

86. Recherches sur l'ozonation de l'anéthol, de l'estragol et du pseudo-estragol. Propriétés des ozonides

par E. Briner et S. de Nemitz.

(12. V. 38.)

Les recherches exposées ci-après portent sur l'ozonation de l'anéthol, de l'estragol et du pseudo-estragol, ces trois corps constituant respectivement les dérivés propénylique, allylique et pseudo-allylique de l'anisol. Les ozonides ainsi préparés ont été étudiés ensuite au point de vue de leurs propriétés.

L'ozonation a été opérée selon le procédé quantitatif établi dans ce laboratoire. Ce procédé¹⁾ permet de déterminer exactement la quantité d'ozone absorbée dans la réaction, en sorte que l'on peut rapporter à cette quantité les divers résultats obtenus. Dans ces conditions, il n'est pas nécessaire de pousser l'ozonation à fond, au point de transformer intégralement le corps à ozoner dans son ozonide. Du fait de l'action oxydante énergique exercée par l'ozone, aux concentrations auxquelles ce corps a été utilisé, une ozonation prolongée présente en effet l'inconvénient de produire une destruction plus ou moins marquée de la combinaison à ozoner, destruction qui se manifeste notamment par la formation abondante d'acide carbonique.

Les résultats de nos essais ont mis en évidence un certain nombre de faits nouveaux et en ont précisé d'autres, insuffisamment éclaircis jusqu'à présent.

Nous avons pu montrer notamment que les ozonides, suivant les conditions, peuvent se scinder selon deux modalités: par exemple l'ozonide de l'anéthol, étudié plus spécialement à ce point de vue, donne, soit un acide aromatique (acide anisique) et un aldéhyde aliphatique (aldéhyde acétique), soit un aldéhyde aromatique (aldéhyde anisique) et un acide aliphatique (acide acétique).

D'autre part, il a été démontré, d'une manière ne laissant plus de doute, que la molécule d'ozonide peut exercer une action peroxydique équivalente à celle d'une molécule d'ozone²⁾. Bien que les réactions qui viennent d'être signalées s'accomplissent avec des vitesses différentes d'un ozonide à l'autre, elles sont cependant à considérer comme caractéristiques des ozonides; les formules de constitution proposées pour cette classe de corps doivent par conséquent en rendre compte d'une manière satisfaisante.

¹⁾ Pour la description de ce procédé, voir les mémoires précédents relatifs aux recherches faites sur l'ozonation dans ce laboratoire et thèse de *S. de Nemitz*, Genève 1938.

²⁾ Sur ce point, la littérature que nous avons consultée ne donne pas d'indications quantitatives précises.

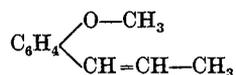
Nous exposerons ci-après les principaux résultats que nous avons enregistrés¹⁾, en les faisant suivre de quelques remarques générales qui nous paraissent en découler.

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX.

L'appareillage, le mode opératoire et les méthodes analytiques utilisés ont déjà fait l'objet de descriptions plus ou moins détaillées dans divers mémoires précédents²⁾. Quelques procédés nouveaux ont cependant été mis en oeuvre, que nous mentionnerons brièvement à propos des constatations auxquelles ils ont conduit.

Les ozonations ont été opérées avec un courant d'oxygène ozoné, au débit de 10 litres/heure; la concentration en ozone a été généralement de 3% environ; l'éprouvette à ozonation a été maintenue entre zéro et 5° par un bain de glace et sel.

Ozonation de l'anéthol.



Il est bien connu que l'on obtient de l'aldéhyde anisique par ozonation de l'anéthol et décomposition de l'ozonide de ce dernier corps. Notre but a été d'étudier méthodiquement les processus de scission de cet ozonide, en vue des comparaisons avec les ozonides d'estragol et de pseudo-estragol.

Provenance de l'anéthol, Maison *Givaudan*, Genève; pureté indiquée 99%. Point de fusion 20,5°.

Sur le produit d'ozonation, nous avons étudié l'action de divers réactifs. Réactifs neutres: eau froide et chaude; réactifs acide: acide sulfurique 0,1-n.; alcalin: soude caustique 0,1-n.; réactifs réducteurs: solutions d'iodure de potassium et de bisulfite de sodium.

Comme il a été indiqué plus haut, les résultats trouvés ont été rapportés à la quantité d'ozone absorbé, qui mesure la quantité d'ozonide formé.

Lors de l'ozonation poussée de l'anéthol, nous avons remarqué la formation, surtout à la fin de l'opération, d'une masse blanchâtre au sein même du système. Cette substance, d'après son aspect, son point de fusion et ses autres propriétés, a été identifiée à l'acide anisique³⁾. D'autre part, nous avons aussi reconnu, par une réaction caractéristique (formation de l'iodoforme), la production d'aldéhyde acétique. Il faut conclure de ces observations que, au sein même de

¹⁾ Pour plus de détails, voir *S. de Nemitz*, thèse Genève 1938.

²⁾ *E. Briner* et *P. Schnorf*, *Helv.* **12**, 154 (1929); *E. Briner* et *R. Meier*, *ibid.* **12**, 529 (1929); *E. Briner*, *E. Perrottet*, *H. Paillard* et *B. Susz*, *ibid.* **19**, 558 (1936); thèse *E. Perrottet*, Genève 1936; *E. Briner*, *C. el Djabri*, et *H. Paillard*, *Helv.* **21**, 95 (1938); thèse *C. el Djabri*, Genève 1937.

³⁾ La formation d'acide anisique dans l'ozonation de l'anéthol a déjà été observée dans ce laboratoire (*E. Briner*, *H. v. Tschärner* et *H. Paillard*, *Helv.* **8**, 406 (1925) et *H. v. Tschärner*, thèse Genève 1925); un fait analogue a été signalé aussi par *Harries* à propos de l'ozonation du propényl-benzène (*Harries*, „*Untersuchungen über das Ozon*“ 340, Berlin (1916).)

la solution de tétrachlorure, est intervenue une scission spontanée de l'ozonide, donnant d'une part de l'acide anisique, d'autre part de l'aldéhyde acétique. Nous avons étudié cette scission pour elle-même et exposons dans un paragraphe suivant les résultats obtenus.

Comme on l'a observé en général, une ozonation poussée, surtout si l'ozone est concentré, provoque une destruction partielle du produit se manifestant par une formation abondante d'acide carbonique. Dans le cas de l'anéthol, on a trouvé 3 millimol.-gr. d'acide carbonique pour 30 millimol.-gr. d'ozone consommé. Il est à supposer alors que le noyau benzénique a été attaqué.

Si la durée d'ozonation est plus courte, l'attaque ne se produit pas, comme en témoignent les très faibles proportions d'acide carbonique constatées.

Etude de la scission spontanée de l'ozonide d'anéthol.

Nous avons procédé comme suit: la solution ozonée est partagée en deux parties: l'une est analysée immédiatement; l'autre est abandonnée à elle-même pendant plusieurs jours en présence d'anhydride carbonique, pour éviter les oxydations; après quoi elle est soumise aux mêmes analyses que la première.

Pour atteindre le résultat cherché, il y avait lieu de doser la quantité d'ozonide non décomposé. Nous avons utilisé à cet effet comme réactif la solution de bisulfite. Celle-ci, ainsi qu'on le verra plus loin, provoque une scission réductrice de l'ozonide avec formation du dérivé bisulfitique de l'aldéhyde anisique. Elle est sans effet sur l'acide anisique. Ainsi l'aldéhyde anisique déterminé après régénération à partir du dérivé bisulfitique et dosage de la semicarbazone, donnera la quantité d'ozonide non décomposé; d'autre part, l'acide anisique titré alcalimétriquement indiquera le degré de la scission. Nous citons ci-après quelques-uns des résultats les plus significatifs¹⁾.

Conc. de la sol. d'anéthol ozonée	Ozone consommé en millimol.-gr.	Aldéhyde anisique en millimol.-gr.	Acide anisique en millimol.-gr.
17 millimol.-gr. dans 50 cm ³ CCl ₄	16,5	Analyse imméd. 6 .	3,6
		après 3 jours 2,1 . .	6,5
33,7 millimol.-gr. dans 50 cm ³ CCl ₄	27,8	Analyse imméd. 15,5	7,8
		après 3 jours 7,7 . .	16,5

Comme on le voit, l'ozonide a bien subi, en solution de tétrachlorure de carbone, une scission, qui s'accroît avec le temps, en acide anisique et aldéhyde acétique.

Action de l'eau froide. — D'une manière générale, le traitement de l'ozonide par l'eau a pour but de scinder un ozonide comme celui de l'anéthol de façon que les aldéhydes ou les acides aliphatiques résultant de la scission passent dans la solution aqueuse. Naturellement l'eau froide se comportera différemment sur les ozonides suivant la stabilité de ces corps.

Lorsque l'ozonide d'anéthol est mis en présence d'eau froide, on n'enregistre qu'une faible acidité dans la phase aqueuse, même après des durées de plusieurs jours. En revanche, l'aldéhydité trouvée dans l'eau est assez forte; elle provient, comme on vient de l'indiquer,

¹⁾ Pour d'autres résultats, voir *S. de Nemitz*, loc. cit.

de la scission spontanée de l'ozonide en acide anisique et aldéhyde acétique.

Action de l'eau chaude. — Dans ces conditions, la transformation de l'ozonide est accélérée; elle l'est encore davantage quand on opère sous pression, comme nous l'avons fait dans plusieurs essais. Voici, à titre d'exemple, les résultats obtenus dans quelques essais:

Conc. de la sol. d'anéthol ozonée	Ozone consommé	Durée du traitement	Acide Aldéhyde Acide Aldéhyde aliphatiques aromatiques en millimol.-gr.			
33,7 millimol.-gr. dans 50 cm ³ CCl ₄ .	15,4	11 h.	5,2	7,4	3-	8-
idem	27	10 h. sous pression	12,4	12,4	9,7	15,5
idem	22,5	idem	18	7,8	4,5	11-

D'après les proportions d'aldéhyde anisique, qui sont toujours plus fortes que celles d'acide anisique, il faut conclure que l'eau chaude accélère la scission, en orientant dans le sens de la formation de l'aldéhyde anisique.

Action des solutions aqueuses alcaline et acide. — Après traitement prolongé, par une solution de soude caustique 0,1-n., d'une solution d'ozonide dans le tétrachlorure (23 millimol.-gr. dans 50 cm³), nous n'avons pas constaté de scission appréciable, même après une heure.

En revanche, en opérant le même traitement, mais à chaud (70—80°), on a constaté, par analyse de la solution aqueuse, la production d'une quantité d'acide correspondant à 16 millimol.-gr. d'ozonide.

En traitant la solution d'ozonide par une solution d'acide sulfurique 0,1-n., nous avons reconnu, après 4 heures, qu'une faible partie seulement de l'ozonide avait été transformée¹⁾.

Action de l'iodure de potassium. — Le produit de l'ozonation réagissant fortement avec la solution d'iodure de potassium acidulée (réaction de l'oxygène actif), il était indiqué d'étudier d'une manière un peu plus précise cette réaction, en vue de reconnaître jusqu'à quel point un ozonide peut exercer une action peroxydique.

Comme l'iodure de potassium subit, avec le temps, une légère oxydation donnant aussi de l'iode, nous avons pris la précaution de faire un essai à blanc portant sur une durée de huit jours. Après ce laps de temps, le dosage de l'iode libéré nous a donné une quantité d'oxygène actif tout à fait négligeable par rapport à celle trouvée lors de la réaction de l'iodure sur l'ozonide.

¹⁾ Cette résistance de l'ozonide à l'attaque par une solution aqueuse acide a déjà été observée antérieurement (E. Briner et P. Schnorf, loc. cit. et P. Schnorf, loc. cit.).

Voici quelques-uns des résultats trouvés:

Conc. de la solution ozonée	Ozone consommé	Durée de contact	Oxygène actif en milliat.-gr.
33 millimol.-gr. d'ozone dans 50 cm ³ CCl ₄ . . .	28 millimol.-gr.	après 1 heure	21,5
67,5 millimol.-gr. dans 230 cm ³ CCl ₄	38 „	„ 1 heure	4,3
idem	54,4 „	„ 6 jours	14,6
		„ 1 heure	9,2
		„ 6 jours	34,5
		„ 8 jours	48,3
dans l'acide acétique			
33,7 millimol.-gr. dans 80 cm ³ CH ₃ CO ₂ H . . .	23,9 millimol.-gr.	„ 1 heure	22,6

On voit, d'après ces chiffres, qu'avec le temps la proportion d'oxygène actif augmente et tend vers celle qui correspond à l'ozone consommé. Si l'ozonide est en solution acétique, la réaction est beaucoup plus rapide; elle est à peu près complète après une heure déjà.

Ainsi, l'ozonide conserve l'action peroxydique de l'ozone fixé. Cette action est révélée par l'iodure de potassium qui opère sur l'ozonide une véritable scission réductrice dans ce sens que les produits de cette scission sont des aldéhydes (ou des cétones) et non un aldéhyde (ou une cétone) et un acide, comme cela se produit lors du traitement des ozonides par l'eau. Ces particularités de la scission réductrice sont encore mieux mises en évidence dans le traitement, par le bisulfite, dont il sera question plus loin.

Pour pouvoir accorder à ces résultats leur signification exacte, il y avait lieu de s'assurer qu'une partie de l'iode n'est pas consommée par l'aldéhyde résultant de la scission réductrice de l'ozonide. A cet effet, nous avons effectué des essais dans lesquels nous avons reproduit, en ce qui concerne l'aldéhyde présent, les conditions réalisées dans les analyses de l'oxygène, faites sur l'ozonide d'anéthol. Pour être certains des résultats de l'analyse, nous avons même ajouté une quantité d'aldéhyde acétique supérieure à celle dont nous pouvions supposer la présence dans l'ozonide.

Nous avons procédé comme suit: 5 cm³ d'iode 0,1-n. (0,5 milliat.-gr. d'iode) additionnés de quelques gouttes d'acide sulfurique à 10%, ont été mis en présence dans un flacon, bouché à l'émeri, d'une solution contenant environ 1 millimol.-gr. d'acétaldéhyde. Parallèlement, nous avons examiné un flacon témoin renfermant une quantité égale de la même solution d'iode pareillement acidulée. Les deux flacons ont été laissés pendant une semaine dans l'obscurité. Après ce laps de temps, la titration de l'iode par le thiosulfate a donné des résultats à peu de chose près identiques dans les deux flacons. Il y a lieu de remarquer cependant que, dans le flacon renfermant l'aldéhyde, la décoloration permanente se produit plus lentement¹⁾.

Quant à la vitesse de réaction entre l'iodure de potassium et l'ozonide, elle dépend de la concentration de ce dernier et du milieu: très lente lorsque l'ozonide est dilué, elle devient rapide si l'ozonide

¹⁾ On peut admettre que l'iode a été fixé en faibles proportions sur l'aldéhyde; mais cette combinaison est détruite par le thiosulfate qui s'empare de l'iode.

est fortement concentré ou à l'état pur (séparé du dissolvant). Ces particularités expliquent que l'on n'ait pas trouvé auparavant des résultats nets relativement à l'action peroxydique des ozonides.

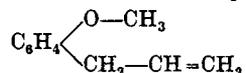
Action du bisulfite. — Tenant compte du comportement peroxydique des ozonides, il est à prévoir que la solution de bisulfite exerce un triple effet: une scission, une réduction et, en troisième lieu, une formation de combinaisons bisulfitiques avec les aldéhydes ou les cétones. Voici les constatations faites à ce sujet dans un essai:

La quantité d'ozonide d'anéthol traitée en solution de tétrachlorure correspond à 7,8 millimol. d'ozone absorbé. Faisant le dosage du bisulfite par comparaison avec un essai témoin, on trouve une quantité de bisulfite consommée égale à 23,6 millimol.-gr. Cette quantité de bisulfite représente donc à peu près 3 fois celle de l'ozone fixé.

Le bisulfite s'est donc bien comporté comme il a été indiqué plus haut¹⁾.

D'une façon générale, le traitement au bisulfite pourra donner des indications relativement au degré de scission d'un ozonide. On a vu précédemment, à propos de la scission spontanée de l'ozonide d'anéthol, que le dosage de l'aldéhyde anisique résultant du traitement au bisulfite a servi à mesurer la quantité d'ozonide non décomposé.

Ozonation de l'estragol.



L'ozonide d'estragol n'a pas fait, jusqu'ici, à notre connaissance du moins, l'objet d'études spéciales; nous indiquons ci-après les résultats de quelques-uns de nos essais²⁾. Nous n'avons pu recueillir des renseignements aussi nombreux et aussi précis que dans le cas de l'ozonide d'anéthol à cause de la forte tendance que manifeste l'ozonide d'estragol à une décomposition accompagnée de résinification.

L'estragol qui a servi à la préparation et à l'étude de l'ozonide (provenance *Usines de l'Allondon*) renferme une faible proportion d'anéthol. Le produit a été soumis à des fractionnements dans le vide. Pour les essais, on a utilisé la fraction passant entre 95—96° sous 12 mm. de pression. Densité 0,9606, indice de réfraction 1,5166.

Dans le tétrachlorure, l'ozonation de l'estragol s'accomplit normalement. L'ozone est complètement absorbé sauf à la fin de l'opération lorsqu'on la prolonge. La solution devient alors légèrement jaune, mais elle reste parfaitement claire. Lors des ozonations très poussées nous avons cependant constaté, dans le tube sortant de l'éprouvette, le dépôt d'une substance blanchâtre qui s'est révélé être du tri-oxyméthylène.

¹⁾ Des résultats analogues ont été obtenus en traitant l'ozonide de maléate d'éthyle par le bisulfite (voir à ce sujet *E. Briner et D. Frank*, mémoire devant paraître ultérieurement dans les *Helvetica chimica acta*.)

²⁾ Pour plus de détails, voir *S. de Nemitz*, loc. cit.

Décomposition de l'ozonide. — En évaporant sous vide le tétrachlorure de la solution, nous avons constaté un dégagement gazeux qui se prolongeait tant que le vide était maintenu et cessait dès le rétablissement de la pression ordinaire. Le corps ainsi dégagé est de l'aldéhyde formique.

D'autre part, l'ozonide d'estragol laissé un certain temps après avoir été débarrassé du dissolvant jaunit fortement et donne lieu à une résinification, en même temps que se dégage de l'aldéhyde formique.

Nous avons procédé à une distillation de l'ozonide d'estragol sous un vide très poussé. La première fraction passant à 80° sous 2 mm. de pression est constituée par un liquide ayant l'odeur de l'aldéhyde méthoxy-phénylacétique (aldéhyde homo-anisique). Le produit resté dans le ballon a commencé à se résinifier.

Dans aucun de ces essais il n'a été enregistré de dégagement d'oxygène. On peut donc en conclure que l'oxygène fixé dans l'ozonation reste bien incorporé dans les produits de scission. Nous insistons sur ce point, sur lequel nous reviendrons d'ailleurs à propos de l'ozonide de pseudo-estragol, parce qu'il est important pour la connaissance des propriétés des ozonides.

Action de l'eau chaude sous pression. — Après traitement, on constate que le produit resté dissous dans le tétrachlorure a subi une forte résinification. Celle-ci doit être attribuée à la formation de combinaisons aromatiques instables. Il n'a donc pas été possible de tirer du dosage de l'acidité et de l'aldéhydité dans la phase aqueuse des indications aussi nettes que dans le cas de l'ozonide d'anéthol.

Nous nous bornons à relever ici que les quantités d'acide trouvées dans la couche aqueuse correspondent à peu près à l'ozone absorbé: par exemple, dans un essai, 47 milliég.-gr. d'acide pour 45,8 millimol.-gr. d'ozone consommé et, dans un autre essai, 93,6 milliég.-gr. d'acide pour 91,8 millimol.-gr. d'ozone consommé. Un essai qui a porté sur l'ozonide séparé du dissolvant, donc en partie résinifié, a donné 80 milliég.-gr. d'acide pour 93,5 millimol.-gr. d'ozone consommé. L'acidité est constituée en grande partie, mais pas uniquement (comme l'analyse des groupes formiques l'a montré) par de l'acide formique.

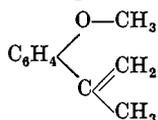
Il convient de remarquer ici que nous n'avons pas trouvé, dans les produits de décomposition des ozonides, d'aldéhyde anisique en quantité appréciable. Nous reviendrons sur cette remarque ultérieurement.

Action de l'iodure de potassium. — La réaction est beaucoup plus lente que dans le cas de l'ozonide d'anéthol. Par exemple, une solution d'estragol ayant absorbé 45,8 millimol.-gr. d'ozone a donné, après 4 jours de contact avec l'iodure, seulement 6,1 milliat.-gr. d'oxygène actif. Les essais sur l'ozonide d'estragol séparé du dissolvant n'ont pas donné de résultats démonstratifs à cause de la forte résinification.

Action du bisulfite. — Par ce traitement, nous avons obtenu un aldéhyde dont la semicarbazone correspondant par son point de fusion (185°)¹⁾ à l'aldéhyde p-méthoxy-phénylacétique ou aldéhyde homo-anisique. Le produit de l'ozonation de l'estragol dans l'acide acétique donne aussi, après traitement bisulfitique, un semicarbazone de point de fusion 185° .

Mais, par suite, soit des mauvais rendements dans l'extraction, soit d'une résinification, nous n'avons pas obtenu des quantités d'aldéhyde en rapport avec l'ozone consommé. D'autre part, dans aucune de ces opérations, nous n'avons trouvé de l'aldéhyde anisique²⁾. A ce point de vue, les processus se passent donc autrement que dans l'ozonation de l'eugénol, dérivé allylique comme l'estragol, qui donnent, par ozonation, un peu de vanilline³⁾, ce dernier produit devant normalement résulter de l'ozonation de l'iso-eugénol.

Ozonation du pseudo-estragol.



A notre connaissance, la préparation de l'ozonide de pseudo-estragol n'a pas encore été faite jusqu'à présent. Le pseudo-estragol a été obtenu selon *Béhal* et *Tiffeneau*⁴⁾ par condensation de l'anisate de méthyle avec l'iodure de méthyl-magnésium. Après purification, le produit a été soumis à une distillation fractionnée sous vide poussé. On a recueilli la fraction passant entre $79-80^{\circ}$ sous 3 mm. Indice de réfraction du pseudo-estragol en surfusion 1,5466.

Etude de l'ozonide formé à basse température. — *Tiffeneau*⁵⁾ a signalé la très forte oxydabilité du méthovinybenzène. Pour nous rendre compte de la part de l'oxygène dans l'opération faite sur le pseudo-estragol, nous avons procédé à un essai dans les conditions expérimentales de l'ozonation (température $60-70^{\circ}$), mais en faisant passer l'oxygène seul dans la solution. Après ce passage, nous avons constaté que le pseudo-estragol n'avait pas subi de changement: absence d'acidité, d'aldéhydité et d'oxygène actif.

Les premières ozonations, faites dans le tétrachlorure à la température de 0° , ont donné lieu à une résinification du pseudo-estragol.

¹⁾ C'est le point de fusion que nous avons trouvé pour l'aldéhyde préparé par la méthode de *Harries* et *Adam* (voir sur cette préparation *S. de Nemitz*, loc. cit.). L'aldéhyde ainsi préparé a servi à la détermination du spectre *Raman*. Voir le mémoire suivant.

²⁾ Du moins en quantité nettement appréciable, ceci contrairement à *Verley* (*D.R.P.* 97 620, C. 1893, II. 693) qui a obtenu de l'aldéhyde anisique par l'ozonation de l'estragol dans l'acide acétique.

³⁾ Comme l'ont trouvé divers auteurs (*Verley*, loc. cit., et *Harries* et *Haarmann*, „Das Ozon“, page 376—384 et *E. Perrottet*, loc. cit., et *E. Briner*, *Perrottet*, *Paillard* et *Susz*, *Helv.* 19, 558 (1936).

⁴⁾ *Bl.* [4] 3, 310 (1908). Sur les détails de cette préparation, voir *S. de Nemitz*, loc. cit. ⁵⁾ *Ann. Chim.* [8] 10, 162 (1907).

Dans ces ozonations, il a été constaté en outre la production d'un abondant dégagement d'aldéhyde formique. Pour éviter cette résinification, nous avons été conduits à opérer à basse température et, à cet effet, nous avons pris comme dissolvants le chloroforme et l'alcool; en raison de leurs points de fusion relativement bas.

A la température des ozonations, -60° à -70° , l'attaque de ces dissolvants par l'ozone est très faible, comme nous l'ont montré les essais à blanc. D'ailleurs, lorsqu'on opère avec le dissolvant seul, on constate, déjà dès le début de l'opération, une mise en liberté d'iode dans le flacon à iodure suivant l'éprouvette laboratoire, ce qui atteste que l'ozone n'a pas été consommé en proportions notables.

Lors de l'ozonation proprement dite des solutions de pseudo-estragol à basse température, soit dans le chloroforme, soit dans l'alcool, l'absorption d'ozone est complète (pas de mise en liberté d'iode dans le laveur à iodure), sauf vers la fin de l'opération. On en conclut qu'il s'est bien formé un ozonide. Il s'est cependant bien produit une légère résinification, car les solutions de chloroforme et d'alcool sont devenues légèrement jaunes à la fin de l'opération.

Etude de la solution ozonée à basse température. — Supposant que l'ozonide formé a subsisté aux basses températures auxquelles l'ozonation a été opérée, nous avons laissé revenir cette solution à la température ordinaire en vue de reconnaître si la transformation de l'ozonide se manifestait par un phénomène particulier. L'éprouvette laboratoire a été pourvue d'un tube de dégagement aboutissant à une burette graduée, ceci afin de recueillir le gaz au cas où il se serait dégagé. Or nous n'avons constaté la production d'aucun gaz, même en portant l'éprouvette laboratoire jusqu'à la température d'ébullition du dissolvant. En revanche, nous avons constaté que, par ce chauffage, la solution devenait brune.

Une opération semblable a été faite sur le produit de l'ozonation après l'élimination du dissolvant à froid par la pompe à vide. Le départ du dissolvant laisse une masse visqueuse; celle-ci, même chauffée, ne donne pas lieu à un dégagement de gaz. Par refroidissement, cette masse visqueuse dépose une substance solide dont il sera question plus bas.

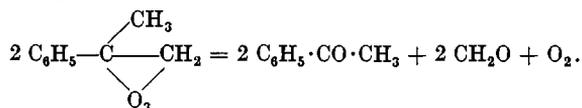
Action de l'eau. — Les ozonides d'estragol et d'anéthol traités par l'eau ont donné, comme nous l'avons indiqué plus haut, une acidité aqueuse. Nous avons fait la même constatation en traitant de la même manière la solution ozonée de pseudo-estragol. Nous avons ainsi trouvé des quantités notables d'acide. D'autre part, il s'est produit aussi une certaine quantité d'aldéhyde.

Action de l'iodure de potassium. — Le chloroforme, après avoir été soumis à -60° à l'action de l'ozone ne renferme que très peu d'oxygène actif, par conséquent les fortes quantités d'oxygène actif mises en évidence par la réaction avec l'iodure de la solution ozonée sont dues à l'attaque de l'ozonide. Il a été reconnu que, après un traitement suffisamment prolongé, la quantité d'oxygène actif correspondait à peu près à celle de l'ozone consommé.

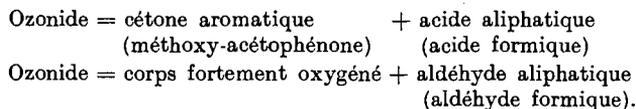
Examen du produit séparé du dissolvant. — Comme il a été dit plus haut, la masse visqueuse brune dépose une substance blanchâtre cristallisée. Ce produit n'est pas homogène car, traité par l'éther, il n'est dissous qu'en partie. La solution étherée est évaporée au bain-marie; il se dépose une substance cristallisée blanche, dont la semicarbazone correspond par son point de fusion (185°) à celle de la méthoxy-acétophénone. Le produit insoluble dans l'éther, séché sur une assiette poreuse, a un point de fusion de 155—156°.

L'analyse du produit cristallisé a été faite au point de vue de sa teneur en oxygène¹); celle-ci, 38,7%, est plus élevée que celle de l'ozonide (37,7%). Nous avons remarqué cependant que la substance ne donnait pas, avec l'iodure de potassium, la réaction caractéristique du peroxyde.

Ces constatations sont à comparer avec celles faites dans le laboratoire de *Harries*²) à propos de l'ozonation du méthovinyllbenzène. Lors de la décomposition de l'ozonide de ce corps, *Harries* a également constaté la production d'un composé plus oxygéné, ne donnant pas la réaction du peroxyde. Mais il admet que la décomposition de l'ozonide s'accomplit aussi en donnant de l'acétophénone et de l'aldéhyde formique. Pour satisfaire à l'équation chimique, le processus doit alors comporter, comme le formule *Harries*, un dégagement d'oxygène.



Les réactions que nous avons observées sur l'ozonide de pseudo-estragol sont donc quelque peu différentes. La décomposition de cet ozonide s'accomplit selon les deux modalités qui peuvent être schématisées comme suit:



L'intervention de ces deux modes de scission pour l'ozonide de pseudo-estragol est à rapprocher des réactions dont il a été question plus haut au sujet de l'ozonide d'anéthol. De toute façon, l'oxygène fixé sur le pseudo-estragol lors de l'ozonation reste bien incorporé et ne se dégage pas sous forme d'oxygène gazeux, ainsi que *Harries* l'a admis en ce qui concerne la décomposition de l'ozonide de méthovinyllbenzène. Dans un mémoire récent³), nous avons indiqué d'ailleurs les raisons d'ordre énergétique (chaleurs d'ozonation élevées) qui démontrent que les trois atomes d'oxygène de la molécule d'ozone sont fortement incorporés dans la molécule d'ozonide.

¹) Nous avons utilisé la méthode directe établie par *Russel et Fulton* (voir sur ce sujet *S. de Nemitz*, loc. cit.). Cette méthode est basée sur le dosage de l'oxygène sous forme d'eau par réduction de la substance dans un courant d'hydrogène en présence d'un catalyseur de nickel-thoriné.

²) *R. de Riedenstein*, voir *Harries* (loc. cit.).

³) *E. Briner, K. Ryffel et S. de Nemitz*, *Helv.* **21**, 357 (1938).

REMARQUES GÉNÉRALES.

Rappelons ici, en les accompagnant de quelques commentaires, les principaux faits enregistrés qui nous paraissent présenter un intérêt général pour le problème de l'ozonation et des ozonides.

Nos essais ont mis en évidence la tendance que les ozonides peuvent manifester à se scinder spontanément selon deux modalités d'après la répartition de l'oxygène apporté par l'ozone entre les deux produits de scission. Par exemple, l'ozonide d'anéthol, en l'absence d'eau, donne surtout de l'acide anisique et de l'aldéhyde acétique, tandis que l'eau chaude oriente, en l'accélégrant, la scission en aldéhyde anisique et acide acétique.

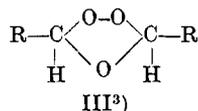
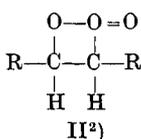
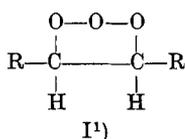
En raison de cette tendance à la scission, les propriétés des ozonides n'apparaîtront, avec le coefficient qui leur revient, que si cette scission ne les a pas déjà transformés d'une manière appréciable. Ainsi, pour l'ozonide d'anéthol, dans les conditions dans lesquelles nous avons mis ce corps en présence de l'iodure de potassium acidulé, la scission s'est bien produite, mais elle a été déclanchée par l'action réductrice du réactif. Par la quantité d'iode libéré ainsi — elle correspond à un oxygène actif — la molécule d'ozonide s'est comportée comme la molécule d'ozone fixée lors de l'ozonation. La transformation provoquée par le bisulfite sur l'ozonide d'anéthol est aussi une scission réductrice, mais, dans ce cas, par suite de la formation d'un dérivé bisulfitique avec les aldéhydes issus de la scission, trois molécules de bisulfite ont été consommées par molécule d'ozonide.

Si l'on ne trouve pas une molécule d'oxygène actif par molécule d'oxygène fixé, comme on l'a constaté dans bien des cas et notamment pour les ozonides de l'estragol et du pseudo-estragol, il faut en rechercher la raison, soit dans une observation insuffisamment prolongée du système ozonide-solution KI, soit dans les transformations subies par l'ozonide avant la réduction. Cette réactivité peroxydique propre aux ozonides a pu échapper souvent aux expérimentateurs dont l'attention s'est portée surtout sur les produits susceptibles d'être obtenus par le processus de scission.

Nous sommes donc conduits à considérer comme propriété caractéristique de la molécule d'ozonide la conservation de l'activité peroxydique possédée par la molécule d'ozone fixée.

Cette propriété, de même que la facilité de scission selon les deux modalités indiquées plus haut, nous semblent devoir être retenues pour l'élaboration d'une formule de constitution des ozonides.

Les formules proposées jusqu'à présent pour la constitution des ozonides sont les suivantes :



Selon *Staudinger*, l'ozone se fixerait sur la double liaison selon la constitution II et l'ozonide ainsi produit se transformerait ensuite en la constitution III (iso-ozonide). La formule III rend compte, mieux que I et II, des transformations subies par les ozonides. Elle permet d'expliquer notamment pourquoi les ozonides, par réduction, ne donnent pas des glycols. Elle conduit d'autre part à une interprétation facile de la formation d'un peroxyde par hydratation de l'ozonide⁴⁾ et de la réaction inverse⁵⁾ de production d'un ozonide par déshydratation d'un peroxyde; dans ces derniers processus, l'oxygène lié aux deux carbones fonctionnerait donc comme un oxygène d'anhydride. Elle cadre enfin avec la possibilité, pour l'ozonide, de se scinder selon les deux modalités signalées plus haut.

*Rieche*⁶⁾ adopte aussi la formule proposée par *Staudinger*, mais en s'abstenant d'inscrire une liaison entre les deux oxygènes voisins. C'est le mode d'écriture utilisé par cet auteur dans les formules représentant les peroxydes. *Rieche* se fonde en effet sur des analogies de différentes propriétés physiques (parachor, absorption ultraviolette, réfraction moléculaire) pour apparenter les ozonides aux peroxydes.

Une difficulté s'est présentée alors pour rendre compte d'une réémission d'ozone, comme *Harries* dit l'avoir constaté pour l'ozonide d'acide fumarique⁷⁾. *Staudinger* et *Rieche* croient pouvoir expliquer cette possibilité en admettant qu'un tel ozonide conserverait la constitution II.

Il faut rappeler ici que *Harries* avait aussi envisagé un dégagement d'oxygène lors de la scission de divers ozonides, notamment de l'ozonide de méthovinybenzène⁸⁾. Or, comme cela résulte des valeurs élevées trouvées pour les chaleurs d'ozonation, les atomes d'oxygène sont très solidement fixés dans la molécule d'ozone⁹⁾. Il

¹⁾ Cette formule a été proposée par *Harries*, voir ses nombreuses publications réunies dans: *Untersuchungen über das Ozon*, Berlin (1916).

²⁾ Formule proposée par *Erdmann*, *J. pr.* [2] **85**, 78 (1912)

³⁾ Formule proposée par *Staudinger*, *B.* **58**, 1088 (1925).

⁴⁾ *Briner* et *Schnorf*, *Helv.* **12**, 154 (1929).

⁵⁾ *Rieche*, *Z. angew. Ch.* **45**, 441 (1932).

⁶⁾ *Alkylperoxyde und Ozonide*, Dresde et Leipzig (1931).

⁷⁾ *Harries*, loc. cit., p. 277—278. Ce phénomène n'a pu être retrouvé dans les essais faits récemment dans ce laboratoire sur l'ozonation de l'acide fumarique. Voir sur ce sujet la publication *E. Briner* et *D. Franck*: Sur l'ozonation des acides fumarique et maléique et de leurs dérivés, destinée à paraître prochainement dans les *Helv. chim. acta*.

⁸⁾ *Harries*, loc. cit.

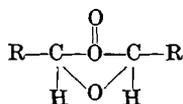
⁹⁾ *E. Briner*, *K. Ryffel* et *S. de Nemitz*, loc. cit.

est donc difficile de supposer que de l'oxygène puisse se dégager comme tel, ou encore moins comme ozone, dans la décomposition des ozonides. En fait, dans aucune des analyses, exécutées dans ce laboratoire, sur les gaz dégagés dans la transformation des ozonides, il n'a été trouvé d'oxygène ou d'ozone.

Ce qui vient d'être dit relativement à la solidité de fixation de l'oxygène dans l'ozonide n'est pas contradictoire avec les propriétés peroxydiques de ces corps, car bien des peroxydes présentent la réaction de l'oxygène actif avec l'iodure de potassium sans donner lieu à un dégagement d'oxygène¹).

Revenant à la formule de constitution III, qui rend compte d'une manière satisfaisante des diverses transformations subies par les ozonides et de leur genèse à partir des peroxydes, on remarquera que l'oxygène doué de l'action peroxydique n'y occupe pas une position spéciale. En effet, le seul des trois atomes d'oxygène, apportés par l'ozone, qui soit en vedette est celui dont on sait qu'il fonctionne comme oxygène d'anhydride lors de l'hydratation des ozonides ou de la déshydratation des peroxydes.

L'oxygène peroxydique est donc l'un des deux autres et c'est pour l'explication de l'action peroxydique de l'ozonide que se pose une question de constitution. C'est d'ailleurs le même problème qui s'est posé pour les peroxydes. Une des façons de singulariser l'un des atomes consisterait à lui attribuer une tétravalence, ce qui conduirait à la constitution IV.



Ce type de constitution a déjà été envisagé par plusieurs auteurs pour le peroxyde d'hydrogène²) et pour les peroxydes³), mais il a été fortement combattu surtout en raison du fait que la réduction des peroxydes ne donne pas les produits attendus⁴).

Pour ces motifs chimiques et pour d'autres motifs tirés des propriétés physiques rappelées plus haut⁵) *Rieche* s'est borné à placer côte à côte les deux oxygènes sans même les unir par une liaison. On admet donc implicitement que le « pont d'oxygène » —OO— est déterminant de l'action peroxydique.

¹) Il y a même des peroxydes qui, dans leur décomposition, dégagent non pas de l'oxygène mais de l'hydrogène pur; c'est le cas notamment du dioxyméthylperoxyde (*Wieland et Würzler*, A. **431**, 301 (1929)) qui se forme dans l'hydratation de l'ozonide d'éthylène (*E. Briner et P. Schnorf*, loc. cit.).

²) *Kingzett*, Ch. N. **46**, 141 et 183 (1882); *J. Meyer*, J. pr. [2] **72**, 278 (1905).

³) Voir notamment *Staudinger*, Ch. Z. **35**, 1097 (1911).

⁴) Par la réduction du peroxyde de diéthyle, *Baeyer et Villiger* (B. **33**, 338 (1900)) ont obtenu de l'alcool éthylique et non de l'éther; la réduction du peroxyde de benzoyle a donné (*Willstaetter et Hauenstein*, B. **42**, 1839 (1909)) de l'acide benzoïque et non de l'anhydride.

⁵) *Rieche*, loc. cit.

Nous signalerons que tout récemment des auteurs russes¹⁾ ont été amenés à envisager la possibilité d'une tétravalence de l'oxygène dans les peroxydes, en se fondant sur des déterminations de spectres *Raman*. Nous ne voulons pas nous prononcer ici sur ce point, qui pose en somme dans son ensemble la question de la constitution des peroxydes. Nous nous proposons de revenir sur le sujet dans un prochain mémoire, qui sera consacré plus spécialement aux spectres *Raman* des ozonides.

RÉSUMÉ.

En nous servant du procédé d'« ozonation quantitative », nous avons étudié l'ozonation de l'anéthol (dérivé propénylique), de l'estragol (dérivé allylique) et du pseudo-estragol (dérivé pseudo-allylique).

Des essais méthodiques ont été effectués sur les trois ozonides en vue d'élucider les processus de leur décomposition spontanée ou en présence de réactifs neutres, acides, alcalins et réducteurs.

Les résultats les plus nets ont été obtenus dans l'étude de l'ozonide d'anéthol, moins sujet que les deux autres à des décompositions accompagnées de résinification. Ces résultats ont mis en évidence les diverses modalités de scission des ozonides. Dans le cas de l'ozonide d'anéthol, la scission spontanée a donné de l'acide anisique et de l'aldéhyde acétique; la scission en présence d'eau, de l'aldéhyde anisique et de l'acide acétique, et la scission réductrice, deux aldéhydes.

L'effet produit par les agents réducteurs (iodure de potassium et bisulfite) démontre que l'ozonide exerce une action peroxydique égale à celle de l'ozone fixé.

On discute la constitution des ozonides; celle-ci doit rendre compte des diverses modalités de leur scission et de leur réactivité comme peroxyde et comme anhydride.

Nous remercions MM. les Dr *H. Paillard*, chef des travaux de Chimie technique et *G. Perrotet*, chef des travaux de Chimie théorique pour le concours qu'ils nous ont apporté dans ce travail.

Laboratoire de Chimie technique, théorique et d'Electrochimie
de l'Université de Genève. Mai 1938.

¹⁾ *Beresowskaja et Kurnossowa*, J. Ch. phys. russ. **6**, 125 (1935), d'après C. 1935, II, 3756 (1935).