

## 117. Recherches sur les spectres d'absorption IR. des ozonides. XIII. Ozonides du maléate, du fumarate et du cinnamate d'éthyle

par E. Dallwigk et E. Briner.

(29 IV 58)

Dans de récentes publications relatives à l'ozonation progressive de diverses oléfines<sup>1)</sup>, nous avons montré que les bandes d'absorption répondant aux fréquences de vibration de valence du groupe carbonyle et qui apparaissent puis se développent, ne sont pas attribuables à des ozonides, comme on l'avait cru, mais à des aldéhydes ou des cétones<sup>2)</sup>. Qu'en est-il plus spécialement d'oléfines dont la molécule contient déjà un groupe carbonyle, tels que, par exemple, des acides non saturés ou des esters de ces acides ?

Au cours de recherches antérieures, quelques mesures avaient porté sur l'ozonation du maléate et du fumarate d'éthyle<sup>3)</sup>, du fumarate de méthyle et du cinnamate d'éthyle<sup>4)</sup>. Nous avons alors attribué également à un ozonide les changements de fréquence de la « bande carbonyle »<sup>5)</sup>, ou des dédoublements de cette bande, comme ils se sont manifestés lors de l'ozonation croissante. Nos nouvelles déterminations ont permis de préciser que ces modifications ont une autre origine.

Il convient de rappeler ici, en raison de son intérêt pour l'interprétation des spectres, la suppression, par suite de la formation d'un ozonide, d'un effet de conjugaison de deux doubles liaisons. Dans l'intéressant travail qu'ils ont consacré à l'obtention d'ozonides cristallisés des esters méthyliques, éthyliques et phényliques des acides maléique et fumarique, *Goodwin, Johnson & Witkop*<sup>6)</sup> ont mis en évidence l'importance de cette suppression ; car elle entraîne un fort déplacement,  $0,15 \mu$  environ, dans le sens des courtes longueurs d'onde, de la « bande carbonyle » des esters. Or ce déplacement correspond bien à celui,  $40-50 \text{ cm}^{-1}$  – dans le sens des fréquences croissantes – que nous avons enregistré pour la « bande carbonyle » des esters dans nos mesures se rapportant à l'ozonation complète du maléate, du fumarate et du cinnamate d'éthyle (voir plus loin les spectres).

Mais, ainsi que nous l'avons exposé dans un mémoire précédent<sup>7)</sup> à propos de l'ozonation du cinnamate d'éthyle, si, à l'ozonation complète, la « bande

<sup>1)</sup> E. Briner & E. Dallwigk, *Helv.* **39**, 1446 (1956) ; C. r. hebd. Séances Acad. Sci. **243**, 630 (1956) ; E. Dallwigk & E. Briner, *Helv.* **39**, 1826 (1956).

<sup>2)</sup> Pour ce qui concerne la relation de ces résultats avec les vues émises par le Professeur R. Criegee, nous renvoyons aux publications citées ci-dessus<sup>1)</sup>.

<sup>3)</sup> E. Dallwigk, B. Susz & E. Briner, *Helv.* **35**, 353 (1952).

<sup>4)</sup> E. Dallwigk & E. Briner, *Helv.* **37**, 620 (1954).

<sup>5)</sup> Cette désignation, entre guillemets, se rapporte, dans ce texte, à la bande d'absorption répondant aux fréquences de vibration de valences du groupe carbonyle.

<sup>6)</sup> S. M. Goodwin, N. M. Johnson & B. Witkop, *J. Amer. chem. Soc.* **75**, 4273 (1953).

<sup>7)</sup> E. Briner & E. Dallwigk, *Helv.* **40**, 2466 (1957).

carbonyle» se présente bien seule, et avec le déplacement prévu, il n'en est plus de même aux étapes intermédiaires de l'ozonation. Dans ces conditions les molécules ozonées ont alors leur «bande carbonyle» déplacée, tandis que les autres la conservent à la même place; d'où un dédoublement marqué de la «bande carbonyle».

Nous devons également rappeler les constatations faites dans notre étude de l'ozonation de l'acide oléique et de son ester éthylique<sup>8)</sup>. Dans l'ozonation de ces deux oléfines, les deux doubles liaisons n'étant pas conjuguées, il ne s'est pas produit de déplacement de la bande carbonyle. Cependant, dans le cas de l'acide oléique, l'ozonation a donné lieu, en plus de la formation d'ozonide (bande principale à 1090–1100  $\text{cm}^{-1}$ ), à un élargissement, de plus en plus marqué – avec l'ozonation croissante – de la bande carbonyle à 1708  $\text{cm}^{-1}$  de l'acide.

Or, comme nous l'avons établi d'après les spectres d'absorption, cet élargissement est dû à la production de l'aldéhyde pélargonique et de l'hémialdéhyde azélaïque, accompagnée par celle de l'ozonide. Ainsi, nous nous sommes trouvés là en présence du type de processus mentionné au début de ce mémoire.

En revanche, dans l'ozonation de l'oléate d'éthyle, les résultats ont été beaucoup plus simples. L'ozonation croissante n'a pas entraîné dans les spectres d'autres changements notables que l'apparition et le développement de la bande de l'ozonide à 1100  $\text{cm}^{-1}$ , la «bande carbonyle» de l'ester subsistant non déplacée et – soulignons-le – sans aucun élargissement.

#### *Ozonation du maléate et du fumarate d'éthyle.*

Dans ce cas, les deux doubles liaisons étant conjuguées, l'ozonation aux étapes intermédiaires provoque, comme dans celle du cinnamate d'éthyle, un dédoublement de la «bande carbonyle». Mais, à l'ozonation complète, la «bande carbonyle», outre son déplacement, accuse encore un élargissement, relativement faible mais très net, comme on peut le constater plus loin sur les spectres; nous reviendrons d'ailleurs sur cette question.

Ici nous avons plus spécialement à présenter et à commenter les spectres que nous avons enregistrés. Cependant nous exposerons aussi plusieurs observations faites au cours de nos essais relatifs à la préparation de petites quantités d'ozonides cristallisés de ces deux oléfines.

Pour les détails de notre technique d'ozonation progressive, voir nos publications citées plus haut<sup>1)</sup>. Rappelons toutefois ces quelques points: Pour la prise des spectres, nous utilisons un spectrophotomètre *Perkin Elmer* à deux faisceaux, modèle 21, avec prisme de NaCl. Les oléfines sont ozonées à l'état dissous dans  $\text{CCl}_4$  et les solutions, soumises aux mesures spectrales sous une épaisseur de 170  $\mu$  dans des cellules à fenêtres de NaCl. Les degrés d'ozonation sont évalués en %, d'après l'ozone consommé. Mais cette évaluation n'est exacte que si l'ozone est consommé exclusivement par la formation de l'ozonide. Lorsque la réaction consommatrice d'ozone donne lieu simultanément à la production d'aldéhydes, ce que nous avons souvent constaté antérieurement, le degré d'ozonation renseigne seulement d'une façon relative sur l'avance de la réaction.

<sup>8)</sup> E. Briner & E. Dallwigk, C. r. hebdomadaire des Séances Acad. Sci. **244**, 1695 (1957).

Voici, par exemple (fig. 1), ce que nous avons constaté concernant la «bande carbonyle» dans l'ozonation du fumarate d'éthyle.

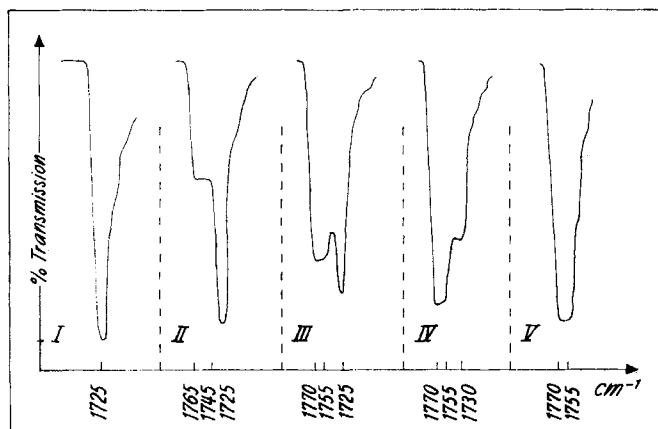


Fig. 1.

I. Solution 0,1-m. de fumarate dans  $\text{CCl}_4$ . II. Même solution, ozonée à 25% environ. III. Même solution ozonée à 50% environ. IV. Même solution ozonée à 75% environ. V. Même solution ozonée à 100% environ.

Avant l'ozonation (sp. I) la «bande carbonyle» du fumarate est longue et relativement étroite dans sa partie inférieure, à  $1720\text{ cm}^{-1}$ . Avec l'accroissement de la proportion des molécules ozonées (sp. II), la bande, raccourcie, présente un fort épaulement dans le sens des fréquences élevées. Puis (sp. III) elle se dédouble<sup>9)</sup> en deux bandes, l'une étroite, à  $1725\text{ cm}^{-1}$ , se rapportant aux molécules non ozonées et l'autre, moins profonde mais plus large ( $1755\text{--}1770\text{ cm}^{-1}$ ), correspondant aux molécules ozonées. Enfin, à l'ozonation complète, il n'y a plus qu'une bande profonde et plus large ( $1755\text{--}1770\text{ cm}^{-1}$ ) à son extrémité que la «bande carbonyle» avant l'ozonation. Nous rechercherons plus loin l'origine de cet élargissement; mais le déplacement de la bande répond bien à celui constaté par les auteurs américains cités plus haut<sup>6)</sup> pour les «bandes carbonyles» des esters maléiques et fumariques après leur transformation en ozonides cristallisés.

Des observations en tous points semblables ont été faites pour la «bande carbonyle» des maléates. Rappelons toutefois ici que l'ozonation du maléate est beaucoup plus lente que celle du fumarate<sup>10)</sup>.

Dans la fig. 2, nous comparons des spectres d'absorption du maléate et du fumarate d'éthyle à ceux des produits d'ozonation complète de ces esters.

L'ozonation complète entraîne pour les spectres les modifications suivantes des bandes:

Pour le maléate (sp. II), disparition de la bande à  $1640\text{ cm}^{-1}$  (bande de la double liaison) et de la bande à  $1405\text{ cm}^{-1}$  (celle-ci manque dans le spectre du fumarate); la bande à  $1300\text{ cm}^{-1}$ , relativement étroite, est remplacée par une bande large; disparition de la bande à  $1160\text{ cm}^{-1}$ ; apparition de la forte bande à  $1100\text{ cm}^{-1}$ , qui est celle de l'ozonide.

<sup>9)</sup> Dans un mémoire précédent<sup>7)</sup> nous avons déjà signalé un tel dédoublement dans l'ozonation du fumarate de méthyle; mais alors la nouvelle bande avait été attribuée par erreur à l'ozonide.

<sup>10)</sup> Voir sur ce point: C. R. Noller, J. F. Carson, H. Martin & K. S. Hawkins, J. Amer. chem. Soc. **58**, 24 (1936); E. Briner & Mlle D. Franck, Helv. **31**, 1297 (1938).

Pour le fumarate (sp. III), disparition de la bande à  $1640\text{ cm}^{-1}$  (bande de la double liaison, moins prononcée que celle du maléate pour raison de meilleure symétrie); remplacement de la bande à  $1295\text{ cm}^{-1}$  par une bande moins profonde mais plus large; disparition des bandes à  $1260$  et  $1150\text{ cm}^{-1}$ ; apparition de la forte bande de l'ozonide à  $1100\text{ cm}^{-1}$ .

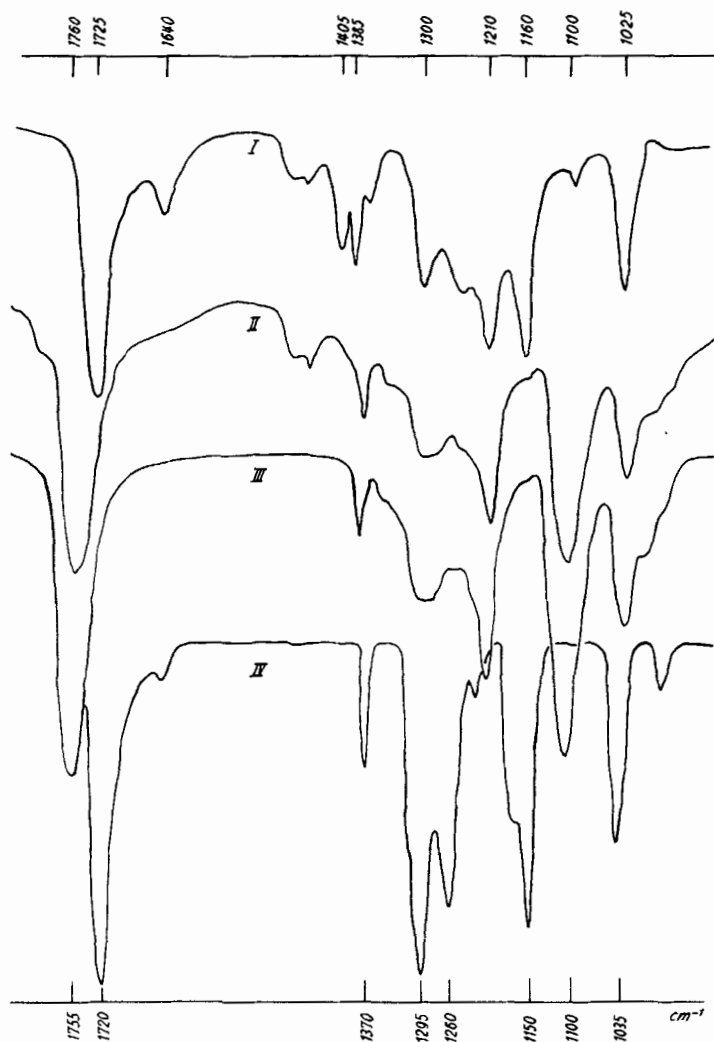


Fig. 2.

I. Solution 0,1-m. de maléate d'éthyle dans  $\text{CCl}_4$ . II. Même solution ozonée à 100% environ. III. Solution de fumarate d'éthyle 0,1-m. ozonée à 100% environ. IV. Même solution avant ozonation.

En plus de ces changements, on constate que les « bandes carbonyles », après l'ozonation complète et comme on l'a indiqué plus haut, sont déplacées de  $40\text{--}50\text{ cm}^{-1}$  vers les fréquences croissantes, par rapport aux bandes correspondantes des esters, et qu'elles sont plus larges que celles-ci.

Ainsi qu'on le voit, les spectres II et III qui se rapportent respectivement aux produits d'ozonation au degré 100% environ du maléate et du fumarate d'éthyle sont bien identiques en ce qui concerne leurs bandes principales.

C'est à un résultat semblable que sont parvenus *Goodwin, Johnson & Witkop*<sup>6)</sup> dans la comparaison des spectres des solutions dans  $\text{CHCl}_3$  des ozonides du maléate et du fumarate d'éthyle obtenus à l'état cristallisé. Dans leur publication, ces auteurs ne donnent pas de figure représentant les spectres, mais seulement la liste des bandes principales. Ils relèvent aussi que les F. (compris entre 37–42°) des deux ozonides cristallins sont voisins. Se basant sur ces constatations, ils admettent, en accord avec *R. Criegee*, que les deux ozonides sont identiques et qu'ils possèdent la configuration la plus stable, celle du *trans*<sup>11)</sup>.

En vue des comparaisons avec les spectres des produits d'ozonation du maléate et du fumarate d'éthyle en solution, nous avons préparé de petites quantités d'ozonides bien cristallisés, de ces deux oléfines, en nous inspirant des méthodes exposées par *Goodwin, Johnson & Witkop*<sup>6)</sup>.

*Ozonide du maléate d'éthyle.* — Une solution de 2 g de maléate d'éthyle dans 50 ml de  $\text{CCl}_4$  a été ozonée à  $-70^\circ$  (bain de neige carbonique dans le glycol) jusqu'au bleuissement de la solution; cette teinte due à la présence de l'ozone non consommé, indique que l'ozonation a été complète. Par évaporation du dissolvant sous vide, on obtient un dépôt cristallin qui est redissous dans 50 ml de  $\text{CCl}_4$  refroidi, la solution étant ensuite additionnée d'hexane. Il se forme alors des aiguilles fines que l'on filtre et lave avec de l'hexane froid, F.  $38^\circ$ .

Dans la fig. 3 nous confrontons le spectre d'une solution 0,1-m. dans  $\text{CCl}_4$  d'ozonide cristallisé de maléate d'éthyle avec celui d'une solution 0,1-m. de maléate d'éthyle ozoné à  $0^\circ$  jusqu'au bleuissement, et avec le spectre d'une solution 0,1-m. de glyoxylate d'éthyle<sup>12)</sup>. Ce dernier corps nous intéressait plus spécialement, car il est le seul aldéhyde qui puisse se former si l'ozonation du maléate ou du fumarate d'éthyle donne des aldéhydes à côté d'ozonides, comme nous l'avons constaté maintes fois spectrographiquement dans nos recherches précédentes et, de plus, c'est l'un des produits de scission des ozonides de maléate et de fumarate, l'autre étant l'oxalate acide d'éthyle; nous reviendrons plus loin sur ce point.

Les spectres des solutions de l'ozonide cristallisé (sp. I) et du produit d'ozonation complète (sp. II) sont identiques, à cette petite différence près que, pour le produit d'ozonation, la «bande carbonyle» (à  $1760\text{ cm}^{-1}$ ) est légèrement plus large que pour l'ozonide<sup>13)</sup>.

<sup>11)</sup> En vue d'applications, nous nous sommes servis de ces données dans une récente publication sur la chaleur d'ozonation des isomères *cis* et *trans* des composés organiques à double liaison<sup>7)</sup>.

<sup>12)</sup> *M. Ch. Herschmann* a eu la grande obligeance de nous préparer ce produit par oxydation du tartrate d'éthyle au moyen de bismuthate de Na, selon la méthode indiquée par *W. Rigby*, J. chem. Soc. **1950**, 1907.

<sup>13)</sup> Nous avons pu également préparer de l'ozonide cristallisé de fumarate, mais en quantités insuffisantes pour l'obtention d'une solution à teneur bien déterminée. Nous avons pu toutefois constater la similitude de son spectre avec celui de la solution d'ozonide de maléate.

Au sujet du spectre du glyoxylate d'éthyle (sp. III), nous relèverons plus spécialement ici deux bandes: la bande carbonyle, profonde et large ( $1720\text{--}1760\text{ cm}^{-1}$ ), ainsi que nous l'avons observé, subit des modifications sensibles avec la durée, du fait de l'autoxydabilité du groupe aldéhydique; la forte bande à  $1290\text{ cm}^{-1}$  que nous utiliserons plus loin comme critère de la production du glyoxylate d'éthyle.

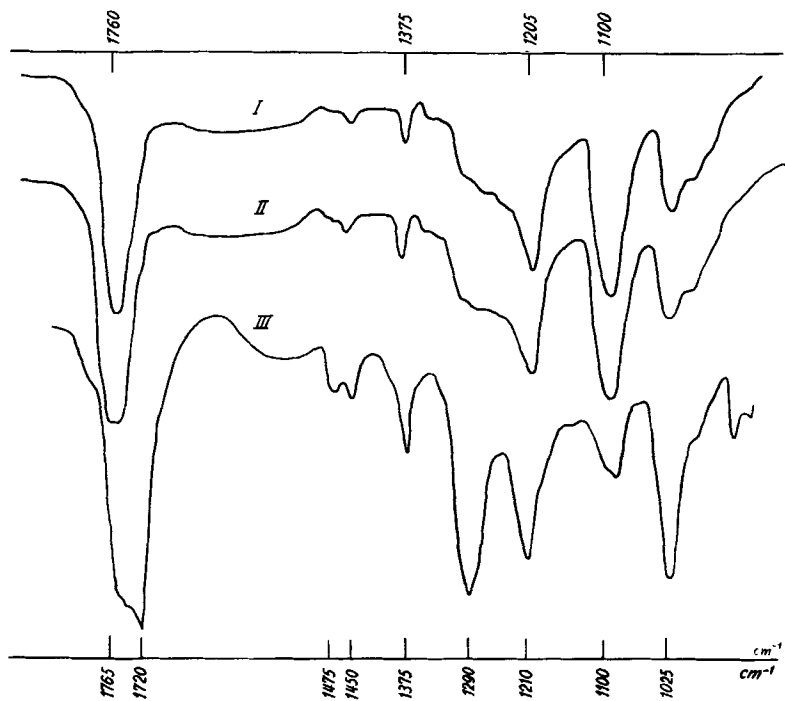


Fig. 3.

I. Solution 0,1-m. dans  $\text{CCl}_4$  d'ozonide cristallisé de maléate d'éthyle. II. Solution 0,1-m. dans  $\text{CCl}_4$  de maléate d'éthyle ozonée à 100% environ. III. Solution 0,1-m. dans  $\text{CCl}_4$  de glyoxylate d'éthyle.

*Remarques.* – 1° *Sur l'élargissement de la « bande carbonyle » du maléate et du fumarate d'éthyle ozonés.* – Nous venons d'attirer l'attention sur cet élargissement, car il ne se manifeste pas dans les spectres des produits d'ozonation de l'oléate et du cinnamate d'éthyle (sur ce dernier voir le spectre III de la fig. 4).

Nous pensons pouvoir interpréter cet élargissement en l'attribuant à la production d'aldéhyde, comme nous l'avons mentionné pour la bande carbonyle dans l'ozonation de l'acide oléique<sup>8</sup>). L'aldéhyde formé ne pourrait être que le glyoxylate d'éthyle, produit en petite quantité, puisque l'élargissement de la bande carbonyle est beaucoup moins prononcé que dans le cas de l'acide oléique ozoné. Mais alors la bande du glyoxylate à  $1290\text{ cm}^{-1}$ , bande très forte (sp. III, fig. 3), aurait dû apparaître nettement dans les spectres des produits d'ozonation complète du maléate et du fumarate d'éthyle; ce que nous n'observons pas (sp. II et III de fig. 2). Il y a donc là une incertitude susceptible d'être élucidée par l'étude spectrale des produits d'ozonation d'esters d'autres acides à double liaison.

2° *Sur l'instabilité des produits d'ozonation du maléate et du fumarate d'éthyle.* – Dans cette question, il y a surtout à considérer l'instabilité des ozonides. En effet, comme on l'a démontré par voie théorique<sup>14</sup>) et vérifié expérimentalement par des constatations

<sup>14</sup>) E. Briner, *Helv.* **22**, 591 (1939).

chimiques<sup>15)</sup> ou spectrographiques<sup>1)</sup>, la scission des ozonides en un aldéhyde et un acide peut être spontanée; mais en général le processus est lent. Dans le cas des ozonides de maléate et de fumarate d'éthyle, la scission doit donner, comme aldéhyde, le glyoxylate d'éthyle et comme acide, l'oxalate acide d'éthyle.

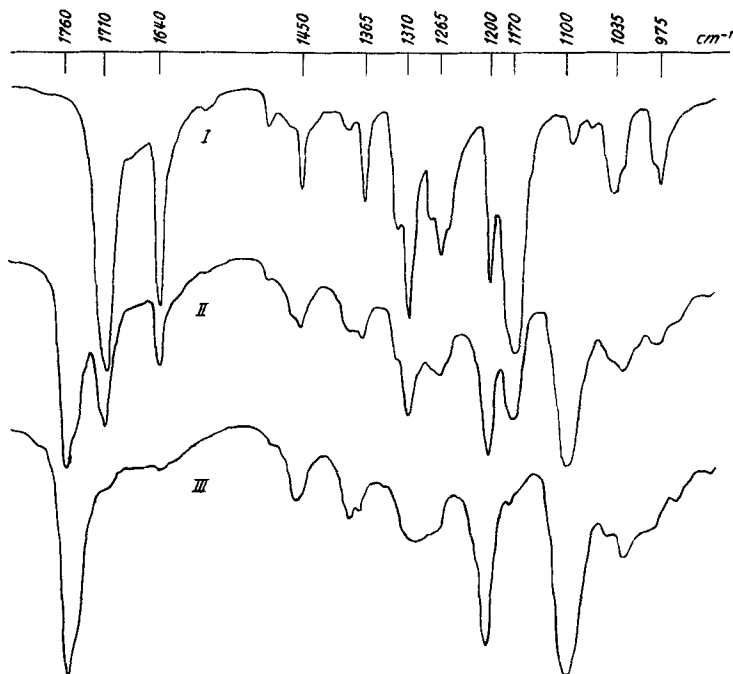


Fig. 4.

I. Solution 0,1-m. de cinnamate d'éthyle dans  $\text{CCl}_4$ . II. Même solution ozonée à 70% environ. III. Même solution ozonée à 100% environ.

C'est sans doute par cette réaction que s'est formé le glyoxylate d'éthyle dont la bande carbonyle, répondant à la longueur d'onde  $5,75 \mu$  (correspondant à  $1739 \text{ cm}^{-1}$ ) a été constatée, après une certaine durée, par *Goodwin, Johnson & Witkop*<sup>6)</sup> dans les spectres des ozonides cristallisés des esters maléiques et fumariques. Ces auteurs ne signalent pas la « bande carbonyle » de l'oxalate acide d'éthyle, composé qui doit se former en même temps; mais, ainsi que nous l'avons reconnu, cette bande se trouve dans la même région spectrale que la « bande carbonyle » du glyoxylate.

Au sujet de l'oxalate acide d'éthyle, il est connu que ce produit, conservé en tube fermé, se transforme en oxalate neutre et acide oxalique anhydre. Dans sa dissertation<sup>16)</sup>, *G. Lohaus* indique bien que les ozonides cristallisés du maléate et du fumarate d'éthyle sont très instables et qu'ils se décomposent spontanément selon les processus mentionnés ci-dessus en donnant finalement de l'oxalate neutre d'éthyle et de l'acide oxalique solide. En outre cet auteur a constaté dans l'ozonation du maléate et du fumarate d'éthyle la production, en plus de celle d'ozonides normaux, de masses importantes de corps visqueux, consistant probablement selon lui en polymères d'ozonides.

De notre côté, avec le concours de *Ch. Herschmann* qui nous a préparé de l'oxalate acide d'éthyle, nous avons suivi spectrographiquement l'évolution de ce composé et con-

<sup>15)</sup> Voir notamment *E. Briner & L. Agudisch*, *Helv.* **32**, 1505 (1949).

<sup>16)</sup> Nous remercions le Prof. *R. Criegee* de nous avoir procuré la partie de la dissertation manuscrite de *G. Lohaus*, consacrée à cette question.

trôlé qu'il se transforme bien comme on l'a mentionné ci-dessus. Enfin, dans un échantillon de maléate d'éthyle ozoné en 1952, liquide à l'époque et conservé 6 ans en tube fermé, nous avons constaté dans le liquide la présence en masse d'un produit solide qui est de l'acide oxalique.

Toutes ces données expérimentales montrent bien la complexité des systèmes engendrés par l'ozonation des esters maléiques et fumariques; ce qui explique les faibles rendements obtenus dans la préparation des ozonides normaux de ces esters.

#### *Ozonation du trans-cinnamate d'éthyle* (spectres, voir fig. 4).

En passant de la solution de l'ester (sp. I) à la solution ozonée à 70% (sp. II), et en s'en tenant aux bandes principales, on fait les constatations suivantes: La bande carbonyle à  $1710\text{ cm}^{-1}$  est dédoublée en deux bandes très marquées et relativement étroites; l'une à  $1715\text{ cm}^{-1}$  se rapporte aux molécules non ozonées, et l'autre, plus profonde, à  $1755\text{--}1760\text{ cm}^{-1}$ , aux molécules ozonées. A l'ozonation 100% (sp. III), le spectre, beaucoup plus simple, se limite à trois bandes principales: la bande carbonyle déplacée, comme prévu, de  $50\text{ cm}^{-1}$  environ dans le sens des hautes fréquences, par rapport à la bande carbonyle de l'ester; la bande à  $1200\text{ cm}^{-1}$ , présente dans sp. I, mais encore plus renforcée que dans sp. II; la forte bande de l'ozonide à  $1100\text{ cm}^{-1}$ .

Il n'est pas question ici d'envisager une production d'aldéhydes à côté de l'ozonide, car la bande carbonyle du spectre III n'accuse pas d'élargissement par rapport au spectre I. D'ailleurs les deux aldéhydes possibles, l'aldéhyde benzoïque et le glyoxylate d'éthyle, auraient dû manifester leur formation, le premier par sa forte bande carbonyle dans la région  $1703\text{--}1709\text{ cm}^{-1}$ , le second par sa forte bande à  $1290\text{ cm}^{-1}$ .

Ainsi le spectre III est en fait celui de l'ozonide de cinnamate d'éthyle.

#### RÉSUMÉ.

Au cours de l'ozonation progressive du maléate, du fumarate et du cinnamate d'éthyle, la bande relative à la vibration de valence du groupe carbonyle dite «bande carbonyle» subit des variations remarquables, notamment des dédoublements aux degrés d'ozonation modérés. Nous faisons remonter ces variations à un déplacement très marqué de la «bande carbonyle», qui, ainsi que l'ont établi d'autres auteurs, est dû à la suppression, par l'ozonation, d'un effet de conjugaison de deux doubles liaisons.

A l'ozonation au degré 100% environ du maléate et du fumarate d'éthyle, la «bande carbonyle» accuse un élargissement très net, ce qui n'est pas le cas pour le cinnamate. L'ozonation du maléate et du fumarate d'éthyle donne lieu d'ailleurs à des produits complexes résultant de l'instabilité de l'ozonide.

En s'en tenant aux bandes principales, on constate que les spectres des produits d'ozonation au degré 100% environ du maléate et du fumarate sont semblables. Ce résultat est à rapprocher de la similitude des spectres des ozonides cristallisés de ces 2 esters, similitude reconnue déjà par d'autres auteurs et confirmée par nos propres mesures.

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

Nous sommes reconnaissants à MM. *Ch. Herschmann*, ancien chef de travaux de Chimie technique, et *P. Chalandon* et *M. Ricca*, anciens assistants au Laboratoire de Chimie physique, du concours qu'ils nous ont prêté en maintes occasions.

Laboratoire de Chimie physique de l'Université de Genève.