

## 217. Recherches sur les spectres d'absorption IR. des ozonides. XII. Modifications d'attributions et nouvelles attributions des bandes d'absorption des produits d'ozonation; présentation de spectres et commentaires

par E. Dallwigk et E. Briner.

(27 VIII 56)

Dans un précédent mémoire<sup>1)</sup>, nous avons exposé les principaux résultats de nouvelles déterminations spectrales relatives aux produits d'ozonation de plusieurs oléfines, déjà étudiées antérieurement<sup>2)</sup>. Le présent mémoire contient les spectrogrammes dont ces résultats ont été déduits, avec, en complément, des indications plus détaillées sur la partie expérimentale de ce travail.

Les déterminations ont été faites à l'aide d'un spectrophotomètre *Perkin-Elmer* à deux faisceaux, modèle 21, monté avec un prisme de NaCl, alors que, pour les mesures antérieures, on avait utilisé un instrument de la même marque, mais à un faisceau, modèle 12-C. Les composés étudiés ont toujours été ozonés à l'état dissous dans CCl<sub>4</sub>. Le plus souvent, les solutions ont été soumises aux mesures, sous une épaisseur de 150 $\mu$ , dans une cellule à fenêtres de NaCl.

### § 1. Spectres des produits d'ozonation du *trans*-stilbène.

Nous insisterons un peu plus sur l'ozonation de cette oléfine, car l'étude approfondie que nous en avons faite, nous a conduits à attribuer à un aldéhyde — et dans ce cas à l'aldéhyde benzoïque —, une bande (située dans le domaine des fréquences de vibrations du groupe carbonyle), qui s'est manifestée d'une manière particulièrement marquée également dans le spectre des produits d'ozonation de plusieurs autres oléfines. La recherche de cette attribution a d'ailleurs été facilitée par la connaissance du spectre de l'ozonide de *trans*-stilbène, que nous avons pu déterminer sur un échantillon d'ozonide très pur, mis à notre disposition par le Professeur *R. Criegee*. Sur ce spectre, nous avons en effet reconnu l'absence de la bande «carbonyle»; ce qui confirme les constatations, faites aussi pour d'autres ozonides, par *R. Criegee* et coll.<sup>3)</sup>.

<sup>1)</sup> *E. Briner & E. Dallwigk*, *Helv.* **39**, 1446 (1956); voir aussi *E. Briner & E. Dallwigk*, *C. r. hebd., Séances Acad. Sci.* **243**, 630 (1956).

<sup>2)</sup> *E. Briner, B. Susz & E. Dallwigk*, *Helv.* **35**, 340 (1952); *B. Susz, E. Dallwigk & E. Briner*, *Helv.* **35**, 345 (1952); *E. Dallwigk, B. Susz & E. Briner*, *Helv.* **35**, 353 (1952); mémoires renseignent sur la technique de ces mesures.

<sup>3)</sup> *R. Criegee, A. Kerckow & H. Zinke*, *Chem. Ber.* **88**, 1878 (1955).

La bande «carbonyle», présente dans le spectre des produits d'ozonation du trans-stilbène, est caractérisée par une fréquence identique à celle de la bande carbonyle de l'aldéhyde benzoïque. Mais, pour en déduire que le produit formé directement par l'ozonation du trans-stilbène est bien l'aldéhyde benzoïque, il importait tout d'abord de démontrer, comme on l'a exposé dans le mémoire précédent, que l'aldéhyde benzoïque est capable de subsister dans les conditions expérimentales réalisées dans l'ozonation. Cette démonstration découle de l'examen des spectres représentés dans les figures 1 et 2.

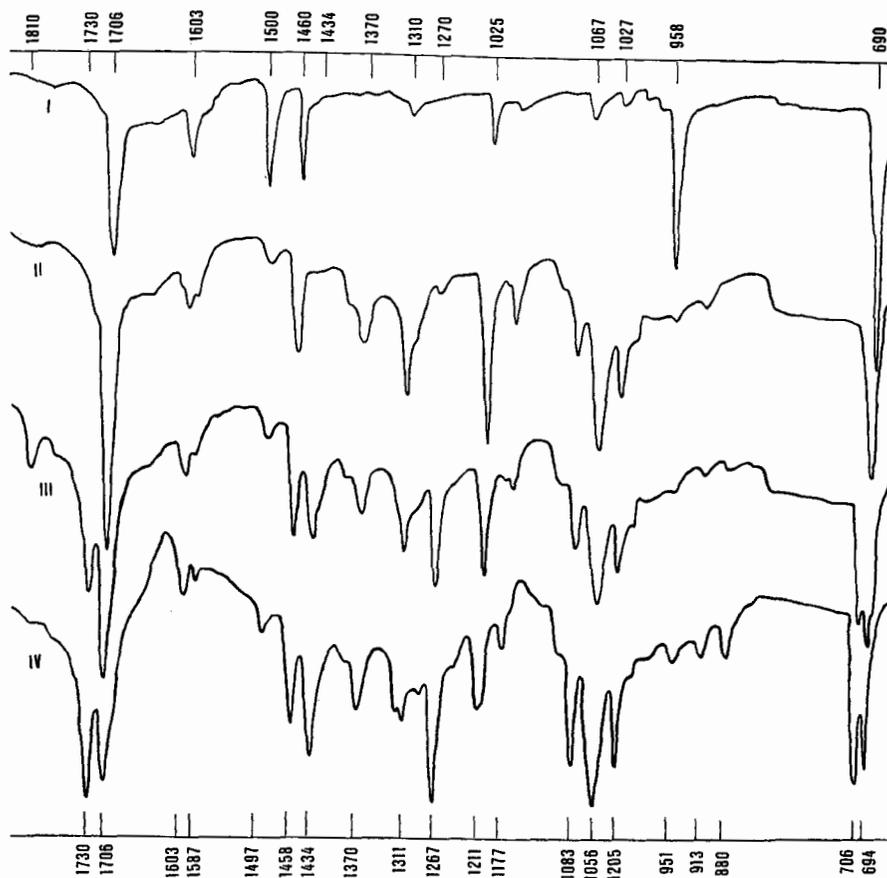


Fig. 1.

I, solution initiale  $\frac{1}{4}$  molaire de trans-stilbène et  $\frac{1}{40}$  molaire d'aldéhyde benzoïque dans  $\text{CCl}_4$ . II, même sol. ozonée à 95%. III, même sol. surozonée. IV, sol. d'aldéhyde  $\frac{1}{20}$  molaire et de stilbène  $\frac{1}{8}$  molaire dans  $\text{CCl}_4$ , surozonation plus poussée.

Dans la fig. 1, on voit que la bande carbonyle, à  $1706 \text{ cm}^{-1}$ , de l'aldéhyde ajouté à la solution du stilbène (spectre I), loin de diminuer ou même de disparaître par l'action du courant gazeux d'ozonation, s'est encore accrue (sp. II) du fait de la production du

corps à bande «carbonyle» de fréquence identique à celle de l'aldéhyde benzoïque. Cette identité s'affirme encore sur le sp. II de la fig. 2 contenant la série des spectres obtenus par ozonation croissante en partant de celui du trans-stilbène (sp. I), la bande «carbonyle» étant déjà forte au degré d'ozonation 50%.

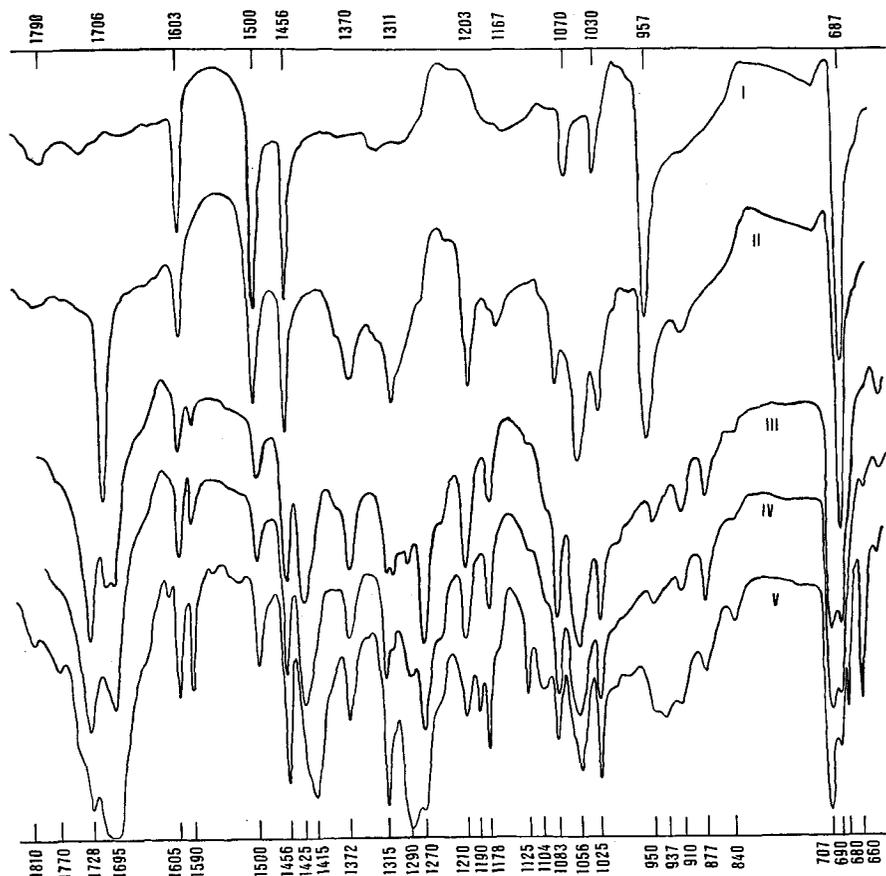


Fig. 2.

I, solution initiale de stilbène  $\frac{1}{4}$  molaire dans  $\text{CCl}_4$ . II, même sol. ozonée à 50%. III, même sol. surozonée. IV, même sol., surozonation plus poussée. V, même sol., 5 jours après arrêt du courant  $\text{O}_2\text{—O}_3$ .

Mais (voir le mémoire précédent), la présomption que le corps à bande «carbonyle» est bien l'aldéhyde benzoïque, est devenue une certitude lorsque nous eûmes constaté l'effet produit par l'autoxydation, accélérée par l'ozone, d'un aldéhyde. Effectivement cette autoxydation, intervenant dès que, dans l'ozonation, on approche de la saturation de la double liaison, fait apparaître, par la fixation de l'oxygène sur l'aldéhyde (réaction  $\alpha$  de l'autoxydation), dans les spectres III et IV des fig. 1 et 2, les deux bandes, à  $1727\text{—}1730\text{ cm}^{-1}$  et

1267—1270  $\text{cm}^{-1}$ , de l'acide perbenzoïque; or, cet acide, dans ces conditions expérimentales, ne peut provenir que de l'autoxydation de l'aldéhyde benzoïque.

Les constatations suivantes sont encore à relever dans la fig. 2: Sur le sp. III, à 1695  $\text{cm}^{-1}$ , la présence de la bande de l'acide benzoïque est due à la production de cet acide par la réaction du peracide sur l'aldéhyde (réaction *b* de l'autoxydation); cette bande arrive à peu près à la même hauteur que celle de l'aldéhyde à 1706  $\text{cm}^{-1}$  qui est déjà en régression. Sur le sp. IV, la régression de la bande de l'aldéhyde est encore plus marquée, et l'on note le développement de celle de l'acide. Sur le sp. V, pris 5 jours après l'arrêt du courant d'ozonation, la forte diminution de la bande du peracide résulte, d'une part, de l'arrêt de sa production par la réaction *a* et, d'autre part, de sa consommation par la réaction *b*. De plus, l'aldéhyde bénéficiant de la scission spontanée de l'ozonide en aldéhyde et acide, réaction relativement lente, sa bande s'accroît de nouveau et donne, par son association avec celle de l'acide, la large bande allant de 1692 à 1708  $\text{cm}^{-1}$ . Quant à l'ozonide, sa bande principale, à 1056—1058  $\text{cm}^{-1}$ , a subi une diminution marquée du fait de la scission.

Le phénomène de scission spontanée des ozonides a été étudié antérieurement à plusieurs reprises<sup>4)</sup> du point de vue énergétique. En raison de son intérêt pour la connaissance de l'évolution des produits d'ozonation des composés à double liaison, nous lui avons consacré une série spéciale de mesures portant sur l'ozonation du trans-stilbène et s'étendant sur une longue durée; les résultats obtenus sont représentés sur la fig. 3. Ils mettent en évidence la réaction de scission, combinée d'abord avec les processus, plus rapides, de l'autoxydation de l'aldéhyde (celui-ci produit directement par l'ozonation), puis seule en action.

Les constatations suivantes sont à relever: sp. I, les bandes de l'ozonide, à 1053—1057  $\text{cm}^{-1}$ , et de l'aldéhyde, à 1706—1708  $\text{cm}^{-1}$ , sont fortes; la bande du peracide, à 1728—1730  $\text{cm}^{-1}$ , est nette. Sp. II, la scission de l'ozonide a donné lieu à une diminution bien marquée de la bande de l'ozonide. Du fait de la réaction *b* de l'autoxydation de l'aldéhyde, la bande du peracide a encore diminué et les bandes de l'acide benzoïque, à 1695—1698 et 1285—1290  $\text{cm}^{-1}$ , se sont accrues; mais la diminution de la concentration de l'aldéhyde, due à cette réaction, étant compensée dans une large mesure par l'effet de la scission, le résultat s'est traduit par une large bande à 1690—1706  $\text{cm}^{-1}$ , englobant les deux fortes bandes de l'acide et de l'aldéhyde benzoïques. Sp. III et IV, les progrès de la réaction *b* et de la scission ont encore accentué les changements qui viennent d'être notés; notamment la bande du peracide s'est réduite à un simple épaulement sur la large bande 1690—1706  $\text{cm}^{-1}$ . Sp. V, la bande de l'ozonide a complètement disparu; mais les réactions *a* et *b* de l'autoxydation, combinées avec celle de la scission de l'ozonide, ont abouti finalement à faire disparaître les bandes du peracide et de l'aldéhyde benzoïques; en sorte que les deux bandes principales renforcées de l'acide benzoïque<sup>5)</sup> ont été seules à les remplacer.

<sup>4)</sup> Voir notamment *E. Briner*, *Helv.* **22**, 531 (1939) et *Bull. Soc. chim. France* [5] **15**, 1 (1948).

<sup>5)</sup> L'acide benzoïque est en effet le terme ultime des processus d'autoxydation de l'aldéhyde benzoïque [voir *E. Briner*, *Ph. de Chastonay*, *I. Sper & H. Paillard*, *Helv.* **37**, 1346 (1954) et *C. r. hebd. Séances Acad. Sci.* **238**, 2211 (1954)]; il en est évidemment de même de la réaction de scission de l'ozonide de stilbène, s'accomplissant en présence de l'oxygène.

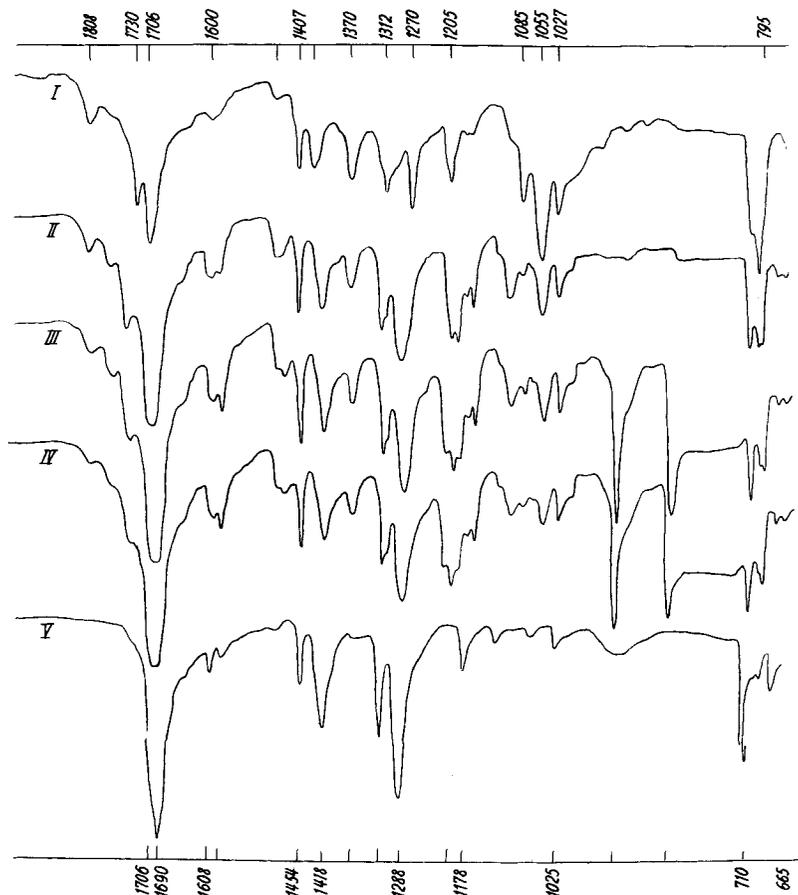


Fig. 3.

I, solution initiale de *trans*-stilbène  $\frac{1}{8}$  molaire dans  $\text{CCl}_4$ , surozonée. II, même sol. conservée en tube fermé, après 4 jours. III, même sol., après 10 jours. IV, même sol., après 16 jours. V, sol. d'ozonide (produit fourni par le Prof. R. Criegee) dans  $\text{CCl}_4$ , conservée en présence de l'air, après 5 mois.

### § 2. Spectres relatifs à l'ozonation de l'anéthol et de l'O-méthylisoeugénol.

Dans l'examen de ces spectres nous nous limiterons à la mise en évidence, voir la fig. 4, de l'identité des fréquences de la bande «carbonyle», apparaissant et se développant lors de l'ozonation de l'anéthol et de l'O-méthylisoeugénol, avec celles des bandes carbonyles, respectivement, de l'aldéhyde anisique et de l'O-méthylvanilline.

*Spectres relatifs à l'ozonation de l'anéthol.* L'ozonation de l'anéthol à 50% env. a fait apparaître sur le spectre de l'anéthol (sp. I) une forte bande «Carbonyle» (sp. II), à  $1700\text{ cm}^{-1}$  soit à la même fréquence que la bande «carbonyle» de l'aldéhyde anisique (sp. III).

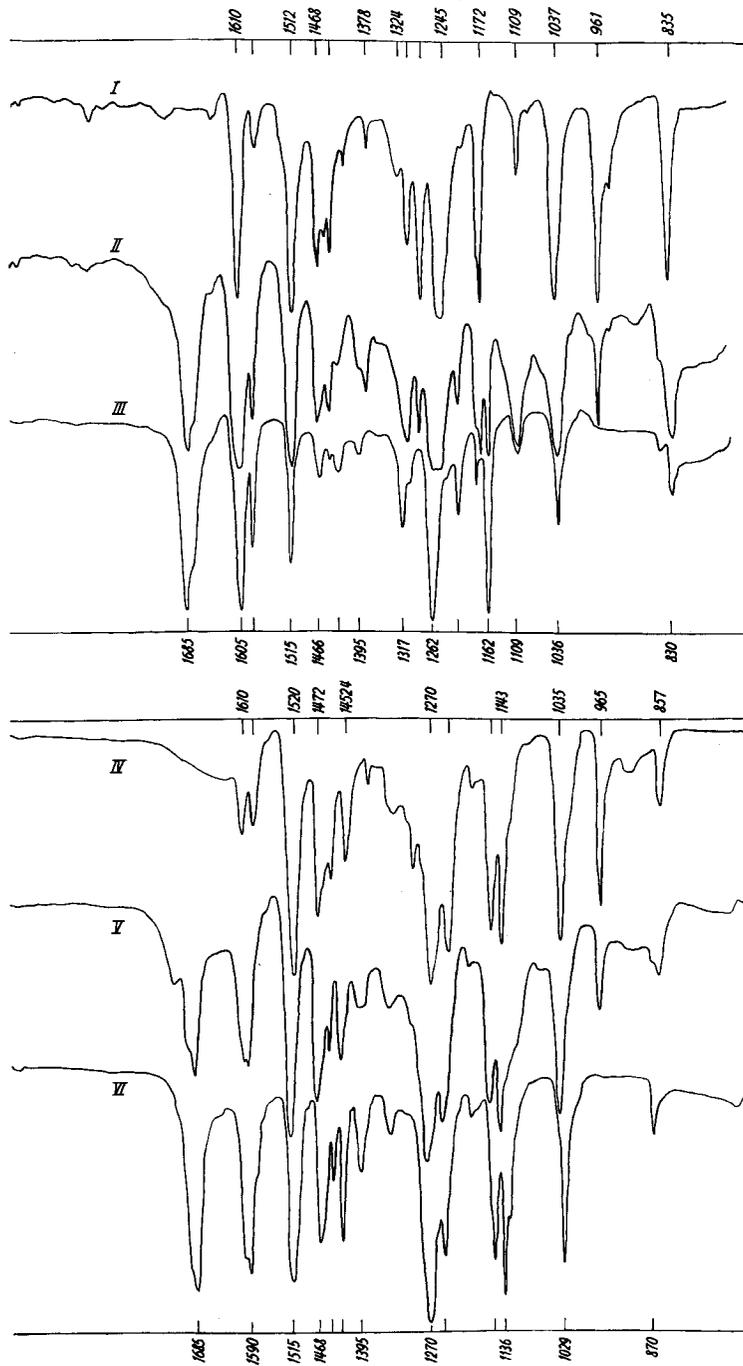


Fig. 4.

I, sol. initiale d'anéthol,  $\frac{1}{2}$ -m. dans  $\text{CCl}_4$ . II, même sol. ozonée à 50% environ. III, sol. d'aldéhyde anisique  $\frac{1}{10}$  mol. dans  $\text{CCl}_4$ . IV, sol. initiale d'O-méthylisoeugénol  $\frac{1}{5}$  mol. dans  $\text{CCl}_4$ . V, même sol. ozonée à 50% environ. VI, sol. d'O-méthylvanilline  $\frac{1}{10}$  mol. dans  $\text{CCl}_4$ .

*Spectres relatifs à l'ozonation de l'O-méthylisoeugénol.* L'ozonation à 50% a fait apparaître sur le spectre de l'O-méthylisoeugénol (sp. IV) une forte bande «Carbonyle» (sp. VI), à  $1685\text{ cm}^{-1}$ , soit à la même fréquence que celle de la bande carbonyle de l'O-méthylvanilline.

D'après les considérations exposées dans le mémoire précédent et rappelées plus haut au sujet de l'ozonation de trans-stilbène, les identités de fréquences mentionnées impliquent aussi les attributions, à l'aldéhyde anisique, de la bande «carbonyle» apparue dans l'ozonation de l'anéthol, et à l'O-méthylvanilline, de la bande «carbonyle» apparue dans l'ozonation de l'O-méthylisoeugénol.

Nous aurons à revenir ultérieurement sur les manifestations spectrales dues à l'autoxydation de ces aldéhydes, telle qu'elle se produit aux degrés d'ozonation suffisamment élevés.

### § 3. Spectres relatifs à l'ozonation du tétraphényléthylène.

Comme il l'a été exposé dans le mémoire précédent, l'ozonation de ce composé ne comportant pas d'atome H attaché aux C de la double liaison, a donné lieu à l'apparition et au développement d'une bande «carbonyle» de fréquence  $1663\text{ cm}^{-1}$ , rigoureusement égale à celle de la fréquence carbonyle de la benzophénone. C'est ce que montrent les spectres de la fig. 5.

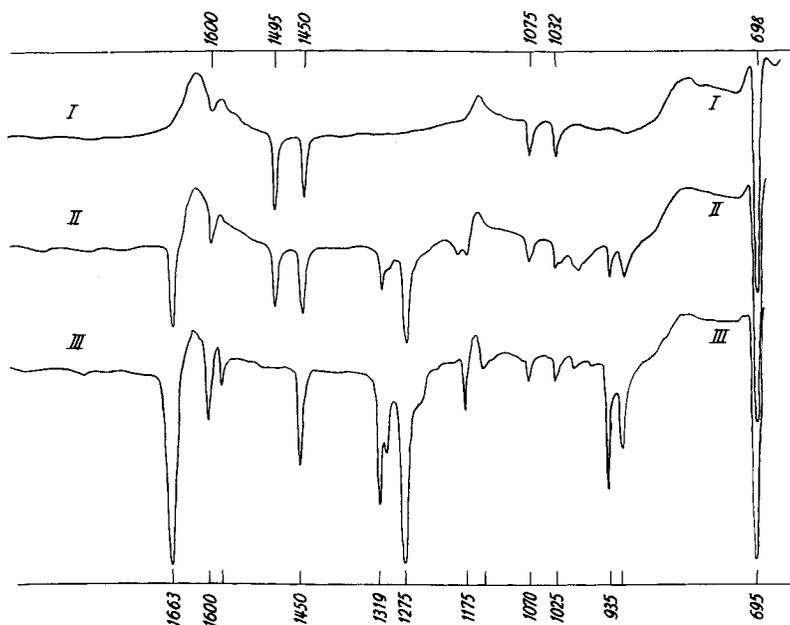


Fig. 5.

I, sol. initiale de tétraphényléthylène  $\frac{1}{16}$  molaire dans  $\text{CCl}_4$ . II, même sol. ozonée à 80% environ. III, sol. de benzophénone  $\frac{1}{8}$  molaire dans  $\text{CCl}_4$ .

Ainsi l'ozonation d'une oléfine, telle que le tétraphényléthylène, donne directement une cétone. D'autre part, dans la région 9,4–9,6  $\mu$  (1064–1042  $\text{cm}^{-1}$ ) où *R. Criegee* et coll.<sup>3)</sup> ont trouvé les bandes caractérisant les ozonides qu'ils ont préparés, aucune bande ne s'est manifestée lors de l'ozonation de cette oléfine. Cette constatation militerait en faveur des vues émises par *R. Criegee* et coll.<sup>6)</sup>, à la suite de leurs recherches chimiques, et selon lesquelles une oléfine du type du tétraphényléthylène ne donne pas lieu à la formation d'un ozonide par l'ozonation<sup>7)</sup>.

#### RÉSUMÉ.

Les spectres présentés mettent en évidence les constatations qui ont conduit à attribuer les bandes de vibrations du groupe carbonyle, telles qu'elles apparaissent et se développent lors de l'ozonation du trans-stilbène, de l'anéthol, de l'O-méthylisoeugénol et du tétraphényléthylène, respectivement, à l'aldéhyde benzoïque, à l'aldéhyde anisique, à l'O-méthylvanilline et à la benzophénone.

En ce qui concerne l'ozonation du trans-stilbène, qui a fait l'objet d'une étude spéciale, les spectres pris aux différents degrés d'ozonation, ou après l'arrêt du courant gazeux d'ozonation, ont permis de suivre les processus d'autoxydation de l'aldéhyde et de scission spontanée de l'ozonide, d'après l'évolution des bandes de l'aldéhyde benzoïque, de l'acide perbenzoïque et de l'acide benzoïque.

Nous tenons à remercier bien sincèrement M. le Prof. *B. Susz* des grandes facilités qu'il nous a accordées dans nos recherches.

Nous sommes reconnaissants aussi à M. *Ch. Herschmann*, Dr Sc., ancien Chef de travaux de Chimie technique, et à M. *J. J. Wuhrmann*, Ing.-Chimiste, Assistant au Lab. de Chimie physique, du concours qu'ils nous ont prêté en plusieurs occasions.

Laboratoire de Chimie physique de l'Université de Genève.

---

<sup>6)</sup> Sur ce sujet, voir notamment, *R. Criegee & G. Lohaus*, Lieb. Ann. Chem. **583**, p. 6 (1953).

<sup>7)</sup> Nous comptons reprendre, d'un point de vue plus quantitatif, l'étude de cette ozonation, notamment en déterminant les rapports de l'intensité de la bande carbonyle à la quantité d'ozone consommé.