

149. Notice sur l'ozonation de l'anhydride maléique. Production d'un ozonide très explosif

par **E. Briner** et Mademoiselle **D. Frank**.

(3. IX. 37.)

Au cours de recherches méthodiques sur l'ozonation des acides maléique et fumarique, de leurs sels et de leurs éthers, nous avons été conduits à soumettre l'anhydride maléique à l'action de l'ozone, ce qui n'avait pas été fait jusqu'à présent, à notre connaissance du moins. Dans ces essais, nous avons pu tirer parti du fait que l'anhydride maléique est relativement soluble dans des dissolvants tels que le chloroforme et le chlorure d'éthyle, ce qui n'est pas le cas pour les acides maléique et fumarique. Ces dissolvants présentent l'avantage de ne pas provoquer la scission des ozonides et, en outre, de se prêter à l'ozonation à de basses températures; or, ce sont là des conditions favorables à la formation d'ozonides, même très peu stables.

Les ozonations que nous avons faites à la température de -60° à -80° (les solutions d'acide fumarique étant placées dans un *Dewar* immergé dans le mélange neige carbonique-alcool) nous ont mis en présence d'une substance très instable, peu soluble dans les dissolvants utilisés, aux basses températures du moins. Elle se sépare, lorsqu'on prolonge l'ozonation, sous forme d'un solide blanc neigeux. En laissant la température s'élever, on a pu remarquer que ce corps, à l'état libre ou en solution, se décompose en émettant une forte odeur d'acide. Mais dans plusieurs essais, des explosions violentes se sont produites (quelquefois avec flammes) immédiatement ou peu après que l'éprouvette contenant la solution d'anhydride maléique eut été sortie du mélange réfrigérant.

Cela étant, nous avons jugé dangereux¹⁾ de nous livrer à des recherches plus approfondies sur ce produit. Malgré ces circonstances défavorables, nous pouvons conclure néanmoins que nous avons affaire à un ozonide de l'anhydride maléique.

Les raisons qui militent en faveur de cette conclusion sont les suivantes:

1) le corps s'est produit dans les conditions dans lesquelles se forment les ozonides,

2) le dosage de l'ozone consommé, dosage que la méthode mise en œuvre rend possible, a montré qu'en faisant passer un grand excès d'ozone dans la solution, l'ozonation d'une molécule d'anhy-

¹⁾ Sur 11 essais 5 ont été suivis d'explosions, dont l'une a causé quelques blessures, heureusement peu graves, aux opérateurs.

dride maléique correspond à peu près à la consommation d'une molécule d'ozone,

3) il ne paraît pas s'agir de la formation d'un peroxyde, car les essais de préparation d'un tel corps en traitant l'anhydride maléique par l'eau oxygénée (qui est le réactif utilisé fréquemment pour la préparation des peroxydes) n'ont pas abouti.

Sans anticiper sur la connaissance de la constitution et de la structure exactes des ozonides — problème qui est encore loin d'être élucidé — on peut conclure des constatations faites que la fixation de trois atomes d'oxygène sur deux atomes de carbone liés d'autre part au groupe anhydride, déjà fortement chargé en oxygène, a pour effet de donner à l'édifice moléculaire une instabilité particulièrement grande.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

Le mode opératoire est celui qui a été mis en œuvre dans les recherches antérieures; il permet notamment de déterminer la quantité d'ozone consommé par la réaction¹⁾.

I. Ozonation dans le chloroforme à — 15° environ.

Conditions expérimentales:

Produit traité: 30 millimol. gr. d'anhydride maléique dans 60 cm³ du dissolvant,

Durée de l'ozonation: deux heures,

Débit de l'oxygène: 10 litres/heure,

Concentration de l'ozone: 2,4 à 2,6%,

Ozone consommé: 10 millimol. gr.

Durant l'ozonation, il s'est produit une grande évaporation du dissolvant.

L'analyse du système, après ozonation, a donné comme aldéhydité²⁾ 20 millimol. gr. et comme acidité 60 millimol. gr. On conclut de cet essai qu'il s'est formé 10 millimol. gr. d'ozonide, scindé en 20 millimol. gr. d'aldéhyde: soit deux molécules d'aldéhyde par molécule d'ozonide décomposé. Quant à l'acidité totale, elle n'a pas été modifiée par l'ozonation.

II. Ozonation dans le chloroforme à — 60° environ.

Conditions expérimentales:

Produit traité: 2,5 millimol. gr. d'aldéhyde maléique dans 5 cm³ du dissolvant,

Durée de l'ozonation: 1 heure,

Débit de l'oxygène: 10 litres/heure,

Concentration de l'ozone: 4,4—4,9%.

Sur 8 expériences faites dans ces conditions, 4 ont été suivies d'explosions; pour les 4 autres, nous avons pu faire quelques analyses sur les solutions.

Dans trois de ces essais, les quantités d'ozone consommé (rapportées à 2,5 millimol. d'anhydride maléique traité) ont été: 2,1, 2,5, 2,5 millimol. gr.

L'ozone qui a circulé dans la solution étant en très grand excès, on déduit de ces quantités d'ozone consommé que l'ozonide s'est

¹⁾ Pour la description de mode opératoire, voir les mémoires précédents sur l'ozonation parus dans les *Helvetica et*, pour plus de détails, consulter notamment *E. Perrottet*, thèse Genève 1936.

²⁾ Pour la méthode de dosage de l'aldéhydité et de l'acidité, voir les travaux précédents sur l'ozonation de divers corps et thèse *E. Perrottet*, loc. cit.

formé par réaction entre 1 molécule d'anhydride maléique et une molécule d'ozone.

Deux des essais ont donné respectivement comme aldéhydité 3,5 et 4 millimol. gr. Un essai a donné comme acidité 4,5 millimol. gr. Les chiffres obtenus pour l'aldéhydité et l'acidité doivent être trop faibles, car l'ozonide (qui s'est quelquefois séparé sous forme d'une neige blanche) ou sa solution a subi partiellement une décomposition spontanée, dégageant un gaz dans lequel nous avons reconnu de l'oxyde de carbone et du gaz carbonique.

III. Ozonation dans le chlorure d'éthyle à -80° environ.

Conditions expérimentales:

Produit traité: 30 millimol. gr. d'anhydride maléique dans 80 à 100 cm³ du dissolvant,

Durée de l'ozonation: deux heures,

Débit de l'oxygène: 10 litres/heure,

Concentration de l'ozone: 4,4 à 4,9%,

Ozone consommé: 24 millimol. gr.

Cette dernière valeur semble prouver que l'ozonation n'a pas été complète, l'ozone n'ayant pas circulé en excès suffisant. Au cours d'une deuxième expérience, faite dans des conditions semblables, il s'est séparé de la solution une certaine quantité d'ozonide solide (sous forme de neige blanche). Une troisième expérience, d'une durée de 4 heures, a donné lieu à une violente explosion.

RÉSUMÉ.

L'ozonation de l'anhydride maléique, opérée à froid (-60 à -80°) en solution de chloroforme ou de chlorure d'éthyle, a donné lieu à la formation d'un ozonide particulièrement instable et explosif. D'après les quantités d'ozone consommé, cet ozonide s'est formé par réaction d'une molécule d'anhydride maléique avec une molécule d'ozone.

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

Septembre 1937.

150. Synthesen niederer Methyl-zucker.

von Hermann O. L. Fischer, Erich Baer, Heinz Pollock und
Heinrich Nidecker.

(2. IX. 37.)

Vor etwas mehr als Jahresfrist konnten wir eine Synthese von *d*-Fructose und *d*-Sorbose aus Dioxy-aceton und *d*-Glycerin-aldehyd unter der Einwirkung einer 0,01-molaren Bariumhydroxydlösung beschreiben¹⁾. Der überraschend glatte Ablauf dieser Synthese, die von den vier möglichen Ketosen der C₆-Reihe nur die beiden lieferte, bei denen die Konfiguration an den durch die Aldolkondensation neu entstandenen asymmetrischen Kohlenstoffatomen 3 und 4 eine

¹⁾ Hermann O. L. Fischer und Erich Baer, Helv. 19, 519 (1936).