

W. MANSER) ausgeführt. Die UV.-Absorptionsspektren wurden in Äthanol auf einem BECKMAN-Spektrographen aufgenommen. Die IR.-Absorptionsspektren wurden, sofern nichts spezielles angegeben ist, in flüssigem Zustand auf einem PERKIN-ELMER-A-21-Apparat mit NaCl-Prisma aufgenommen. Die Smp. sind korrigiert, die Sdp. nicht.

ZUSAMMENFASSUNG

Durch Anwendung gas-chromatographischer Trennungsmethoden wurde die Anwesenheit von Diisopropylketon, Isoprenalkohol (2-Methyl-3-buten-2-ol), 6-Methyl-3,5-heptadien-2-on, (–)-Nopinon, (–)-Crypton, *d,l*-Carvon und (–)-Phellandral im Lavandinöl neben den schon bekannten Carbonylverbindungen Äthylamylketon, Cuminaldehyd, Campher und Diacetyl festgestellt.

Organisch-chemisches Laboratorium der
Eidg. Technischen Hochschule, Zürich

197. Recherches sur les spectres d'absorption IR. des ozonides
XX. Application d'une méthode différentielle de prise des spectres à
l'étude de l'ozonation progressive du cinnamate d'éthyle

par **E. Briner et S. Fliszár**

(24 VI 60)

La méthode différentielle de prise des spectres IR., utilisée dans plusieurs de nos travaux précédents sur l'ozonation et l'autoxydation¹), consiste à effectuer la compensation, non pas avec le dissolvant, comme on le fait d'habitude, mais avec la solution à soumettre à la réaction étudiée. Dans ces conditions, les bandes se rapportant aux produits engendrés par la réaction sont enregistrées *descendantes*, au-dessous de l'horizontale menée au point de départ du spectre. Par contre, les bandes des corps consommés par la réaction se présentent *ascendantes*, au-dessus de cette horizontale.

Dans le présent travail nous avons appliqué cette méthode à l'ozonation du cinnamate d'éthyle; dans ce cas, comme dans l'ozonation d'autres esters semblables, il se produit un effet qui rend plus difficile l'interprétation de certaines des bandes d'absorption.

Cet effet a été reconnu par GOODWIN, JOHNSON & WITKOP²) dans leur étude spectrographique des ozonides cristallisés des maléates et fumarates de méthyle, d'éthyle et de phényle. Il est dû à la suppression de la conjugaison entre la double liaison carbonylique et celle éthylénique, cette dernière disparaissant par suite de la formation de l'ozonide. Cette suppression se traduit par un déplacement de la bande «carbonyle»³) d'environ $0,15 \mu$ vers les petite longueurs d'onde, lorsqu'on passe des esters à leurs ozonides.

¹⁾ E. BRINER, E. DALLWIGK & M. RICCA, *Helv.* **41**, 1390 (1958); E. BRINER & M. RICCA, *ibid.* **41**, 2178 (1958); E. BRINER & S. FLISZÁR, *ibid.* **42**, 2063 (1959); **43**, 1113 (1960).

²⁾ S. M. GOODWIN, N. M. JOHNSON & B. WITKOP, *J. Amer. chem. Soc.* **75**, 4273 (1953).

³⁾ Désignation abrégée de la bande correspondant à la vibration de valence du groupe carbonyle.

Aux degrés intermédiaires d'ozonation, il doit y avoir dédoublement de la bande «carbonyle», celle des molécules ozonées se juxtaposant à celle des molécules encore intactes; ce qu'ont observé effectivement l'un de nous et E. DALLWIGK⁴⁾.

Ces caractéristiques spectrographiques de l'effet de suppression de la conjugaison des doubles liaisons nous ont conduits à étudier cet effet à l'aide de la méthode différentielle de prise des spectres. Dans une ozonation modérée on doit s'attendre alors à ce que les deux bandes, résultant du dédoublement, se présentent, la bande nouvelle — celle de l'ozonide de l'ester — *descendante* et celle de l'ester consommé, *ascendante*. C'est bien ce que montrent les spectres I et II de la Fig. 1 (voir plus loin); la différence de fréquence entre ces deux bandes, $1765-1715 = 50 \text{ cm}^{-1}$, correspond bien à une régression de $0,17 \mu$ de la longueur d'onde de la bande «carbonyle» de l'ester.

A l'avantage du procédé «différentiel» relevons que l'apparition sur le spectrogramme des deux bandes successives, se développant en sens opposé, comporte une grande sensibilité pour les déductions à tirer. C'est ainsi que nous avons pu déceler, dans le spectre des produits d'une ozonation relativement faible du cinnamate d'éthyle, l'intervention de l'effet étudié, encore sur une bande autre que la bande «carbonyle». Celle-ci se trouve à 1170 cm^{-1} , dans une région spectrale où se manifestent, dans les spectres des esters non saturés, des bandes provenant sans doute de la vibration C—O⁵⁾. A cette bande, qui est *ascendante*, répond la bande *descendante* à 1207 cm^{-1} , soit un déplacement de 37 cm^{-1} . Or dans le spectre, pris pour la même solution par le procédé habituel (Fig. 2, sp. II), la bande résultant du dédoublement est masquée en partie par une autre bande, à 1202 cm^{-1} , de l'ester. Pour faire apparaître plus nettement la bande 1207, il a fallu porter l'ozonation à un degré plus élevé (Fig. 2, sp. III). Parallèlement à ce qui ce passe pour la bande «carbonyle», on notera sur les spectres II et III de la Fig. 2 l'affaiblissement croissant de la bande à 1170 cm^{-1} , du fait de la consommation grandissante de l'ester par l'ozonation.

Dans les spectres des produits d'ozonation du cinnamate d'éthyle, la bande caractéristique de la liaison ozonique se manifeste, relativement bien isolée, vers 1100 cm^{-1} .

L'effet dont il est question ne se produit naturellement pas lorsque les deux doubles liaisons ne sont pas conjuguées; c'est ce que l'on a constaté pour l'oléate d'éthyle ozoné⁶⁾.

Partie expérimentale; résultats

Conditions pour toutes les ozonations. Débit du courant d'ozonation, O_2-O_3 , 6 l/h; conc. de O_3 , 1,6-1,7% en vol.; conc. de l'ester dans la solution dans CCl_4 , 0,1M; volume de la solution, 40 ml; temp. de l'ozonation, 22-24°. Nous indiquerons plus loin, pour chacun des spectres, la durée de l'ozonation et son degré; celui-ci (d. oz.) est le rapport des mmoles d'ozone consommé aux mmoles du corps soumis à l'ozonation. Après avoir traversé la solution à ozoner, le courant gazeux passe dans une solution aq. de KI où O_3 est retenu et dosé. Après l'ozonation, l'ozone resté en solution est chassé par un courant de N_2 dans la solution de KI.

⁴⁾ E. BRINER & E. DALLWIGK, *Helv.* 40, 2466 (1957); E. DALLWIGK & E. BRINER, *ibid.* 41, 1030 (1958).

⁵⁾ Sur ce point, voir W. BRÜGEL, *Einführung in die Ultrarotspektroskopie*, 2. Aufl., p. 327 à 328.

⁶⁾ E. BRINER & E. DALLWIGK, *C. r. hebd. Séances Acad. Sci.* 244, 1695 (1957).

Spectrophotomètre utilisé: modèle 21 de PERKIN-ELMER, à deux faisceaux, équipé d'un prisme de NaCl.

Ozonation des solutions de trans-cinnamate d'éthyle.

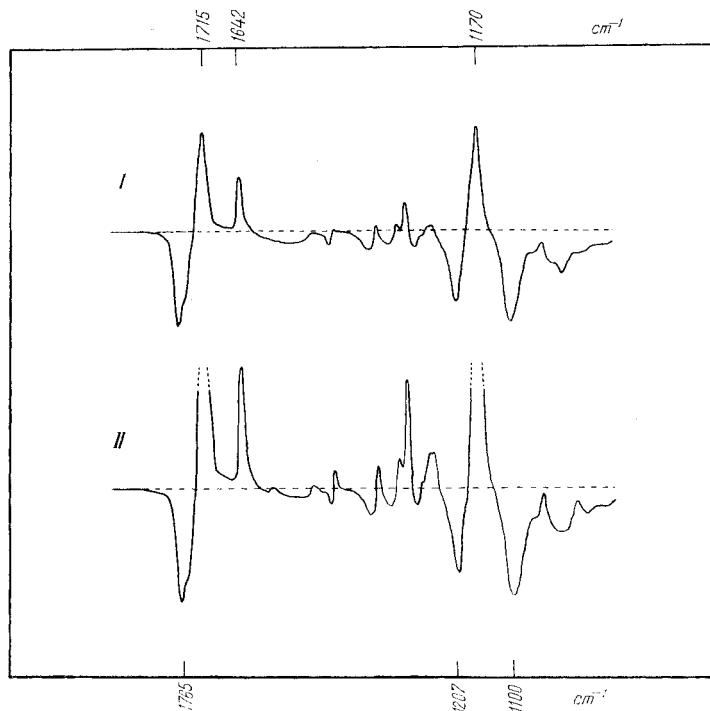


Fig. 1. Spectres; procédé «différentiel»

I. Sol. 0,1M, ozonée durant 20'; d. oz. 35%. II. La solution ozonée durant 40'; d. oz. 63%.

Bandes relevées dans les deux spectres:

à 1765 cm^{-1} , descendante, la bande «carbonyle» des molécules (produites) de l'ozonide de l'ester;

à 1715 cm^{-1} , ascendante, la bande «carbonyle» des molécules (consommées) de l'ester; déplacement de cette bande du fait de l'ozonation, 50 cm^{-1} ;

à 1642 cm^{-1} , descendante, la bande se rapportant à la double liaison des molécules (consommées) de l'ester;

à 1207 cm^{-1} , descendante, la bande des molécules (produites) de l'ozonide de l'ester;

à 1170 cm^{-1} , ascendante, la bande des molécules (consommées) de l'ester (déplacement de cette bande 37 cm^{-1}); il s'agit là de la bande, signalée plus haut, des esters non saturés;

à 1100 cm^{-1} , descendante, la forte bande caractéristique de la liaison ozonique.

Sp. I. Nous avons relevé les fréquences des bandes qui entrent en ligne de compte dans notre étude.

Sp. II et III. Les bandes «carbonyle» à 1765 et 1715 cm^{-1} se rapportent respectivement aux proportions ozonées et non ozonées des molécules d'ester. La bande à 1765 cm^{-1} résulte du dédoublement de la bande 1715 cm^{-1} , dû à l'effet étudié. L'allure des deux bandes s'explique par ce qui a été exposé plus haut. La bande de la double liaison éthylénique s'affaiblit notablement par l'ozonation. Nous avons déjà souligné plus haut que l'allure, aux différents degrés d'ozonation, des bandes 1170 et 1207 cm^{-1} , s'interprète par l'intervention de l'effet étudié. On peut remarquer enfin le fort accroissement, avec l'ozonation, de la bande caractéristique de la liaison ozonique.

Aux degrés d'ozonation, relativement peu élevés, auxquels nous avons opéré, les solutions sont stables; ce qu'atteste l'absence de changement de leur spectre, repris après 7 jours.

Nous comptons revenir dans un prochain travail sur la technique de prise des spectres par le procédé «différentiel» en vue de préciser les conditions qui le rendent particulièrement efficace.

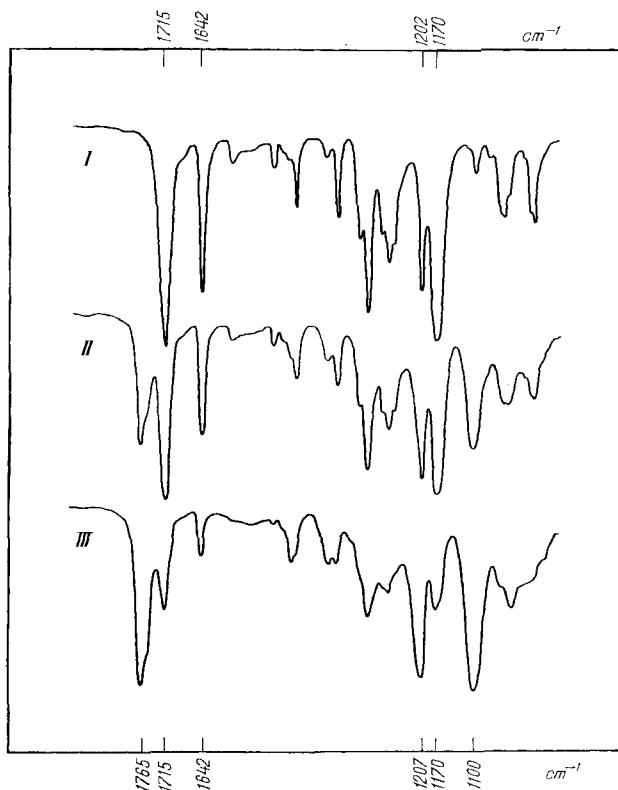


Fig. 2. Spectres; procédé habituel

Sp. I. Sol. 0,1M de l'ester. Sp. II. La sol. après ozonation de 20'; d. oz. 35%. Sp. III. La sol. après ozonation de 40'; d. oz. 63%.

RÉSUMÉ

La méthode «différentielle» de prise des spectres s'est montrée très utile dans l'étude spectrographique de l'ozonation progressive du cinnamate d'éthyle.

Elle a permis notamment de mettre en évidence l'effet de suppression, à la suite d'une ozonation, d'une conjugaison de doubles liaisons.

Nous sommes reconnaissants à Monsieur le Professeur B. Susz, Directeur du Laboratoire de Chimie Physique, de toutes les facilités qu'il nous accorde dans nos recherches expérimentales. Nous remercions également Mr. Ch. HERSCHEMANN, ancien Chef de Travaux de Chimie Technique, des nombreux services qu'il nous rend constamment.

Laboratoire de Chimie Physique de l'Université de Genève