

démontrent que la formation de peroxyde d'hydrogène ne représente qu'une réaction accessoire dans la décomposition des ozonides.

Ozonation du crotonate d'éthyle.



Une ozonation normale, suivie d'une scission normale, devrait donner, par molécule d'ozone consommé, soit une molécule d'acide acétique et une molécule d'éther glyoxylique, soit une molécule d'aldéhyde acétique et une molécule d'éther monoéthylique de l'acide oxalique. Dans les ozonations, faites dans le tétrachlorure de carbone, il ne s'est pas produit de dégagement appréciable de gaz carbonique. En revanche, le traitement de l'ozonide par l'eau, opéré en vue de la scission, a mis en évidence un dégagement d'anhydride carbonique, ce qui dénote une destruction partielle de l'ozonide. D'ailleurs, même sans eau, l'ozonide, abandonné à lui-même, donne lieu, à la longue, à une émission de gaz carbonique.

Quant au peroxyde d'hydrogène, les quantités de ce corps ont été beaucoup plus faibles (par ex. 1 millimol. pour 27 millimol. O_3 consommé) que dans l'ozonation de l'acide crotonique.

D'après les fortes proportions d'éther monoéthylique de l'acide oxalique (qui ont été dosées comme acide oxalique), par exemple, dans une des opérations, 23 millimol. d'acide oxalique pour 28 millimol. d'ozone, et d'après les réactions colorimétriques: positive pour l'aldéhyde acétique, négative pour le glyoxalate d'éthyle, on doit conclure que la scission de l'ozonide s'est effectuée dans le sens de la formation de l'aldéhyde acétique et de l'éther monoéthylique de l'acide oxalique. Comme on l'a indiqué plus haut, une petite partie de l'ozonide formé a subi une destruction aboutissant à la production d'anhydride carbonique.

Laboratoire de Chimie technique, théorique et d'Electrochimie
de l'Université de Genève, mars 1939.

**71. Sur la formation et la décomposition des ozonides,
considérées du point de vue énergétique**

par **E. Briner.**

(1. IV. 39.)

Comme on le sait, les ozonides constituent des combinaisons instables, ce qu'attestent les transformations de différente nature dont ils sont le siège.

En vue d'une connaissance plus approfondie de ces transformations, il y a lieu — c'est ce que nous nous proposons dans ce mémoire —

de les examiner au point de vue énergétique, ainsi que nous l'avons fait antérieurement pour les réactions de production des ozonides eux-mêmes. Ces dernières sont caractérisées énergétiquement par les chaleurs d'ozonation dont, pour donner un aspect d'ensemble du sujet, nous croyons devoir relever ci-après les valeurs élevées.

Chaleur d'ozonation.

Il n'est pas inutile de préciser que la chaleur d'ozonation est une grandeur énergétique qui se rapporte à la fixation, sur un composé organique non saturé, des trois atomes d'oxygène apportés par la molécule d'ozone. Cette chaleur a été déterminée, dans ce laboratoire, pour quelques composés à double liaison, à l'aide d'une méthode directe et d'une méthode indirecte, dont on trouvera la description dans des mémoires précédents¹⁾.

Nous reproduisons ci-après les chaleurs d'ozonation qui ont été ainsi trouvées:

α -terpinéol	eugénol	isoeugénol	safrol	isosafrol	anéthol	maléate d'éthyle
90 Cal.	113 Cal.	115 Cal.	114 Cal.	110 Cal.	128 Cal.	86 Cal.
			fumarate d'éthyle			
			115 Cal.			

Comme on le remarque, l'énergie libérée dans l'ozonation est considérable; elle est plus forte que la chaleur de combustion de l'hydrogène (68 Cal.) et dépasse même, pour la plupart des ozonides, la chaleur de combustion du carbone (95 Cal.). On pouvait s'en douter d'ailleurs d'après l'échauffement très marqué que l'on observe lors de l'ozonation. Les valeurs énergétiques élevées qui caractérisent ainsi la liaison ozonique ont porté à conclure²⁾ que l'oxygène, étant très fortement fixé dans la molécule, ne peut guère se dégager comme tel et encore moins sous forme d'ozone, ainsi que l'indiquent certaines publications²⁾.

En fait, dans de nombreuses analyses des gaz dégagés lors de la décomposition d'ozonides, nous n'avons jamais constaté d'oxygène; ou du moins les faibles proportions de ce gaz trouvées dans certains cas sont bien loin de correspondre aux quantités d'ozonide décomposé.

Cependant, la fixation solide de l'oxygène dans la molécule d'ozonide n'implique pas que celle-ci ait perdu tout pouvoir oxydant, car un des atomes d'oxygène a certainement conservé une certaine labilité; mais, pour la faire apparaître, il faut traiter l'ozonide par un réactif réducteur, par exemple l'iodure de potassium — réactif classique de l'oxygène actif — ou le bisulfite. En procédant ainsi,

¹⁾ E. Briner, M. Mottier et H. Paillard, *Helv.* **13**, 1030 (1930); E. Briner, K. Ruffel et S. de Nemitz, *Helv.* **21**, 357 (1938).

²⁾ Par exemple, la décomposition de l'ozonide de méthovinylnbenzène, qui s'accomplirait avec dégagement d'oxygène (*v. Riedenstein*, *A.* **383**, 259 (1912)) et la décomposition de l'ozonide de l'acide fumarique, qui dégagerait de l'ozone (*Harries*, *A.* **374**, 288 (1910)).

on a relevé en effet, dans plusieurs cas¹⁾ l'entrée en réaction d'un atome d'oxygène par molécule d'ozone fixé. Autrement dit, l'ozonide est capable, mais vis-à-vis d'un réducteur seulement, de libérer l'oxygène actif, contenu primitivement dans la molécule d'ozone. C'est là une constatation dont il devra être tenu compte pour l'établissement d'une formule structurale exacte des ozonides.

En définitive, par sa transformation en ozonide, le système, formé primitivement par le mélange: composé non saturé-ozone, a subi une forte diminution d'énergie; l'ozonide est donc à un niveau énergétique bien inférieur à celui qui correspond à l'état antérieur du système, soit avant l'ozonation.

Décomposition des ozonides.

Il convient maintenant de suivre les transformations subies ultérieurement par les ozonides. Les processus de décomposition des ozonides peuvent s'accomplir selon des modalités différentes, qui sont à préciser. Il nous a paru logique de les répartir en deux catégories, auxquelles on est fondé d'appliquer les appellations de scission et de destruction. Ces termes sont souvent employés pour qualifier les décompositions des ozonides, sans cependant que les processus qu'ils doivent désigner soient toujours suffisamment définis.

Généralement, le chimiste organicien se sert de l'ozonation pour provoquer, dans la molécule d'un composé à double liaison, une coupure à la place même de cette dernière. La molécule se scinde alors en deux parties, dont les identifications servent à éclaircir la constitution du corps soumis à l'ozonation. Le terme scission (en allemand Spaltung) exprime bien la nature de cette réaction; celui d'ozonolyse, que l'on emploie souvent aussi, ne nous semble pas aussi significatif.

Lorsque, dans les produits de décomposition des ozonides, on trouve des molécules qui ne correspondent pas à celles qui seraient issues d'une scission normale — ce sont souvent des molécules simples ne renfermant qu'un atome de carbone, comme l'anhydride carbonique, l'aldéhyde ou l'acide formiques — il faut conclure à une fragmentation plus poussée s'accomplissant selon des processus différents. Ce mode de décomposition peut être qualifié à juste titre de destruction, car la molécule éprouve alors, en tout ou partie, une véritable destruction.

Dans les considérations ci-après, nous étudierons successivement, en nous plaçant toujours au point de vue énergétique, ces deux catégories de transformations des ozonides: les processus de scissions et les processus de destructions.

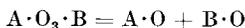
¹⁾ Notamment pour l'ozonide d'anéthol (*F. Briner et S. de Nemitz, Helv. 21, 748 (1938)*) et pour l'ozonide de maléate d'éthyle (*E. Briner et D. Franck, Helv. 21, 1297 (1938)*).

A. LES PROCESSUS DE SCISSIONS.

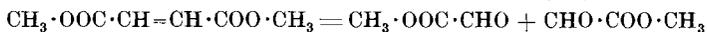
On trouve, dans les mémoires ou dans les traités, pour les processus de scission, divers modes d'expression par des équations chimiques. Les opinions à ce sujet sont, pour la plupart, inspirées par les travaux de *Harries* et de ses collaborateurs¹⁾, auxquels on doit de si remarquables contributions dans le domaine de l'ozonation des composés organiques. Il faut remarquer à ce sujet qu'*Harries* s'est surtout préoccupé des corps résultant de la scission en cherchant à établir leur rendement de production. Dans cette idée, il n'a pas porté son attention sur le bilan d'utilisation de l'autre produit réactionnel, l'ozone; il n'a pas non plus jugé nécessaire d'étudier, par l'analyse, les dégagements gazeux qui peuvent accompagner la transformation des ozonides. Dans nos travaux, au contraire, qui visent plus spécialement à la connaissance du mécanisme d'oxydation par l'ozone, nous avons porté aussi notre attention sur la consommation de l'ozone; celle-ci est établie facilement et exactement grâce à la méthode d'ozonation quantitative élaborée et pratiquée dans ce laboratoire²⁾. De plus, nous avons souvent été amenés à analyser les gaz dégagés dans les transformations des ozonides, car leur présence peut fournir des renseignements utiles sur la nature des réactions qui interviennent.

Dans la suite et par motif de simplification, nous schématiserons les équations représentatives de l'obtention et de la transformation des ozonides de la manière suivante: le composé à double liaison sera représenté par le symbole $A \cdot B$, A et B étant les groupements rattachés par la double liaison, et l'ozonide par le symbole $A \cdot O_3 \cdot B$. Les corps issus de la scission seront désignés, si ce sont des aldéhydes ou des cétones, par $A \cdot O$ ou $B \cdot O$ ou, si ce sont des acides, par $A \cdot O_2$ ou $B \cdot O_2$.

Dans leurs travaux, *Harries* et ses collaborateurs se sont intéressés plus spécialement à l'obtention d'aldéhydes ou de cétones par la scission des ozonides. C'est pourquoi ils se sont bornés quelquefois à indiquer la formation de ces corps; selon le schéma indiqué plus haut, elle s'écrirait



Par exemple, pour l'ozonation du fumarate d'éthyle, *Harries*³⁾ écrit:



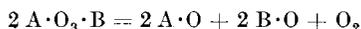
¹⁾ Les mémoires de *Harries* et de ses collaborateurs ont paru, pour la plupart, dans les *Berichte* ou dans les *Annalen der Chemie*. Ils ont été rassemblés en un volume intitulé „*Untersuchungen über das Ozon und seine Wirkung auf organische Verbindungen*“, Berlin, 1916, auquel nous avons souvent renvoyé déjà dans nos articles précédents et auquel nous renverrons encore dans la suite en ajoutant cependant la référence au périodique dont le mémoire a été extrait.

²⁾ Elle a été souvent décrite et signalée dans les mémoires précédents.

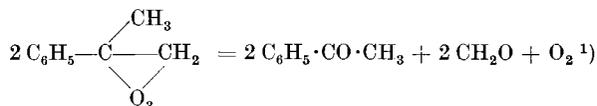
³⁾ *Harries*, B. 36, 1933 (1903) et *Untersuchungen*, p. 29.

Ainsi écrites, les équations sont évidemment incomplètes en ce qui concerne le bilan d'utilisation de l'oxygène.

Dans d'autres cas et toujours en visant la production des aldéhydes et des cétones, *Harries* et ses collaborateurs complètent l'équation, en considérant une réaction de scission faisant intervenir deux molécules d'ozonide, qui fournissent des aldéhydes et des cétones avec libération d'oxygène moléculaire selon le processus:

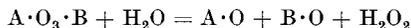


Par exemple, la scission de l'ozonide de méthovinylobenzène est écrite:



Nous avons rappelé déjà les raisons énergétiques: solidité de la liaison ozonique, qui rendent improbable un dégagement — tout au moins en proportions stoechiométriques — de l'oxygène, élément que l'on ne trouve pas, ou jamais dans ces proportions dans les gaz dégagés.

Très souvent, et c'est le processus qui est indiqué dans plusieurs traités de chimie organique, la scission de l'ozonide est envisagée avec intervention de l'eau, celle-ci étant considérée comme agent nécessaire à la scission. C'est alors l'eau qui, par sa transformation en eau oxygénée, recevrait le troisième atome d'oxygène fixé sur la molécule par l'ozonation, les deux autres se retrouvant dans les aldéhydes ou cétones formés. L'équation schématique est alors:



Par exemple, la réaction de l'ozone sur l'acide crotonique, qui fournirait un ozonide décomposé par l'eau, est représentée par²⁾:



Or, si l'eau favorise la scission, elle n'est pas indispensable à cette réaction, comme on l'a montré dans des travaux précédents³⁾. Nous reviendrons d'ailleurs plus loin sur cette question, en montrant, du point de vue énergétique, l'improbabilité de la formation d'eau oxygénée, du moins en des proportions de ce corps correspondant à celles prévues par l'équation.

Laissant de côté la production de composés peroxydiques souvent envisagée comme étape intermédiaire dans la décomposition des ozonides, nous étudierons d'abord, du point de vue énergétique, la réaction qui paraît la plus représentative d'une scission, celle qui aboutit,

¹⁾ *v. Riedenstein, A. 383, 259 (1912) et Harries, Untersuchungen, p. 364.*

²⁾ *Richter, Traité de Chimie organique, traduction française, p. 369, donne cette équation d'après Harries, A. 343, 311 (1905) et Untersuchungen, p. 74.*

³⁾ *E. Briner et S. de Nemitz, loc. cit.*

comme termes finaux de la décomposition d'un ozonide, à un acide et à un aldéhyde, ou à un acide et à une cétone, selon le schéma:



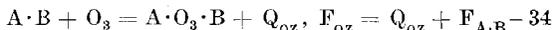
Pour l'estimation de la valeur énergétique de ce processus, nous prendrons l'exemple d'une scission qui a été étudiée d'une manière approfondie¹⁾, celle de l'ozonide d'anéthol. Ce corps a été obtenu par ozonation en solution de tétrachlorure de carbone, donc en milieu anhydre²⁾. Après un certain temps, on a enregistré la formation d'acide anisique et d'aldéhyde acétique. La vitesse de cette réaction est d'autant plus grande que la solution est plus concentrée; c'est là une constatation — à laquelle on pouvait d'ailleurs s'attendre — que nous avons faite très généralement dans nos études. On peut donc accélérer la scission en concentrant au préalable la solution par évaporation d'une certaine quantité du dissolvant.

D'une manière générale, l'énergie dégagée par la scission, c'est-à-dire la chaleur de la réaction de scission, se calculera, selon la règle de Hess, par l'équation:

$$Q_{sc} = F_{ac} + F_{al} - F_{oz},$$

dans laquelle les symboles ont la signification suivante: Q_{sc} chaleur de scission, F_{ac} chaleur de formation de l'acide (ici l'aldéhyde anisique), F_{al} chaleur de formation de l'aldéhyde (ici l'aldéhyde acétique), F_{oz} chaleur de formation de l'ozonide.

Les chaleurs de formation F_{ac} et F_{al} se déduisent des chaleurs de combustion de ces corps, telles qu'on les trouve dans les tables. Quant à la chaleur de formation de l'ozonide, elle résultera de l'application de la règle de Hess à la réaction d'ozonation, soit, selon les schémas:



où Q_{oz} désigne la chaleur d'ozonation, F_{oz} la chaleur de formation de l'ozonide, $F_{A \cdot B}$ la chaleur de formation du corps qui est ozoné, et -34 la chaleur de formation de l'ozonide, toutes ces quantités étant exprimées en Cal.

Dans le cas de l'ozonation de l'anéthol, la valeur de $F_{A \cdot B}$, chaleur de formation de l'anéthol, calculée à partir de la chaleur de combustion de ce corps, est 27 Cal.; la chaleur d'ozonation (voir plus haut) est 128 Cal.; d'où, pour la chaleur de formation de l'ozonide, la valeur $F_{oz} = 121$ Cal. Cette dernière grandeur, mise dans l'équation indiquée plus haut, donne, pour la chaleur de scission, la valeur $Q_{sc} = 56$ Cal.

Pour d'autres processus de scission, on obtiendrait des valeurs du même ordre de grandeur³⁾. L'énergie dégagée par la scission est donc élevée; il faut en conclure que, par la scission, le niveau d'énergie du système a été fortement abaissé, autrement dit, la stabilité du système s'est considérablement accrue.

On peut observer ici que le niveau d'énergie inférieur auquel parvient le système par la scission est à peu près le même que la scission ait lieu selon $A \cdot O_3 \cdot B = A \cdot O_2 + B \cdot O$ ou selon $A \cdot O_3 \cdot B = A \cdot O + B \cdot O_2$.

¹⁾ E. Briner et S. de Nemitz, loc. cit.

²⁾ Cependant il n'est pas exclu qu'une certaine quantité d'eau se produise, soit dans la formation, soit dans la décomposition de l'ozonide par suite de réactions accessoires de destruction dont il sera question plus loin.

³⁾ Par ex. on trouve la valeur 75 Cal. pour la chaleur dégagée par la scission de l'ozonide d'isoeugénol en vanilline et acide acétique.

En effet, dans la relation servant au calcul de la chaleur de scission, intervient toujours la somme $F_{ac} + F_{al}$, elle-même déduite de la somme $C_{ac} + C_{al}$ des chaleurs de combustion de l'acide C_{ac} et de l'aldéhyde C_{al} . Or la différence $F_{ac} - F_{al}$ (qui est forcément égale à la différence $C_{al} - C_{ac}$) est à peu près la même pour la plupart des acides et des aldéhydes qui leur correspondent; par exemple, pour l'aldéhyde acétique et l'acide acétique, cette différence est 71 Cal.; pour l'aldéhyde benzoïque et l'acide benzoïque, elle est de 70 Cal.; pour l'aldéhyde cinnamique et l'acide cinnamique, elle est de 72 Cal. Elle représente en somme la chaleur d'oxydation d'un aldéhyde, RCOH en acide RCO₂H.

Dans l'exemple choisi plus haut, l'énergie libérée par la scission serait donc à peu près la même que la scission fournisse de l'acide anisique et de l'aldéhyde acétique, ou de l'aldéhyde anisique et de l'acide acétique.

En fait, dans les recherches accomplies dans ce laboratoire, on a trouvé souvent que la scission s'opérait selon les deux modalités, l'intervention de facteurs pouvant favoriser l'une des modalités aux dépens de l'autre. Ainsi, dans la scission de l'ozonide d'anéthol, il a été reconnu que l'addition de l'eau contribuait à orienter la scission dans le sens de la formation de l'aldéhyde anisique¹⁾.

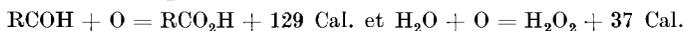
Action de l'eau.

Il y a lieu d'examiner ici, au point de vue énergétique, l'intervention de l'eau, bien que l'addition de ce corps ne soit pas, comme on l'a montré précédemment, indispensable à la scission.

Selon les indications souvent données dans les publications, l'eau réagirait sur l'ozonide selon le schéma déjà cité plus haut,



En se fondant sur les données énergétiques, il n'est guère admissible que, lors de la décomposition de l'ozonide, l'atome d'oxygène labile contenu dans l'ozonide se porte, non sur des groupements aldéhydiques dont l'oxydation est facile, voire même spontanée, mais sur l'eau. Effectivement, si, à partir de l'oxygène moléculaire, l'oxydation de l'aldéhyde en acide est fortement exothermique — sa tonalité thermique, donnée plus haut, est de l'ordre de 70 Cal. — l'oxydation de l'eau en eau oxygénée est en revanche endothermique, — 22 Cal. Il est vrai que, dans la décomposition de l'ozonide, l'oxygène est disponible sous une forme labile, ce qui doit rendre les deux processus exothermiques, ainsi que le montrent les tonalités thermiques de ces oxydations opérées à partir de l'oxygène atomique. En se basant sur la valeur, 118 Cal., donnée pour la chaleur de formation de la molécule d'oxygène à partir des atomes, on calcule les tonalités thermiques:



Mais il faut noter, en faveur d'une formation privilégiée de l'acide, que l'oxygène labile est déjà en contact avec le groupe oxydable à

¹⁾ E. Briner et S. de Nemitz, loc. cit.

l'intérieur même de la molécule d'ozonide en voie de transformation, alors que la molécule d'eau est apportée de l'extérieur. Pour empêcher cette action oxydante de l'oxygène labile, il faut traiter l'ozonide, non pas par de l'eau, mais comme on l'a dit plus haut par un réactif réducteur, iodure ou bisulfite.

En fait, dans toutes les scissions d'ozonides en présence d'eau, qui ont fait l'objet de recherches dans ce laboratoire, nous n'avons jamais reconnu la formation d'eau oxygénée autrement qu'en quantités de beaucoup inférieures à celle requise par l'équation donnée plus haut. Désirant cependant préciser d'une manière plus complète ce point, nous lui avons consacré quelques essais spéciaux au cours de recherches faites sur l'ozonation de l'acide crotonique et de l'éther crotonique, dont les résultats sont relatés dans le mémoire précédent¹⁾.

Ils ont montré que les quantités du peroxyde d'hydrogène sont toujours faibles vis-à-vis des quantités d'oxygène actif décelées et par conséquent encore plus faibles vis-à-vis de celles qui sont demandées par l'équation donnée plus haut.

La formation de l'eau oxygénée ne constitue donc qu'un processus très accessoire dans la décomposition des ozonides.

Au sujet du mécanisme de production de l'eau oxygénée, une observation faite dans l'ozonation de l'acide crotonique nous semble essentielle. Cette ozonation est accompagnée, comme celles d'autres acides à double liaison opérées dans l'eau, d'un dégagement abondant d'acide carbonique, ce qui dénote une destruction au moins partielle de l'ozonide. Cette constatation et d'autres semblables, faites dans nos études de la décomposition des ozonides, porte à conclure que la production de quantités appréciables de peroxyde d'hydrogène est associée à la destruction de l'ozonide. Lors de cette destruction, l'eau oxygénée prendrait naissance alors par réaction directe entre l'oxygène labile et l'hydrogène; on sait en effet — nous reviendrons plus loin sur ce point — que l'hydrogène est parmi les corps qui peuvent résulter de la destruction des ozonides.

Cette interprétation de la formation de l'eau oxygénée serait en accord avec les données énergétiques citées plus haut, qui rendent improbable une oxydation, par l'ozonide, de l'eau ajoutée pour provoquer la scission.

B. LES PROCESSUS DE DESTRUCTION.

Comme on l'a indiqué plus haut, la destruction de l'ozonide se différencie de la scission en ce qu'elle fournit, par suite d'une dégradation plus poussée de la molécule d'ozonide, des molécules plus simples que celles issues de la scission. C'est par la présence de ces molécules (par exemple CO_2 , CO , CH_4 , etc.) que l'on est averti de l'intervention d'un processus de destruction. Celui-ci s'accomplit parallèlement au

¹⁾ *E. Briner et Denyse Franck, Helv. 22, 587 (1939).*

processus de scission, l'importance relative de ces deux modalités de décomposition variant d'un ozonide à l'autre selon les conditions de température et de concentration. A cet ensemble de transformations chimiques subies par les ozonides (accompagnées naturellement de modifications de propriétés physiques), nous avons souvent donné, dans nos mémoires antérieurs, le nom d'évolution des ozonides.

Au sujet des processus de destruction, il faut noter que si, comme c'est le cas pour les scissions, l'eau n'est pas indispensable à leur production, elle agit cependant comme accélérateur¹⁾. Cette action s'explique, dans certains cas, par la participation de l'eau à la formation de corps intermédiaires.

Les corps à molécules plus simples, qui prennent naissance dans les destructions, étant souvent à l'état gazeux, c'est à cette catégorie de processus que l'on doit attribuer l'émission des gaz souvent observés chez les ozonides.

Voici, à titre d'exemple, quelques cas de destruction d'ozonides, avec indication, entre parenthèses, des gaz dégagés, donnés dans l'ordre décroissant de leur teneur; ces exemples sont empruntés à des recherches effectuées dans ce laboratoire.

Ozonide d'éthylène²⁾ (H_2 , avec un peu de CO_2). Dans ce cas, l'addition d'eau favorise la production d'hydrogène par suite d'une réaction intermédiaire étudiée dans ce travail.

Ozonide de butylène 1,2³⁾ (H_2 , CH_4 , CO_2).

Ozonide d'isobutylène³⁾ (H_2 , CO_2 , CO).

Ozonide de crotonate d'éthyle⁴⁾ (CO_2).

Ozonide d'anhydride maléique⁵⁾ (CO_2 , CO).

L'eau favorisant la destruction des ozonides, l'ozonation des acides à double liaison, suffisamment solubles pour se prêter à cette opération, fournira, à côté de l'ozonide, des produits de destruction, notamment de l'anhydride carbonique et des groupes formiques. Telles ont été les observations faites dans l'ozonation des acides maléique, citraconique, mésaconique⁶⁾, acrylique et crotonique⁷⁾.

Pour apprécier, du point de vue énergétique, les processus de destruction, il faudrait pouvoir établir une équation représentative du processus, ce qui est difficile en raison de la multiplicité des réactions possibles. On peut néanmoins penser, d'après la nature des corps très exothermiques (tels que CO_2 , H_2O , CH_4) formés, que l'énergie dégagée dans la destruction doit être encore plus grande que celle qui caractérise la scission.

Destructions explosives. — On sait que certains ozonides sont fortement explosifs. Ces réactions relèvent évidemment des pro-

¹⁾ *Rieche* (Alkylperoxyde und Ozonide, Leipzig 1931, p. 154) note aussi que, dans la scission hydrolytique de certains ozonides, il se produit une destruction de la molécule.

²⁾ *E. Briner et P. Schnorf*, *Helv.* **12**, 154 (1929).

³⁾ *R. Meier*, *Helv.* **12**, 529 (1929).

⁴⁾ *E. Briner et Denyse Franck*, *Helv.* **22**, 587 (1939).

⁵⁾ *E. Briner et Denyse Franck*, *Helv.* **20**, 1211 (1937).

⁶⁾ *E. Briner et Denyse Franck*, *Helv.* **21**, 1298 (1938).

⁷⁾ *E. Briner et Denyse Franck*, *Helv.* **22**, 587 (1939).

cessus de destruction et non des processus de scission. Les produits simples formés (CO_2 , H_2O , CO) sont, en effet, ceux que l'on rencontre dans les processus de destruction.

Comme ozonides très explosifs, on a surtout signalé les ozonides d'hydrocarbures, par exemple les ozonides d'éthylène et de butylène¹⁾. Nous avons préparé cependant²⁾ un ozonide particulièrement explosif appartenant à un autre groupe; l'ozonide d'anhydride maléique.

Il a été obtenu par l'ozonation de l'anhydride maléique à froid, -80° à -60° , dans le chloroforme ou le chlorure d'éthyle liquide, dissolvants dans lesquels l'anhydride maléique est un peu soluble. L'ozonide se présente sous forme d'une neige blanche, qui se décompose par une réaction violente, souvent explosive avec flammes, dès que la température s'élève au-dessus de -40° . Dans les gaz dégagés, on a reconnu la présence de CO_2 et CO .

On peut rapprocher cette destruction de l'ozonide de l'anhydride maléique de celle de l'ozonide d'acide maléique³⁾. Cet ozonide, préparé par ozonation de l'acide dans l'alcool méthylique à -60° , se décompose lors du réchauffement, en dégageant presque exclusivement de l'acide carbonique. La destruction de l'ozonide, accélérée par l'addition d'eau, provoque un fort dégagement de chaleur.

CONCLUSIONS.

Malgré qu'ils soient issus d'une réaction dégageant une forte quantité d'énergie, les ozonides représentent des systèmes instables. Ils subissent des transformations ultérieures, qui peuvent être ramenées à deux types: les scissions, réactions dans lesquelles la molécule se scinde en deux tronçons à l'endroit de la double liaison, et les destructions, qui correspondent à des fragmentations, plus poussées aboutissant à des molécules simples telles que CO_2 , CO , CH_4 , H_2O , HCOH , HCO_2H . D'après les estimations faites à partir des chaleurs d'ozonation, ces deux catégories de décomposition sont toutes deux fortement exothermiques. Ainsi, depuis l'état initial, représenté par le mélange: composé à double liaison-ozone, le système éprouve un premier abaissement du niveau énergétique, lors de l'ozonation, et un second, à la suite des processus de scission ou de destruction, qui aboutissent l'un et l'autre à des corps beaucoup plus stables.

Ces deux modalités de décomposition interviennent simultanément selon une répartition qui dépend de la nature de l'ozonide et des conditions de température, de milieu et de concentration. Il n'est donc pas possible d'obtenir un produit de scission de l'ozonide selon la quantité exacte prévue par l'équation par laquelle on représente cette scission.

Laboratoire de Chimie technique, théorique et d'Electrochimie
de l'Université de Genève, mars 1939.

¹⁾ Etudiés par *Harries* et ses collaborateurs, et dans des recherches faites dans ce laboratoire, auxquelles nous avons fait déjà allusion.

²⁾ *E. Briner* et *D. Franck*, *Helv.* **20**, 1211 (1937).

³⁾ *E. Briner* et *D. Franck*, *Helv.* **21**, 129 (1938).