

253. Chaleurs d'ozonation des isomères *cis* et *trans* des composés organiques à double liaison; applications à quelques oléfines, notamment au maléate et au fumarate d'éthyle

par E. Briner et E. Dallwigk.

(22 X 57)

Dans un précédent mémoire¹⁾ il a été rappelé que l'on peut calculer la chaleur dégagée lors de la formation d'un ozonide à partir de l'ozone et d'un composé organique à double liaison²⁾, en se servant de la relation ci-dessous, déduite des principes de la thermochimie³⁾:

$$Q_{oz} = C_p - C_{oz} - F_{O_3}, \quad (1)$$

où Q_{oz} désigne la chaleur de formation de l'ozonide par ozonation, C_p et C_{oz} , respectivement les chaleurs de combustion du produit à double liaison et de l'ozonide, et F_{O_3} , la chaleur de formation de l'ozone.

Cette relation est utile lorsque – et c'est souvent le cas, comme l'ont montré des constatations spectrographiques⁴⁾ – l'ozonation donne lieu à la formation, à côté d'ozonides, d'aldéhydes en proportions plus ou moins élevées: il n'est pas possible alors de déterminer Q_{oz} par une mesure calorimétrique directe. C'est pourquoi nous avons eu recours à la relation (1) pour la détermination de la chaleur de formation (à partir de l'ozone) de l'ozonide de *trans*-stilbène, cette formation étant précisément accompagnée de celle de proportions relatives importantes d'aldéhyde benzoïque⁴⁾.

Dans le présent travail nous étudierons une autre utilisation de cette relation; elle a trait aux différences qui caractérisent énergétiquement l'ozonation des isomères *cis* et *trans* des composés à double liaison.

A cet effet, appliquons (1) successivement aux deux stéréoisomères; nous obtiendrons:

$$cis\ Q_{oz} = cis\ C_p - cis\ C_{oz} - F_{O_3}; \quad (2)$$

$$trans\ Q_{oz} = trans\ C_p - trans\ C_{oz} - F_{O_3}; \quad (3)$$

d'où:

$$cis\ Q_{oz} - trans\ Q_{oz} = cis\ C_p - trans\ C_p - (cis\ C_{oz} - trans\ C_{oz}). \quad (4)$$

Ainsi la différence des chaleurs de formation (à partir de l'ozone) des ozonides des deux isomères ne dépend que des différences des chaleurs

¹⁾ E. Briner & E. Dallwigk, Helv. **40**, 1978 (1957).

²⁾ Dans la suite, désignation abrégée: chaleur de formation (à partir de l'ozone) de l'ozonide.

³⁾ Pour la démonstration de cette relation, v. E. Briner, K. Ryffel & S. de Nemitz, Helv. **21**, 357 (1938).

⁴⁾ E. Briner & E. Dallwigk, Helv. **39**, 1446 (1956); C. r. hebdom. Séances Acad. Sci. **243**, 630 (1956); E. Dallwigk & E. Briner, Helv. **39**, 1826 (1956).

de combustion, d'une part, des deux stéréoisomères et, d'autre part, des deux ozonides.

Mais une intéressante simplification est à prendre en considération, tout au moins pour les oléfines; elle consiste à admettre que l'ozonation des isomères *cis* et *trans* aboutit à un seul et même ozonide. *R. Criegee* considère que c'est là une conséquence des vues théoriques qu'il a développées sur le mécanisme de l'ozonation des composés non saturés⁵), et il cite à l'appui diverses confirmations expérimentales qui portent notamment sur les ozonides de plusieurs oléfines: stilbène⁶) dibutyléthylène⁷), esters des acides maléique et fumarique⁸)⁹).

Or, si les ozonides des deux isomères sont identiques, on aura:

$$cis\ C_{oz} = trans\ C_{oz},$$

et (4) deviendra:

$$cis\ Q_{oz} - trans\ Q_{oz} = cis\ C_p - trans\ C_p, \quad (5)$$

soit égalité entre la différence des chaleurs de formation (à partir de l'ozone) de l'ozonide issu des deux isomères, d'une part, et celle des chaleurs de combustion des isomères, d'autre part.

Cette relation peut être aussi démontrée par l'application directe du principe de *Hess*, en prenant comme état initial l'isomère *cis* et comme état final l'ozonide de l'isomère *trans*. Par la formation directe (à partir de l'ozone) de l'ozonide du *cis*, la chaleur dégagée est *cis* Q_{oz} ; mais l'ozonide formé est celui de l'isomère *trans*. D'autre part, par la voie indirecte consistant à passer par l'isomère *trans*, on aura d'abord la chaleur dégagée par la transformation du *cis* en *trans*: elle est égale à la différence entre la chaleur de combustion du *cis* et celle du *trans*, soit *cis* $C_p - trans\ C_p$; puis la chaleur dégagée par la formation (à partir de l'ozone) du *trans*, soit *trans* Q_{oz} . Egalant les chaleurs dégagées par l'une ou par l'autre voie, nous aurons:

$$cis\ Q_{oz} = cis\ C_p - trans\ C_p + trans\ Q_{oz},$$

qui est bien la relation (5).

Avant de passer à quelques applications de cette relation, il convient d'examiner une question qui revêt aussi un certain intérêt du point de vue énergétique. Elle concerne la configuration de l'ozonide issu de l'ozonation. *R. Criegee* pense qu'elle répond à celle de l'isomère *trans*, en remarquant que, d'une façon générale, cet isomère est le plus stable.

De fait, dans nos recherches spectrographiques sur l'ozonation progressive du maléate et du fumarate d'éthyle – il en sera question plus en détail ultérieurement –, une bande d'absorption à 1405 – 1410 cm^{-1} , bien caractéristique dans le spectre du maléate et absente dans celle du fumarate, diminue avec l'ozonation croissante pour disparaître à

⁵) Les principaux mémoires du Prof. *Criegee* sur cette question ont été mentionnés dans des publications précédentes⁴); citons encore le mémoire récent: *R. Criegee*, The course of ozonisation of unsaturated compounds, Record of Chem. Progress **18**, No. 2, 111 (1957), qui donne un aperçu général du développement de ce sujet.

⁶) *R. Criegee*, *A. Kerckow* & *J. Zinke*, Chem. Ber. **88**, 1878 (1955).

⁷) *R. Criegee* & *G. Schröder*, résultat cité dans la publication Record of Chem. Progress mentionnée dans ⁵).

⁸) *G. Lohaus*, Dissert., Karlsruhe 1952.

⁹) *S. M. Goodwin*, *N. M. Johnson* & *B. Witkop*, J. Amer. chem. Soc. **75**, 4273 (1953).

l'ozonation complète; or, c'est là une indication nette d'une transformation de la configuration *cis* en *trans*.

En définitive, les deux différences qui s'égalisent dans la relation (5), mesurent un effet thermique se rapportant à la même modification structurale; on conçoit donc qu'elles soient égales.

Applications. La chaleur de combustion du stéréoisomère *trans*, considéré comme le plus stable, doit être moins élevée que celle de l'isomère *cis*. En effet, la destruction de sa molécule nécessitera une énergie plus grande, qui sera prélevée sur la chaleur de combustion.

Voici quelques chaleurs de combustion (en kcal) de stéréoisomères *cis* et *trans*, se rapportant directement ou indirectement à des ozonations étudiées par nous:

stilbène ¹⁰):	<i>cis</i> (isostilbène)	1769,2		<i>trans</i>	1759,0	diff.	10,2
acide maléique ¹¹)	<i>cis</i>	326,4	acide fumarique	„	320,3	„	6,1
maléate diméthylque ¹¹)	„	669,9	fum. diméthylque	„	664,0	„	5,9

Les chaleurs de combustion de l'isomère *trans* sont bien, comme on le voit, inférieures à celles du *cis*; mais les différences sont relativement très faibles. D'après la relation (5), il en sera par conséquent de même pour l'ozonide des deux isomères en ce qui concerne ses chaleurs de formation à partir de l'ozone et des deux isomères.

Cependant, si cette déduction théorique est à relever, certaines de ses applications peuvent n'avoir qu'une portée bien atténuée. En effet, la différence des chaleurs de combustion des deux isomères est celle de deux grands nombres et, comme elle est faible, les erreurs affectant les mesures calorimétriques pourront l'influencer considérablement, même si elles sont minimales¹²). Nous allons en voir des exemples ci-après.

Ozonation des stéréoisomères du stilbène. La chaleur de formation (à partir de l'ozone) de l'ozonide de *trans*-stilbène, déterminée à l'aide de la relation (1) en se servant de la chaleur de combustion mesurée pour cet ozonide¹) est: *trans* $Q_{oz} = 102,5$ kcal. Par application de la relation (5), et en utilisant la différence, 10,2 kcal, indiquée ci-dessus, des chaleurs de combustion du *cis*- et du *trans*-stilbène, on obtient pour la chaleur de formation (à partir de l'ozone) de l'ozonide du *cis*-stilbène (isostilbène) la valeur: *cis* $Q_{oz} = 112,7$ kcal. La précision est de 5% environ; mais on remarquera que l'application de la relation (5) a permis de parvenir à cette donnée en évitant la préparation et la purification soignées d'un ozonide, opérations toujours laborieuses et délicates.

¹⁰) E. Berner, Chem. Zbl. 1926, II, 2537. Dans le mémoire précédent¹) nous avons utilisé pour la chaleur de combustion du *trans*-stilbène, une valeur extraite d'une publication beaucoup plus récente, mais où ne figure pas la valeur relative au *cis*-stilbène. Toutefois, comme dans le calcul c'est de la différence des chaleurs de combustion des deux isomères qu'il s'agit, il convient de prendre en considération les mesures faites dans des conditions expérimentales identiques.

¹¹) Tables de Landolt-Börnstein.

¹²) C'est le cas pour les chaleurs de combustion pour lesquelles les valeurs données dans les tables comportent généralement des précisions d'au moins 1/1000.

Ozonides du maléate et du fumarate d'éthyle: utilisation des chaleurs d'ozonation de ces deux esters. A notre connaissance, on n'a pas encore mesuré la chaleur de combustion d'ozonides d'esters maléiques et fumariques. Nous n'avons donc pas pu nous servir de la relation (1) pour calculer la chaleur de formation de leurs ozonides par ozonation. On sait seulement que les ozonides des deux isomères sont identiques. Appliquant la relation (5), on peut par conséquent dire, en se fondant sur les chaleurs de combustion trouvées pour le maléate et le fumarate (voir ci-dessus), que la chaleur de formation (à partir de l'ozone) de l'ozonide du maléate d'éthyle est supérieure, mais de peu (6 kcal environ¹³) à celle de l'ozonide du fumarate.

A défaut de données expérimentales énergétiques concernant ces deux ozonides, nous avons examiné dans quelle mesure, pour être renseignés sur ce point, il est possible de tirer parti d'anciennes valeurs déterminées à l'aide de la méthode calorimétrique directe³), pour les chaleurs d'ozonation du maléate (86 kcal) et du fumarate d'éthyle (115 kcal). Leur différence est en effet en discordance, à la fois par son signe et par sa grandeur, avec la valeur déduite plus haut. Cet examen nous a conduits à des résultats que nous exposons ci-après dans leur grande ligne.

Il importe tout d'abord de rappeler¹⁾ que la chaleur dégagée par la formation (à partir de l'ozone) de l'ozonide d'un composé organique à double liaison ne se confond avec la chaleur dégagée par l'ozonation de ce composé que lorsque la production de l'ozonide est la seule réaction qui intervienne¹⁴⁾. Le problème se ramène ainsi à savoir comment se distingue une ozonation aboutissant uniquement à un ozonide, d'une ozonation conduisant en même temps à d'autres corps (des aldéhydes comme nous l'avons montré à l'aide de la spectrographie d'absorption IR.). Ici encore ce mode d'investigation nous a apporté des précisions, recueillies notamment dans l'étude de l'ozonation de l'oléate et du cinnamate d'éthyle.

Au sujet de l'oléate d'éthyle, le seul changement marqué dans les spectres des produits de son ozonation croissante est l'apparition et le fort développement d'une bande à 1100 cm^{-1} , attribuable à l'ozonide¹⁵⁾. Or, si des aldéhydes avaient pris naissance en même temps que l'ozonide, leurs bandes carbonyles¹⁶⁾ se seraient manifestées près de la bande carbonyle de l'ester, à 1737 cm^{-1} , en provoquant notamment un élargissement considérable de celle-ci¹⁷⁾.

¹³⁾ Nous n'avons pas trouvé, dans les tables, de valeurs se rapportant à la chaleur de combustion du maléate et du fumarate d'éthyle. A défaut, nous utilisons la différence relative aux chaleurs de combustion des esters méthyliques, 6,1 kcal, indiquée plus haut, que nous arrondissons à 6. Pour le maléate et le fumarate d'éthyle, la différence doit être la même à très peu près, car elle mesure l'effet calorifique correspondant au passage de la série maléique à la série fumarique; p. ex. pour les acides eux-mêmes, elle est de 5,9 kcal (voir plus haut).

¹⁴⁾ Cette production exclusive de l'ozonide était d'ailleurs assez généralement admise à l'époque où la méthode de mesure calorimétrique directe des chaleurs d'ozonation a été élaborée³⁾.

¹⁵⁾ E. Briner & E. Dallwigk, C. r. hebd. Séances Acad. Sci. **244**, 1695 (1957).

¹⁶⁾ Il s'agit là de bandes relatives à la fréquence des vibrations du groupe carbonyle.

¹⁷⁾ Comme on l'a observé dans ce même travail¹⁵⁾ pour la bande carbonyle de l'acide oléique dans l'ozonation de cet acide.

L'ozonation du cinnamate d'éthyle s'apparente de plus près à celles du maléate et du fumarate d'éthyle, car elle comporte la disparition — due à la formation de l'ozonide — d'un effet de conjugaison de deux doubles liaisons. Or, cette disparition entraîne, ainsi que l'ont reconnu *Goodwin, Johnson & Wittkop*¹⁸⁾, précisément pour les ozonides des esters maléiques et fumariques, un déplacement de 40—50 cm^{-1} de la bande carbonyle vers les fréquences croissantes. Par la méthode d'ozonation progressive que nous pratiquons, ce déplacement est mis en évidence, aux ozonations intermédiaires, par le dédoublement de la bande carbonyle: les molécules de la fraction ozonée ont leur bande carbonyle déplacée, les autres la conservant à la même place. Mais, à l'ozonation complète, il n'y a plus qu'une bande carbonyle, non élargie et située à la fréquence répondant au déplacement¹⁸⁾.

En ce qui concerne l'ozonation du maléate et du fumarate d'éthyle, les constatations spectrographiques sont semblables¹⁹⁾ à celles faites dans l'ozonation du cinnamate d'éthyle, avec cette différence cependant qu'à l'ozonation complète, la bande carbonyle, déplacée comme on l'a indiqué, accuse un élargissement, il est vrai relativement faible²⁰⁾.

Ainsi, du point de vue thermochimique, nous pouvons déduire de l'ensemble de ces données que les chaleurs d'ozonation, mesurées pour le maléate et le fumarate d'éthyle, doivent être assez rapprochées, respectivement, pour ces deux oléfines, des chaleurs de formation (à partir de l'ozone) de leur ozonide.

Reste alors la forte discordance, relevée plus haut, entre d'une part les valeurs trouvées dans d'anciennes mesures des chaleurs d'ozonation du maléate et du fumarate d'éthyle et, d'autre part, le résultat obtenu en appliquant la relation (5) aux chaleurs de combustion de ces deux oléfines. Elle nous a amenés à revoir expérimentalement les conditions dans lesquelles ces mesures avaient été faites. Ce contrôle nous a montré que la valeur mesurée pour le fumarate est exacte, mais que celle relative au maléate doit être affectée d'une importante correction additive²¹⁾.

Comme réponse à la question que nous nous sommes posée au sujet de l'utilisation des valeurs précitées, anciennement déterminées, nous devons donc nous borner à indiquer que la chaleur de formation (à partir de l'ozone) de l'ozonide de fumarate d'éthyle, doit être assez voisine de celle de la chaleur d'ozonation, 115 kcal, mesurée antérieurement avec une précision de 5% (celle des mesures calorimétriques). On remarquera une fois de plus la très forte exothermicité de la réaction de l'ozone sur les composés organiques non saturés.

RÉSUMÉ.

En se fondant sur les principes de la thermochimie, on démontre — relation (5) — que la différence des chaleurs de combustion des deux

¹⁸⁾ Toutes ces particularités seront exposées ultérieurement, plus en détail, dans une publication relative à l'ozonation du cinnamate, du maléate et du fumarate d'éthyle.

¹⁹⁾ Dans un travail antérieur: *E. Dallwigk & E. Briner*, *Helv.* **37**, 620 (1954), nous avons signalé, à propos d'une ozonation du fumarate de méthyle, le dédoublement de la bande carbonyle au degré d'ozonation de 25%; mais nous avions attribué alors la bande plus faible, située à la fréquence supérieure, à un ozonide, tandis qu'elle se rapporte à la bande carbonyle des molécules ozonées.

²⁰⁾ Des recherches sont en cours sur le ou les produits (glyoxalate, oxalates mono- et diéthylque) susceptibles d'être à l'origine de cet élargissement.

²¹⁾ L'erreur est due au fait que, dans les conditions de la mesure ancienne, l'ozone n'avait pas été entièrement consommé dans la réaction sur le maléate d'éthyle, dont la vitesse d'ozonation est de beaucoup plus faible que celle du fumarate. Nous reviendrons plus en détail sur les vitesses d'ozonation de plusieurs oléfines, dont le maléate et le fumarate d'éthyle, en associant cette étude à celle des spectres d'absorption I.R. des produits de leur ozonation.

stéréoisomères d'un composé organique à double liaison s'égale à la différence des chaleurs de formation (par ozonation, à partir de l'ozone) de leurs ozonides, si ces derniers sont identiques.

Cette identité, qui peut s'interpréter par des vues théoriques (*Criegee*), a été constatée par plusieurs expérimentateurs pour diverses propriétés de ces ozonides, particulièrement leur spectre d'absorption. L'ozonide obtenu par l'ozonation est celui de l'isomère *trans*.

L'isomère *trans*, admis comme étant le plus stable, doit avoir une chaleur de combustion inférieure à celle du *cis* (ce que confirment les valeurs trouvées dans les tables pour plusieurs oléfines). Il doit en être de même, selon la relation (5), pour les chaleurs de formation (à partir de l'ozone) de l'ozonide.

Dans les applications, la relation (5) a contribué à faciliter la solution des problèmes posés, en permettant de faire intervenir dans les démonstrations les chaleurs de combustion de composés organiques, dont de nombreuses valeurs sont à disposition dans les tables.

Nous remercions bien sincèrement le Professeur *B. Susz*, Directeur du Laboratoire de Chimie physique, pour toutes les facilités qu'il nous a accordées dans nos recherches spectrographiques.

Laboratoire de Chimie physique de l'Université de Genève.

254. Sur l'autoxydation de l'éthyl-2-hexène-2-al

par **R. C. Hacman** et **A. Perret**.

(28 X 57)

Il y a quelques années, *P. Andrey*¹⁾ a publié les résultats obtenus au cours d'une étude sommaire de l'autoxydation de l'éthyl-2-hexène-2-al. La complexité de la réaction s'est montrée être la conséquence de la présence d'une double liaison en α , β et de celle d'un alcoyle en α . Comme différence essentielle d'avec le comportement des aldéhydes saturés, il a été constaté ici que l'acide carboxylique non saturé correspondant à l'aldéhyde n'apparaît, comme acide libre, que dans les limites de 10 à 20% en poids de matière transformée. D'autre part l'analyse révèle la présence de plusieurs molécules qui constituent des fragments caractéristiques de coupure de l'éthyl-2-hexène-2-al au niveau de la double liaison. Ceux-ci sont, soit des acides, soit des molécules neutres.

Une autre particularité remarquable de l'autoxydation de cet aldéhyde non saturé est de s'accompagner d'une décarbonylation²⁾

¹⁾ *P. Andrey*, Thèse, Neuchâtel 1952.

²⁾ *P. Thuring & A. Perret*, *Helv.* **36**, 13 (1953).