

5. The difference in activation entropy between the ortho- and the para-reaction is extremely large ($\Delta S_o^\ddagger - \Delta S_p^\ddagger = 28$ kcal/degree-mole). It is probable that this difference is in part a consequence of the different mechanism of proton loss in ortho- and para-coupling (concerted and classical mechanism respectively).

Institut für Farbenchemie, Universität Basel.

**207. Chaleur d'ozonation des composés organiques
à double liaison; chaleurs des réactions de combustion,
de formation et de scission de l'ozonide de trans-stilbène**

par E. Briner et E. Dallwigg.

(8 VII 57)

Considérations générales.

Comme l'ont montré de nombreuses mesures calorimétriques directes¹⁾, les réactions de l'ozone sur les corps organiques à double liaison, notamment les oléfines, sont très fortement exothermiques; les chaleurs dégagées dans ces réactions²⁾ sont en effet de l'ordre d'une centaine de kcal par mole d'ozone consommé. De telles valeurs dénotent la grande affinité mise en jeu dans ces processus.

Lorsque les réactions donnent lieu à la formation d'ozonides — ce qui n'est pas toujours le cas — il importe de connaître la chaleur de la réaction de formation d'une mole de l'ozonide à partir de l'ozone et du composé organique à double liaison³⁾; cette valeur est en effet la donnée énergétique la plus caractéristique de l'ozonide. A l'époque de ces déterminations, on avait admis, comme on le faisait d'ailleurs depuis longtemps, que la production d'un ozonide était la seule réaction qui intervenait; dans ces conditions, on avait pu alors considérer que la valeur précisée ci-dessus se confondait avec la chaleur d'ozonation.

C'est ainsi d'ailleurs que les choses se passent pour l'oléate d'éthyle⁴⁾ et d'autres esters, notamment le cinnamate d'éthyle dont l'ozonation fera l'objet d'une prochaine publication.

¹⁾ E. Briner, K. Ryffel & S. de Nemitz, *Helv.* **21**, 357 (1938).

²⁾ Dans la suite ces chaleurs seront désignées du nom de chaleurs d'ozonation.

³⁾ Dans la suite cette chaleur sera désignée du nom de chaleur de formation de l'ozonide par ozonation, ceci pour éviter une confusion avec la chaleur de formation de l'ozonide qui, selon la définition thermochimique, est la chaleur de formation de l'ozonide à partir des éléments.

⁴⁾ C. r. hebdom. Séances Acad. Sci. **244**, 1695 (1957).

Mais, des constatations spectrographiques, enregistrées récemment⁵⁾ dans l'ozonation de plusieurs oléfines, ont montré qu'à côté d'ozonides il se produit aussi, et dès le début de l'opération, des aldéhydes en proportions plus ou moins élevées: par exemple, de l'aldéhyde benzoïque dans l'ozonation du trans-stilbène et du styrène; de l'O-méthylvanilline dans l'ozonation de l'O-méthylisoeugénol, et du pipéronal dans l'ozonation de l'isosafrrol⁶⁾.

De plus, il convient d'indiquer que, si l'ozonation du trans-stilbène ne donne, à côté d'un ozonide, qu'un aldéhyde, l'aldéhyde benzoïque, l'ozonation d'autres oléfines, de structure dissymétrique par rapport à Δ , en donne deux: par exemple, pour le styrène, les aldéhydes benzoïque et formique⁴⁾.

Toutes ces constatations expérimentales attestent que d'importantes modifications – leur étude n'entre pas dans le cadre de ce mémoire – sont à apporter au mécanisme de la production d'ozonides, tel qu'on l'a généralement admis⁷⁾.

Du point de vue énergétique, qui nous intéresse ici, il résulte de ces constatations que la chaleur dégagée, lors des ozonations mentionnées, provient non seulement de la formation d'ozonide mais aussi de celle des aldéhydes. Mais, dans ces cas, la valeur se rapportant à la formation d'une mole de l'ozonide peut être obtenue de manière indirecte à l'aide des règles de la thermochimie, à partir de la chaleur de combustion de l'ozonide. Pour cela, il faudra donc disposer d'une quantité suffisante de l'ozonide à l'état pur, sur laquelle on aura à déterminer la chaleur de combustion. C'est ainsi que nous avons pu procéder pour l'ozonide de trans-stilbène, en utilisant un produit, obtenu à l'état cristallisé et soigneusement purifié, que le Professeur R. Criegee a eu la grande amabilité de mettre à notre disposition⁸⁾.

La série des opérations et des calculs exposée ci-après se rapporte à l'ozonation et à l'ozonide de trans-stilbène; mais il découle de ce qui précède que l'on aurait à procéder de même si l'on est en présence d'ozonations aboutissant à la production d'aldéhydes à côté d'ozonides.

Chaleur des réactions de combustion, de formation et de scission de l'ozonide de trans-stilbène.

Dans l'ozonation du trans-stilbène, les proportions d'aldéhyde benzoïque formé sont relativement importantes. C'est ainsi qu'après

⁵⁾ E. Briner & E. Dallwigk, *Helv.* **39**, 1446 (1956); E. Dallwigk & E. Briner, *Helv.* **39**, 1826 (1956).

⁶⁾ Résultats non encore publiés.

⁷⁾ Comme on l'a fait remarquer dans les publications précédentes⁵⁾, ces constatations sont conformes aux vues auxquelles le Professeur R. Criegee est arrivé par d'autres voies.

⁸⁾ Au sujet des méthodes de préparation et de purification pratiquées par le Professeur R. Criegee et coll., voir notamment R. Criegee, A. Kerckow & H. Zinke, *Chem. Ber.* **88**, 1878 (1955).

une ozonation modérée, on a trouvé, par la mesure des densités optiques et des coefficients d'extinction se rapportant à la bande de l'aldéhyde, à $1706-1709\text{ cm}^{-1}$, et à celle de l'ozonide, à $1054-1057\text{ cm}^{-1}$, une concentration moléculaire de l'aldéhyde benzoïque représentant à peu près la moitié de celle de l'ozonide⁵⁾. Le coefficient d'extinction (880) de la bande de l'aldéhyde étant notablement plus élevé que celui (450) de la bande de l'ozonide, l'aldéhyde pourra être décelé à des concentrations relativement faibles à côté de l'ozonide⁹⁾. Quant à l'effet que peut avoir la présence d'une certaine proportion d'aldéhyde, à côté de l'ozonide, sur la chaleur de combustion des produits d'ozonation, nous verrons plus loin qu'il est assez peu marqué.

Le point de départ à connaître est donc la chaleur de combustion de l'ozonide de trans-stilbène, chaleur que nous avons déterminée à l'aide de la bombe calorimétrique.

La valeur trouvée à pression constante, moyenne de trois déterminations, est de $1697\text{ kcal} \pm 2\text{ kcal}$. De cette valeur on déduit la chaleur Q_{oz} de la formation de l'ozonide par ozonation en se servant de la relation ci-dessous qui résulte de l'application du principe de thermochimie de Hess¹⁰⁾:

$$Q_{oz} = C_{st} - C_{oz} - F_{O_3}$$

C_{st} y désigne la chaleur de combustion à pression constante du trans-stilbène, 1765 kcal (v. Tables), C_{oz} la chaleur de combustion trouvée pour l'ozonide (1695 kcal) et F_{O_3} la chaleur de formation de l'ozone, $-34,5\text{ kcal}$ (v. Tables).

On obtient ainsi pour Q_{oz} $102,5\text{ kcal} \pm 4\text{ kcal}$ (en tenant compte de la précision de la détermination de C_{st}), valeur qui est d'ailleurs de l'ordre de grandeur des chaleurs d'ozonation mesurées directement¹⁾.

Quand les ozonations comportent la formation d'aldéhyde, comme c'est le cas pour le trans-stilbène, on peut se demander dans quelle mesure la chaleur de combustion du produit de l'ozonation se différencie de celle de l'ozonide.

Nous avons fait le calcul en nous basant sur les données citées plus haut, relatives à une ozonation du trans-stilbène ayant abouti à un produit renfermant une molécule d'aldéhyde benzoïque pour 2 molécules d'ozonide. Ce calcul fait intervenir la chaleur de combustion de l'ozonide et celle de l'aldéhyde benzoïque, $841,3\text{ kcal}$ (v. Tables). Le résultat est que la présence d'aldéhyde, dans les proportions mentionnées, n'a donné lieu qu'à un accroissement de 4% environ de la chaleur de combustion.

Comme on le voit, les mesures thermochimiques ne permettent pas, avec autant de sensibilité que la spectrographie d'absorption IR., la mise en évidence des processus qui, dans une ozonation, interviennent à côté de la production d'un ozonide.

Une autre grandeur, présentant également de l'intérêt du point de vue énergétique, se déduit directement aussi de la chaleur de com-

⁹⁾ Cette circonstance a d'ailleurs notablement favorisé la mise en évidence — dès le début de l'ozonation de nombreux composés organiques à double liaison — de la production d'aldéhydes, qui avait jusque là échappé à l'investigation expérimentale.

¹⁰⁾ Voir pour la démonstration¹⁾.

bustion de l'ozonide: la chaleur de scission Q_{sc} de l'ozonide en aldéhyde et acide, soit, pour l'ozonide de trans-stilbène, la chaleur de la réaction:



En vertu du principe de Hess¹¹⁾, Q_{sc} est en effet relié aux chaleurs de combustion de l'ozonide, $C_{oz} = 1697$ kcal, de l'aldéhyde benzoïque, $C_{al} = 841,3$ kcal et de l'acide benzoïque, $C_{ac} = 771,2$ kcal (pour ces deux dernières valeurs, v. Tables) par l'équation:

$$Q_{sc} = C_{oz} - C_{al} - C_{ac}$$

Le calcul donne pour Q_{sc} la valeur $84,5$ kcal ± 4 kcal. Ainsi qu'on le voit, cette réaction est très exothermique; comme le sont d'ailleurs les réactions de scission d'autres ozonides¹¹⁾.

On peut en conclure que le processus de scission d'un ozonide en un aldéhyde et un acide comporte une forte diminution d'énergie. Cela explique que cette réaction puisse s'accomplir sans l'intervention d'un agent de scission¹¹⁾. Mais la réaction est alors assez lente, ainsi qu'on l'a reconnu pour divers ozonides, notamment l'ozonide de trans-stilbène en solution dans CCl_4 , par des constatations chimiques¹²⁾ ou spectrographiques⁵⁾.

La scission spontanée de l'ozonide de trans-stilbène à $+4^0$ a été suivie par spectrographie sur un échantillon du produit cristallisé utilisé pour la détermination de la chaleur de combustion. La lenteur de la réaction s'est manifestée par le fait qu'il a fallu attendre près de 50 jours pour constater l'apparition d'une bande faible mais bien caractéristique, relative à la vibration de valence du groupe carbonyle.

Il est à noter que cette bande est due à l'acide benzoïque. En voici l'explication: le produit étant en présence de l'air, par suite des processus d'autoxydation qui affectent l'aldéhyde benzoïque — tant l'aldéhyde formé primordialement que celui issu ultérieurement de la scission — sa transformation doit aboutir finalement à l'acide benzoïque, avec production intermédiaire d'acide perbenzoïque¹³⁾, ce qui a pu d'ailleurs être démontré spectrographiquement⁵⁾.

Mesures de la chaleur de combustion de l'ozonide de trans-stilbène.

En raison de l'instabilité relative de l'ozonide, il a fallu prendre quelques précautions pour éviter une élévation de température et éventuellement une explosion dans la préparation, lors de la compression, des pastilles destinées à la combustion.

A cet effet, le « pastillage » a été effectué dans les laboratoires de la Société Hispano-Suiza à Genève, à l'aide d'une presse hydraulique équipée pour ce genre d'opération¹⁴⁾. Pour les trois mesures calorimétriques effectuées nous avons utilisé l'installation de l'Usine à Gaz de la Ville de Genève¹⁵⁾.

¹¹⁾ E. Briner, *Helv.* **22**, 591 (1939).

¹²⁾ E. Briner & L. Agnandisch, *Helv.* **32**, 1505 (1949).

¹³⁾ E. Briner, *Bull. Soc. chim. France* [5] **15**, 1 (1948).

¹⁴⁾ Nous remercions la Société Hispano-Suiza et son collaborateur M. R. Delétra, ing.-chimiste, du concours qu'ils nous ont prêté en cette occasion.

¹⁵⁾ Nous sommes reconnaissants à la Direction de l'Usine à Gaz de la Ville de Genève de nous avoir autorisés à utiliser cette installation pour nos mesures-

Chaque fois, nous avons constaté un très léger dépôt de charbon sur le rebord de la cupule dans laquelle est logée la pastille. Nous en avons tenu compte en pesant exactement le dépôt (quelques mg) et en retranchant sa chaleur de combustion (en admettant qu'il est constitué par du carbone pur) de celle de la pastille. Ainsi, l'erreur qui pourrait être commise est inférieure à celles des lectures de la température.

Les chaleurs de combustion trouvées resp. avec 0,9424 mg, 0,4335 mg et 0,3872 mg d'ozonide ont été de 1698 kcal, 1697 kcal et 1693 kcal. La moyenne pondérée est de 1696 kcal, chiffre dont nous estimons l'exactitude à ± 2 kcal.

La valeur indiquée se rapporte à la combustion à volume constant; pour passer à la chaleur de combustion à pression constante, il y a lieu d'y ajouter la correction appropriée, d'ailleurs très faible (0,9 kcal), ce qui donne en chiffre rond 1697 kcal ± 2 kcal.

RÉSUMÉ.

Des constatations spectrographiques ayant montré que, dans de nombreuses ozonations productrices d'ozonides, des aldéhydes se forment à côté des ozonides, il y a lieu, pour la détermination de la chaleur de la réaction de formation des ozonides, de procéder par une voie indirecte, basée sur la mesure de la chaleur de combustion des ozonides.

Pour l'ozonide de trans-stilbène, on a trouvé une chaleur de combustion de 1697 kcal ± 2 kcal, dont on déduit, par application des principes de la thermochimie, la valeur 102,5 kcal pour la chaleur de la réaction de formation de l'ozonide par ozonation. Cette valeur élevée atteste la grande affinité mise en jeu dans ce processus.

De même, on trouve 84,5 kcal pour la chaleur de scission de l'ozonide de trans-stilbène en aldéhyde et acide benzoïques; cette forte exothermicité rend compte du caractère spontané de la scission, reconnu d'ailleurs par des constatations chimiques et spectrographiques.

Les déductions énergétiques relatives à l'ozonide de trans-stilbène s'appliquent aux autres ozonides.

Dans les ozonations où les constatations spectrographiques ne révèlent pas la formation de corps autres qu'un ozonide, la chaleur d'ozonation concorde avec la chaleur de formation de l'ozonide par ozonation.

Nous remercions bien sincèrement le Professeur *R. Criegee* du grand service qu'il nous a rendu en mettant à notre disposition, pour nos mesures thermochimiques, des quantités relativement importantes d'ozonide de trans-stilbène.

Nous sommes reconnaissants au Professeur *B. Susz*, Directeur du Laboratoire de Chimie physique, des nombreuses facilités qu'il nous a accordées pour nos recherches spectrographiques.

Laboratoire de Chimie physique
de l'Université de Genève.
