

Etude quantitative des réactions d'ozonolyse. VI. Sur la réduction du zwitterion de Criegee en composé carbonylé

S. FLISZÁR ET J. B. CHYLIŃSKA¹

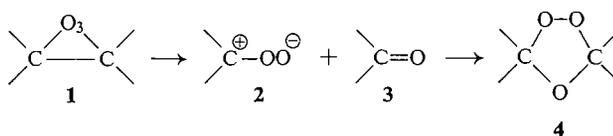
Département de Chimie, Université de Montréal, Montréal, Québec

Reçu le 31 octobre 1967

It is shown for a series of symmetric olefins that ca. 44% of the zwitterion which does not react to give ozonide yields open-chain peroxides. The latter, when formed of R—CHOO⁺ units, decompose rapidly into aldehyde and O₂ (at room temperature), whereas such polymeric peroxides are relatively stable at 25° in CCl₄ when built of ketonic carboxyloxides.

Lors de l'ozonation des oléfines symétriques, environ 44% du zwitterion qui n'est pas engagé dans la production d'ozonide engendre des peroxydes polymères en chaîne ouverte. Ceux-ci, lorsqu'ils sont constitués d'unités R—CHOO⁺, se décomposent rapidement (à la température ambiante) en aldéhyde et O₂; ces peroxydes sont, par contre, relativement stables à 25° (dans le CCl₄) lorsqu'ils sont constitués d'oxydes de carbonyle cétoniques.

Canadian Journal of Chemistry, 46, 783 (1968)



D'après la théorie de Criegee (1) sur le mécanisme de l'ozonolyse "normale" dans un solvant inerte, l'attaque de l'ozone sur une double liaison C=C engendre un ozonide primaire (1) qui se scinde en un zwitterion (2) plus un composé carbonylé (3) dans une proportion de 1:1; l'ozonide (4) serait ensuite engendré par la réaction de 2 avec 3.²

Au cours d'études portant sur les bilans d'ozonation du stilbène (3) et du diphenyl-1,4 butène-2 (4) nous nous sommes trouvés en apparente contradiction avec cette stœchiométrie vu que nous avons observé (i) qu'il se forme plus qu'une mole d'aldéhyde par mole d'oléfine ozonée (en tenant compte de l'aldéhyde fixé sous forme d'ozonide) et (ii) que la quantité d'oxyde de carbonyle formée est inférieure à la quantité d'oléfine consommée.

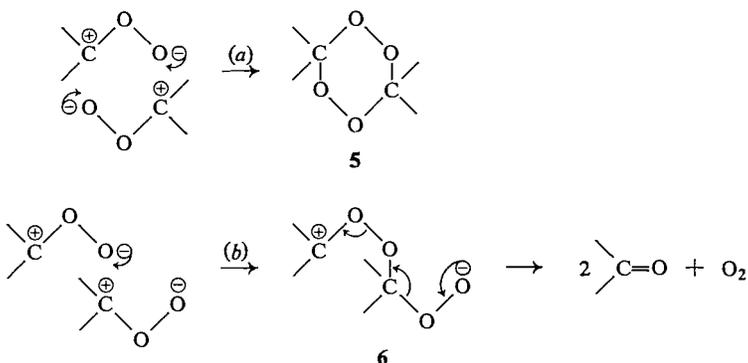
¹Chercheur invité, en congé de l'Institut de Chimie Organique, Académie des Sciences de Pologne, Varsovie 10, Pologne.

²On n'exclut pas cependant de façon impérative les vues de Murray, Story *et al.* (2), qui proposent le clivage d'une liaison O—O de l'ozonide primaire et non pas de la liaison C—C. Relevons toutefois que la réaction étudiée par ces auteurs est celle d'un molozonide plus un aldéhyde à -70 °C, tandis que nous étudions le clivage de l'ozonide primaire dans des conditions de température (0-45 °C) qui favorisent la très rapide décomposition de celui-ci, en accord avec la théorie de Criegee (1).

Nous avons alors interprété les observations faites, concernant les réactions du zwitterion 2, en supposant deux modes de réaction: (a) formation d'un peroxyde dimère cyclique (5) et (b) polymérisation en chaîne ouverte, conduisant à une réduction du zwitterion en composé carbonylé plus oxygène. Le zwitterion polymère en chaîne ouverte est représenté ici par son dimère (6), sans pour autant présumer de la possibilité de polymérisation à un plus haut degré.

Par ailleurs nous sommes arrivés à des conclusions similaires en établissant les bilans d'ozonation du tétraphényléthylène (5). Dans ce cas il n'y a pas de formation d'ozonide vu qu'un groupement cétonique est, en général, moins susceptible à une attaque nucléophile qu'un groupement aldéhydique. On retrouve alors, à côté de la benzophénone et du peroxyde dimère de benzophénone cyclique, un composé peroxydique supposé en chaîne ouverte, du type 6, suffisamment stable à la température ambiante (en solution dans du CCl₄) pour en permettre le dosage. La quantité de cétone formée est égale à la quantité d'oléfine consommée par la réaction.

L'intérêt croissant manifesté, en vue de discussions mécanistiques, pour des bilans d'ozonations précis nous a conduit à examiner plus en détail cet aspect particulier de la réaction entre



zwitterions. En effet, la formation d'aldéhyde par la réduction de ceux-ci peut modifier le cours des réactions, notamment dans le cas d'oléfines dissymétriques.

Ozonation des oléfines du type R—CH=CH—R

L'ozonation de ces oléfines dans le CCl_4 engendre des aldéhydes, des ozonides, à côté de produits peroxydiques. Il a déjà été montré (6, 7) que la production d'aldéhyde se manifeste dès le début de l'ozonation et qu'elle n'est pas due à une décomposition de l'ozonide. Pour mieux nous en assurer, nous avons mesuré les constantes de vitesse pour la décomposition³ unimoléculaire de l'ozonide du fumarate d'éthyle, particulièrement instable par rapport aux autres ozonides étudiés dans ce travail: k (0°C) = 0.44×10^{-3} , k (25°) = 2.1×10^{-3} et k (35°) = 3.4×10^{-3} (1/h); énergie d'activation = 9.8 ± 0.1 kcal/mole. Le temps requis pour effectuer les ozonations et les mesures rapportées plus loin (15–20 min) est donc bien inférieur au temps de demi-vie (330 h à 25°) mesuré pour cet ozonide relativement peu stable. Dans d'autres cas (par exemple avec l'ozonide du *trans*-stilbène) on n'observe pas de production d'aldéhyde après un reflux pendant 5 h de l'ozonide en solution dans du CCl_4 .

Les bilans d'ozonation nous renseignent sur la proportion de zwitterion qui se décompose en aldéhyde plus oxygène par rapport à la quantité de zwitterion non engagé dans la production d'ozonide; cette proportion, f , peut être déterminée de deux façons:

(a) On mesure les quantités d'aldéhyde (A) et

³Les produits de décomposition de cet ozonide ont été étudiés lors d'un travail précédent (7).

d'ozonide (Oz) engendrés par l'ozonation de S moles d'oléfine. Alors $S - \text{Oz}$ = le nombre de moles de zwitterion non utilisé pour former l'ozonide = le nombre de moles d'aldéhyde devant donc normalement se retrouver. Ainsi le nombre de moles d'aldéhyde formé en excès, par la décomposition partielle de zwitterion, est égal à $A - (S - \text{Oz})$ et, par conséquent, $f = [A - (S - \text{Oz})]/(S - \text{Oz})$.

(b) On mesure les quantités de l'oléfine consommée (S), de l'ozonide engendré (Oz), ainsi que l'oxygène actif (Oa) qui est une mesure de la quantité totale de zwitterion fixé soit sous forme d'ozonide, soit sous forme de peroxydes; alors $S - \text{Oa}$ mesure la quantité de zwitterion décomposé et $f = (S - \text{Oa})/(S - \text{Oz})$.

Il convient, en général, de se tenir à des ozonations modérées, ceci pour prévenir la formation de peracide par autoxydation de l'aldéhyde.⁴ La reproductibilité satisfaisante de ces déterminations est illustrée par l'exemple suivant (Tableau I) se rapportant à l'ozonation du *trans* octène-4.

Des résultats analogues ont été obtenus lors de l'ozonation du dichloro-1,4 butène-2 (Tableau IV). On relève que le *trans* octène-4 se distingue des autres oléfines examinées principalement à deux points de vue: (i) le rendement en ozonide est, dans l'intervalle 15–25°, pratiquement indépendant de la température, tandis qu'avec d'autres oléfines (comme, par exemple, le *trans*-stilbène et le fumarate d'éthyle) on observe un effet de température très marqué. Ainsi avons-nous observé pour le fumarate d'éthyle des rendements de 80–85% en ozonide lors d'ozona-

⁴Une correction tenant compte de la formation de peracide a été faite lors de l'ozonation du diphenyl-1,4 butène-2 (3).

TABLEAU I

Ozonation de 1 millimole de *trans* octène-4, en solution dans 10 ml de CCl₄

| Température °C | Oléfine consommée (mmole) | Aldéhyde formé (mmole) | Ozonide formé (mmole) | Rendement (%) en ozonide | <i>f</i> |
|-------------------|---------------------------------|------------------------------|-----------------------------|-----------------------------|----------|
| -15 | 0.468 | 0.360 | 0.185 | 39.5 | 0.272 |
| | 0.680 | 0.495 | 0.285 | 41.9 | 0.253 |
| 0 | 0.515 | 0.403 | 0.205 | 39.8 | 0.300 |
| | 0.616 | 0.470 | 0.255 | 41.4 | 0.302 |
| | 0.816 | 0.620 | 0.339 | 41.5 | 0.300 |
| 25 | 0.224 | 0.20 | 0.086 | 38.4 | 0.449 |
| | 0.49 | 0.42 | 0.202 | 40.8 | 0.458 |
| | 0.51 | 0.43 | 0.213 | 41.8 | 0.448 |
| | 0.72 | 0.58 | 0.32 | 44.4 | 0.450 |
| 45 | 0.86 | 0.68 | 0.39 | 45.3 | 0.447 |
| | 0.410 | 0.377 | 0.150 | 36.8 | 0.450 |
| | 0.425 | 0.392 | 0.152 | 35.8 | 0.436 |
| | 0.760 | 0.665 | 0.292 | 38.4 | 0.421 |

tions effectuées à 25 °C (dans le CCl₄), contre 10–20% de rendement obtenus à environ –15°.

(ii) Deuxièmement, *f* décroît de façon marquée avec la température décroissante. Cet effet peut être attribué à une meilleure stabilisation des peroxydes en chaîne ouverte dans le cas de l'octène (par comparaison avec le stilbène) ce qui favoriserait à froid la polymérisation ultérieure de ceux-ci, accompagnée d'un accroissement supplémentaire de leur stabilisation par l'augmentation de la distance entre les charges positive et négative du zwitterion polymère.⁵

Ozonation des oléfines du type (R)₂C=C(R)₂

Contrastant d'avec les oléfines du type R—CH=CH—R, les éthylènes tétrasubstitués étudiés ici engendrent des produits peroxydiques présumés du type 6 relativement plus stables, à la température ambiante, en solution dans du CCl₄. Ainsi est-il possible de doser ces composés, car ils libèrent rapidement l'iode à partir de solutions acétiques de NaI. Comme nous l'avons vérifié, la quantité de cétone engendrée est alors, aux erreurs expérimentales près, égale à la quantité d'oléfine consommée.

On définit *f* de manière similaire à celle déjà exposée: *f* représente ici la proportion de zwitterion ayant engendré un peroxyde à chaîne ouverte par rapport au zwitterion non engagé dans la production d'ozonide, c'est-à-dire la quantité totale de zwitterion formé. Lors de la détermination de *f* il faut tenir compte que les

dosages des peroxydes en chaîne ouverte peuvent être faussés à la suite de la réaction d'une partie des peroxydes cycliques avec I⁻.

En ce qui concerne la stabilité des peroxydes d'acétone cycliques, on cite dans la littérature (8) que le dimère cyclique (F 132–133 °C) libère assez rapidement l'iode à partir d'une solution acétique de NaI (environ 25% de réaction en 30 min). Dans nos conditions expérimentales cependant, dans un mélange 1:2 de CCl₄ et de CH₃-COOH, nous trouvons que seulement 5% du peroxyde dimère réagit en 30 min à 25°, tandis que l'on ne peut percevoir avec certitude une réaction du trimère (F 95 °C) dans ces mêmes conditions (<1% de réaction). Dans le cas du peroxyde dimère de la cyclohexanone, la proportion de peroxyde qui réagit avec I⁻ dans nos conditions expérimentales s'élève à environ 27%.

On a pu par ailleurs vérifier que l'oxydation de I⁻ par ces peroxydes suit une cinétique de premier ordre en peroxyde; dès lors, vu que l'on opère en présence d'un grand excès de I⁻, on peut calculer *f* en apportant la correction suivante dans son évaluation. En absence de réaction du dimère cyclique avec I⁻ on aurait $f = (\text{oxygène actif})/(\text{cétone formée}) = Oa/S$, du fait que la quantité de cétone formée est égale à la quantité d'oléfine consommée. Par contre on trouve $f_{\text{exp}} > f$, vu que la proportion *x* du peroxyde cyclique libère de l'iode à partir de I⁻, d'où $f_{\text{exp}} = f + x(1 - f)$ et $f = (f_{\text{exp}} - x)/(1 - x)$, avec *x* = 0.05 pour le peroxyde dimère d'acétone et *x* = 0.27 pour le peroxyde dimère de cyclohexanone.

Les Tableaux II et III résument les résultats

⁵On note un phénomène semblable lors de l'ozonation du *trans*-stilbène à –20°, mais le polymère se décompose rapidement en benzaldéhyde, à 25°.

TABLEAU II

Ozonation de 20 ml de solution de tétraméthyléthylène dans du CCl_4 , à 0°C [oléfine] = concentration initiale de l'oléfine (mole/l); le débit est indiqué en millimole O_3 par min. Les quantités O_3 consommé, peroxyde formé et acétone formée sont indiquées en millimoles

| [Oléfine] | Débit O_3 | O_3 consommé | Peroxyde formé | Acétone formée | Peroxyde |
|-----------|--------------------|-----------------------|----------------|----------------|----------|
| | | | | | Acétone |
| 0.05 | 0.078 | 0.30 | 0.14 | 0.30 | 0.47 |
| | 0.150 | 0.47 | 0.20 | 0.44 | 0.46 |
| | 0.079 | 0.60 | 0.30 | 0.62 | 0.48 |
| | 0.123 | 0.75 | 0.37 | 0.79 | 0.47 |
| 0.10 | 0.880 | 0.60 | 0.27 | 0.59 | 0.46 |
| | 0.043 | 0.78 | 0.38 | 0.83 | 0.46 |
| | 0.810 | 1.10 | 0.48 | 1.03 | 0.47 |
| | 0.130 | 1.20 | 0.66 | 1.38 | 0.48 |

obtenus lors de l'ozonation du tétraméthyléthylène et du biscyclohexylidène, oléfines auxquelles s'appliquent les calculs sus-mentionnés.

TABLEAU III

Ozonation de 10 ml de solution 0.1 M de bis-cyclohexylidène dans du CCl_4 . Les quantités de peroxyde titré et de cyclohexanone sont indiquées en millimoles

| Température $^\circ\text{C}$ | Peroxyde titré | Cyclohexanone formée | Peroxyde | |
|------------------------------|----------------|----------------------|----------|------|
| | | | cétone | f |
| 0 | 0.26 | 0.45 | 0.578 | 0.44 |
| | 0.46 | 0.85 | 0.541 | 0.40 |
| 25 | 0.11 | 0.20 | 0.550 | 0.41 |
| | 0.17 | 0.31 | 0.548 | 0.41 |
| | 0.24 | 0.44 | 0.545 | 0.40 |
| | 0.34 | 0.64 | 0.531 | 0.38 |
| | 0.37 | 0.69 | 0.536 | 0.39 |

En ce qui touche l'ozonation du tétraméthyléthylène, mis à part nos conclusions quant à la formation de peroxydes en chaîne ouverte, nos observations rejoignent celles de Criegee et Lohaus (9) qui ont mis en évidence la formation des peroxydes d'acétone cycliques; ces auteurs ont également montré qu'à la suite du clivage du molozonide il se forme, en un premier temps, autant de zwitterion que d'acétone, ce qui confirme bien les bilans que nous proposons.⁶

⁶Nos méthodes d'analyse ne nous ont pas permis de déceler le peroxyhydroperoxyde récemment trouvé par Story (10) parmi les produits isolés par chromatographie en phase gazeuse, à partir de solutions de tétraméthyléthylène ozonées. La présence de ce dimère de zwitterion, issus de la réaction entre un zwitterion $(\text{CH}_3)_2\overset{\oplus}{\text{C}}-\overset{\ominus}{\text{O}}\text{O}$ avec son tautomère $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{OOH}$, ne modifierait pas sensiblement nos bilans, car l'oxygène actif de l'hydroperoxyde serait titré iodométriquement, tandis que les oxygènes du cycle du peroxyhydroperoxyde décrit par Story ne réagirait vraisemblablement que très peu (ou pas du tout) avec I^- dans nos conditions analytiques.

Quant à l'ozonation du biscyclohexylidène, nos observations sont également en accord avec les résultats de Criegee et Lohaus (9) qui démontrent la formation du peroxyde dimère de cyclohexanone lors de l'ozonation de cette oléfine. Notons encore qu'en laissant reposer pendant quelques heures, à la température du laboratoire, des solutions de biscyclohexylidène fraîchement ozonées, on observe une lente augmentation de la quantité de cyclohexanone; ceci confirme l'existence d'un peroxyde relativement peu stable (présumé en chaîne ouverte) car des solutions-témoin de peroxyde cyclique de cyclohexanone ne produisent pas, dans les mêmes conditions, de cyclohexanone. Des mesures de la vitesse de formation de cyclohexanone à partir des peroxydes en chaîne ouverte n'ont pas été concluantes; la cinétique de cette décomposition semble être fonction du pourcentage d'ozonation, donc, peut être, du degré de polymérisation du zwitterion en chaîne ouverte. Les augmentations de la quantité de cétone observées étaient de l'ordre de 20–25% après 24 h, pouvant aller jusqu'à 40% dans certains cas, après un repos de 7–10 jours.

Des essais effectués avec éthylènes substitués par 4 groupements tendant à déstabiliser les peroxydes polymères en chaîne ouverte, favorisant ainsi leur décomposition en cétone plus O_2 , ont échoué: le tétracyanoéthylène n'est pas soluble dans le CCl_4 et l'éthylène tétracarboxylate d'éthyle n'absorbe pas l'ozone.

Conclusions

Les bilans d'ozonation des oléfines symétriques, résumés dans le Tableau IV, indiquent que dans tous les cas étudiés environ 44% du zwitterion

TABLEAU IV
Résumé des résultats des ozonations dans le CCl₄

| Oléfine ozonée | Température °C | Rendement (%) en ozonide (25°) | <i>f</i> |
|------------------------------------|----------------|--------------------------------|-----------|
| Tétraphényléthylène | 0-45 | 0 | 0.43±0.02 |
| Tétraméthyléthylène | 0 | 0 | 0.44±0.01 |
| Bis-cyclohexylidène | 0-25 | 0 | 0.41±0.03 |
| Diphényl-1,4 butène-2 | 0-25 | 41 | 0.44±0.01 |
| <i>Trans</i> octène-4 | 25-45 | 46 | 0.45±0.01 |
| <i>Trans</i> -stilbène | 25-45 | 68 | 0.45±0.01 |
| <i>Trans</i> dichloro-1,4 butène-2 | 0-25 | 73 | 0.43±0.03 |

TABLEAU V
Sens de clivage des molozonides de quelques oléfines dissymétriques*

| Oléfine | Pourcentage de zwitterion formé |
|---------------------------------|--|
| p-méthylstyrène | 71±1% de p. CH ₃ -C ₆ H ₄ - $\overset{+}{\text{C}}\text{H}-\text{O}\overset{-}{\text{O}}$ |
| β-méthylstyrène | 82±1% de CH ₃ - $\overset{+}{\text{C}}\text{H}-\text{O}\overset{-}{\text{O}}$ |
| Méthyl-4 pentène-2 <i>trans</i> | 73±4% de CH ₃ - $\overset{+}{\text{C}}\text{H}-\text{O}\overset{-}{\text{O}}$ |
| Triphényléthylène | 71±1% de Ph ₂ $\overset{+}{\text{C}}-\text{O}\overset{-}{\text{O}}$ |

*Ces valeurs sont extraites d'une étude détaillée devant paraître ultérieurement.

terion non engagé dans la production d'ozonide se polymérise en chaîne ouverte lors des ozonations effectuées dans le CCl₄, aux températures voisines de 25 °C. La décomposition de ces polymères est très rapide et conduit à la formation d'aldéhyde et d'oxygène dans le cas des éthylènes 1,2-disubstitués, contrastant ainsi d'avec les éthylènes tétrasubstitués qui engendrent, lors de leur ozonation, des peroxydes en chaîne ouverte relativement stables. Il est intéressant d'observer que *f* est, dans les limites d'erreurs expérimentales, indépendant de la nature des substituants.

La réduction d'une partie du zwitterion a également été observée lors de l'ozonation d'oléfines dissymétriques, par exemple le styrène (11). C'est notamment lors de l'ozonation des oléfines dissymétriques que la production d'aldéhyde à partir de zwitterion peut modifier le cours de l'ozonation. Supposons, en effet, d'ozoner une oléfine R₁-CH=CH-R₂ qui engendre, à la suite du clivage du molozonide, 70% de R₁ $\overset{+}{\text{C}}\text{H}-\text{O}\overset{-}{\text{O}}$ et de R₂CHO, donc 30% de R₂ $\overset{+}{\text{C}}\text{H}-\text{O}\overset{-}{\text{O}}$ et de R₁CHO. Des cas semblables sont fréquemment rencontrés, comme le montrent les quelques exemples suivants (Tableau V).

Si les rendements en ozonide sont relativement faibles (de l'ordre de 40-50%, par exemple) on serait porté à conclure à une accumulation plus importante de R₂CHO que de R₁CHO si les

réactions des deux zwitterions avec les deux aldéhydes sont à peu près également faciles. Or, la quantité de R₁ $\overset{+}{\text{C}}\text{H}-\text{O}\overset{-}{\text{O}}$ qui se forme étant bien supérieure à celle de R₂ $\overset{+}{\text{C}}\text{H}-\text{O}\overset{-}{\text{O}}$, la production de R₁CHO par réduction du zwitterion correspondant pourra, dans ces conditions, favoriser une accumulation plus rapide de R₁CHO. Dès lors le rapport des concentrations [R₁CHO]/[R₂CHO] des aldéhydes qui s'accumulent pendant l'ozonation peut être considérablement modifié par rapport aux quantités attendues d'après les proportions des sens de clivage du molozonide, en modifiant ainsi les données cinétiques. Il en découle que des bilans d'ozonation ne tenant pas compte de la production d'aldéhyde à partir de zwitterion ne sauraient suffire à établir des conclusions mécanistiques précises.

Partie expérimentale

La technique d'ozonation et le dosage de l'ozone ont été décrits précédemment (5), de même que le dosage des composés peroxydiques à chaîne ouverte (5) et celui de l'oxygène actif (4). Les aldéhydes chloroacétique et butyrique, ainsi que l'acétone et la cyclohexanone ont été dosés par voie spectrographique infrarouge, d'après les densités optiques de la bande de vibration de leur groupement carbonyle dans la région de 1700 cm⁻¹. En prenant soin de ne pas surozonner les solutions on évite, dans cas ici étudiés, l'autoxydation d'aldéhyde en peracide, ce qui entraînerait également la formation d'acide;

la non-formation d'acide et de peracide est bien démontrée par les spectres infrarouges. Les oléfines ont été dosées par chromatographie en phase gazeuse, au moyen d'un appareil F et M, modèle 5750, avec détecteur à flamme ionisante, comprenant une colonne de Silicone Rubber UC W98 de 6 pieds.

Les mesures des constantes de vitesse de décomposition de l'ozonide du fumarate d'éthyle ont été faites à partir de solutions 0.1-0.05 M de cet ozonide dans le CCl₄ anhydre, maintenues à température constante, à l'obscurité; les proportions d'ozonide non consommé ont été déterminées en spectrographie infrarouge, à intervalles de temps connus, d'après les densités optiques de la forte bande de la liaison ozonique vers 1103 cm⁻¹. L'équation $2.3 \log C_0/C = kt$ est bien vérifiée jusqu'à 50-60% de réaction (C₀ et C représentent, respectivement, les concentrations initiale et au temps *t* en ozonide). Une courbe de calibration a été obtenue au moyen de solutions d'ozonide de fumarate d'éthyle fraîchement préparé et purifié: $\epsilon_{1103} = 580$ (l/mole-cm).

Les produits suivants ont été préparés et purifiés selon les données de la littérature: les peroxydes dimère et trimère d'acétone (12), le peroxyde dimère de cyclohexanone (13), l'ozonide du *trans* octène-4 (14) et l'ozonide du fumarate d'éthyle (15); lors de la préparation des ozonides nous avons toutefois préféré effectuer les ozonations à la température ambiante, dans le but d'obtenir de meilleurs rendements.

Ozonide du *trans* dichloro-1,4 butène-2

Une solution de 3.75 g (0.03 mole) d'oléfine dans 15 ml de CCl₄ a été ozonée à la température de 25° par la quantité théorique d'ozone. Après l'évaporation du solvant, le résidu (4.45 g) a été distillé. L'ozonide distillé à 33° à la pression de 0.3 mm Hg (2.35 g) et se présente comme un liquide incolore, $n_{25}^D = 1.4658$, densité (25°) = 1.420 g/ml.

Anal. Calc. pour C₄H₆O₃Cl₂: C, 27.77; H, 3.50; Cl, 40.99. Trouvé: C, 27.56; H, 3.68; Cl, 40.60.

Les spectres infrarouges confirment la nature de ce produit: on reconnaît notamment la forte bande ozonique à 1102 cm⁻¹ (épaulement à 1110 cm⁻¹) ($\epsilon = 302$ l/mole-cm à 1102 cm⁻¹) ainsi qu'une bande vers 1037 cm⁻¹, environ de moitié moins intense. Le spectre du produit purifié ne montre pas de bande carbonyle dans la région de 1700 cm⁻¹. On note encore de faibles bandes vers 850,

970 et 990 cm⁻¹, ainsi que deux bandes moyennes, vers 1358 et 1428 cm⁻¹.

Les spectres de résonance magnétique nucléaire révèlent la présence de deux doublets (protons méthyléniques) à 6.40 τ ($J = 0.08$ c.p.s.) et à 6.47 τ ($J = 0.08$ c.p.s.) ainsi que deux triplets (protons tertiaires) à 4.45 τ ($J = 0.08$ c.p.s.) et à 4.55 τ ($J = 0.08$ c.p.s.). Un estimé des intensités des signaux semble indiquer que cet ozonide est constitué d'un mélange des isomères *cis*- et *trans*-, très approximativement en égale quantité.

Remerciements

Nous remercions le Conseil National de Recherches du Canada pour un octroi qui a permis le présent travail, ainsi que Mlle S. Horopian de son assistance technique précieuse.

1. R. CRIEGEE. Record Chem. Progr. Kresge-Hooker Sci. Lib. **18**, 111 (1957).
2. R. W. MURRAY, R. D. YOUSSEFYEH ET P. R. STORY. J. Am. Chem. Soc. **88**, 3143 (1966). P. R. STORY, R. W. MURRAY ET R. D. YOUSSEFYEH. J. Am. Chem. Soc. **88**, 3144 (1966). R. W. MURRAY, R. D. YOUSSEFYEH, ET P. R. STORY. J. Am. Chem. Soc. **89**, 2429 (1967).
3. S. FLISZÁR, D. GRAVEL ET E. CAVALIERI. Can. J. Chem. **44**, 1013 (1966).
4. S. FLISZÁR ET J. B. CHYLIŃSKA. Can. J. Chem. **45**, 29 (1967).
5. S. FLISZÁR, D. GRAVEL, ET E. CAVALIERI. Can. J. Chem. **44**, 67 (1966).
6. E. BRINER, S. FLISZÁR ET G. P. ROSSETTI. Helv. Chim. Acta, **47**, 2041 (1964); **47**, 2387 (1964).
7. E. BRINER, G. P. ROSSETTI, ET S. FLISZÁR. Helv. Chim. Acta, **48**, 1076 (1965).
8. R. CRIEGEE, W. SCHNORRENBERG, ET J. BECKE. Ann. **565**, 10 (1949).
9. R. CRIEGEE ET G. LOHAUS. Ann. **583**, 6 (1953).
10. P. R. STORY. J. Am. Chem. Soc. **89**, 5726 (1967).
11. S. FLISZÁR. Can. J. Chem. **44**, 2351 (1966).
12. A. BAEYER ET V. VILLIGER. Ber. **32**, 3632 (1899); Ber. **33**, 858 (1900).
13. M. STOLL ET W. SCHERRER. Helv. Chim. Acta, **13**, 142 (1930).
14. R. CRIEGEE, A. KERCKOV, ET H. ZINKE. Ber. **88**, 1878 (1955).
15. S. M. GOODWIN, N. M. JOHNSON ET B. WITKOP. J. Am. Chem. Soc. **75**, 4273 (1953).