

koeffizient ($\varepsilon^* \cdot 10^{-4}/n$) stimmt gut mit den in der Tabelle 1 angegebenen Werten überein.

Diese Messungen zeigen, dass zwischen den Elektronensystemen von Doppelbindungen, die durch 3 und mehr Einfachbindungen voneinander getrennt sind, keine Wechselwirkung vorhanden ist, da ihre Extinktionskoeffizienten additiv sind.

In der Vakuum-UV.-Spektroskopie besitzt man daher eine Methode zur genauen Bestimmung der Anzahl von isolierten Doppelbindungen in einer aus Isopreneinheiten aufgebauten Verbindung.

SUMMARY

The UV. spectra of several isoprenoid compounds measured with a vacuum grating spectrometer are reported. The additivity of the molar extinction coefficients of molecules containing several isolated trisubstituted aliphatic double bonds is shown.

Chemische Forschungsabteilung der
F. HOFFMANN-LA ROCHE & CO. AG., Basel

13. Spectres RAMAN et spectres d'absorption IR. de quelques oléfines ozonées II. Compléments¹⁾

par E. Briner, Mme C. Christol, H. Christol et S. Fliszár

(29 XI 61)

Les compléments que nous apportons concernent :

I) La confrontation des spectres du produit d'ozonation du *trans*-stilbène et d'un ozonide du stilbène de F. 97°.

II) La confrontation de différentes mesures se rapportant à l'intensité de la raie RAMAN due à la vibration de valence de la double liaison éthylénique du fumarate et du cinnamate d'éthyle après ozonation.

I. – Les précédentes mesures RAMAN¹⁾ du produit d'ozonation du *trans*-stilbène ont mis en évidence la présence (à côté de celle d'un ozonide) d'aldéhyde benzoïque caractérisé par la vibration de valence du groupe carbonyle (correspondant à la raie dite «carbonyle») à 1702 cm⁻¹, comme l'avaient auparavant démontré des mesures d'absorption IR.²⁾ En revanche, dans la région 1000–1100 cm⁻¹, où en absorption IR. se manifeste une forte bande caractéristique de l'ozonide (à 1055 cm⁻¹ environ), on n'a relevé aucune raie RAMAN suffisamment nette et l'on a conclu que la vibration correspondant à cette bande n'est pas active en RAMAN.

¹⁾ Cf. précédent mémoire: E. BRINER, Mme C. CHRISTOL, H. CHRISTOL & S. FLISZÁR, *Helv.* 44, 1088 (1961).

²⁾ 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).

Pour compléter ce résultat, nous avons confronté, dans les deux régions spectrales envisagées ci-dessus, les spectres RAMAN du produit d'ozonation du *trans*-stilbène et d'un ozonide du stilbène³⁾ (v. fig. 1).

Dans le spectre I (A) on reconnaît l'aldéhyde benzoïque à sa raie «carbonyle», à 1702 cm^{-1} . Les raies à 1634 et 1593 cm^{-1} environ, dont les intensités sont très fortes par rapport à celle de

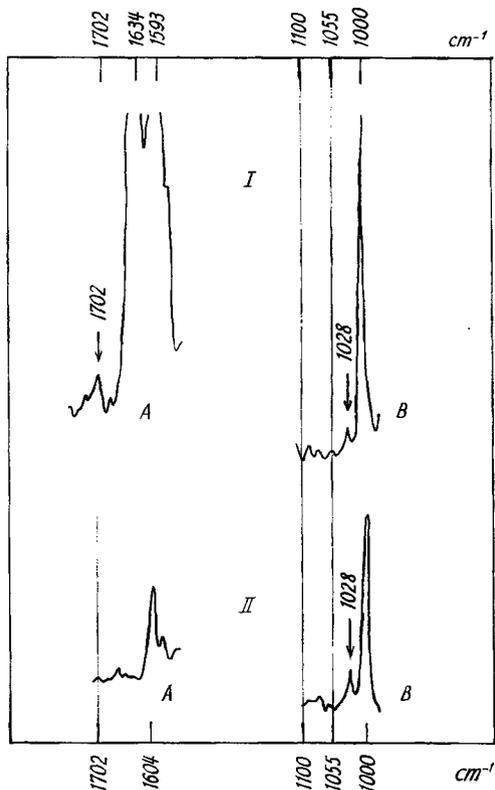


Fig. 1. Spectres RAMAN des produits d'ozonation du *trans*-stilbène et d'un ozonide du stilbène
 Les courbes I (A et B) se rapportent au spectre RAMAN du produit d'ozonation (degré d'ozonation 57%⁴⁾) d'une solution 0,2M de *trans*-stilbène dans CCl_4 . I (A) reproduit partiellement la figure 1, page 1090 du mémoire précédent¹⁾
 Les courbes II (A et B) représentent le spectre RAMAN d'une solution 0,3M de l'ozonide F. 97° du stilbène, dans CCl_4

³⁾ Nous sommes très reconnaissants au Professeur R. CRIGEE de la «Technische Hochschule» de Karlsruhe d'avoir rendu possible cette confrontation en mettant obligeamment à notre disposition cet ozonide, préparé dans ses laboratoires. Le produit se présente sous forme de cristaux (F. 97°). Les travaux du Professeur CRIGEE et coll. sur la configuration des ozonides stéréoisomères du stilbène ont montré que l'ozonation, soit du *cis*-, soit du *trans*-stilbène, donne lieu à la formation d'un mélange de cristaux des deux stéréoisomères; leur composition répond bien à celle de l'ozonide; mais ils diffèrent par leur F. L'ozonide étudié dans ce travail provient de l'ozonation du *cis*-stilbène.

⁴⁾ Le degré d'ozonation est le nombre de mmoles d'ozone consommé par 100 mmoles de l'oléfine soumise à l'ozonation. Il représente ainsi le degré d'avancement de l'ozonation.

la raie «carbonyle», concernent respectivement la double liaison éthylénique et les doubles liaisons du noyau aromatique.

Dans le spectre II (A) la raie 1702 cm^{-1} de l'aldéhyde benzoïque a disparu complètement (la ligne verticale correspondant à cette fréquence le met en évidence) puisque l'ozonide pur n'a pas de fonction «carbonyle», ce que traduit aussi le spectre IR.⁵⁾

Dans le mémoire précédent, nous nous sommes bornés à relever que le spectre RAMAN ne comporte pas de raie nette entre 1053 et 1057 cm^{-1} , où en absorption IR. se manifeste une forte bande caractéristique de l'ozonide. Les petites sinuosités que présente toujours l'enregistrement proviennent du bruit de fond. Mais, pour la comparaison avec le spectre RAMAN de l'ozonide du stilbène, nous avons procédé maintenant à un examen plus détaillé de la région 1000 – 1100 cm^{-1} du spectre du produit d'ozonation du *trans*-stilbène (fig. 1, IB).

A 1000 cm^{-1} environ se trouve la forte raie RAMAN correspondant à la pulsation (symétrique) du noyau benzénique, raie par conséquent commune au stilbène et à son ozonide; on l'observe d'ailleurs dans l'ozonide (fig. 1, II B).

A 1028 cm^{-1} environ apparaît une raie, relativement faible, mais très nette. Or, le spectre du *trans*-stilbène ozoné comporte lui aussi une raie faible dans cette région; toutefois la raie 1028 cm^{-1} représentée dans le spectre I B appartient bien à l'ozonide. En effet, on la retrouve dans II B avec une intensité relative plus grande (rapportée à celle de la raie 1000 cm^{-1}). Cette déduction est d'ailleurs confirmée par le spectre IR., pris en utilisant la méthode différentielle⁶⁾; la bande IR. correspondante s'y présente *descendante*, ce qui atteste bien qu'elle appartient au produit formé, c'est-à-dire à l'ozonide.

Soulignons l'absence complète de raies RAMAN dans la région 1053 – 1057 cm^{-1} , dans laquelle en IR. se présente la forte bande dont il a été question plus haut, et à 1080 – 1083 cm^{-1} , région où en IR. s'accuse une bande moyenne.

Dans I B et II B nous avons marqué par des verticales les fréquences 1055 et 1100 cm^{-1} , cette dernière délimitant, avec la raie RAMAN à 1000 cm^{-1} , la région plus spécialement considérée.

Ces résultats, et particulièrement celui qui est fourni par l'ozonide du stilbène (II B) confirment donc bien que la vibration, se traduisant en absorption IR. par la forte bande à 1055 cm^{-1} , est inactive en RAMAN.

II. – Dans les travaux anciens⁷⁾ sur les spectres RAMAN d'esters oléfiniques et de leur produit d'ozonation assez poussée, on s'est étonné de constater que la raie caractéristique de la double liaison éthylénique, vers 1630 – 1650 cm^{-1} (raie «éthylénique») ne semblait pas diminuer au cours de l'ozonation bien qu'elle doive disparaître progressivement. Aucune explication satisfaisante n'avait pu être donnée.

Or, cette constatation est due au fait que les *intensités relatives* dont il s'agit avaient été déterminées par rapport à des raies dont on supposait que l'intensité n'était pas modifiée par l'ozonation. Mais, comme nous l'avons reconnu dans nos recherches récentes¹⁾, ces raies de référence⁸⁾ s'atténuent avec l'ozonation croissante.

⁵⁾ Rappelons que l'absence de bande «carbonyle» dans le spectre d'absorption IR. a été constatée pour de nombreux ozonides – dont ceux du *cis*- et du *trans*-stilbène – par R. CRIEGEE, A. KERCKOW & H. ZINKE, Chem. Ber. 88, 1878 (1955).

⁶⁾ Voir E. BRINER, E. DALLWIGK & M. RICCA, Helv. 41, 1394, fig. 3 (1958).

⁷⁾ a) E. BRINER, E. PERROTTET, H. PAILLARD & B. SUSZ, Helv. 19, 558 (1936); b) *ibid.* 1163; c) E. BRINER, D. FRANCK & E. PERROTTET, Helv. 22, 224 (1939); d) E. BRINER, A. GELBERT & E. PERROTTET, Helv. 22, 1491 (1939). Appareillage RAMAN comprenant un arc au mercure et un spectrographe STEINHEIL à trois prismes. Durée des poses de 6 à 48 h; plaques photographiques passées ensuite au microphotomètre enregistreur.

⁸⁾ Pour le fumarate d'éthyle ozoné la référence était la raie «carbonyle», vers 1705 – 1730 cm^{-1} , de l'ester, et pour le cinnamate, la raie forte, à 1600 cm^{-1} environ, caractérisant les doubles liaisons du noyau benzénique (raie «benzénique»).

En effet, dans ces nouvelles recherches on compare directement⁹⁾ les spectres du produit non ozoné et du produit ozoné; ce qui permet d'étudier la variation d'intensité des raies RAMAN correspondant aux vibrations des liaisons attaquées par l'ozone; l'appréciation des variations des intensités revêt alors un caractère plus absolu.

Ce point rappelé, il reste à confronter les résultats obtenus par les deux méthodes dans le cas de l'ozonation des deux oléfines citées plus haut.

Ozonation du fumarate d'éthyle

Dans les anciennes mesures, on a effectué deux déterminations qui ont conduit à des résultats identiques; nous ne citons donc que ceux de la seconde détermination, dont la précision est meilleure^{7b)}. L'analyse chimique du produit avait montré que l'ozonation du fumarate d'éthyle n'a pas été absolument complète; la prise du spectre RAMAN du produit d'ozonation comportait une pose de 6½ h. Résultats: rapportée à la raie «carbonyle», à 1726 cm⁻¹, l'intensité relative de la raie «éthylénique», à 1655 cm⁻¹, est sensiblement la même pour le fumarate d'éthyle et pour son produit d'ozonation. L'intensité de la raie «éthylénique» semblait donc n'avoir pas été modifiée par l'ozonation.

Dans le présent travail (fig. 2), on constate que le fumarate d'éthyle présente avant l'ozonation (I) ses raies «éthylénique», à 1660 cm⁻¹ et «carbonyle» à 1731 cm⁻¹. Après l'ozonation (II), on observe une diminution de l'intensité absolue de la raie «éthylénique». Mais la raie «car-

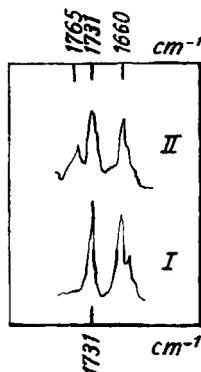


Fig. 2. Ozonation, au degré 48%, du fumarate d'éthyle 0,2M

bonyle» accuse aussi une diminution, approximativement dans la même proportion; cette raie n'était donc pas propre à servir de référence. Cette diminution d'intensité de la raie «carbonyle» s'explique par la suppression de la conjugaison $>C=C-C=O$, due à la saturation par l'ozone de la liaison éthylénique. Il s'ensuit d'ailleurs l'apparition d'une nouvelle raie «carbonyle» non conjuguée¹⁰⁾, à 1765 cm⁻¹ (fig. 2, II). Ce fait avait déjà été reconnu par GOODWIN, JOHNSON & WITKOP¹¹⁾ dans les spectres d'absorption IR. d'ozonides d'une série d'esters oléfiniques, notamment le fumarate et le maléate d'éthyle.

Par conséquent, selon les mesures récentes, en valeur absolue l'intensité de la raie «éthylénique» a bien diminué par l'ozonation, comme on pouvait s'y attendre. Mais la suppression de l'effet de conjugaison, affectant de la même manière la raie «éthyl-

⁹⁾ Mesures effectuées à l'aide d'un appareillage HILGER qui comporte l'enregistrement des spectres¹⁾.

¹⁰⁾ En fait cette raie appartient à l'ozonide de l'ester; voir p. 1092 du mémoire¹⁾.

¹¹⁾ S. M. GOODWIN, N. M. JOHNSON & B. WITKOP, J. Amer. chem. Soc. 75, 4273 (1953), travail publié bien après les anciennes mesures RAMAN.

lénique» et la raie «carbonyle», a déterminé une constance de l'intensité *relative* de la première, rapportée à la raie «carbonyle». C'est donc l'explication de ce qui avait paru étonnant dans les anciennes mesures.

Ozonation du cinnamate d'éthyle

La mesure ancienne^{7d)} a porté sur un produit d'ozonation poussée du cinnamate d'éthyle, avec une pose de 48 h pour la prise du spectre RAMAN. On a constaté que, par rapport à la raie «benzénique», l'intensité relative de la raie «éthylénique», à 1628–1631 cm^{-1} , non seulement n'avait pas diminué, mais qu'elle avait augmenté quelque peu. En revanche la raie «carbonyle» conjuguée, vers 1707–1710 cm^{-1} (elle se rapporte aux molécules non-ozonées du cinnamate) a fortement diminué; mais, son intensité n'étant pas nulle, elle atteste que le cinnamate d'éthyle n'a pas été complètement ozoné.

Les mesures récentes¹⁾ ont porté sur deux solutions 0,2M de cinnamate d'éthyle, ozonées, l'une au degré 34%, l'autre au degré 90%. Pour établir une comparaison nous avons retenu cette seconde détermination (voir fig. 3), car elle répond à un produit d'une ozonation pratiquement complète, comme le montre d'ailleurs la disparition de la bande «éthylénique» d'absorption IR., à 1637 cm^{-1} . (Cf. ¹⁾, p. 1095, fig. 5, A I et A II.)

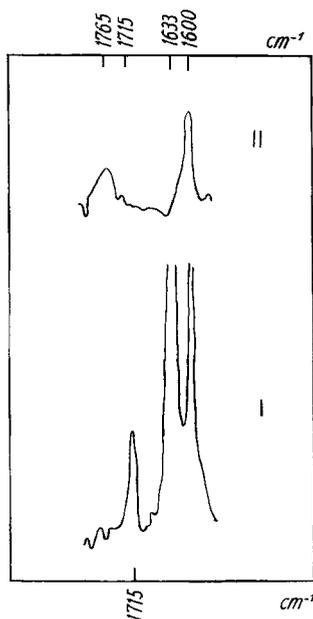


Fig. 3. Ozonation au degré 90% du cinnamate d'éthyle 0,2M

La raie, à 1633 cm^{-1} , du cinnamate, sp. I, a disparu, sp. II. Ainsi la valeur absolue nulle de l'intensité de cette raie infirme complètement les conclusions tirées de l'ancienne mesure. De plus, la raie «carbonyle» à 1715 cm^{-1} du cinnamate, sp. I, a également disparu, sp. II; on devait s'y attendre, puisque cette raie se rapporte aux molécules conjuguées (molécules non ozonées), dont l'intensité RAMAN marche de pair avec celle de la raie «éthylénique».

Mais une autre constatation a spécialement retenu notre attention; la forte diminution, après une ozonation poussée, de la raie «benzénique», à 1600 cm^{-1} , diminution mise en évidence par la confrontation de cette raie dans les spectres I et II (et encore, en I la raie n'a pu être représentée dans toute sa longueur).

Dès lors, on comprend que l'emploi, comme référence, de la raie «benzénique» dans les ozonations poussées, où son intensité a fortement diminué, a dû conduire aux anciens résultats erronés, voire paradoxaux: persistance, après l'ozonation, de l'intensité *relative* de la raie «éthylénique», dont l'intensité *absolue* a été réduite à zéro, et intensité *relative* ayant même augmenté.

Remarque: Les spectres RAMAN des produits d'ozonations poussées présentent en général un assombrissement notable¹²⁾. Les causes en sont multiples: on peut invoquer notamment l'instabilité de certains produits d'ozonation, qui lors de longues irradiations (jusqu'à 48 h dans les anciennes mesures) peuvent subir diverses transformations chimiques. Par ailleurs, aux degrés d'ozonations élevés, quand il ne reste plus que très peu de molécules d'oléfine initiale, l'ozone n'étant plus sollicité par la liaison éthylénique, peut s'attaquer à d'autres liaisons des molécules. Le milieu ainsi créé est devenu plus opaque, d'où l'assombrissement mentionné du spectre RAMAN.

RÉSUMÉ

Le spectre RAMAN d'un produit d'ozonation du *trans*-stilbène et celui d'un ozonide *pur* de stilbène ne diffèrent (dans les deux régions spectrales considérées) que par la présence, dans le premier de ces spectres, de la raie RAMAN «carbonyle» de l'aldéhyde benzoïque; ce qu'atteste la formation de cet aldéhyde, à côté de celle de l'ozonide, lors de l'ozonation d'un stilbène. Dans les deux spectres, il n'y a pas de raie RAMAN dans la région 1053–1057 cm^{-1} , où, en absorption IR., se manifeste une forte bande caractéristique de l'ozonide; ce qui confirme bien que la vibration, se rapportant à cette bande, est inactive en RAMAN¹⁾.

Dans le cas des fumarate et cinnamate d'éthyle les valeurs *absolues* des intensités de la raie RAMAN de la double liaison éthylénique diminuent bien normalement avec l'ozonation croissante. On explique pourquoi, dans d'anciennes mesures, les valeurs *relatives* de l'intensité de cette raie semblaient, pour ces deux oléfines et pour d'autres esters oléfiniques, ne pas avoir varié après leur ozonation.

Nous remercions cordialement M. CH. HERSCHMANN, Dr ès sc., ancien Chef de Travaux de Chimie technique, du bienveillant concours qu'il nous prête dans nos recherches.

Laboratoire de Chimie Physique de l'Université de Genève
Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier

¹²⁾ Notons cependant que le spectre RAMAN de la solution 0,3M de l'ozonide pur de stilbène, dont il a été question dans I, est venu parfaitement net.