

74. Recherches sur le spectre d'absorption infrarouge des ozonides.
VIII. Détermination des spectres des ozonides de quelques esters
comportant une double liaison éthylénique: acrylate d'éthyle,
méthacrylate de méthyle, chloracrylate de méthyle, fumarate de
méthyle et cinnamate d'éthyle

par E. Dallwigk et E. Briner.

(25 I 54)

Dans ce mémoire nous donnons les résultats d'une série de déterminations de spectres infrarouges d'ozonides obtenus pour divers esters comportant tous une double liaison éthylénique. Dans un précédent travail nous avons déjà signalé incidemment une particularité du spectre des ozonides d'esters, à propos de l'ozonide d'un corps à triple liaison, l'acétylène-monocarboxylate de méthyle¹⁾: elle consiste en une atténuation et même une disparition, après ozonation, de la forte bande caractéristique de la liaison C=O dans la fonction ester. Ce fait paraît assez général, car nous l'avons reconnu plus ou moins marqué, chez tous les esters non saturés dont nous nous sommes occupés. A ce titre il mérite d'être étudié en vue d'en rechercher la cause dont il conviendra de tenir compte pour établir la constitution des ozonides d'esters.

Nous avons pu déjà faire les remarques suivantes à ce sujet: l'effet se manifeste d'une manière particulièrement nette lorsque l'ester soumis à l'ozonation porte un atome d'hydrogène en α ; il est moins accusé lorsque cet hydrogène est remplacé par CH_3 ou Cl. C'est ainsi que la bande disparaît complètement pour l'acrylate, le fumarate et le cinnamate d'éthyle, où l'hydrogène est présent dans cette position; elle apparaît plus faible dans le cas du méthacrylate où l'hydrogène est remplacé par CH_3 ; mais elle subsiste presque sans changement dans le cas du chloracrylate.

Quant à la fréquence caractéristique des ozonides, elle est généralement plus élevée pour ces esters — elle est située alors dans le domaine spectral 1750–1800 cm^{-1} — que pour les autres ozonides étudiés auparavant; en particulier ceux des terpènes et des hydrocarbures éthyléniques où nous l'avons trouvée dans la région 1700 à 1730 cm^{-1} .

Enfin nous pensons devoir relever à nouveau²⁾ l'absence, dans les spectres des ozonides dont il est question ici, d'une des bandes,

¹⁾ E. Dallwigk, H. Paillard & E. Briner, Helv. **36**, 1757 (1953).

²⁾ Nous l'avons déjà fait précédemment: E. Briner, B. Susz & E. Dallwigk, C. r. **234**, 1932 (1952); R. Leadbeater, C. r. **230**, 929 (1950).

considérée comme caractéristique du pont $-O-O-$ des peroxydes, celle qui se trouve dans le domaine de fréquences 873 - 883 cm^{-1} . Pour toutes ces constatations voir les figures de 1 à 5.

Ces résultats seront comparés ultérieurement à ceux obtenus pour l'ozonide de ces mêmes corps par la spectrographie *Raman*.

Partie expérimentale.

Les esters ont été redistillés, sauf ceux très sensibles à la polymérisation, acrylate et méthacrylate, qui ont été ozonés en présence de l'inhibiteur qu'ils renfermaient. L'ozonation des différents esters étudiés a été faite sur des solutions de concentration 0,3 à 1-m. dans le CCl_4 .

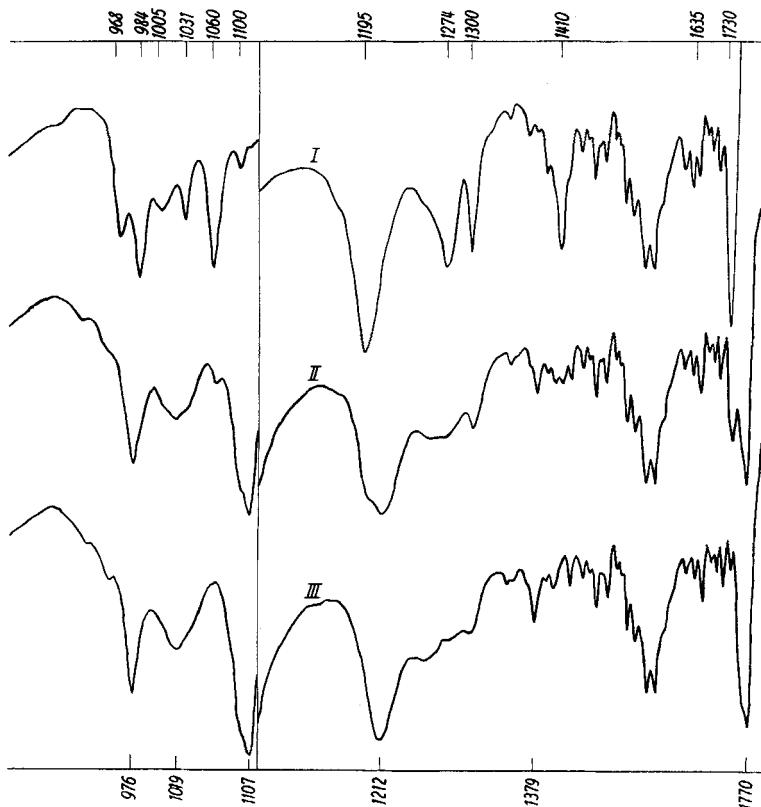


Fig. 1.

Ozonation de l'acrylate d'éthyle.

- I. Solution d'acrylate d'éthyle.
- II. Solution ozonée au degré 50%.
- III. Solution ozonée au degré 80%.

Nous avons utilisé la méthode d'ozonation contrôlée, indiquée dans les précédents mémoires, afin de connaître le degré d'ozonation.

Les spectres ont été enregistrés avec l'appareil *Perkin-Elmer* 12c muni du prisme NaCl, sauf pour le fumarate de méthyle dont le spectre a été enregistré avec le prisme CaF₂; l'épaisseur de la couche absorbante est 50 ou 100 μ .

Acrylate d'éthyle. CH₂=CHCOOC₂H₅. Nous avons utilisé une solution 0,5-m. du monomère stabilisé; dissolvant CCl₄¹⁾. Les spectres ont été obtenus avec une couche absorbante d'épaisseur 100 μ .

Fréquences observées avant ozonation: 968M, 984F, 1015m, 1031M, 1060F, 1100f, 1195FF, 1274M, 1300M, 1410M, 1730FF.

Fréquences observées après ozonation: 976F, 1019M, 1107FF, 1212FF, 1379m, 1770FF.

Nous voyons là un exemple bien caractéristique de la suppression progressive de la bande 1730 cm⁻¹ relative au groupe ester. Dans le spectre I cette bande est très intense: sa densité optique est D = 0,80; en II cette bande a beaucoup perdu de son intensité: densité optique D = 0,33; en III la densité optique est tombée à 0,05. En revanche on voit apparaître une bande à 1770 cm⁻¹, inexiste dans l'acrylate non ozoné (I), déjà intense en II (D = 0,60) et très intense en III, D = 0,90.

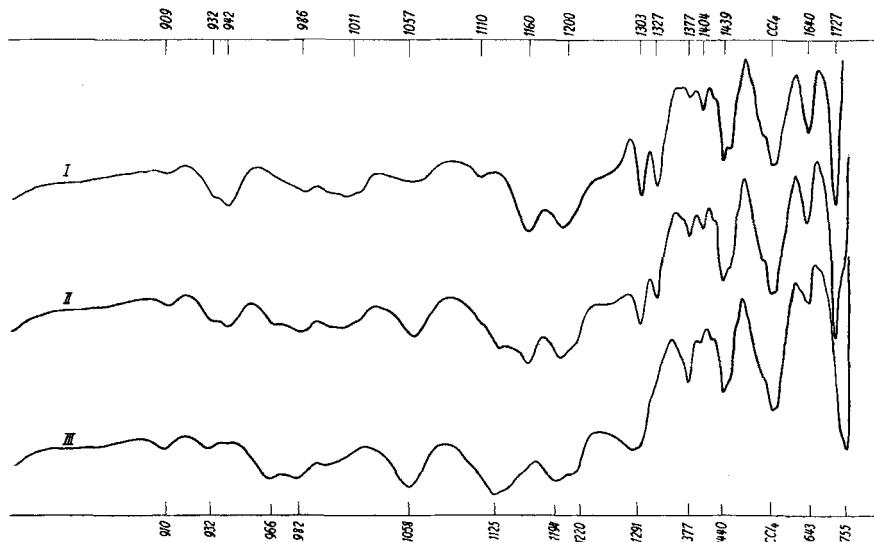


Fig. 2.

Méthacrylate de méthyle.

I. Solution 0,5-m. dans CCl₄. II. Solution ozonée au degré 20%.

III. Solution ozonée au degré 50%.

Méthacrylate de méthyle. CH₂=CCH₃COOCH₃. Nous avons utilisé une solution 0,5-m. du monomère stabilisé, dans CCl₄; épaisseur 50 μ .

Fréquences observées avant ozonation: 909ff, 932m, 942M, 986f, 1011f, 1057f, 1110f, 1160F, 1200F, 1303M, 1327M, 1377f, 1404f, 1439M, 1450sh, 1640M, 1727F.

Fréquences observées après ozonation: 910f, 932f, 966M, 982M, 1058F, 1125F, 1194M, 1220M, 1291M, 1377M, 1404sh, 1440M, 1643f, 1727sh, 1755F.

¹⁾ Pour la partie chimique consulter: E. Briner & D. Franck, Helv. **22**, 587 (1939).

Comme on peut le voir, la fréquence 1727 cm^{-1} correspondant à l'oscillation de tension du groupement C=O de l'ester, qui se marque par une bande très forte dans le spectre I, subsiste dans le spectre II, alors qu'un épaulement marque déjà l'apparition de la bande caractéristique de l'ozonide à 1755 cm^{-1} . Dans le spectre III, la bande de l'ozonide prédomine, alors que la bande de l'ester n'a pas totalement disparu, mais subsiste sous forme d'épaulement. On note aussi la diminution progressive de l'intensité de la bande de la double liaison éthyénique à 1643 cm^{-1} .

α -Chloracrylate de méthyle. $\text{CH}_2=\text{CClCOOCH}_3$. Nous avons étudié ce corps en solution 0,5-m. dans le CCl_4 ; épaisseur $100\text{ }\mu$.

Fréquences observées avant ozonation: 868M, 930F, 982f, 995m, 1110FF, 1191m, 1270FF, 1341f, 1391M, 1435F, 1456m, 1605m.

Fréquences observées après ozonation: 868m, 894M, 930M, 982ff, 995m, 1019F, 1039M, 1110FF, 1191m, 1270FF, 1300sh, 1341f, 1391m, 1435F, 1456m, 1605f, 1735FF, 1771F.

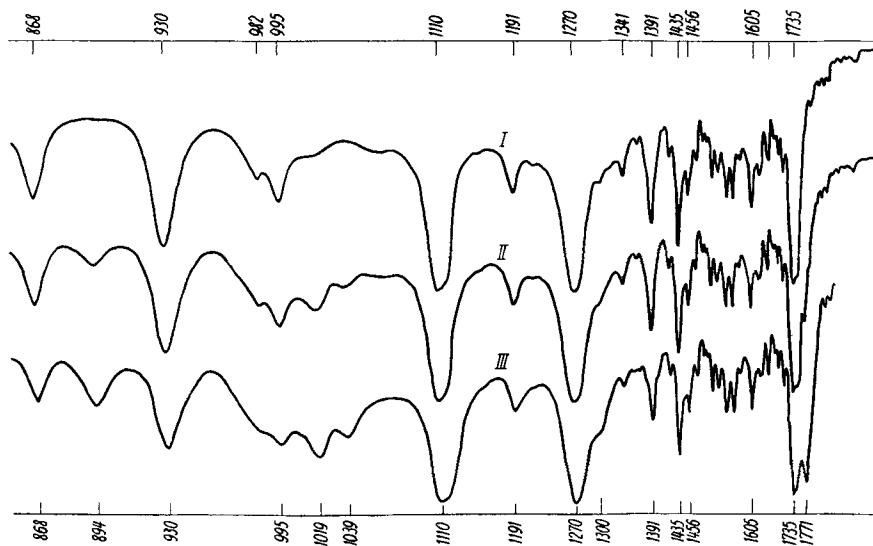


Fig. 3.

Chloracrylate de méthyle.

I. Solution 0,5-m. dans CCl_4 . II. Solution ozonée au degré 30%.

III. Solution ozonée au degré 55%.

Sur la fig. 3, on voit qu'il n'y a pas de diminution significative de la bande 1735 cm^{-1} caractéristique de l'ester. On constate l'apparition des bandes 894M, 1019F, 1039M et 1771F qui caractérisent l'ozonide.

Notons que malgré la solubilité assez marquée de cet ozonide dans CCl_4 , attestée par la forte bande d'ozonide observée, il se produit une précipitation d'une partie de l'ozonide dans l'éprouvette d'ozonation. Ces cristaux sont extrêmement explosifs ce qui nous a empêchés de les étudier plus à fond. On peut supposer, comme dans le cas de l'octaline, qu'il y a un ozonide primaire monomère, soluble, et un ozonide dimère, cristallisé.

Comparant cet ozonide à celui de l'acrylate, on remarquera que la substitution du Cl à l'hydrogène donne lieu à un fort accroissement de l'instabilité.



Fumarate de méthyle. Le fumarate de méthyle a été étudié en solution de concentration 1-m. dans le CCl_4 . Les spectres ont été enregistrés en utilisant le prisme de CaF_2 ; épaisseur de la couche absorbante 50μ .

Fréquences observées avant ozonation: 1437 M, 1455 m, 1645 f, 1725 FF.

Fréquences observées après ozonation: 1437 f, 1455 f, 1725 sh, 1771 FF.

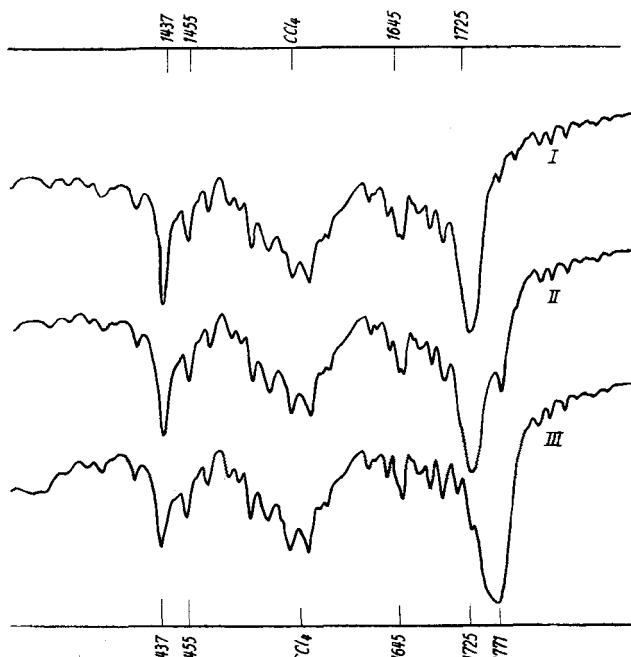


Fig. 4.

Fumarate de méthyle.

I. Solution 1,0-m. dans CCl_4 . II. Solution ozonée à 25%. III. Solution ozonée à 95%.

On observe d'une façon très nette la disparition de la bande à 1725 cm^{-1} attribuable au groupe $-\overset{\text{H}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}=\text{O}$ de l'ester¹⁾. Cette bande se marque avec une densité optique $D = 1,1$ dans le spectre I; la fréquence caractéristique de l'ozonide apparaît sur le spectre II comme bande très faible, $D = 0,29$; mais sur le spectre III, elle se présente à 1771 cm^{-1} comme bande très intense, $D = 1,15$, alors qu'il ne subsiste qu'un faible résidu, $D = 0,20$, de la bande à 1725 cm^{-1} de l'ester.

Cinnamate d'éthyle. Nous avons étudié ce corps en solution 0,5-m. dans CCl_4 ; épaisseur 50μ .

¹⁾ Nous avons publié précédemment les spectres de maléate et de fumarate d'éthyle ozonés. A cette époque, nous n'avons pas eu l'attention attirée par ce phénomène, car nous avions utilisé des solutions plus concentrées (1,5-m.), en nous servant du prisme de NaCl , dans le spectrophotomètre; voir E. Dallwitz, B. Susz & E. Briner, Helv. 35, 354 (1952).

Fréquences observées avant ozonation: 685 M, 710 M, 865 M, 882 f, 979 F, 986 F, 1002 f, 1028 M, 1038 F, 1069 M, 1101 M, 1173 FF, 1202 F, 1258 F, 1271 F, 1284 F, 1312 FF, 1327 F, 1373 FF, 1397 M, 1428 f, 1451 F, 1497 f, 1524 f, 1577 f, 1643 FF, 1715 FF.

Fréquences observées après ozonation: 708 f, 914 m, 962 m, 1022 M, 1048 M, 1106 FF, 1170 m, 1202 FF, 1245 m, 1270 m, 1302 m, 1377 M, 1391 M, 1458 M, 1643 ff, 1755 FF.

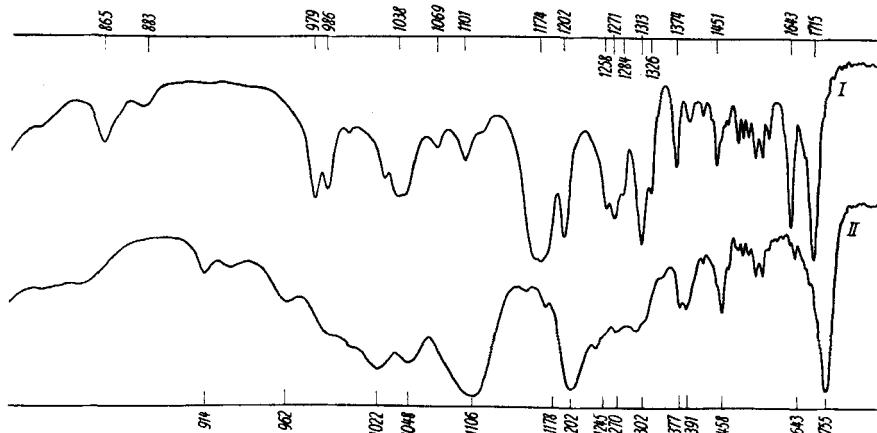


Fig. 5.

Cinnamate d'éthyle.

I. Solution 0,5-m. dans CCl_4 . II. Solution ozonée à 90%.

Le cas du cinnamate d'éthyle est très net; la fréquence 1715 cm^{-1} , D = 1,20 du groupe C=O de l'ester et celle à 1643 cm^{-1} , D = 0,60, de la double liaison éthylénique (spectre I, fig. 5) disparaissent par suite de l'ozonation, alors que la fréquence principale de l'ozonide vient comme bande très intense à 1755 cm^{-1} , D = 1,22 (spectre II, fig. 5).

Nous rassemblons dans le tableau ci-dessous les fréquences principales (en cm^{-1}) trouvées pour les ozonides d'esters.

Fréquences principales des ozonides d'esters.

Acrylate d'éthyle	Méthacrylate de méthyle	α -Chloracrylate de méthyle	Fumarate de méthyle	Cinnamate d'éthyle
976 F	966 M	894 M		914 f 962 m
1019 M	1058 F	1019 F		1022 M
1107 FF	1125 F	1039 M		1048 M
1212 FF	1194 M	1300 sh		1106 FF 1202 F
1379 m	1220 M 1377 M			1391 m
1770 FF	1755 F	1771 F	1771 F	1755 FF

RÉSUMÉ.

Nous avons attiré l'attention sur une particularité des ozonides d'esters, soit l'atténuation et même la suppression de la bande caractéristique du groupe $-C=O$ de l'ester. Il y a lieu d'associer cette constatation à la présence ou à l'absence d'un hydrogène en position α par rapport au carboxyle estérifié.

La bande caractéristique des ozonides apparaît toujours chez les esters avec une forte intensité; en outre on constate une influence constitutive du reste de la molécule sur cette fréquence des ozonides qui se trouve déplacée du côté des fréquences élevées, en sorte que l'on peut attribuer le domaine spectral $1750 - 1800 \text{ cm}^{-1}$ à la bande caractéristique des ozonides d'esters.

Laboratoire de Chimie technique, théorique et
d'Electrochimie de l'Université de Genève.

75. Recherches sur l'autoxydation des aldéhydes.

II. Etude thermochimique de l'autoxydation de l'aldéhyde benzoïque

par E. Briner et Ph. de Chastonay.

(25 I 54)

En suivant, au moyen de la spectrographie infrarouge, la marche de l'autoxydation d'un aldéhyde, nous avons pu montrer¹⁾, en conformité avec le mécanisme admis par beaucoup de chimistes, que cette réaction comporte trois étapes successives : 1. la fixation de la molécule d'oxygène sur l'aldéhyde, qui donne un corps intermédiaire, le moloxyde; 2. l'isomérisation du moloxyde en peracide; 3. la réaction du peracide sur l'aldéhyde, aboutissant à l'acide, terme ultime des processus d'autoxydation.

Mais comme le moloxyde, dès son apparition, commence à se transformer en peracide et que ce dernier réagit aussitôt sur l'aldéhyde, on se trouve, plus ou moins rapidement, selon les conditions expérimentales, en présence des trois processus s'accomplissant simultanément. Malgré cette complexité, il nous a été possible de tirer des données spectrographiques quelques indications sur la cinétique de ces différentes réactions.

¹⁾ E. Briner & Ph. de Chastonay, Helv. 37, 345 (1954).