Criegee* et coll. situent les bandes des ozonides qu'ils ont préparés.

*Il se dégage ainsi de cet examen spectrographique que l'ozonation des corps organiques non saturés peut donner lieu aussi à des produits autres que les ozonides, conclusion d'ailleurs conforme aux vues auxquelles *R. Criegee* est arrivé par d'autres voies.*

De ces vues, retenons ici que cet auteur envisage, dans une ozonation, à côté de la production d'ozonides, la formation directe d'autres corps, notamment des aldéhydes ou des cétones. Quant aux ozonides eux-mêmes, leur constitution comme trioxolanes



proposée par *Staudinger*, est généralement admise, car elle rend bien compte des divers comportements chimiques des ozonides.

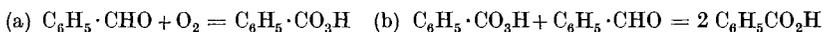
Pour trancher la question soulevée par nos résultats, nous avons voulu vérifier si la formation et le maintien d'un aldéhyde n'étaient pas rendus possibles par les conditions mêmes réalisées dans les essais.

⁵⁾ 8 mémoires parus dans *Chem. Ber.* et *Liebigs Ann. Chem.* sous le titre général: *Über den Verlauf der Ozonspaltung*. Nous citons le dernier, *R. Criegee, A. Kerckow & H. Zinke*, *Chem. Ber.* **88**, 1878 (1955); car il y est question des spectres d'absorption IR. déterminés sur des ozonides purs; les autres mémoires se rapportent plus spécialement à l'étude chimique du problème. D'autre part, dans une cordiale correspondance échangée avec l'un de nous (*E. B.*), le Professeur *R. Criegee* a bien voulu préciser ses vues sur les processus intervenant lors de la production des ozonides.

⁶⁾ Elles ont été faites à l'aide d'un spectrophotomètre *Perkin-Elmer* à deux faisceaux, que M. le Professeur *B. Susz*, Directeur du Laboratoire de Chimie physique, a bien voulu mettre à notre disposition; pour les déterminations antérieures, on avait utilisé un appareil de la même marque, mais à un faisceau.

Dans ceux-ci, en effet, l'affinité de la double liaison pour l'ozone⁷⁾ devrait intervenir pour protéger l'aldéhyde contre l'ozone et l'autoxydation. Pour nous assurer jusqu'à quel point cette protection est efficace, et en même temps pour être au clair sur l'identité, avec un aldéhyde, d'un des produits directs de l'ozonation, nous avons ozoné des solutions de stilbène dans CCl_4 , additionnées d'une quantité d'aldéhyde benzoïque suffisante pour donner lieu à une bande «carbonyle» bien marquée. Or, non seulement la hauteur de cette bande n'a pas diminué, mais elle a encore augmenté avec l'ozonation croissante; comme dans l'ozonation de la solution contenant au début seulement le stilbène. Nous savions déjà que cette ozonation produit une bande «carbonyle» de même fréquence que celle de l'aldéhyde benzoïque; mais était-ce là une simple coïncidence de fréquence? L'entrée en jeu de l'autoxydation fournit la preuve qu'il s'agit bien de la formation de l'aldéhyde benzoïque.

Effectivement, en suivant spectrographiquement l'autoxydation, accélérée par l'ozone, de l'aldéhyde benzoïque⁸⁾, il a été constaté que l'autoxydation se manifeste par l'apparition et le développement de deux bandes, à 1270 et 1730 cm^{-1} , reconnues comme caractéristiques de l'acide perbenzoïque⁹⁾, puis, par une diminution de la bande 1706 cm^{-1} ; c'est le processus de l'autoxydation proprement dite, équation (a). Mais, dès la formation d'une quantité suffisante de peracide, le processus (b) se marque par l'apparition et le développement de deux bandes caractéristiques



de l'acide benzoïque, à 1695 et 1290 cm^{-1} . Après arrêt du courant d'oxygène-ozone, ce deuxième processus¹⁰⁾ est seul en action, ce qui provoque une diminution rapide des bandes de l'aldéhyde et du peracide, au profit de celles de l'acide benzoïque, ce dernier corps étant le terme final de l'autoxydation de l'aldéhyde benzoïque.

Or, une production et une évolution de bandes, en tout point semblables à celles qui ont été constatées dans l'autoxydation de l'aldéhyde benzoïque, se sont manifestées dans l'ozonation du stilbène, lorsqu'on approche de la saturation¹¹⁾ de la double liaison, qu'on la

⁷⁾ Les mesures thermochimiques montrent que cette affinité est particulièrement élevée, puisque les chaleurs d'ozonation sont de l'ordre de 100 kcal.; *E. Briner, K. Ryffel & S. de Nemitz, Helv. 21, 357 (1938)*, et *E. Briner*¹⁾.

⁸⁾ *E. Briner, Ph. de Chastonay, I. Speer & H. Paillard, Helv. 37, 1346 (1954)* [dans le tableau p. 1347 de ce mémoire, colonne 4, lignes 1 et 2, lire 1730 F et 1695 m au lieu de 1730 m et 1695 F], et *C. r. hebdomadaire Séances Acad. Sci.; I. Speer, Thèse Genève 1954*.

⁹⁾ Le spectre d'absorption IR. de l'acide perbenzoïque n'avait pas été déterminé auparavant.

¹⁰⁾ Pour la vitesse de cette réaction, voir *E. Briner & A. Lardon, Helv. 19, 1062 (1936)*.

¹¹⁾ Dès l'intervention de l'autoxydation, le bilan de l'oxygène ne peut plus être établi d'après l'ozone consommé, puisque des molécules d'oxygène participent à la réaction. Nous avons maintenu cependant cette indication qui n'a plus alors qu'une valeur relative.

dépasse, et qu'ensuite on arrête le courant gazeux; car alors l'action protectrice de la double liaison, qui faisait obstacle à l'autoxydation accélérée par l'ozone, diminue, puis cesse complètement. L'identité, avec l'aldéhyde benzoïque, du produit d'ozonation à bande «carbonyle» 1706–1708 cm^{-1} est donc bien établie; ne serait-ce même que par l'apparition des bandes caractéristiques de l'acide perbenzoïque qui ne peut provenir que de l'autoxydation de l'aldéhyde benzoïque.

Toutes ces caractéristiques spectrographiques sont apparues d'une façon particulièrement nette sur les spectres que nous avons obtenus, et dont plusieurs figureront dans un proche mémoire des *Helv.* Elles se trouvent d'ailleurs déjà enregistrées dans les spectrogrammes publiés en 1952¹²). Mais une intervention de l'autoxydation dans ces ozonations suffisamment poussées n'avait pas encore été envisagée. Cette évolution des bandes avait été alors attribuée à une scission spontanée de l'ozonide; or, celle-ci se produit bien, mais beaucoup plus lentement, à moins que l'on ajoute au système, des agents de scission appropriés.

Ces constatations et attributions de bandes relatives à l'ozonation du stilbène s'appliquent aussi aux ozonations d'autres oléfines, notamment à celles déjà mentionnées plus haut du styrène²), de l'anéthol³) et de l'O-méthyl-isoeugénol³); les fréquences des bandes «carbonyle», enregistrées pour ces ozonations, sont en effet bien celles respectivement des aldéhydes benzoïque et anisique et de l'O-méthyl-vanilline¹³).

Au sujet du résultat obtenu à l'aide de la spectrographie d'absorption IR. pour l'ozonation du O-méthyl-isoeugénol, il y a lieu de mentionner qu'on le retrouve dans l'examen du spectre *Raman* des produits d'ozonation de ce composé. En effet, en ozonant¹⁴) au degré 50 % une solution de cette oléfine, on a reconnu dans le spectre *Raman* une raie répondant à une fréquence *Raman* concordant sensiblement avec la fréquence IR. Ainsi, le produit d'ozonation auquel se rapporte cette fréquence «carbonyle» n'est pas l'ozonide, mais l'O-méthyl-vanilline.

Nous avons encore confronté les spectres des produits d'ozonation au degré 50 % du stilbène, de l'aldéhyde benzoïque lui-même et de l'ozonide du stilbène, lequel a été déterminé sur un échantillon de ce corps mis obligeamment à notre disposition par *R. Criegee*. Nous avons alors constaté qu'en ajoutant aux bandes de l'ozonide¹⁵) celles du stilbène non transformé, et celles de l'aldéhyde benzoïque produit,

¹²) Voir par ex. les figures 1, 2 et 3 du mémoire II²), qui se rapportent à l'ozonation du stilbène.

¹³) Nous reviendrons ultérieurement sur l'ozonation des esters fumarique et maléique, car ils ont donné lieu à des constatations différentes.

¹⁴) Mémoire I, *E. Briner, B. Susz & E. Dallwigk*, *Helv.* **35**, 340 (1952).

¹⁵) Il y en a plusieurs de part et d'autre de la plus marquée, à 9,5 μ (1058 cm^{-1}), fréquence indiquée dans le mémoire de *R. Criegee* et coll.

on obtient pratiquement (en négligeant deux bandes très faibles) l'effectif total des bandes des produits d'ozonation.

D'autre part, la détermination approximative des coefficients d'extinction moléculaire des bandes 1058 cm^{-1} de l'ozonide et 1706 cm^{-1} de l'aldéhyde benzoïque a montré que la concentration de l'aldéhyde est à peu près la moitié de celle de l'ozonide. Dans les conditions des opérations, l'aldéhyde est donc un produit relativement abondant de l'ozonation du stilbène.

Mentionnons enfin que l'ozonation du tétraphényléthylène, qui ne comporte pas d'atome H attaché aux atomes C de la double liaison, a donné lieu à la production d'une cétone, la benzophénone caractérisée par sa bande «carbonyle» à 1663 cm^{-1} , sans que se soient manifestées les bandes indiquant la formation d'un ozonide; sur ce point les vues de *R. Criegee* ont encore été confirmées.

Nous reviendrons ultérieurement sur l'ozonation de l'octaline, étudiée auparavant¹⁶⁾ et dont l'ozonide est en fait, selon les recherches chimiques de *R. Criegee & G. Wenner*¹⁷⁾, un peroxyde d'une dicétone.

Remarque générale. — Les corps que l'on prépare par l'ozonolyse des composés non saturés résultent en somme de l'hydrolyse à laquelle on soumet subséquemment les produits de l'ozonation. Or, cette hydrolyse, par l'action des agents favorisant la transformation des produits d'ozonation, conduit bien, pratiquement, aux substances désirées; par ex. une hydrolyse réductrice aboutit aux aldéhydes à préparer.

Nous tenons à remercier très chaleureusement M. le Prof. *B. Susz* pour les facilités qu'il nous a accordées dans ces recherches.

RÉSUMÉ.

De nouvelles déterminations ont confirmé la présence, dans les spectres d'absorption des produits d'ozonation de différentes oléfines, de fortes bandes répondant aux fréquences de vibrations du groupe carbonyle.

Ces bandes sont attribuables, non pas aux ozonides, mais à des aldéhydes ou des cétones.

Dans le cas de la production directe d'aldéhydes par ozonation, une autoxydation accélérée par l'ozone intervient aux ozonations assez poussées, lorsque la concentration des molécules à double liaison a suffisamment diminué. Cette autoxydation se manifeste par l'apparition successive des bandes caractéristiques du peracide, puis de l'acide.

Les bandes de l'acide deviennent particulièrement fortes par l'arrêt du courant gazeux oxygène-ozone, car alors, seule se produit la réaction du peracide sur l'aldéhyde, donnant l'acide.

Laboratoire de Chimie physique de l'Université de Genève.

¹⁶⁾ *E. Dallwigk & E. Briner*, VI Helv. **36**, 1166 (1953).

¹⁷⁾ *Liebigs Ann. Chem.* **564**, 9 (1949).