

153. Recherches sur l'ozonation de l'heptine-1, du phénylacétylène et du diphénylacétylène. Etude des ozonides et de leurs produits d'évolution

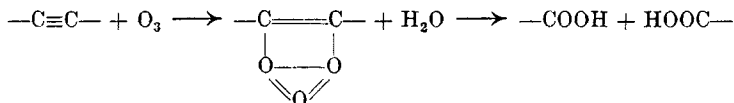
par H. Paillard et C. Wieland.

(2. IX. 38.)

Nos recherches portent sur l'ozonation de l'heptine-1, du phénylacétylène et du diphénylacétylène¹⁾.

L'ozonation de dérivés renfermant une ou des triples liaisons n'a fait l'objet, à notre connaissance, que de quelques travaux. *Harries*²⁾ a étudié l'action de l'ozone sur les acides stéarolique et phénylpropiolique. Il a montré que l'acide stéarolique, ozoné, donne un ozonide peu stable; sous l'action de l'eau ce produit se transforme quantitativement en acides azélaïque et pèlargonique. L'ozonide de l'acide phénylpropiolique est également très instable et fait explosion dès que l'on essaye d'éliminer une partie du dissolvant; avec l'eau il réagit violemment en donnant les acides benzoïque et oxalique.

De ces faits *Harries* conclut que la triple liaison fixe une molécule d'ozone et que sous l'action de l'eau, l'ozonide ainsi formé se scinde en deux molécules d'acides sans production d'aldéhydes, ce que l'on peut représenter par le schéma suivant:



Ces constatations permettent d'employer l'ozonation pour la détermination de la position des triples liaisons; c'est ainsi que *Gilman, van Ess* et *Burtner*³⁾, puis *Pfau*⁴⁾ ont recouru à ce procédé pour établir la constitution de l'oxyde de carlina. *Grignard* et *Tchéoufaki*⁵⁾ en ozonant le diphényldiacétylène ont obtenu les acides benzoïque et oxalique, auxquels on doit s'attendre d'après le schéma proposé par *Harries*. De même *Coleman* et *Maxwell*⁶⁾ ont préparé par coupure de l'ozonide du diphényltolane p-p'-symétrique l'acide p-phénylbenzoïque, p-C₆H₅·C₆H₄·COOH.

¹⁾ Pour un exposé plus complet de ces recherches voir *C. Wieland*, thèse, Genève, 1938.

²⁾ *Harries*, Untersuchungen über das Ozon, p. 257, Springer, Berlin, 1916.

³⁾ *H. Gilman, P. R. van Ess* et *R. R. Burtner*, Am. Soc. **55**, 3461 (1933).

⁴⁾ *A. St. Pfau* avec la collaboration de *J. Pictet, P. Plattner* et *B. Susz*, communication à l'Association des chimistes de Genève (12 VI 36).

⁵⁾ *Grignard* et *Tchéoufaki*, C. r. **188**, 527 (1929).

⁶⁾ *G. H. Coleman* et *R. D. Maxwell*, Am. Soc. **56**, 134 (1934).

D'autre part *Brus* et divers de ses collaborateurs ont étudié une méthode d'ozonation quantitative permettant de différencier par la mesure de la vitesse d'absorption de l'ozone les liaisons éthyléniques aliphatiques des doubles liaisons du noyau benzénique et des triples liaisons. Au cours de leurs recherches, *Brus* et *Peyres-blanques*¹⁾ ont ozoné l'heptène-1; ils ne semblent pas s'être préoccupés de l'ozonide lui-même et de son évolution.

Au point de vue industriel des brevets ont été déposés²⁾ pour la fabrication du glyoxal par ozonation de l'acétylène. *Briner* et *Wunenburger*³⁾ ont étudié cette réaction et obtenu une assez forte quantité de glyoxal à côté de traces de formaldéhyde et de faibles quantités d'acide formique. Leurs observations montrent que dans ce cas particulier au moins, la liaison carbonée n'est pas détruite.

En procédant à l'ozonation quantitative⁴⁾ de quelques hydrocarbures acétyléniques nous espérons arriver à quelques conclusions sur la constitution des ozonides où l'ozone se trouve fixé sur une triple liaison. Disons d'emblée que nos observations confirment celles de *Harries* en ce qui concerne l'instabilité de tels ozonides. En fait et comme on le verra plus loin, nous n'avons obtenu le produit primaire d'addition de l'ozone à la triple liaison qu'une seule fois et à basse température. Cette raison explique que nous ayons renoncé aux méthodes physiques d'investigation telles que les spectres *Raman* qui ont rendu service dans les recherches sur les ozonides éthyléniques⁵⁾.

OZONATION DE L'HEPTÈNE-1.

Au cours de ces recherches nous avons surtout étudié l'heptène-1, ce produit étant facilement accessible et les résultats des expériences particulièrement nets.

Préparation de l'heptène-1: L'heptène industriel⁶⁾ est un mélange d'heptène-1 et d'heptène-2 avec prédominance du premier. Il est possible d'en extraire l'heptène-1 pur en se basant sur le fait que ce corps donne un dérivé sodé sous l'action de l'amidure de sodium tandis que son isomère ne réagit pas⁷⁾. L'heptène-1 ainsi préparé bout à

¹⁾ *G. Brus* et *G. Peyresblanques*, C. r. **190**, 685 (1930).

²⁾ Voir les références relatives à ces brevets dans la publication de *E. Briner* et *R. Wunenburger*.

³⁾ *E. Briner* et *R. Wunenburger*, *Helv.* **12**, 786 (1929).

⁴⁾ La méthode d'ozonation quantitative mise au point dans les Laboratoires de Chimie technique, théorique et d'Electrochimie de l'Université de Genève est décrite en détail dans la thèse de *C. Wieland* ainsi que dans plusieurs publications de ces Laboratoires relatives à l'ozone. Voir par ex.: *E. Briner* et *Biedermann*, *Helv.* **15**, 1227 (1932).

⁵⁾ *E. Briner* et ses collaborateurs ont utilisé plusieurs fois des méthodes physico-chimiques dans leurs recherches sur les ozonides éthyléniques. Voir par ex.: *E. Briner*, *S. de Nemitz* et *E. Perrottet*, *Helv.* **21**, 762 (1938).

⁶⁾ Ce produit nous a été remis à titre gracieux par la maison *L. Givaudan & Co.* à Vernier (Genève) à laquelle nous exprimons ici nos plus vifs remerciements.

⁷⁾ *Fr. Straus* et *R. Kühnel*, *B.* **65**, 158 (1932).

98—99° sous 730 mm. La littérature indique 99° sous 760 mm. (*Beilstein*: l'heptène-2 passe à 111°—113°).

Ozonation de l'heptène-1: 6,9 gr. de ce produit dissous dans 50 cm³ de tétrachlorure de carbone purifié¹⁾ et soumis à l'action de l'oxygène ozoné à 4% en ozone. Température de la solution maintenue entre + 2 et + 3° par bain de glace. Contrairement à ce qui se passe pour la plupart des dérivés éthyléniques, l'ozone n'est pas absorbé quantitativement, même au début de l'expérience. Nous pouvons résumer le bilan de l'essai comme suit:

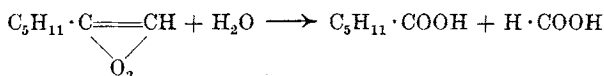
Ozone ayant circulé dans la solution à ozoner .	4,983 gr.
Ozone non absorbé	1,536 gr.
Ozone utilisé ²⁾	3,448 gr.
Ozone théorique ³⁾	3,450 gr.
Excès d'ozone en %	nul

Action de l'eau sur les produits résultant de l'ozonation⁴⁾: détermination de l'acidité: Une partie aliquote de la solution ozonée est soumise à l'action de l'eau bouillante pendant 8 heures sous reflux. Après refroidissement, les 2 couches (eau et CCl₄) sont séparées par décantation et leur acidité déterminée par titrimétrie avec de la baryte (indicateur: phénolphthaleïne). Voici les résultats rapportés à 6,9 gr. heptène-1:

Couche aqueuse	180 cm ³	
CCl ₄	191 cm ³	
Total	371 cm ³	Ba(OH) ₂ 0.307-n.

Sur une autre portion de la solution ozonée nous avons dosé l'acide formique⁵⁾ et avons trouvé (moyenne de deux prises) 2,22 gr. de cet acide.

Si l'on admet que l'action de l'eau sur l'ozonide se passe selon le schéma de *Harries*⁶⁾:



il doit se former un mélange d'acides formique et capronique et en déduisant l'acidité formique de l'acidité totale il est aisé de calculer la quantité d'acide capronique. En comparant les données de l'analyse aux valeurs théoriques établies d'après l'équation ci-dessus et rapportées à 6,9 gr. heptène, on peut écrire le bilan que voici:

¹⁾ Le tétrachlorure de carbone commercial est souvent fortement attaqué par l'ozone ce qui fausserait l'établissement du bilan d'ozonation. En le soumettant à l'action du plombite de sodium, il est possible d'obtenir un dissolvant pratiquement inattaquable. Voir *C. Wieland*, thèse, chapitre: Dissolvants.

²⁾ L'ozone utilisé est la quantité d'ozone absorbée dans la solution soumise à l'ozonation; la plus grande partie de cet ozone sert à former l'ozonide; une petite partie peut être consommée par des réactions secondaires (formation de CO₂ et H₂O par ex.) ou détruite par barbotage. Dans notre cas ces erreurs sont négligeables.

³⁾ L'ozone théorique est la quantité d'ozone que peut fixer un poids donné de dérivé acétylénique en admettant que chaque triple liaison réagit avec une molécule O₃.

⁴⁾ Nous désignerons cette opération sous le nom d'hydrolyse.

⁵⁾ Dosage de l'acide formique par la méthode au calomel modifiée; voir thèse de *C. Wieland*.

⁶⁾ Lorsque nous n'envisageons pas spécialement la constitution d'un ozonide, nous écrivons sa formule selon le schéma classique simplifié de *Harries*.

Acide capronique	théorique	8,33 gr.
	trouvé	<u>7,60 gr.</u>
	Déficit	0,73 gr. soit 8,7%
Acide formique	théorique	3,31 gr.
	trouvé	<u>2,22 gr.</u>
	Déficit	1,09 gr. soit 33%

Ainsi qu'on le voit, les résultats accusent un fort déficit d'acidité et surtout d'acidité formique¹⁾. Ce fait nous porte à penser que l'ozonation est accompagnée de réactions secondaires²⁾ et qu'en particulier et pendant l'opération elle-même l'ozonide se décompose en acide capronique et oxyde de carbone. D'autres expériences décrites plus loin confirment cette hypothèse qui fera l'objet d'une discussion dans les remarques générales.

Isolement du produit résultant de l'ozonation: Une partie de la solution ozonée est évaporée dans le vide. Le résidu est une huile qui ne déflagre pas au choc et qui distille sous pression réduite. Le distillat est de l'acide capronique pur comme le montrent ses constantes:

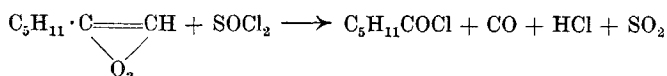
D. = 0,935	C ₅ H ₁₁ · COOH	D. = 0,93 (Beilstein)
n _D = 1,416		n _D = 1,416 (Beilstein)

0,669 gr. de distillat sont neutralisés par 18,0 cm³ Ba(OH)₂ 0,307-n.

Calculé pour C ₅ H ₁₁ · COOH:	17,8 cm ³
C ₄ H ₉ · COOH:	20,1 cm ³

Recherche de l'oxygène actif: Les ozonides éthyléniques fraîchement préparés (en solution dans CCl₄ par ex.) renferment un atome d'oxygène actif par molécule d'ozonide comme l'ont démontré Briner et de Nemitz³⁾. Nous avons examiné à ce point de vue le comportement de l'heptène-1: une solution de ce produit dans le tétrachlorure de carbone a été ozonisée, l'ozone dissous chassé par un courant d'oxygène et la liqueur soumise à l'analyse. Nous n'avons trouvé que de très faibles quantités d'oxygène actif (moins de 5% de la quantité théorique: 1 O actif pour 1 O₃ fixé). D'autre part, lorsqu'on traite un ozonide par l'eau, on constate parfois la production de peroxyde d'hydrogène; l'ozonide de l'heptène ne donne pas cette réaction.

Action du chlorure de thionyle sur le produit d'ozonation de l'heptène-1: Le chlorure de thionyle réagit avec l'acide formique en ne donnant que des produits gazeux⁴⁾; nous avons pensé qu'en le mettant en contact avec l'ozonide de l'heptène il se passerait le processus suivant:



Un essai⁵⁾ nous a montré que la réaction, du moins en partie, se déroule bien selon l'équation. Cependant on constate un fort déficit en oxyde de carbone et la présence

¹⁾ L'ozonation de l'heptène technique (mélange de 90% d'heptène-1 et de 10% d'heptène-2) donne des résultats analogues.

²⁾ Ici nous n'envisageons pas une simple combustion de l'heptène-1, mais des transformations rapides de la structure de l'ozonide.

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

⁴⁾ H. Meyer et R. Turnau, *M.* **28**, 153 (1907).

⁵⁾ Pour la technique de ces essais, consulter la thèse de C. Wieland.

dans les gaz d'un peu d'hydrogène¹); ceci peut s'expliquer par la décomposition spontanée de l'ozonide lors de sa formation en acide capronique et oxyde de carbone, la présence d'hydrogène étant due à des phénomènes secondaires dont nous n'avons pas poussé l'étude.

Toutes les observations que nous venons d'exposer ont été confirmées par de multiples expériences; elles démontrent que l'ozone se fixe sur la triple liaison à raison d'une molécule par molécule d'heptène-1. L'ozonide se décompose au fur et à mesure et le résidu de l'évaporation de la solution ozonée ne possède pour ainsi dire plus les propriétés caractéristiques des ozonides: déflagration au choc ou à la chaleur, présence de fortes quantités d'oxygène actif, dégagements gazeux, etc. En fait, il est constitué par de l'acide capronique. Cet ensemble de constatations nous a incité à entreprendre des essais d'ozonation de l'heptène à de très basses températures (-80°) grâce auxquelles on pouvait espérer saisir le produit primaire de l'action de l'ozone sur cet hydrocarbure, le véritable ozonide.

Ozonation de l'heptène-1 à basse température.

Ces ozonations se font dans les mêmes conditions que précédemment à cela près que le dissolvant, le tétrachlorure de carbone, doit être remplacé par du chlorure d'éthyle²) (p. de f. -141°) et la glace par un mélange de neige carbonique et d'acétone. Nous ne décrivons que quelques essais.

Essai 1: décomposition de l'ozonide par élévation de température: 3,0 gr. heptène-1 dans 50 cm³ C₂H₅Cl. Température d'ozonation: -80° ; concentration de l'ozone: 3% en volume.

Bilan d'ozonation:

Ozone théorique	1,523 gr.
Ozone utilisé	1,421 gr.
Déficit	0,102 gr. = 6% environ

A -80° , le dissolvant est chassé par évaporation dans le haut vide (1 mm); ensuite le ballon laboratoire est réchauffé très lentement-jusqu'à 130° , les gaz qui se dégagent étant recueillis dans une éprouvette graduée³). La production de gaz ne devient nettement perceptible qu'au-dessus de -40° ; leur analyse a montré qu'ils contenaient presque exclusivement de l'oxyde de carbone. Trouvé 0,4 gr. de ce dernier; théoriquement on aurait dû en obtenir 0,88 gr. Le résidu du ballon laboratoire est fractionné sous pression réduite; la fraction principale est constituée par l'acide capronique, p. d'éb._{12 mm} $102-103^{\circ}$. Trouvé 3 gr. de ce produit; calculé 3,32 gr. (d'après la quantité d'ozone fixé).

Nous n'avons pas trouvé d'acide formique bien que la quantité d'oxyde de carbone dégagée soit trop faible. Comme on le verra, l'ozonide est déjà peu stable à -80° ; l'évaporation du dissolvant est assez longue et il est fort possible qu'il y ait en même

¹) Briner et ses collaborateurs ont constaté souvent la présence d'hydrogène dans les gaz dégagés par la décomposition spontanée des ozonides éthyléniques. Pour le mécanisme de cette réaction, voir E. Briner et P. Schnorf, *Helv.* **12**, 172 (1929).

²) E. Briner et H. Biedermann, *Helv.* **16**, 213 (1933) ont établi que ce dissolvant est peu attaqué par l'ozone surtout aux basses températures.

³) Les gaz sont recueillis sur de la décaline qui fixe le chlorure d'éthyle.

temps production d'oxyde de carbone entraîné dans la pompe à vide et échappant aux analyses ultérieures.

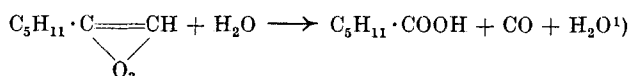
Essai 2: hydrolyse de l'ozonide à basse température: Lors d'un essai préliminaire nous avons remarqué qu'une goutte d'eau ajoutée à l'ozonide isolé par évaporation du chlorure d'éthyle et maintenu à -60° provoquait une vive déflagration. Pour éviter ce phénomène nous n'avons pas évaporé le dissolvant et nous avons procédé à l'hydrolyse avec un mélange d'eau et d'acétone qui est miscible au système même à basse température.

3,5 gr. heptène-1 dans 50 cm³ C₂H₅Cl; mêmes conditions que pour l'essai 1. Bilan d'ozonation:

Ozone théorique	1,784 gr.
Ozone utilisé	1,692 gr.
Déficit	0,092 gr. = 5% env.

A la solution ozonée, toujours refroidie à -80° on ajoute lentement un mélange de 45 cm³ d'acétone et 15 cm³ d'eau et l'on recueille les gaz qui se dégagent tout en laissant le système se réchauffer à la température ordinaire. L'analyse a donné 700 cm³ d'oxyde de carbone; le calcul donne 750 cm³. Le contenu du ballon laboratoire a été ensuite fractionné et nous n'avons trouvé que de l'acide capronique.

Comme on le voit, l'action de l'eau déclenche la décomposition de l'ozonide en acide capronique et oxyde de carbone; on peut écrire la réaction ainsi:



Nous nous sommes assurés que l'acétone anhydre ne donne pas lieu à un dégagement gazeux dans les mêmes conditions.

Essai 3: Lors de cet essai où l'ozonation a été faite à aussi basse température que possible (-80°) la solution que nous avons obtenue s'est comportée comme la solution d'un ozonide typique. En effet, il suffisait de prélever une goutte de la liqueur et de l'exposer à l'air libre pour observer au réchauffement une déflagration avec production de fumées. Dès qu'une partie du dissolvant fut éliminée comme d'habitude dans le haut vide et toujours à -80° , on ne constate plus ce phénomène.

Il semble donc qu'il se forme bien primitivement un ozonide véritable très instable ayant toutes les propriétés caractéristiques de ces corps tels que les décrit *Harries*; toutefois cet ozonide ne tarde pas à se transposer en un autre système même à basse température.

OZONATION DU PHÉNYLACÉTYLÈNE.

Préparation du phénylacétylène: Ce produit a été obtenu par action de la potasse caustique sur le bromostyrène industriel²⁾; 1 kg. de cette substance nous a donné 339 gr. de phénylacétylène, passant à 38° sous 15 mm. et à 142—144° à la pression

¹⁾ *Briner et de Nemitz*, loc. cit., ont montré que la décomposition spontanée de l'ozonide de l'anéthol ou son „hydrolyse“ donne les mêmes produits de coupure; l'eau accélère la réaction.

A noter que dans une ozonation il est difficile d'éviter la formation d'un peu d'eau dans le ballon laboratoire, le produit ozoné étant toujours légèrement attaqué par combustion complète avec formation d'eau et de gaz carbonique.

²⁾ *J. C. Hessler, J. B. Connant et C. R. Barret*, Org. Synth. II, 67 Le bromostyrène provient de la maison *L. Givaudan, & Cie.*, Vernier (Genève).

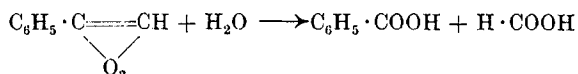
ordinaire (litt. 142—144°). Rendement: 63,2%. Les auteurs de la méthode indiquent 67% en utilisant un appareil permettant de briser les croûtes de bromure de potassium qui se forme pendant la réaction.

Ozonation du phénylacétylène: Nous ne décrivons qu'un essai. Même mode de travail que pour l'heptine. 7,0 gr. de phénylacétylène dans 50 cm³ de CCl₄. Ozone à 4%; température entre + 2 et + 3°.

Bilan d'ozonation:

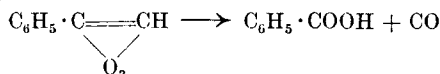
Ozone ayant passé dans la solution . . .	6,166 gr.
Ozone utilisé	3,596 gr.
Ozone théorique	3,294 gr.
Excès d'ozone	0,266 gr. = 8% env.

Comme on le constate, le phénylacétylène absorbe l'ozone assez lentement et il en fixe sensiblement une molécule sur la triple liaison. L'ozonation terminée on procède sur une partie aliquote de la solution à une hydrolyse sensiblement dans les mêmes conditions que dans le cas de l'heptine; ensuite on exécute les dosages d'acidité totale et d'acidité formique en employant les mêmes méthodes. Si l'on admét que l'ozonide du phénylacétylène est scindé par l'eau selon



on devrait obtenir théoriquement 3,157 gr. d'acide formique et 8,37 gr. d'acide benzoïque. L'analyse donne 1,926 gr. du premier et 6,734 gr. du second, soit un déficit assez marqué surtout pour l'acide formique.

Il convient de noter que lors de l'ozonation du phénylacétylène il se forme des produits visqueux collant aux parois du ballon-laboratoire et insolubles dans les dissolvants utilisables pour nos essais. Il en résulte que les bilans ne peuvent être aussi précis que pour l'heptine; quoiqu'il en soit, on peut conclure du faible rendement en acide formique à une décomposition de l'ozonide en acide benzoïque et oxyde de carbone:



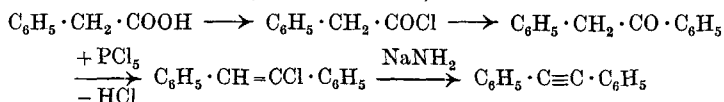
Ajoutons que l'acide benzoïque a été identifié comme tel par son point de fusion et par comparaison avec un échantillon d'autre origine. Enfin nous n'avons trouvé au plus que des traces de benzaldéhyde. Si d'autre part on évapore le dissolvant après ozonation, le résidu ne déflagre pas au choc, ni à la flamme.

On peut donc affirmer que l'ozonide du phénylacétylène doit, comme celui de l'heptine, se transformer spontanément à la température de nos essais de telle sorte qu'il n'est possible de saisir que les produits résultant de cette évolution.

OZONATION DU DIPHÉNYLACÉTYLÈNE.

Préparation du diphénylacétylène (tolane): Comme produit de départ nous avons utilisé l'acide phénylacétique que nous avons transformé successivement en chlorure

d'acide¹⁾ et en benzylphénylcétone²⁾. Cette dernière donne le chlorostilbène³⁾ qui, sous l'action de l'amidure de sodium, livre le tolane⁴⁾.



Toutes ces opérations se font avec de bons rendements (env. 80%) sauf la dernière; en effet, pour le traitement à l'amidure de sodium nous avons dû, pour des raisons d'appareillage, modifier la méthode originale de *Coleman* et *Maxwell* en utilisant un dissolvant à point d'ébullition élevé (la décaline), permettant de travailler à la pression ordinaire. Dans ces conditions nous n'avons eu qu'un rendement de 34% en tolane brut, passant à 143—147° sous 2—3 mm. Le produit (46 gr.) a été purifié par recristallisations dans l'alcool; obtenu 42 gr. de tolane fondant à 62° (litt. 60—62°)⁵⁾.

Ozonation du diphénylacétylène.

Notre but était d'isoler, soit l'ozonide lui-même, soit l'un des produits possibles de son évolution, l'anhydride benzoïque. Nous avons également fait quelques essais avec hydrolyse subséquente; dans ces dernières expériences nous n'avons pu caractériser que l'acide benzoïque — produit normal de la scission de l'ozonide — mais avec des rendements médiocres, ce qui montre que les réactions secondaires (attaque du noyau?⁶⁾) sont importantes.

Nous ne mentionnerons ici qu'une seule opération dans laquelle nous avons tenté de mettre en évidence l'anhydride benzoïque.

4,5 gr. de diphénylacétylène dans 50 cm³ de CCl₄ en présence de 5,0 gr. de sulfate de sodium anhydre destiné à fixer l'eau pouvant prendre naissance dans les réactions secondaires. Température: + 2 à + 3°. Ozone à 3%. Durée: 11 h. ³/₄. Absorption de l'ozone lente.

Bilan d'ozonation:

Ozone utilisé	1,255 gr.
Ozone théorique	<u>1,213 gr.</u>
Excès.	0,042 gr. = 3% env.

La solution ozonée est séparée du sulfate de sodium par décantation et évaporée dans le haut vide. Le résidu de l'opération a été immédiatement distillé sous une pression de 2 à 3 mm. Le distillat fond entre 113 et 117° et est constitué par de l'acide benzoïque (p. de f. 121°) impur (titre env. 80%). Rappelons que l'anhydride benzoïque fond à 42°.

On peut donc conclure de cet essai que l'ozonide du diphénylacétylène n'évolue pas en anhydride benzoïque.

REMARQUES GÉNÉRALES.

D'une manière générale l'ozone s'additionne à la triple liaison à raison d'une molécule O₃ par groupe acétylénique —C≡C—; d'autre

¹⁾ *H. Meyer*, M. **22**, 415 (1901).

²⁾ *Org. Synth.* XII, 16—18.

³⁾ *J. Bourguet*, Bl. [4] **35**, 1629 (1924) et *Susborough*, Soc. **71**, 220 (1897).

⁴⁾ *G. H. Colemann* et *R. D. Maxwell*, Am. Soc. **55**, 132 (1934).

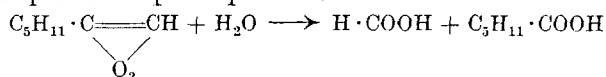
⁵⁾ Pour les détails voir la thèse de *C. Wieland*.

⁶⁾ *Brus* a montré que la vitesse de réaction entre les doubles liaisons du noyau benzénique et l'ozone est du même ordre de grandeur que celle entre les triples liaisons et ce réactif.

part l'ozonide primitivement formé évolue rapidement, même à basse température, en donnant naissance à un système plus stable.

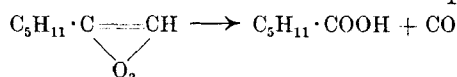
Au cours de cette étude des raisons pratiques nous ont conduit à faire porter notre effort sur l'heptine-1, les observations faites lors de son ozonation étant particulièrement nettes. Les recherches poursuivies sur le phénylacétylène et le diphénylacétylène, moins étendues, permettent cependant d'apporter des éléments de comparaison intéressants pour la discussion de la constitution des ozonides acétyléniques.

Au point de vue expérimental, nous constatons que le produit d'ozonation de l'heptine-1, traité par l'eau, devrait se couper en acides formique et capronique selon



ce que l'on observe effectivement. Toutefois cette scission fait toujours apparaître un déficit sur la quantité d'acide formique. A ce propos, rappelons que d'après *Harries* l'acide stéarolique¹⁾ par exemple donne un ozonide, très instable, mais susceptible d'être isolé à la température ordinaire à l'état solide. L'hydrolyse de cet ozonide donne, d'après cet auteur, quantitativement les acides pélar-gonique et azélaïque résultant de la coupure de la triple liaison.

En revanche dans le cas de l'heptine, nos observations montrent que l'ozonide primitivement formé ne peut être isolé même en opérant à des températures de beaucoup inférieures à 0°. On peut supposer qu'il évolue dès sa formation selon le processus:



ce qui explique le rendement élevé en acide capronique et le déficit en acide formique que l'on constate toujours lors de l'action de l'eau. L'étude de l'action du chlorure de thionyle tend à confirmer cette interprétation.

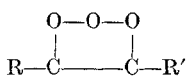
Toute formule de constitution des ozonides acétyléniques devra tenir compte de ces faits; cependant nos expériences ne portent pas sur un nombre suffisant de dérivés acétyléniques pour que nous puissions formuler des conclusions très précises, aussi nous nous réservons de continuer ces recherches.

On peut par analogie aux ozonides des dérivés éthyléniques auxquels *Harries*²⁾, puis *Staudinger*³⁾ attribuent les formules du type suivant:

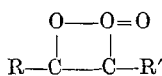
¹⁾ *Harries*, loc. cit.

²⁾ *Harries*, Untersuchungen über das Ozon, *Springer*, Berlin 1916: cet auteur a également proposé des formules avec 3 oxygènes tétravalents comme celles que nous avons écrites dans notre introduction.

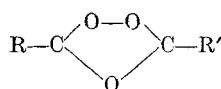
³⁾ *Staudinger*, B. 58, 1088 (1925).



I (*Harries*)

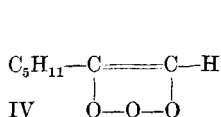


II (Ozonide de *Staudinger*)

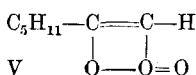


III (Iso-ozonide de *Staudinger*)

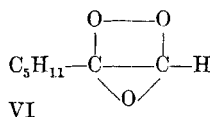
admettre que l'heptène donne un ozonide de constitutions possibles :



IV



V



VI

Remarquons que dans le cas d'un ozonide acétylénique, les formules telles que nous les écrivons impliquent une liaison double ou simple (VI) entre les deux carbones; en revanche, si l'on admet la formule III pour un ozonide éthylénique, la liaison directe entre carbones n'existe plus et est remplacée par des ponts d'oxygène; or, c'est cette dernière constitution qui rend le mieux compte des réactions des ozonides éthyléniques et en particulier de leur scission si facile.

Comme la dégradation d'un ozonide acétylénique se fait également facilement avec coupure, la formule VI n'est pas très satisfaisante, puisqu'elle comporte encore un lien direct entre atomes de carbone.

On pourrait admettre que sous l'action de l'ozone, l'heptène-1 donne un produit d'addition très instable qui se transpose rapidement en anhydride mixte capronique-formique $\text{C}_5\text{H}_{11} \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{OCH}$. *Behal*¹⁾ décrit un anhydride mixte des acides acétique et formique qui a une forte tendance à se décomposer en acide acétique et oxyde de carbone; d'autre part, l'action de l'eau sur un tel produit s'explique aisément.

Remarquons toutefois que cette combinaison ne se décompose avec dégagement d'oxyde de carbone qu'en présence de catalyseurs et qu'elle est stable à des températures supérieures à 30°. Cependant *Behal* n'a pas réussi à préparer un anhydride mixte propionique-formique et il a constaté qu'en traitant l'anhydride benzoïque par l'acide formique, il y avait production d'oxyde de carbone et non formation d'un anhydride mixte.

Dans ces conditions on peut admettre que certains termes de la série ne sont pas stables, même à basse température, et que s'ils prennent naissance dans un processus tel que l'ozonation, ils peuvent se scinder selon le mode indiqué plus haut.

Le comportement du phénylacétylène est très analogue à celui de l'heptène et peut s'expliquer de la même façon.

¹⁾ *Behal*, A. ch. [7] 20, 417 (1900).

Si l'on admet que les ozonides acétyléniques évoluent rapidement en se transformant en anhydrides mixtes, on devrait pouvoir mettre en évidence l'anhydride benzoïque lors de l'ozonation du diphenylacétylène. Or, nous n'avons pu isoler ce produit malgré les précautions prises; le comportement de cet ozonide montre qu'il n'évolue pas selon une seule direction. Pour approfondir la question, nous pensons poursuivre l'étude de dérivés acétyléniques disubstitués ne donnant pas de réactions secondaires aussi intenses à l'ozonation. Notons pour terminer que le comportement de l'ozonide de l'acétylène lui-même est anormal, puisque *Briner* et *Wunenburger*¹⁾ ne constatent pas ou peu de scission. Il résulte de toutes ces observations qu'il serait encore prématuré d'écrire une formule de constitution type pour tous les ozonides acétyléniques. Dans certains cas leur transformation rapide en anhydrides mixtes rend compte de leur évolution ultérieure.

RÉSUMÉ.

Nous avons étudié l'ozonation des hydrocarbures suivants: heptène-1, phénylacétylène et diphenylacétylène.

Nous avons établi que l'ozone se fixe sur les dérivés acétyléniques à raison d'une molécule O_3 par triple liaison et que les ozonides ayant fait l'objet de nos recherches sont très instables.

Ces ozonides évoluent rapidement; l'un des produits possibles de cette évolution et qui expliquerait le mieux les réactions ultérieures serait un anhydride mixte; cette théorie ne semble pas applicable au diphenylacétylène.

Nous exprimons ici nos plus vifs remerciements à M. le Prof. *E. Briner*, Directeur des Laboratoires de Chimie technique, théorique et d'Electrochimie, pour les utiles conseils qu'il nous a donnés pendant l'exécution de ce travail.

Laboratoires de Chimie technique, théorique
et d'Electrochimie de l'Université de Genève.
Juillet 1938.

¹⁾ *Briner* et *Wunenburger*, loc. cit.