

178. Recherches sur l'ozonation de l'acide cinnamique, du cinnamate de sodium, du cinnamate d'éthyle et du styrolène

par E. Briner et A. Gelbert.

(26. X. 39.)

Les corps dont l'ozonation a été étudiée dans ce travail n'ont pas, à notre connaissance du moins, fait l'objet de recherches méthodiques à ce point de vue.

En ce qui concerne l'acide cinnamique et ses dérivés, nous n'avons trouvé dans la littérature qu'une mention; elle se rapporte uniquement à l'acide cinnamique, qui, selon *Harries*¹⁾, est oxydé lentement par l'ozone en donnant de l'aldéhyde benzoïque et de l'acide glyoxylique. Dans la publication citée, il n'est pas donné d'indication sur les conditions dans lesquelles l'ozonation a été opérée. Il eût été notamment utile de connaître le dissolvant employé; notons à ce sujet que la solubilité dans l'eau de l'acide cinnamique est trop faible pour que l'on puisse procéder à une ozonation en solution aqueuse. Nous remarquerons aussi que, dans le mémoire de *Harries*, il n'est pas question de la formation d'un ozonide de l'acide cinnamique.

Sur l'ozonation du styrolène, la littérature consultée ne nous a apporté aucun renseignement. Cette ozonation n'a pas été étudiée dans le laboratoire de *Harries*, auquel on doit tant de belles recherches sur les ozonides. Un élève de *Harries*, *Riedl v. Riedenstein*, a bien étudié le méthovinyll-benzène²⁾, non pas à titre de dérivé méthylé du styrolène, mais comme isomère de l'allyl- et du propényl-benzène, composés auxquels il a été comparé au point de vue du caractère de l'ozonation.

Il y avait donc lieu de soumettre le styrolène à l'action de l'ozone et de reconnaître les particularités de cette action. De plus, le styrolène jouissant de la propriété de se polymériser facilement, nous avons voulu nous rendre compte de l'influence que pouvait exercer le degré de polymérisation sur l'ozonation.

Dans cette étude, nous avons eu recours à la méthode d'ozonation quantitative utilisée dans ce laboratoire et souvent décrite ou mentionnée dans de précédents mémoires. Qu'il suffise de rappeler ici que le procédé permet de déterminer les quantités d'ozone absorbées par la réaction, en sorte que l'on peut rapporter à ces quantités toutes les données fournies ultérieurement par l'analyse; c'est là un grand avantage pour l'interprétation des observations.

¹⁾ B. 36, 1933 (1903).

²⁾ A. 383, 259 (1912).

Ci-après l'exposé des résultats qui feront l'objet de commentaires plus loin, dans le paragraphe « Remarques ».

RÉSULTATS.

L'ozonation a été généralement opérée avec de l'oxygène ozoné (3—4% d'ozone), circulant au débit de 10 litres/heure dans le système à traiter; celui-ci est contenu dans une éprouvette maintenue entre 2 et 5° par un bain réfrigérant.

Ozonation de l'acide cinnamique ($C_6H_5 \cdot CH=CH \cdot CO_2H$).

L'acide cinnamique utilisé¹⁾ (pureté 99%) présente un point de fusion de 125°; il s'agit donc du dérivé trans, car les points de fusion des différentes formes allotropiques du dérivé cis sont bien inférieurs (en-dessous de 70°).

L'ozonation a porté sur des solutions d'acide cinnamique (13,5 millimoles) dans l'alcool méthylique (60 cm³).

Voici les résultats fournis dans deux opérations par les analyses faites selon les méthodes dans les articles précédents²⁾.

Ozone consommé	Oxygène actif	Acidité totale	Acide benzoïque	Aldéhydité totale
13 millimol.-gr.	13,5 milli-at.-gr.	27 milli-éq.-gr.	12 millimol.-gr.	13 milli-éq.-gr.
12 „	13 „	27 „	10 „	10 „

Le traitement, par l'iodure de potassium, de la solution ozonée a donné très rapidement de l'oxygène actif en quantité équivalente à celle de l'ozone fixé. L'ozonation s'est donc poursuivie normalement, et, sous l'action de la solution aqueuse d'iodure de potassium acidulé, l'ozonide, en milieu d'alcool méthylique, subit très rapidement la scission réductrice.

Le traitement par l'eau froide (ozonolyse) a donné lieu à une précipitation immédiate d'acide benzoïque, qu'il est facile d'identifier et de doser. Les quantités trouvées de cet acide correspondent à peu près à celles de l'ozone fixé. Nous soulignons bien le fait que cette précipitation a accompagné immédiatement l'addition d'eau; elle prouve donc bien que l'acide benzoïque est de formation primaire et non pas le résultat de l'autoxydation de l'aldéhyde benzoïque qui, s'il s'était formé, aurait demandé un certain temps pour sa transformation en acide benzoïque.

L'aldéhydité totale (mesurée par la méthode de *Parkinson*) est aussi en quantité équivalente à celle de l'ozone fixé.

L'acidité totale mesurée après ozonolyse représente le double de l'acidité initiale.

Ainsi, tenant compte de ces résultats, on peut conclure à une scission normale de l'ozonide fournissant une molécule d'acide benzoïque et une molécule d'acide glyoxylique, selon l'équation:



L'autre possibilité eût été la formation par molécule d'ozone fixé, d'une molécule d'aldéhyde benzoïque et d'une molécule d'acide oxalique; mais elle est exclue, car nous avons obtenu de l'acide benzoïque et nous n'avons pas constaté la présence d'acide oxalique.

¹⁾ Il provient de la maison *Firmenich & Cie*, à laquelle nous exprimons nos sincères remerciements pour la fourniture de différents produits employés dans nos recherches.

²⁾ Voir, pour plus de détails à ce sujet, *A. Gelbert*, thèse Genève, 1939.

L'ozonation normale est encore attestée par le fait qu'elle ne donne pas lieu à un dégagement d'acide carbonique, comme cela se produit lors d'une dégradation de l'ozonide plus poussée que la scission normale.

Ozonation du cinnamate de sodium.



Voulant nous rendre compte des possibilités d'ozonation en solution aqueuse de corps appartenant au groupe de l'acide cinnamique, nous avons été conduits, à cause de la très faible solubilité dans l'eau de l'acide cinnamique lui-même, à opérer sur une solution aqueuse de son sel de sodium.

Le produit avait été préparé à partir de l'acide cinnamique.

Voici les résultats de deux opérations sur les solutions aqueuses: 12 millimol-gr. dans 50 cm³ d'eau.

Ozone consommé	Acidité totale	Aldéhydité totale	CO ₂
11 millimol-gr.	2,3 milli-éq.-gr.	2 milli-éq.-gr.	8 millimol-gr.
11 „	1,9 „	5 „	8,8 „

Le dégagement de gaz carbonique en quantité abondante prouve que l'ozonation donne lieu à une destruction de l'ozonide. Cela est prouvé aussi par l'acidité et l'aldéhydité de la solution, qui, après ozonolyse, sont bien inférieures aux quantités correspondant à l'ozone consommé. Comme on le relèvera plus loin dans les remarques, ce caractère de l'ozonation est constaté généralement dans les opérations faites en solution aqueuse. Nous noterons aussi qu'il ne s'est pas produit d'acide oxalique dans cette ozonation.

Le processus de dégradation dont il vient d'être question à propos du dégagement abondant de gaz carbonique ne permet pas d'établir un bilan comme dans une scission normale d'un ozonide. Cependant, la petite quantité d'acide benzoïque trouvée et l'absence d'acide oxalique tendraient à montrer que la partie de la molécule qui n'a pas été dégradée a fourni de l'acide benzoïque et de l'acide glyoxylique, ce dernier représentant l'aldéhydité constatée. Comme l'acide benzoïque est en petite quantité, sa formation secondaire par autoxydation à partir de l'aldéhyde benzoïque, qui serait alors le produit primaire, n'est pourtant pas exclue.

Ozonation du cinnamate d'éthyle.



Elle a été faite en solution de tétrachlorure de carbone; ce dissolvant est particulièrement recommandé à cause de sa résistance à l'attaque de la part de l'ozone.

L'ozonation s'est accomplie normalement et a donné un ozonide relativement stable. Cette stabilité s'est notamment affirmée par la petite quantité d'oxygène actif mesurée immédiatement après addition, à la solution ozonée, du réactif appropriée (solution d'iodure de potassium acidulée); dans l'essai, on a trouvé en effet, seulement 2 milli-at.-gr. d'oxygène actif, pour 23 millimoles O₃ consommé.

En procédant à l'ozonolyse, à chaud et à la pression ordinaire, de la solution ozonée, on a constaté une aldéhydité et une acidité inférieures aux quantités correspondant à l'ozone fixé. Ainsi, par exemple, dans un essai ayant porté sur une solution de 30 millimoles de cinnamate d'éthyle dans 50 cm³ de tétrachlorure de carbone, on a trouvé :

Ozone consommé	Acidité	Aldéhydité
23 milli-at.-gr.	12 milli-éq.-gr.	10 milli-éq.-gr.

Les valeurs de l'aldéhydité et de l'acidité, inférieures à celles que l'on attendait, résultent aussi de la scission incomplète de l'ozonide. En effet, en prolongeant l'ozonolyse à chaud, on a constaté un accroissement d'acidité. On verra d'ailleurs plus loin qu'en traitant le système ozoné par l'eau chaude sous pression on obtient une scission presque complète.

La plus grande partie de l'acidité provient de l'oxalate mono-éthylque formé, car nous avons reconnu effectivement de fortes quantités de groupes oxaliques dosés sous forme d'oxalate de calcium. Ainsi, dans un essai suivi d'une ozonolyse à chaud, on a trouvé, pour 18 millimoles O₃, 14 millimoles d'oxalate.

Voici maintenant les résultats enregistrés dans une ozonation suivie d'une ozonolyse par l'eau chaude sous pression :

Ozone consommé	Acide oxalique	Aldéhydité
25 millimoles	20 millimoles	21 millimoles

Dans ce cas, l'aldéhydité est formée presque exclusivement d'aldéhyde benzoïque, car l'autoxydation de ce corps n'a pu se produire aussi facilement que lors d'une ozonolyse à chaud en présence de l'air.

Il faut donc conclure que la scission de l'ozonide s'accomplit surtout selon le processus



Cependant une petite partie de l'ozonide a pu aussi se scinder selon



La présence de l'acide benzoïque, qui a été constatée, n'est pas toutefois suffisante pour prouver l'intervention de ce dernier processus; mais on a pu reconnaître qualitativement le glyoxalate par une réaction colorimétrique déjà utilisée dans les recherches précédentes (coloration rouge après addition d'ammoniaque).

Ozonation du styrolène.



Le styrolène a été préparé par décarboxylation de l'acide cinnamique¹⁾.

Le produit rectifié présentait un indice de réfraction $n_D^{20} = 1,5409$; dans les tables, on indique $n_D^{17} = 1,5434$. La légère différence est attribuable à la température. Ainsi le styrolène que nous avons utilisé peut être considéré comme pur. Nous indiquerons plus loin le mode d'obtention du styrolène polymérisé.

¹⁾ Selon la méthode décrite par T. V. Abbott et J. R. Johnson dans *Organic Synthesis*, **3**, 84 (1928). Pour plus de détails sur cette préparation, voir A. Gelbert, thèse Genève 1939.

D'après les constatations faites, notamment par *Harries* et ses élèves, et dans les nombreuses recherches sur ce sujet dans les laboratoires de Genève¹⁾, les ozonides d'hydrocarbures peuvent être très explosifs. C'est pourquoi il nous a paru prudent de ne faire porter l'ozonation que sur de petites quantités, au plus 1 à 2 gr. de styrolène. L'instabilité de l'ozonide s'est manifestée en particulier dans le fait que, séparé du dissolvant et soumis à l'action des rayons ultraviolets, il explose violemment.

Cependant l'ozonation du styrolène s'accomplit normalement dans ce sens qu'elle n'est pas accompagnée d'une destruction telle qu'elle se révèle notamment par les dégagements de gaz carbonique. En effet, ni au cours de l'ozonisation, ni au cours du traitement ultérieur de l'ozonide par l'eau chaude, il n'a été constaté de production de gaz carbonique par la réaction de l'eau de baryte.

L'ozonide formé est assez résistant à la scission réductrice. Ainsi, dans une ozonation dans laquelle 10 millimoles d'ozone ont été fixées, on n'a obtenu, immédiatement après la mise en contact avec la solution d'iodure de potassium acidulée, que 4 milli-at.-gr. d'oxygène actif. En augmentant la durée de contact, la quantité d'oxygène actif mise en évidence s'accroît aussi. Mais un traitement à l'eau chaude suffisamment prolongé provoque la scission à peu près complète de l'ozonide. Voici, à ce sujet, les résultats d'un essai. Un gr., soit 10 millimoles environ, de styrolène dissous dans 20 cm³ de tétrachlorure, a été ozoné pendant 1 h. $\frac{3}{4}$.

Ozone fixé	Acidité	Acide formique
10 millimoles	10 milli-éq.-gr.	9 millimoles

De la concordance des valeurs trouvées pour l'acidité et pour l'acide formique, il faut conclure que la scission s'accomplit selon le processus :



L'aldéhydité constatée doit donc être de l'aldéhydité benzoïque. Dans une opération ayant abouti à la fixation de 20 millimoles d'ozone, on a dosé une aldéhydité de 13 milli-éq.-gr.

Etude du gaz dégagé par l'évolution de l'ozonide de styrolène.

Dans un appareil approprié²⁾, nous avons examiné les gaz que dégage l'ozonide de styrolène abandonné à lui-même. Des recherches précédentes ont montré en effet que, d'une manière assez générale, les ozonides subissent une évolution aboutissant à la production de gaz. Celle-ci atteste que l'ozonide éprouve une destruction interne.

En traitant ainsi environ 1 cm³ d'ozonide de styrolène, on a obtenu, après 10 jours, 48,4 cm³ de gaz dont la composition est: hydrogène, 40%; CO₂, 45%, CH₄, 15%. L'ozonide se solidifie en partie et, dans la masse solide, on a identifié des aiguilles cristallines d'acide benzoïque.

Ozonation du styrolène polymérisé.

La polymérisation a été réalisée par un chauffage plus ou moins prolongé, à 200° environ, du styrolène contenu dans un tube scellé exposé à la lumière du jour.

¹⁾ Voir les mémoires précédents.

²⁾ Il a été décrit dans des travaux antérieurs portant sur d'autres ozonides. Voir notamment *E. Briner* et *P. Schnorj*, *Helv.* **12**, 154 (1929); *E. Briner*, *Denzler* et *H. Pailard*, *Helv.* **16**, 800 (1933).

Nous avons caractérisé qualitativement la polymérisation plus ou moins poussée par la mesure de la viscosité, soit par la durée d'écoulement dans un viscosimètre type *Ostwald*; l'accroissement de la polymérisation est accompagné d'une augmentation très forte de la durée d'écoulement.

L'ozonation a toujours été opérée en utilisant comme dissolvant le tétrachlorure de carbone, dans lequel le styrène est bien soluble, même après qu'il a été solidifié par la polymérisation.

Dans un premier essai, le produit ozoné résultait d'un chauffage pendant 10 minutes dans les conditions indiquées plus haut. A en juger par les données suivantes :

durée d'écoulement de l'eau à 19,3° 2'23''
 durée d'écoulement du styrène à 19,5° . . 44'24'',

le produit devait être fortement polymérisé, car la viscosité du styrène monomère est beaucoup plus faible que celle de l'eau. Coefficient de viscosité à 17°: eau 0,110; styrène 0,087.

Une première observation est que la vitesse d'ozonation a diminué avec l'accroissement de la polymérisation. Après 1 h. $\frac{3}{4}$, pour une solution de 10 millimoles de styrène dans 50 cm³ CCl₄, on a enregistré une absorption de 8 millimoles O₃, alors que, dans les mêmes conditions, l'ozonation du monomère avait fixé 10 millimoles O₃.

Comme dans le cas du monomère, on a déterminé l'aldéhydité, l'acidité et l'oxygène actif. Les valeurs trouvées pour ces grandeurs sont toujours inférieures à celles qui correspondent à l'ozone fixé; l'ozonide formé n'a donc pas été scindé complètement par le traitement. On s'est assuré notamment de ce fait en constatant que la prolongation du contact avec la solution ozonée accroît la quantité d'iode libéré.

Un autre essai a porté sur du styrène encore plus fortement polymérisé.

Durée d'écoulement de l'eau à 19,3°: 2'23''; du styrène à 20,2°: 55'10''.

La vitesse d'ozonation a encore diminué; il a fallu une ozonation de deux heures pour fixer 8 millimoles d'ozone dans les mêmes conditions que ci-dessus.

Enfin, pour un produit de polymérisation parvenu à l'état solide et dissous, après broyage, dans le tétrachlorure, la fixation d'ozone après 1 h. $\frac{3}{4}$ d'ozonation, est tombée à 4 millimoles. On s'aperçoit du reste immédiatement de la faible absorption d'ozone, par le fait que le flacon renfermant le réactif ioduré placé après le tube à ozonation se colore dès le début de l'opération; alors que cette coloration ne se produit qu'à la fin lorsqu'on ozone la solution de styrène monomère ou faiblement polymérisée.

Ainsi, ce à quoi l'on devait s'attendre, la polymérisation qui s'accomplit par la suppression des doubles liaisons aboutit à une diminution du pouvoir de fixation du styrène pour l'ozone¹⁾.

REMARQUES.

Nous soulignons ci-après quelques constatations qui, parce qu'elles ont été faites aussi dans d'autres ozonations étudiées dans ce laboratoire, présentent un caractère assez général.

Les ozonations, effectuées en solution aqueuse quand la solubilité des composés examinés le permet, aboutissent toujours à des produits plus dégradés que ne les fournirait la scission normale des ozonides. Le critérium le plus symptomatique d'une telle dégrada-

¹⁾ Nous comptons reprendre ultérieurement, d'une manière plus approfondie, pour le styrène et pour d'autres corps, l'étude de l'influence de la polymérisation sur le processus d'ozonation.

tion, qui est en somme une destruction¹⁾, consiste en un abondant dégagement d'anhydride carbonique durant l'ozonation même.

C'est ce qui a été observé dans l'ozonation du cinnamate de sodium, comme aussi dans celles, effectuées auparavant, des maléate et fumarate de sodium, des acides maléique, citraconique, mésoconique, acrylique et crotonique²⁾.

A en juger par le fait que les composés à double liaison ozonés dans des dissolvants non aqueux donnent des ozonides, on peut penser que des ozonides se forment aussi primairement dans les ozonations opérées en solution aqueuse. Mais alors les ozonides, qui sont instables en présence d'eau, se détruiraient, aussitôt après leur production, autrement que si on les avait d'abord préparés dans un dissolvant non aqueux, puis scindés par traitement à l'eau. En effet, dans l'ozonation en milieu aqueux, la molécule d'ozonide qui vient d'être formée par un processus d'ozonation fortement exothermique³⁾ et qui, de ce fait, détient une partie de l'énergie dégagée, va donner lieu, dans sa réaction avec l'eau, à des destructions plus poussées que des simples scissions.

Mais les processus dépendent aussi de la stabilité relative des ozonides. Ainsi l'ozonide d'acide cinnamique a pu être obtenu par une ozonation dans l'alcool méthylique; alors que, dans le même dissolvant, l'ozonation de l'acide maléique doit être opérée à -80° si l'on veut éviter la destruction de l'ozonide⁴⁾. Dans ce dernier cas, le réchauffement du système après ozonation est accompagné d'un dégagement d'anhydride carbonique, qui est fortement accéléré par l'addition d'un peu d'eau.

Comme pour les autres cas étudiés, l'ozonation et la scission ultérieure par l'eau s'accomplissent tout à fait normalement lorsqu'on opère sur un éther, tel que le cinnamate d'éthyle, dans un dissolvant organique (tétrachlorure de carbone) et que l'on traite ensuite par l'eau l'ozonide formé.

Dans les ozonations normales, comme le sont celles de l'acide cinnamique dans l'alcool méthylique et celle du cinnamate d'éthyle dans le tétrachlorure de carbone, deux des atomes d'oxygène de la molécule d'ozone fixée se retrouvent dans une molécule d'acide et le troisième dans une molécule d'aldéhyde. Il n'y a donc pas à rechercher, comme l'ont fait d'autres auteurs⁵⁾, une partie de l'oxygène de l'ozone dans un dégagement gazeux. Mais la scission de l'ozonide

¹⁾ Sur le caractère de la scission normale et de la destruction des ozonides, voir *E. Briner*, *Helv.* **22**, 591 (1939).

²⁾ *E. Briner* et *Denyse Franck*, *Helv.* **21**, 1297 (1938) et **22**, 587 (1939).

³⁾ Sur le caractère de la scission normale et de la destruction des ozonides, voir *E. Briner*, *Helv.* **22**, 591 (1939).

⁴⁾ *E. Briner* et *D. Franck*, *Helv.* **21**, 1297 (1938).

⁵⁾ Notamment *Harries* et *Riedl v. Riedenstein*, *A.* **383**, 259 (1912).

en une molécule d'acide et une molécule d'aldéhyde peut se faire selon deux modes, d'ailleurs peu différents du point de vue énergétique. Ainsi l'ozonide d'acide cinnamique donne une molécule d'un acide: l'acide benzoïque, et une molécule d'un aldéhyde: l'acide glyoxylique; tandis que le cinnamate d'éthyle donne une molécule d'aldéhyde benzoïque et une molécule d'oxalate monoéthylique. On relèvera que, sur ce point, cette dernière scission s'apparente à celle des ozonides de maléate, de fumarate et de citraconate d'éthyle, qui donne aussi des éthers monoéthyliques de l'acide oxalique¹).

Quant à l'ozonide de styrolène, comme c'est généralement le cas pour les ozonides d'hydrocarbures, il manifeste une explosivité assez marquée. Abandonné à lui-même en tube scellé, il subit le phénomène dit d'évolution observé chez beaucoup d'ozonides²); cette évolution se traduit par une émission lente mais continue de gaz (CO_2 , H_2 , CH_4) caractérisant une destruction interne.

RÉSUMÉ.

Les expériences faites selon la méthode d'ozonation quantitative ont donné les principaux résultats suivants:

L'ozonation de l'acide cinnamique dans l'alcool méthylique fournit normalement un ozonide qui se scinde aussi normalement en acide benzoïque et acide glyoxylique.

L'ozonation du cinnamate d'éthyle dans le tétrachlorure de carbone s'accomplit normalement, ainsi que la scission ultérieure; ces opérations fournissent surtout de l'aldéhyde benzoïque et de l'oxalate monoéthylique.

Comme c'est généralement le cas lorsqu'on opère en solution aqueuse, l'ozonation du cinnamate de sodium conduit à des produits (dégagement d'anhydride carbonique) attestant une véritable destruction de l'ozonide.

Le styrolène ozoné dans le tétrachlorure de carbone donne normalement un ozonide qui se scinde en aldéhyde benzoïque et acide formique.

Le styrolène polymérisé s'ozone d'autant plus difficilement que son degré de polymérisation est plus élevé.

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

¹) *E. Briner* et *D. Franck*, loc. cit.

²) *E. Briner*, loc. cit.