

146. Recherches sur l'ozonation des acides maléique et fumarique et de divers dérivés de ces acides

par E. Briner et Denyse Frank.

(31. VIII. 38.)

Faisant suite à des études précédentes¹⁾, nous donnons ci-après les résultats obtenus dans l'ozonation des acides maléique, fumarique, citraconique, mésaconique et itaconique, et de divers dérivés, sels et éthers, de ces acides. De ces corps, seuls le maléate et le fumarate d'éthyle ont été étudiés²⁾ jusqu'à présent d'une manière systématique à ce point de vue. Quant aux autres, certains ont fait l'objet de quelques essais, que nous rappellerons plus loin; mais plusieurs, à notre connaissance du moins, n'ont pas encore été soumis à l'ozonation.

Ainsi qu'on l'a indiqué précédemment, la méthode d'ozonation quantitative mise en œuvre permet de rapporter à l'ozone réellement consommé diverses données caractéristiques de l'ozonation et des ozonides formés. En procédant ainsi, il n'est pas nécessaire notamment de pousser l'ozonation à fond et d'isoler les ozonides; cette dernière opération est d'ailleurs impossible lorsque, comme cela s'est présenté souvent dans nos essais, les ozonides sont très instables.

Pour indiquer ici un des résultats essentiels obtenus, les présentes recherches ont fait ressortir l'influence très marquée sur l'ozonation, exercée par la nature, d'une part des corps à ozoner, et d'autre part des dissolvants utilisés. Ainsi, pour prendre des cas extrêmes, en soumettant à l'ozonation des corps tels que les éthers des acides maléique, fumarique, citraconique et mésaconique, on se trouve en présence d'ozonides relativement stables, qui se scindent normalement. Nous entendons par normale la scission selon laquelle la molécule d'un ozonide donne deux produits: l'un, un acide, l'autre, un aldéhyde ou une cétone, entre lesquels se répartissent les trois atomes d'oxygène de la molécule d'ozone fixée; c'est ce mode de scission qu'*Harriès* a constaté dans de nombreux cas au cours de ses recherches³⁾. Mais, si l'on opère l'ozonation des acides eux-mêmes dans l'eau, on constate que, à côté des acides, aldéhydes

¹⁾ Voir les différents articles intitulés „Recherches sur l'ozonation et les ozonides“ parus dans les *Helvetica* et provenant de ce laboratoire; des références à quelques-uns de ces articles seront données plus loin.

²⁾ E. Briner, E. Perrottet, H. Paillard et B. Susz, *Helv.* **19**, 558 (1936), et thèse E. Perrottet, Genève 1936.

³⁾ Voir *Harriès* „Untersuchung über das Ozon und seine Einwirkung auf organische Verbindungen“, Berlin, 1916.

ou cétones attendus, il se produit une fragmentation plus poussée, puisqu'elle aboutit à une formation abondante d'acide carbonique et de groupes formiques. Les ozonides de ces acides existent néanmoins, mais, en raison de leur instabilité, il faut, pour éviter leur décomposition, procéder à l'ozonation à basse température et dans des dissolvants appropriés.

Lors du réchauffement du système, ces ozonides se dégradent de la même façon. En effet, leur destruction, qui d'ailleurs est accélérée par l'addition d'eau, fournit pareillement de l'anhydride carbonique et des groupes formiques. Il y a lieu de rapprocher de l'instabilité de ces types d'ozonides, l'explosivité spécialement forte de l'ozonide d'anhydride maléique, dont il a été question dans un article précédent¹⁾. Cet ozonide, bien qu'il se trouve dissous dans le chloroforme ou le chlorure d'éthyle, explose violemment dès que la température de la solution s'élève au-dessus de -40° environ.

L'influence du dissolvant apparaît d'une manière particulièrement marquée dans l'ozonation du citraconate de méthyle, corps qui jouit de la propriété d'être à la fois, et suffisamment, soluble dans l'eau et dans le tétrachlorure de carbone. Opérée dans ce dernier dissolvant, l'ozonation est tout à fait normale et ne donne lieu qu'à une production faible d'aldéhyde formique et d'anhydride carbonique; tandis que, dans l'eau, la formation de ces corps est beaucoup plus abondante, ce qui atteste bien la dégradation de l'ozonide.

Une autre observation de caractère général concerne les vitesses d'absorption de l'ozone; ainsi qu'on l'a signalé déjà auparavant, celle-ci, toutes choses égales, est toujours plus grande pour les isomères géométriques trans: fumarate, acide mésoaconique et mésoaconate, que pour les isomères géométriques cis: acide maléique, maléate, acide citraconique, citraconate.

Nous reviendrons plus en détail sur ces différents points et en signalerons d'autres plus particuliers aux diverses ozonations, au cours de l'exposé de la partie expérimentale et des remarques générales qui suivent.

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX.

Pour la description de l'appareillage, du mode opératoire et des méthodes analytiques utilisés, nous renvoyons aux mémoires déjà parus²⁾. Quelques procédés nouveaux ont cependant été mis en œuvre, dont nous mentionnerons l'essentiel à propos des constatations auxquelles ils ont conduit. Nous exposerons dans l'ordre suivant l'essentiel³⁾ des résultats enregistrés lors de l'ozonation des

¹⁾ *E. Briner et D. Frank*, *Helv.* **20**, 1211 (1937).

²⁾ Ils sont aussi décrits en détail dans la thèse de Mademoiselle *D. Frank*, Genève 1938.

³⁾ Pour plus de détails voir la thèse de *D. Frank*.

divers corps étudiés: ozonation de l'acide maléique, des maléate et fumarate de sodium, du maléate diéthylique, des éthers diéthylique et monoéthylique des acides maléique et fumarique, de l'acide citraconique, de l'acide mésaconique, du mésaconate de sodium, des citraconate et mésaconate diméthylés, de l'acide itaconique et de l'itaconate diméthylé. Certains de ces corps ont été ozonés dans différents dissolvants. A propos de chacune de ces ozonations, nous mentionnerons brièvement les données — pour autant qu'il en existe — enregistrées par d'autres expérimentateurs.

Ozonation de l'acide maléique.

Ozonation dans l'eau.

L'ozonation de l'acide maléique dans l'eau a été étudiée par *Harriès*¹⁾. Cet auteur a reconnu la formation d'acide glyoxylique, dont il a dosé le phénylhydrazone; mais il n'a pas trouvé d'acide oxalique. Ces constatations le conduisent à représenter la réaction par l'équation:



qui ne traduit qu'incomplètement le processus quant au bilan de la fixation de l'oxygène. *Harriès* n'envisage pas ici, il est vrai, la formation intermédiaire d'un ozonide qui a lieu néanmoins, comme la suite le montrera.

Ci-après les principales données expérimentales de nos essais:

Produit traité = 3,48 gr. soit 30 millimol.²⁾; dissolvant = 30 à 60 cm³; durée de l'ozonation = 2 à 4 heures; débit de O₂ = 6 à 10 litres/heure; température = bain de glace fondante 0—5°; concentration de l'ozone = 5,9 à 6,9%; vitesse d'absorption (mesurée par la proportion d'ozone retenue) = 12 à 25,7%.

Voici quelques-uns des résultats des analyses faites sur les produits d'ozonation. Sauf indication contraire, les quantités sont données en millimol.

Oxygène actif. — Les quantités trouvées sont relativement faibles, par exemple:

| Ozone absorbé | Oxygène actif (en milliat. gr.) |
|---------------|------------------------------------|
| 10,2 | 2,1 |
| 4,8 | 0,7 |

Acidité totale. — La variation d'acidité du système après ozonation est peu importante.

Aldéhydité totale. — En admettant que le corps aldéhydique formé est l'acide glyoxylique, sa quantité sera déterminée par le dosage de l'aldéhydité. Voici les valeurs trouvées dans quelques essais:

¹⁾ B. 41, 42 (1907) et *Harriès*, Untersuchungen über das Ozon und seine Einwirkung auf organische Verbindungen, Berlin 1916, p. 29.

²⁾ Abréviation désignant la millimolécule-gramme.

| Ozone absorbé | Aldéhydité |
|---------------|------------|
| 19,7 | 17 |
| 12,3 | 12,5 |
| 17,2 | 13,7 |

L'aldéhydité formée est à peu près de l'ordre de une molécule par molécule d'ozone absorbée.

Acide oxalique. — Les quantités trouvées sont toujours faibles; par exemple:

| Ozone absorbé | Acide oxalique |
|---------------|----------------|
| 10,2 | 3 |
| 19 | 0,4 |

Les mêmes dosages, effectués après oxydation de tout le système au perhydrol, ont fourni des quantités d'acide oxalique correspondant à peu près à l'aldéhydité, ce qui s'explique tout naturellement par l'oxydation de l'acide glyoxylique.

Groupes formiques et anhydride carbonique. — Ces deux produits ont été trouvés toujours en proportions considérables, par exemple:

| Ozone absorbé | CO ₂ | Groupes formiques |
|---------------|-----------------|-------------------|
| 19 | 5,3 | 6 |
| 4 | 1,6 | — |
| 11,5 | — | 8,8 |

Nous verrons ultérieurement qu'il y a lieu d'attribuer ces deux produits à la destruction d'un ozonide formé intermédiairement.

Nous avons en outre constaté qu'en prolongeant la durée d'ozonation, on diminue le rendement en aldéhyde (acide glyoxylique). L'ozonide formé ayant atteint une certaine concentration dans la solution serait donc décomposé en anhydride carbonique et acide formique.

Les résultats suivants ont été obtenus après une opération d'une durée de 10 heures:

| Produit traité | Aldéhydité | Groupes formiques | Anhydride carbonique |
|----------------|------------|-------------------|----------------------|
| 40 millimol. | 21,8 | 19 | 20 |
| 40 „ | 23 | 26,6 | — |

L'aldéhydité est sensiblement la même que celle obtenue après un essai d'une durée de trois heures; d'autre part, l'anhydride carbonique s'est dégagé en quantité considérable, notamment pendant les 5 dernières heures, attestant une plus grande décomposition vers la fin de l'ozonation. Ces processus de destruction qui se produisent à des degrés variables expliquent aussi l'impossibilité d'atteindre des résultats toujours parfaitement reproductibles.

Gaz autres que l'anhydride carbonique. — L'oxygène, l'hydrogène, l'oxyde de carbone et les hydrocarbures tels que le méthane, ont été recherchés également sur le volume total de gaz dégagés au cours d'une ozonation. Nous n'avons décelé, à côté d'une forte proportion d'anhydride carbonique, qu'une très petite quantité d'oxyde de carbone.

2. Ozonation dans l'acide acétique.

Les conditions expérimentales ont été les suivantes: Produit traité = 3,48 gr., soit 30 millimol.; dissolvant = 60 cm³; durée de l'ozonation = 2 heures; débit de l'oxygène = 10 litres/heure; température (bain d'eau froide) 16—18°; concentration de l'ozone = 6 à 6,8%; vitesse d'absorption = 34 à 37,5%.

Analyse de la solution ozonée.

Voici quelques résultats des dosages après traitement de la solution ozonée par l'eau froide.

Oxygène actif. —

| Ozone absorbé | Oxygène actif |
|---------------|---------------|
| 20 | 3,8 |
| 20 | 3,4 |

Les quantités d'oxygène actif sont toujours faibles.

Aldéhydité totale. — Elle correspond à peu de chose près à une millimol. d'aldéhyde par millimol. d'ozone absorbé.

Acide oxalique. — Sa présence n'a été constatée dans aucun des essais.

Groupes formiques et anhydride carbonique. —

| Ozone absorbé | Anhydride carbonique | Groupes formiques |
|---------------|----------------------|-------------------|
| 20 | 8,5 | 13,4 |
| 20 | — | 14 |

Les résultats enregistrés sont donc à peu près les mêmes que pour l'ozonation de l'acide maléique en solution aqueuse. Le seul changement marqué, dû au remplacement de l'eau par l'acide acétique, est un accroissement de la vitesse d'absorption de l'ozone.

3. Ozonation dans l'alcool méthylique à basse température.

Dans l'idée que les produits de l'ozonation résultent de la décomposition d'un ozonide formé intermédiairement, mais instable dans l'eau ou dans l'acide acétique aux températures auxquelles l'ozonation a été opérée, respectivement 0—5° dans l'eau et 16—18° dans l'acide acétique, nous avons procédé à une série d'ozonations dans un dissolvant se prêtant à des opérations à basse température. Dans ces conditions, on pouvait espérer éviter la destruction totale de l'ozonide au fur et à mesure de sa formation.

Etant donné l'insolubilité de l'acide maléique dans des dissolvants tels que le tétrachlorure de carbone ou le chloroforme, nous avons été conduits à utiliser un alcool. L'alcool méthylique a été choisi de préférence à l'alcool éthylique, car, avec ce dernier, on constate la formation d'une notable quantité d'iodoforme dans l'absorbéur à iodure de potassium placé après l'ampoule à ozonation. Quelques essais effectués préalablement sur l'alcool méthylique seul, dans des conditions de température choisies pour l'ozonation (— 60°), ont montré que l'alcool se colore assez rapidement en bleu au passage de l'ozone, ce qui atteste que l'attaque du dissolvant par l'ozone a été assez faible. Dans le cas de la solution de l'acide maléique dans l'alcool, le liquide reste incolore durant toute l'opération. Cette constatation prouve que le dissolvant est protégé dans une

certaine mesure, contre l'attaque, par la double liaison sur laquelle l'ozone se fixe très rapidement. Mais, comme, de ce fait, il est impossible d'établir exactement la part qui, dans l'absorption de l'ozone, revient au dissolvant et à l'acide maléique, les résultats donnés ci-dessous ne présentent qu'une valeur comparative. Voici quelques données obtenues dans les conditions expérimentales suivantes:

Produit traité = 1,16 à 3,48 gr., soit 10 à 30 millimol.; dissolvant = 20 à 30 cm³; durée de l'ozonation = 1 h. $\frac{1}{4}$ à 3 heures; débit de l'oxygène = 6 à 10 litres/heure; température = -60° (bain de neige carbonique et d'alcool); concentration de l'ozone = 2,7 à 5,4%; vitesse d'absorption de l'ozone = 41,5 à 43,7%.

Oxygène actif. —

| Ozone absorbé | Oxygène actif |
|---------------|---------------|
| 14,5 | 6 |
| 8 | 3,5 |

Les proportions beaucoup plus fortes trouvées pour l'oxygène actif attestent déjà l'existence d'un ozonide non entièrement décomposé pendant l'ozonation.

Acidité totale. — En solution dans l'alcool, l'ozonide subit, au cours de l'ozonation et après, un phénomène d'éthérification qui provoque une forte régression d'acidité. C'est ainsi qu'en effectuant des dosages successifs à 24 heures d'intervalle, nous avons constaté un décroissement progressif de l'acidité. La destruction partielle de l'ozonide vient encore augmenter cette régression. Ces divers processus expliquent aussi les variations observées dans les résultats d'opérations identiques.

| Acidité initiale | immédiate | après 1 jour | après 2 jours |
|------------------|-----------|--------------|---------------|
| 40 | 37 | 25 | — |
| 60 | 57,7 | — | 41 |

Les résultats donnés ci-dessous se rapportent à des analyses faites après mise en contact de 12 heures du système avec de l'eau froide.

| Ozone absorbé | Aldéhydité | Acide oxalique | Groupes formiques |
|---------------|------------|----------------|-------------------|
| 14,5 | 11,8 | 2,3 | — |
| 17,1 | 17,6 | 6,6 | — |
| 20,9 | 21,1 | 5 | — |
| 19 | 20,5 | — | — |
| 6,8 | 6,7 | 2,4 | 0,8 |
| 5,7 | — | 3,2 | — |
| 18 | — | — | 13 |

L'aldéhydité correspond toujours à peu près à la quantité d'ozone absorbée, tandis que l'acide oxalique se trouve en quantités variables mais toujours inférieures à une molécule par molécule d'ozone absorbé. Quant aux groupes formiques, les quantités constatées sont notables surtout dans les opérations de longue durée.

Formation d'un ozonide.

La présence d'un ozonide est attestée par les décompositions qui se manifestent dans les solutions ozonées lors de leur réchauffe-

ment à la sortie du bain. Ces décompositions sont caractérisées par des dégagements gazeux abondants et de fortes élévations de température. L'addition de quelques gouttes d'eau déclenche plus rapidement ces réactions et les active. Dans un système non additionné d'eau, le dégagement gazeux ne débute qu'après un certain temps et se poursuit à un débit assez lent. C'est ainsi qu'après une heure nous avons été obligés de chauffer un peu au bain-marie pour achever la réaction. La solution avait légèrement jauni. Un essai à blanc, effectué sans le dissolvant, nous a permis d'établir avec certitude qu'après l'ozonation, il ne se produisait aucun dégagement gazeux; ce dernier est donc bien entièrement attribuable à la décomposition de l'ozonide de l'acide maléique. Les gaz dégagés furent recueillis, successivement, dans une atmosphère d'azote ou d'hydrogène, sur une lessive de potasse caustique, sur de l'eau bouillie saturée de sel et sur du mercure. L'analyse de ces gaz a montré qu'ils étaient constitués presque exclusivement par de l'anhydride carbonique. Nous avons cependant constaté parfois la présence de faibles quantités d'oxyde de carbone.

Voici les quantités trouvées pour l'aldéhydité, l'acide oxalique et l'acide carbonique dans deux essais :

| Ozone absorbé | Aldéhydité | Acide oxalique | Anhydride carbonique |
|---------------|------------|----------------|----------------------|
| 6,4 | 6,5 | 2,5 | 3 |
| 6,8 | 6,7 | 3,2 | 3,1 |

On remarquera que la somme acide oxalique + anhydride carbonique égale à peu près l'aldéhydité. L'aldéhydité correspondant à l'ozone absorbé, comme cela se produit dans une scission normale, on peut conclure que la partie de la molécule, dégradée partiellement jusqu'à l'anhydride carbonique, est celle qui, dans une scission normale, aurait donné de l'acide oxalique. La production relativement forte d'anhydride carbonique atteste que les processus sont bien semblables à ceux qui ont été observés dans l'ozonation de l'acide maléique en solution aqueuse.

Ozonation des maléate et fumarate de sodium.

L'ozonation de ces sels n'a fait, à notre connaissance du moins, l'objet d'aucune recherche jusqu'à présent.

Le phénomène de destruction observé au cours de l'ozonation porte dans ce cas également sur la partie de la molécule qui devrait donner naissance à l'oxalate acide de sodium, tandis que l'aldéhydité, constituée par le glyoxylate, se retrouve à raison d'une millimol. environ par millimol. d'ozone absorbé.

Voici par exemple les résultats obtenus dans l'ozonation du maléate de sodium.

| Ozone abs. | Oxygène actif | Aldéhydité | Ac. oxalique | CO ₂ | Groupes formiques |
|------------|---------------|------------|--------------|-----------------|-------------------|
| 20,5 | 0,15 | 17,5 | 1,7 | 7 | 6 |

L'ozonation du fumarate de sodium a donné des résultats à peu près analogues. On a cependant reconnu que l'ozone se fixe beaucoup plus rapidement sur le fumarate. L'absorption plus rapide de l'ozone par les isomères trans a déjà été reconnue dans d'autres cas. Nous reviendrons plus loin sur ce caractère qui paraît assez général.

Ozonation du maléate diéthylique.

Une étude systématique de l'ozonation de ce corps dans le tétrachlorure de carbone a déjà été faite dans ce laboratoire¹⁾. En outre, des auteurs²⁾ ont procédé à des ozonations de ce corps en vue d'une comparaison des vitesses d'absorption de l'ozone.

Nous avons procédé à des essais d'ozonation dans le tétrachlorure de carbone et dans l'acide acétique. Les observations faites pour l'ozonation dans le tétrachlorure ont confirmé ce qui a été trouvé auparavant, soit la formation d'un ozonide relativement stable, qui se scinde normalement en donnant une aldéhydité et une molécule d'acide oxalique par molécule d'ozone absorbé.

Voici quelques résultats obtenus dans les ozonations opérées en solution acétique. Les conditions expérimentales sont les suivantes:

Produit traité = 5,2 gr., soit 30 millimol.; dissolvant = 60 cm³; durée de l'ozonation = 2 heures; débit de l'oxygène = 10 litres/heure; température = 16° environ (bain d'eau froide); concentration de O₃ = 6,5 à 6,8%.

Les dosages ont été effectués immédiatement après l'ozonation ou après traitement du système ozoné par l'eau froide pendant 24 heures.

Résultats des dosages immédiats:

Oxygène actif. — Nous avons trouvé pour 20 millimol. d'ozone absorbé 16 milliat.-gr. d'oxygène actif. La forte proportion d'oxygène actif est l'indice de l'existence d'un ozonide non scindé, lequel subit, en présence d'iodure de potassium, une scission réductrice. C'est la réaction qui a été signalée précédemment³⁾ pour d'autres ozonides.

Aldéhydité. — Pour 20 millimol. d'ozone absorbé, nous trouvons une consommation de bisulfite correspondant à 55,5 millimoles d'aldéhyde. Ce résultat s'explique aussi par la formation d'un ozonide qui, décomposé par le bisulfite, donne 2 aldéhydes et 1 oxygène actif. Dans cette hypothèse, on obtiendrait, si la réaction était complète, 60 millimol. d'aldéhyde dont 40 d'aldéhyde proprement dit et 20 d'oxygène actif.

Comme on l'a indiqué dans la recherche signalée plus haut³⁾, le bisulfite présente donc ici une triple action: il scinde, réduit l'ozonide, puis réagit avec les deux aldéhydes ainsi libérés pour donner le composé bisulfitique.

Analyse après traitement par l'eau.

Oxygène actif. — Toute trace d'oxygène actif a disparu. L'ozonide est donc entièrement scindé.

Aldéhydité. — Nous trouvons environ 1 millimol. d'aldéhyde par millimol. d'ozone absorbé.

| Ozone absorbé | Aldéhydité |
|---------------|------------|
| 22 | 19 |
| 20 | 20 |

¹⁾ E. Briner, E. Perrottet, H. Paillard et B. Susz, *Helv.* **19**, 558 (1936) et E. Perrottet, thèse Genève 1936.

²⁾ Noller, Carson, Martin et Hawkins, *Am. Soc.* **58**, 24 (1936).

³⁾ E. Briner et S. de Nemitz, *Helv.* **21**, 748 (1938).

Acide oxalique. — Il a été déterminé dans la solution aqueuse, soit après élimination de l'aldéhyde sous forme de semi-carbazone ou de phénylhydrazone, soit après saponification par la soude. Dans le premier cas, on a trouvé:

| Ozone absorbé | Acide oxalique |
|---------------|----------------|
| 22 | 20 |

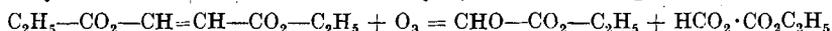
soit 1 millimol. d'acide oxalique pour 1 millimol. d'ozone absorbé. L'élimination de l'aldéhyde permet d'éviter l'oxydation de l'acide glyoxylique en acide oxalique.

Dans le second cas, cette oxydation a eu lieu au cours de la saponification et l'on a trouvé, après saponification de deux heures et demie par la soude, les résultats suivants:

| Ozone absorbé | Acide oxalique |
|---------------|----------------|
| 20,5 | 40,4 |
| 19,6 | 38 |

soit environ 2 millimol. d'acide oxalique par millimol. d'ozone absorbé. Ce résultat s'explique par le fait que nous nous trouvons, au cours de la saponification, dans des conditions favorables à l'oxydation de l'acide glyoxylique.

Ainsi, d'après les résultats exposés ci-dessus, nous constatons que le maléate d'éthyle forme, en solution acétique, comme il l'a été trouvé antérieurement en opérant en solution dans le tétrachlorure de carbone, un ozonide normalement scindé par l'eau en glyoxylate et oxalate acide d'éthyle, suivant l'équation:



Comparant avec les résultats obtenus dans l'ozonation de l'acide maléique en solution acétique, on conclut que l'éthérisation des deux fractions acides a rendu l'ozonation normale, au sens indiqué plus haut.

Ozonation des monoéthers des acides maléique et fumarique.

Il a paru intéressant d'étudier ces corps en vue de reconnaître l'effet produit par une éthérisation partielle.

Ozonation du maléate monoéthylrique¹⁾ dans le tétrachlorure. — Conditions expérimentales:

Produit traité 13,5 millimol.; dissolvant, 50 cm³; durée de l'ozonation 3 heures; concentration O₃ 4,5%; température 0—5°; débit de l'oxygène ozoné 10 litres/heure; vitesse d'absorption de l'ozone 25%.

Analyse de la solution après traitement par l'eau. La scission de l'ozonide pourra donner lieu, soit à du glyoxylate d'éthyle et à de l'acide oxalique, soit à de l'oxalate acide d'éthyle et à de l'acide glyoxylique. Dans ces deux cas, on doit constater une augmentation d'acidité et une production d'aldéhydité correspondant à l'ozone absorbé. Mais, dans le premier, il doit se produire une millimol. d'acide oxalique par millimol. de O₃ absorbé.

¹⁾ Pour la préparation de ce corps, qui a été faite selon la méthode de *J. Shields*, Soc. 59, 740 (1891), voir la thèse de *D. Frank*.

C'est bien ce qui se produit selon les résultats donnés ci-après:

| O ₃ absorbé | Acidité initiale | Acidité après ozonation | Aldéhydité | H ₂ C ₂ O ₄ |
|------------------------|------------------|-------------------------|------------|--|
| 9,5 | 13,5 | 22,5 | 9 | 9 |

La présence du glyoxylate d'éthyle a été décelée grâce à une réaction colorimétrique spécifique: En chauffant la solution ozonée avec quelques gouttes d'ammoniaque concentrée, elle prend peu à peu une coloration rouge sang. Ce phénomène s'est produit également pour le glyoxylate de méthyle, tandis que l'acide glyoxylique libre colore simplement la solution en jaune clair. Le maléate monoéthylrique est donc ozoné normalement dans le tétrachlorure.

Ozonation dans le chloroforme. — Faire sur une petite quantité (1,3 millimol.), elle a donné des résultats semblables.

Ozonation des fumarates monoéthylrique et monométhylrique¹⁾.

Ces corps ont été ozonés, soit en suspension dans le tétrachlorure, soit en solution dans l'alcool méthylique à froid. Dans le premier cas, on a constaté une ozonation normale, l'ozonide se scindant en glyoxylate d'éthyle et acide oxalique, comme cela s'est produit pour le maléate monoéthylrique.

En solution alcoolique, par contre, on enregistre des phénomènes semblables à ceux qui ont été rencontrés dans l'ozonation de l'acide maléique, soit une régression de l'acidité due à l'action étherifiante de l'alcool et d'autre part une déficience dans la production d'acide oxalique et la formation de groupes formiques, observations révélant la destruction partielle de la molécule d'ozonide. Voici par exemple les résultats obtenus dans une série d'essais:

| O ₂ absorbé | Aldéhydité | Régression d'acidité | Oxyg. actif | H ₂ C ₂ O ₄ | Gr.formiques |
|------------------------|------------|----------------------|-------------|--|--------------|
| 24,9 | 25 | de 20 à 6 | 3 | 7,6 | 11,5 |

Ces résultats mettent en évidence la grande influence exercée par la nature du dissolvant.

Ozonation des acides citraconique, mésaconique, itaconique et de quelques-uns de leurs sels et éthers.

Ce sujet a été très peu étudié; nous n'avons trouvé dans la littérature que quelques rares indications que nous signalerons plus loin.

Ozonation de l'acide citraconique (acide méthylmaléique,
 $\text{CO}_2\text{H}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}\cdot\text{CO}_2\text{H}$)

L'acide a été obtenu par distillation de l'acide citrique suivant la méthode de *R. Fittig*²⁾. Comme l'acide maléique, il a été ozoné en solution aqueuse à 0°—5° et dans l'alcool méthylique à —60°.

¹⁾ L'éther monoéthylrique a été préparé par saponification partielle de l'éther diéthylrique (*J. Shields*, loc. cit.) et l'éther monoéthylrique par le procédé plus récent de *H. Erlenmeyer* (*Helv.* **20**, 1010 (1937)) basé sur la même réaction. Pour ces préparations, voir la thèse de *D. Frank*.

²⁾ Pour le détail de la préparation, nous renvoyons à la thèse de *D. Frank*.

Les conditions expérimentales étant à peu près les mêmes, on a noté que les proportions d'ozone absorbées étaient plus faibles que pour l'acide maléique. L'absorption de l'ozone est également notablement plus petite que dans l'ozonation des isomères trans, acide mésoconique et dérivés. Nous confirmons ainsi les observations déjà faites auparavant¹⁾.

L'ozonation de cet acide devrait normalement donner, par scission de l'ozonide, un acide-cétone, l'acide pyruvique et l'acide oxalique. Indiquons ici que *Malachowski* et *Czarnodola*²⁾, qui ont opéré l'ozonation dans l'éther acétique, ont bien obtenu de l'acide pyruvique qu'ils ont identifié par sa phénylhydrazone; mais ces auteurs ne parlent pas de l'acide oxalique et ne posent pas l'équation de la scission; ils ne donnent pas non plus les rendements de l'ozonation.

D'après les résultats de nos analyses³⁾, l'acide citraconique se comporte de la même manière que l'acide maléique.

Après ozonation dans l'eau, on a trouvé comme bisulfite consommé (méthode de *Parkinson*) à peu près 1 millimol. par millimol. d'ozone absorbé. Cette consommation, qui mesure les aldéhydes et les cétones, peut être attribuée à l'acide pyruvique, lequel a été identifié par les auteurs cités plus haut²⁾ au moyen de la phénylhydrazone et par nous au moyen de la réaction colorimétrique au nitroprussiate de sodium⁴⁾; coloration bleue en milieu ammoniacal. L'aldéhyde formique, dont il va être question, a naturellement été défalté.

La présence d'acide oxalique n'a pas été constatée. Mais les produits de dégradation ont été enregistrés en quantités notables, comme le montrent les résultats ci-après.

| O ₃ abs. | Groupes formiques | Aldéhyde formique ⁵⁾ | Anhydride carbonique |
|---------------------|-------------------|---------------------------------|----------------------|
| 8,4 | 2,6 | 2,3 | 4,6 |

Comme on l'a démontré à propos de l'acide maléique, ces corps proviennent de la destruction d'une des parties de la molécule d'ozonide, celle qui aurait donné de l'acide oxalique par une scission normale.

De même que pour l'acide maléique, la formation d'un ozonide est démontrée par l'ozonation dans l'alcool méthylique à froid (— 60°). En effet, après ozonation dans ces conditions, la solution, additionnée seulement de quelques gouttes d'eau, devient le siège d'une réaction de décomposition, accompagnée d'un abondant dégagement d'anhydride carbonique et d'une forte élévation de température. La dégradation de l'ozonide est cependant moins complète que lors de l'ozonation dans l'eau, car on trouve un peu d'acide oxalique.

¹⁾ *Noller, Carson, Martin et Hawkins*, loc. cit.

²⁾ B. 68, 368 (1935).

³⁾ Pour plus de détails, c. f. thèse de *D. Frank*.

⁴⁾ Nous devons noter cependant que la réaction colorimétrique au pyrogallate sulfonique, caractéristique de l'acide glyoxylique, a été également nette.

⁵⁾ Dosé par la méthode de *Hamersin*, Bull. Soc. Chim. Belge, nov. 1937.

Voici par exemple les résultats trouvés dans un essai :

| O ₃ abs. | Acidité | | Acide pyruvique | Ac. oxalique |
|---------------------|----------|-----------------|-----------------|--------------|
| | initiale | après ozonation | | |
| 16 | 29,5 | 16 | 14 | 3 |

Nous avons compté comme correspondant à l'acide pyruvique la quantité de bisulfite consommée. On voit qu'elle est à peu près égale à l'ozone consommé. Quant à la régression de l'acidité, elle est toujours due à l'action étherifiante de l'alcool et à la dégradation aboutissant au dégagement d'anhydride carbonique.

Ainsi, par suite de l'instabilité de l'ozonide, l'ozonation de l'acide citraconique, qui aurait donné normalement, après scission, un acide-cétone, l'acide pyruvique, et un acide bibasique, l'acide oxalique, a fourni la quantité attendue du premier de ces corps; mais l'acide oxalique est déficient en raison de la destruction, complète ou partielle, suivant les conditions expérimentales, d'une partie de la molécule d'ozonide. Comme on le verra plus loin, les processus normaux sont réalisés dans l'ozonation du citraconate diméthylque dans le tétrachlorure de carbone.

Ozonation du citraconate diméthylque.

Cet éther présente la propriété d'être suffisamment soluble dans l'eau (1 partie dans 35 parties d'eau, à 15°) pour rendre possible une comparaison entre l'ozonation en solution aqueuse et en solution de tétrachlorure de carbone (dissolvant dans lequel l'éther est beaucoup plus soluble).

L'ozonation dans l'eau a porté sur une solution de 2,4 gr. dans 80 cm³ d'eau; elle a été faite à froid (bain de glace) et a duré 3 heures. Mais la vitesse d'absorption de l'ozone, particulièrement faible (proportion absorbée 6%) n'a permis la fixation que de 4,5 millimol. d'ozone. De ce fait, les analyses n'ont pu donner que des résultats approximatifs.

En présence de l'eau, l'ozonide doit être immédiatement scindé; sa scission normale devrait donner du pyruvate de méthyle¹⁾ et de l'oxalate monométhylque²⁾. Mais si les réactions utilisées pour le dosage de ces corps ont montré qu'ils étaient en proportions prépondérantes, on a trouvé aussi des quantités notables d'aldéhyde formique et d'anhydride carbonique (dégagé au cours de l'opération), révélant la dégradation poussée d'une partie de l'ozonide.

En revanche, l'ozonation dans le tétrachlorure de carbone, faite dans les mêmes conditions expérimentales, mais sur une solution plus concentrée (2,4 gr. d'éther dans 20 cm³ CCl₄), a donné des résultats normaux. La vitesse plus grande d'absorption de l'ozone (23%) a permis la fixation d'une quinzaine de millimol. de O₃.

¹⁾ Dosé par le bisulfite avec la réserve mentionnée plus haut, car la réaction colorimétrique de l'acide glyoxylique a été très nette.

²⁾ Dosé comme acide oxalique.

La présence de l'ozonide s'est manifestée d'abord par la forte quantité d'oxygène actif (7 milliat. gr.) trouvée¹⁾ par traitement de la solution avec l'iodure de potassium. L'analyse de la solution ozonée après traitement par l'eau a donné à peu près les quantités attendues de produits de scission.

C'est ce que montrent les résultats ci-dessous obtenus dans l'un des essais:

| O ₃ abs. | Pyruvate ²⁾ | Oxalate ²⁾ | Aldéhyde formique | CO ₂ |
|---------------------|------------------------|-----------------------|-------------------|-----------------|
| 15,6 | 12,4 | 12 | 0,8 | 1 |

Les proportions très faibles d'aldéhyde formique et d'anhydride carbonique (dégagé au cours de l'ozonation) mettent en évidence le caractère normal de l'ozonation et de la scission de l'ozonide par rapport aux phénomènes observés dans les ozonations en solution aqueuse.

Ozonations de l'acide mésaconique (ac. méthylfumarique) et des mésaconates.

L'acide a été préparé par transposition de l'acide citraconique³⁾. Les résultats de ces ozonations ont été semblables à ceux enregistrés pour les acides maléique, fumarique, citraconique et les sels et éthers de ces acides, en ce sens que l'ozonation de l'acide mésaconique et de son sel de sodium donne lieu à la formation de produits de dégradation (aldéhyde formique et anhydride carbonique) avec déficience d'acide oxalique et d'oxygène actif; ces faits résultent de l'instabilité des ozonides, alors que l'ozonation du mésaconate de méthyle dans le tétrachlorure est normale.

Voici, par exemple, les valeurs obtenues dans deux ozonations du mésaconate de sodium dans l'eau à la température 0°—5°.

| O ₃ abs. | O actif | Ac. pyruvique ²⁾ | Ac. oxalique | Groupes formiques | CO ₂ |
|---------------------|---------|-----------------------------|--------------|-------------------|-----------------|
| 13,8 | 0 | 10,6 | 6,3 | — | — |
| 9,4 | 0 | 6,4 | — | 4,7 | 4,3 |

et dans une ozonation de l'acide mésaconique dans l'alcool méthylique à froid (—60°).

| O ₃ abs. | Ac. pyruvique ²⁾ | Ac. oxalique | Groupes formiques |
|---------------------|-----------------------------|--------------|-------------------|
| 22,7 | 7,4 | 2,3 | 8,5 |

¹⁾ Le réactif a été laissé pendant 1 h. en contact avec la solution; en attendant plus longtemps, on en aurait trouvé, comme dans d'autres cas (ozonide de maléate diéthylique, voir plus haut et ozonide de l'anéthol, *E. Briner* et *S. de Nemitz*, loc. cit.) des proportions plus fortes, correspondant à peu près à l'ozone absorbé.

²⁾ Évalué comme il a été indiqué plus haut.

³⁾ Selon la méthode proposée par *Langworthy* (*A.* 304, 149 (1898)). Pour les détails de cette préparation et de celles des mésaconates, voir thèse de *D. Frank*.

Il faut cependant remarquer une déficience d'acide pyruvique par rapport à l'ozone absorbé; ce fait, qui ne s'est pas produit dans le cas de l'acide citraconique, prouve que, dans l'ozonation de l'isomère trans, la dégradation a affecté les deux parties de la molécule d'ozonide. Le caractère normal de l'ozonation du mésaconate de méthyle dans le tétrachlorure s'affirme dans les résultats suivants:

| O ₃ abs. | O actif | Pyruvate | Oxalate | Ald. formique | CO ₂ |
|---------------------|-----------------|----------|---------|---------------|-----------------|
| 14,3 | 9 ¹⁾ | 12,4 | 12,4 | 0,4 | 0,8 |

En outre, dans toutes ces ozonations, qui ont porté sur des isomères trans, on a relevé, par rapport à celles de l'acide citraconique et du citraconate (isomères cis), une vitesse d'absorption de l'ozone plus élevée.

Ozonation de l'acide itaconique et de l'itaconate diméthylrique.

Une étude sommaire a été faite de l'ozonation de ces deux composés²⁾ isomères respectivement des acides citraconique et mésaconique et de l'éther diméthylrique de ces deux acides. L'ozonation de ces corps a été déjà faite par *Malachowski* et *Czarnodola*³⁾, qui ont opéré en solution acétique. Dans les produits de scission des ozonides, ces deux auteurs ont identifié, par leur p-nitrophénylhydrazone, dans le cas de l'acide, l'aldéhyde formique, et dans le cas de l'éther, l'acide oxalacétique. Nous avons fait les mêmes constatations que pour les autres acides bibasiques non saturés et leurs éthers que nous avons étudiés.

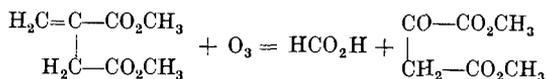
L'ozonation de l'acide dans l'alcool méthylique à froid (– 60°) a donné un ozonide qui, lors du réchauffement, se détruit avec production d'aldéhyde formique et dégagement abondant d'anhydride carbonique. L'ozonation de l'itaconate de méthyle dans le tétrachlorure fournit un ozonide stable, qui se scinde normalement⁴⁾. L'équation présumée de la scission serait:

¹⁾ Après 1 h. de contact avec l'iodure de potassium; cette forte proportion d'O actif atteste la stabilité de l'ozonide.

²⁾ L'acide a été préparé par traitement à l'autoclave, de l'anhydride citraconique produit dans la distillation de l'acide critique et l'itaconate diméthylrique par le procédé d'éthérification habituel. Voir, pour plus de détails, la thèse de *D. Frank*.

³⁾ loc. cit.

⁴⁾ Cette observation présente aussi de l'intérêt à un autre point de vue, car cet éther, comme plusieurs des composés non saturés analogues, manifeste une tendance à la polymérisation en donnant des produits plastiques. La rapidité de l'ozonation paraît avoir soustrait l'éther aux actions polymérisantes. Des constatations semblables ont été faites dans l'ozonation du méthacrylate d'éthyle, actuellement en cours d'étude dans ce laboratoire.



car nous avons trouvé pour 12 millimol. O₃ abs. 10,2 millimol. d'acide formique.

Nous avons reconnu aussi que, toutes choses égales, l'acide itaconique et l'itaconate de méthyle s'ozonent plus rapidement que leurs isomères: acide citraconique et citraconate de méthyle, acide mésaconique et mésaconate de méthyle.

REMARQUES.

Nous ajoutons ici quelques observations, complétant celles, de caractère général, exposées au début de ce mémoire.

Nous avons relevé que les processus dits « normaux » d'ozonation et de scission des ozonides se manifestent chez les éthers des acides étudiés, ozonés dans les dissolvants organiques; alors que les phénomènes de dégradation plus poussée, révélés par la production abondante d'aldéhyde formique et d'anhydride carbonique et par les quantités déficientes de certains composés (par exemple l'acide oxalique et les oxalates) apparaissent chez les acides eux-mêmes et leurs sels minéraux ozonés dans l'eau. Ainsi l'éthérification de l'acide et la nature organique du dissolvant paraissent être des facteurs favorables à une ozonation normale.

Quant aux processus de dégradation poussée, il y a lieu, comme nous l'avons indiqué au début, de les faire remonter à l'instabilité des ozonides. Les plus instables d'entre eux, ceux des acides (et celui de l'anhydride maléique étudié précédemment) se détruisent avec un fort dégagement de chaleur et — ce qui est d'ailleurs à l'origine de ce dégagement — une émission abondante d'anhydride carbonique. A ce point de vue, ces dégradations s'apparentent aux phénomènes d'évolution des ozonides, dont il a été question à diverses reprises dans les recherches sur les ozonides faites dans ce laboratoire.

RÉSUMÉ.

En utilisant un procédé d'ozonation quantitative, on a soumis à l'ozonation les acides maléique, fumarique, citraconique, mésaconique, itaconique et divers dérivés, sels et éthers de ces acides, et l'on a étudié les propriétés des ozonides qui résultent de cette opération.

L'ozonation des éthers de ces acides, faite dans un dissolvant organique (tétrachlorure de carbone, acide acétique) donne des ozonides relativement stables, qui se scindent normalement: répartition de l'oxygène de la molécule d'ozone fixée entre un acide et un aldéhyde ou une cétone.

L'ozonation des acides eux-mêmes et de leurs sels minéraux aboutit à des ozonides instables; ceux-ci, lorsqu'on opère dans l'eau, se décomposent au fur et à mesure de leur production. On a évité ou retardé cette décomposition en opérant l'ozonation à froid (-60°) dans l'alcool méthylique. Parmi les corps résultant de la décomposition, l'anhydride carbonique et l'aldéhyde formique sont l'indice d'une destruction partielle de la molécule d'ozonide, destruction accompagnée d'ailleurs d'un fort dégagement de chaleur.

Les vitesses d'ozonation, mesurées par les proportions d'ozone absorbé, sont plus élevées pour les isomères trans que pour les isomères cis.

Nous remercions MM. les Docteurs *H. Paillard* et *E. Perrottet*, Chefs de travaux, pour le concours qu'ils nous ont prêté dans l'exécution de ces essais.

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

Juillet 1938.

147. Constantes diélectriques et moments dipolaires des citraconate et mésaconate diméthyliques et de leur ozonide; chaleur d'ozonation de ces deux éthers

par *E. Briner*, *Denyse Frank* et *E. Perrottet*.

(31. VIII. 38.)

CONSTANTES DIÉLECTRIQUES.

Pour la détermination de la constante diélectrique, nous avons utilisé l'appareil et la méthode dont il a été question dans les publications précédentes¹).

Pour éviter les variations que peuvent subir, du fait de la température, la constante diélectrique de la cuve vide, nous avons cependant jugé utile d'éliminer cette grandeur en ayant recours à deux étalons de constante diélectrique (le benzène et le chlorobenzène) au lieu d'un. La formule à appliquer est alors:

$$\varepsilon = (\varepsilon_1 - \varepsilon_2) \frac{N_2 - N}{N_2 - N_1} + \varepsilon_2$$

dans laquelle N_1 , N_2 et N expriment respectivement les lectures faites, la cuve de mesure étant remplie de chlorobenzène (constante diélectrique ε_1), de benzène (ε_2) et du liquide de constante diélectrique (ε) à déterminer.

On a trouvé ainsi, à des températures de 20° environ:

pour le citraconate diméthylique²). $\varepsilon = 8,71$
pour le mésaconate diméthylique²) $\varepsilon = 7,15$

¹) *E. Briner*, *E. Perrottet*, *H. Paillard* et *Susz*, *Helv.* **19**, 1354 (1936), et **20**, 762 (1937).

²) Pour la préparation de ces corps et de leurs ozonides voir *E. Briner* et *D. Frank*, *Helv.* **21**, 1297 (1938) et *D. Frank*, thèse Genève 1938.