

Recherches sur l'oxydation au moyen de l'ozone I. Etude de la préparation de la Vanilline

par E. Briner, R. Patry et E. de Luserna.

(11. XII. 23.)

INTRODUCTION.

En corrélation avec des études antérieures¹⁾ entreprises en vue d'améliorer le rendement de la production de l'ozone, nous avons été amenés à examiner à un point de vue général l'emploi de ce corps comme oxydant.

Parmi les oxydants, l'ozone occupe en effet une place à part. C'est un corps gazeux à température ordinaire qui, au contraire d'autres oxydants usuels (permanganate, bichromate, etc.) ne laisse pas de résidu dans le système à oxyder. L'ozone est obtenu, comme on sait, en soumettant l'oxygène de l'air aux décharges électriques; c'est donc là une fabrication particulièrement intéressante pour les régions qui, ainsi que la Suisse, disposent de forces naturelles abondantes.

Ces qualités spéciales à l'ozone destinaient, semble-t-il, cet agent d'oxydation à un emploi généralisé. Or, en fait, son utilisation sur une échelle industrielle importante se limite à la stérilisation de l'eau. Cette application était d'ailleurs tout particulièrement indiquée précisément en raison de ce que l'ozone exerce son action sans abandonner de résidu et que de plus, ce qui est tout spécialement apprécié, l'air ozonisé aère l'eau au maximum lors de son passage.

A côté de la stérilisation de l'eau, il faut noter cependant à l'actif des emplois industriels de l'ozone, l'oxydation de l'isoeugénol en vanilline qui a déjà fait l'objet de réalisations techniques²⁾. Quant à l'utilisation de l'ozone comme agent de blanchiment, il ne semble pas non plus que les expériences industrielles, tentées dans cette direction, aient conduit à des résultats bien favorables.

En présence de ces applications limitées, il y a lieu de se demander pourquoi le chimiste, qui ne recule pas d'ordinaire devant des entreprises nouvelles, n'a pas considéré avec plus d'attention les avantages inhérents à l'emploi de l'ozone comme agent d'oxydation. En particulier, l'absence de résidu dans les systèmes soumis à l'oxydation devait désigner l'ozone pour la mise en œuvre d'oxydations organiques soignées.

Si l'on examine la question de plus près, — et il nous semble qu'actuellement elle vaut d'être examinée, — nous arrivons à cette première

¹⁾ *Briner et Durand*, J. Ch. phys. **7**, 1 (1909). — *Briner et Pinkus*, Recherches inédites.

²⁾ Voir plus loin les données bibliographiques sur cette industrie.

conclusion que le prix de revient de l'ozone ne peut être envisagé comme éliminatoire. Les quelques considérations suivantes le montrent.

Si l'on adopte, comme rendement de production de l'ozone 50 gr. au Kwh, rendement qui est obtenu dans les appareils industriels d'usage courant, le kilo d'oxygène actif nécessiterait une consommation de 60 Kwh¹⁾. Sur cette base, le kilo d'oxygène actif dans l'ozone reviendrait à 6 frs.-or, si le Kwh est fourni au prix relativement élevé de 10 cts.-or et à 3 frs.-or, si l'on bénéficie pour le Kwh du prix modéré de 5 cts.-or.

Or, en considérant les prix actuels, sur le marché français par exemple, du bichromate de potasse et du permanganate de potasse, on calcule que l'oxygène actif dans ces deux agents d'oxydation reviendrait passablement plus cher que dans l'ozone: pour le kilo d'oxygène actif environ 27 frs. français dans le bichromate et environ 29 frs. français dans le permanganate, sans récupération des sous-produits, ce qui équivaut donc à environ 8 à 10 frs.-or.

Il faut ajouter encore que les rendements de production de l'ozone sont susceptibles de notables améliorations. Il résulte en effet de recherches récentes²⁾, qu'en associant la réfrigération et la dépression lors de l'effluation de l'oxygène, le rendement peut être porté à plus de 100 gr. au Kwh, ce qui permettrait d'abaisser le kilo d'oxygène actif dans l'ozone à 3 et 1,50 frs.-or sur la base du tarif de fourniture de forces adopté plus haut. Remarquons en outre que ces rendements, bien que supérieurs aux rendements courants, sont encore bien loin de la limite théorique: En se basant en effet sur l'énergie absorbée lors de la formation d'une molécule d'ozone (31 Cal. environ), on calcule qu'un Kwh., s'il était entièrement affecté à la formation de l'ozone, pourrait produire près de 1,5 kilo de ce corps, le rendement étant alors de près de 100 fois supérieur aux rendements considérés plus haut.

La limitation d'emploi de l'ozone a donc d'autres raisons parmi lesquelles il faut citer, en première ligne, la nécessité d'établir, pour les opérations d'oxydation au moyen de l'ozone, une installation génératrice composée de batteries d'effluveurs alimentés par du courant à haute tension. Avec le développement actuel de l'industrie électrotechnique, — on sait en particulier l'essor pris par cette industrie en Suisse, — la construction d'installations de ce genre ne constituerait assurément pas un grand obstacle. Cependant il est facilement compréhensible que, plutôt que d'avoir recours à cet appareillage complexe, le chimiste ait donné la préférence aux méthodes d'oxydation courantes, mettant en œuvre des agents tels que le permanganate, le bichromate, etc. qui ont fait leurs preuves depuis longtemps.

¹⁾ Nous comptons comme oxygène actif le $\frac{1}{3}$ de la molécule d'ozone produite, soit l'atome d'oxygène libéré par la décomposition de la molécule. Il n'est pas exclu cependant que dans certaines oxydations la molécule entière participe à l'oxydation. Voir sur ce sujet *Riesenfeld*, Z. an. Ch. **98**, 167 (1916).

²⁾ *Briner* et *Pinkus*, Recherches inédites ayant abouti à une demande de brevet.

En dehors de cette difficulté, l'ozone présente aussi d'autres points faibles vis-à-vis des autres oxydants usuels. C'est un corps qui se décompose facilement et cela d'autant plus rapidement que la température est plus élevée et que sa concentration est plus forte. On est donc contraint de l'utiliser aussi vite que possible après l'avoir préparé. Dans le cas des oxydations organiques, on peut de plus avoir à redouter des explosions en raison de la formation intermédiaire d'ozonides qui sont le plus souvent instables.

Jusqu'à présent l'ozone a été employé à des concentrations très faibles; dans la stérilisation de l'eau, la teneur de l'air ozonisé est de l'ordre de 1 à 2/1000, ce qui exige naturellement la mise en œuvre de grandes masses gazeuses. Mais actuellement grâce aux progrès accomplis dans la technique du froid, il est possible de produire et de conserver de l'ozone à des concentrations beaucoup plus élevées; de ce fait, les inconvénients qui viennent d'être signalés seraient atténués dans une large mesure.

Pour apprécier la valeur de l'ozone comme agent d'oxydation industriel, ce qui manque surtout, nous semble-t-il, ce sont des recherches méthodiques suffisamment nombreuses et visant spécialement la question du rendement, car les études faites jusqu'ici sur l'action de l'ozone, ont été exécutées principalement dans un but scientifique¹). En effet, à notre connaissance du moins, on ne trouve dans la bibliographie que fort peu d'indications précises relatives aux quantités d'ozone consommées pour obtenir un effet d'oxydation donné. Les seuls rendements fournis intéressent les proportions transformées du corps à oxyder, comme si la valeur de l'ozone absorbé dans l'opération était négligeable.

Comme exemple particulièrement suggestif de l'insuffisance des données techniques concernant l'emploi de l'ozone, rappelons les conditions dans lesquelles, on propose industriellement de convertir à l'aide de l'ozone l'isoeugénol en vanilline: Le brevet allemand No. 97 620, pris par *Otto, Verley* et *Trillat*, prescrit le mode opératoire suivant: «1 kilo d'isoeugénol est dissous dans 5 kilos d'acide acétique glacial et le tout est porté à 50°. On fait agir un kilo d'ozone, l'aldéhyde acétique formée distille, la vanilline restante est purifiée». Ainsi, pour utiliser l'ozone, corps instable, dont la destruction est fortement accélérée par l'élévation de température, on recommande d'opérer à chaud; on consent donc à perdre, par décomposition spontanée, une bonne partie de l'agent oxydant avant qu'il n'ait pu exercer son action. Jusqu'à quel point ces conditions sont-elles justifiées?

¹) On connaît notamment les belles recherches d'ensemble que l'on doit à *Harries*. Elles ont été réunies en un volume: „Untersuchungen über das Ozon und seine Wirkung auf organische Verbindungen“. Berlin 1916. Consulter aussi à ce sujet: *Fonrobert*, „Das Ozon“. Stuttgart 1916.

Ces considérations nous ont conduits à entreprendre une étude rationnelle et méthodique du problème de l'utilisation de l'ozone. A cet effet, nous nous sommes proposé d'effectuer de nombreuses séries d'essais destinées à établir dans plusieurs cas, choisis de préférence parmi ceux qui possèdent un intérêt technique, l'action des différents facteurs, tels que concentration de l'ozone, température de l'opération, nature du milieu réactionnel, etc., susceptibles de jouer un rôle important dans l'oxydation.

Les premières données recueillies sont consignées ci-après; elles sont relatives à l'obtention de la vanilline à partir de l'isoeugénol.

I. APPAREILLAGE ET MÉTHODES DE TRAVAIL.

Production de l'ozone. Il existe plusieurs moyens de production de l'ozone; le seul qui soit à retenir dans le cas qui nous intéresse, est celui qui utilise l'énergie électrique en décharge obscure, connue sous le nom d'effluve, agissant sur l'air ou l'oxygène.

L'appareil que nous avons employé dans nos essais, se compose de deux effluveurs placés à la suite l'un de l'autre. Ils sont du type général proposé par *Berthelot*, mais comportent cependant quelques modifications, ainsi que le montre la description ci-après.

Chaque élément est constitué par un tube de 48 cm. de longueur et de 41 mm. de diamètre; à l'intérieur est placé concentriquement un tube de 45 cm. sur 35 mm. fermé à son extrémité inférieure. L'épaisseur du verre est de 0,8 mm.

Les bords supérieurs des deux tubes sont soudés et sur cette soudure est ajusté un tube étroit (5 mm. de diamètre environ). La partie inférieure du tube extérieur est rétrécie et prolongée par un autre tube étroit. La surface extérieure a été dépolie puis successivement cuivrée et argentée par galvanoplastie, cette dernière opération étant nécessaire pour éviter la formation de vert-de-gris. Ce revêtement métallique forme l'armature extérieure. L'autre armature est constituée par du mercure introduit dans le tube intérieur. Pour diminuer la quantité de mercure nous avons immergé un mandrin de verre de grosseur telle qu'il laissait entre lui et le tube une couche de mercure continue de 1 à 2 mm. d'épaisseur.

Le second élément, en tous points semblable au premier, lui est joint par un tube étroit. La rentrée de l'air ou de l'oxygène, se fait par le bas du premier élément, puis le gaz ressort par le haut et un tube mince ramène le gaz au bas du second élément. Du sommet de ce dernier, le gaz chargé d'ozone passe dans un tube bifurqué dont les branches sont munies de robinets. A l'une d'elles, on ajuste un barboteur de *Lunge*, à l'autre, l'appareil où s'effectuera l'oxydation. Au cours de nos travaux, nous avons également été amenés à mettre à la place de cet appareil une ampoule à pointeau à quatre tubulures où se faisait la dissolution de l'ozone dans divers liquides.

Les effluveurs sont alimentés par du courant provenant d'un transformateur à haute tension recevant lui-même du courant alternatif à 60 volts. ; Le régime du courant est réglé par un jeu de rhéostats.

La température des effluveurs peut être variée au moyen de manchons contenant soit un mélange réfrigérant approprié, soit un liquide maintenu à la température convenable.

Mentionnons encore un anémomètre pour le contrôle du débit gazeux et les différents appareils (voltmètre et ampèremètre) servant à mesurer le régime du courant électrique.

La fig. 1 rend compte de l'ensemble de l'appareillage.

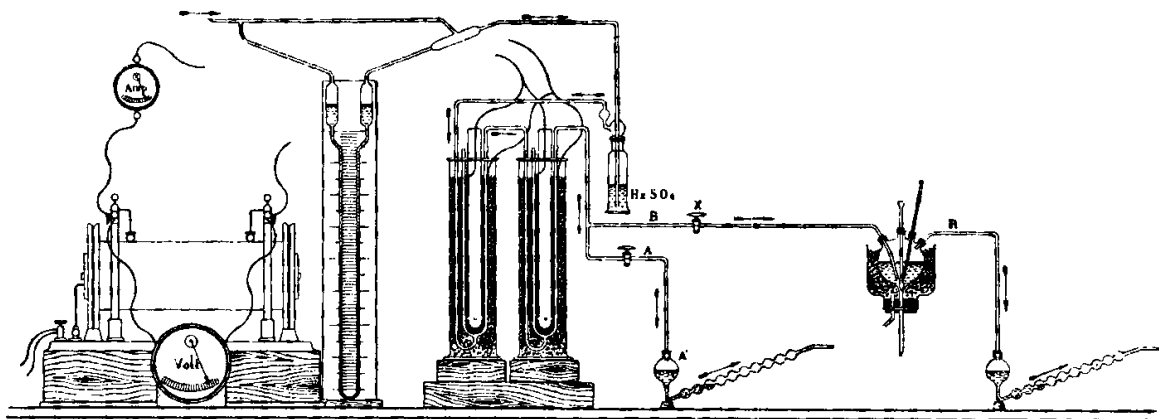


Fig. 1

Nous avons évalué les rendements de production de l'ozone en rapportant les quantités d'ozone fournies à l'énergie consommée.

On trouvera dans le tableau suivant les caractéristiques de la production de l'ozone, telle qu'elle a été réalisée dans nos essais. Le rendement de cette production y est exprimé en grammes par Kilowatt-heure.

Nature du courant gazeux	Voltage en volts	Température des effluveurs	Concentration de l'ozone		Grammes d'ozone par Kwh
			en poids	en volume	
Air	9000	temp. ord.	4,96%	2,99%	10,75
id.	9200	temp. -70° à -80° (neige carbonique- alcool)	12,06%	7,26%	28,19
Oxygène	9200	temp. ord.	10,16%	6,79%	26,3
id.	9200	temp. -70° à -80° (neige carbonique- alcool)	23,05%	15,38%	59,8

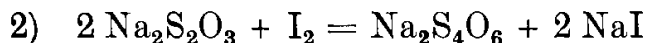
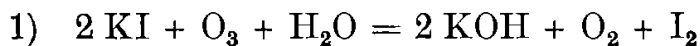
Remarque: Les chiffres ci-dessus ont été déterminés pour une durée de fonctionnement des effluveurs de $\frac{1}{4}$ d'heure. Pour une opération de plus longue durée, et du fait des variations de marche des appareils et de l'élévation de température, les rendements sont quelque peu diminués. La suite des expériences nous a montré que l'on peut tabler sur les concentrations suivantes pour des opérations de plusieurs heures.

Nature du courant gazeux	Mode de refroidissement des effluveurs	Concentration de l'ozone	
		en poids	en volume
Air	Glace	4 à 6%	2 à 3%
Oxygène	id.	10 à 12%	5 à 6%
id.	Neige carbonique- alcool	15 à 18%	8 à 9%

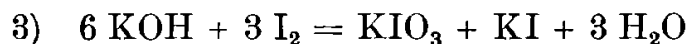
C'est avec des mélanges ozonés à ces trois teneurs que nous avons effectué toutes nos opérations.

Dosage de l'ozone. — Pour doser l'ozone formé, nous nous sommes servis de la propriété que possède ce corps de déplacer l'iode dans les iodures et en particulier dans l'iodure de potassium. Il y a lieu, cependant, de tenir compte du fait que cette réaction peut se passer de plusieurs manières suivant que le milieu réactionnel est neutre, alcalin ou acide.

La marche générale de la titration peut s'exprimer par les équations suivantes :



Si la solution est alcaline, on aura avec l'iode libéré dans l'équation 1)



et en acidulant



donc mise en liberté d'une quantité d'iode égale à celle qui s'était combinée lorsque la solution était alcaline. Il faut toutefois remarquer que la réaction en milieu alcalin n'est probablement pas aussi simple que nous l'avons mentionnée ci-dessus.

Ainsi pour éviter des causes d'erreur, *O. Brunck*¹⁾ conseille d'aciduler les solutions avant le passage de l'ozone avec la quantité théorique nécessaire d'acide sulfurique ou acétique. Ce mode de faire comporte donc la connaissance assez exacte de la quantité d'ozone mis en œuvre, quantité qu'il était difficile d'évaluer dans nos essais²⁾. Pour cette raison, nous avons préféré opérer en solution neutre, celle-ci devenant peu à peu alcaline, et aciduler à la fin de l'opération, avant la titration par l'hyposulfite de sodium. Cette méthode, qui n'est peut-être pas aussi exacte que celle préconisée par *O. Brunck*, est néanmoins tout à fait suffisante pour notre étude nécessitant surtout des résultats parfaitement comparables entre eux.

¹⁾ *O. Brunck*, B. **33**, 1832 (1900).

²⁾ *Treadwell* (Lehrb. anal. Chem. t. **2**, 573 (1919)) a également soumis cette méthode à une étude, de même que *Riesenfeld* (loc. cit.) qui recommande d'ajouter de l'acide.

Remarque: Il arrive souvent qu'au moment de l'acidulation, il se produise un dépôt plus ou moins abondant d'iode. Nous avons alors ajouté un excès d'iodure de potassium jusqu'à dissolution du précipité, puis nous avons procédé à la titration comme à l'ordinaire.

Le choix du dissolvant. — En possession d'un appareillage permettant de produire de l'ozone à diverses concentrations, nous avons à rechercher les dissolvants de l'ozone les mieux appropriés au but poursuivi, qui était d'étudier l'action, sur un corps oxydable, de l'ozone soit sous forme de solution dans ce même dissolvant, soit sous forme gazeuse.

Les dissolvants à considérer doivent répondre à certaines conditions, à savoir: ne pas être ou être très peu attaqués par l'ozone, présenter un point d'ébullition suffisamment bas pour permettre la séparation du produit d'oxydation formé (dans le cas que nous avons étudié, la vanilline) en distillant le dissolvant; présenter un point de congélation assez bas pour que des opérations puissent être conduites à des températures inférieures à 0°. Toutes ces qualités ainsi que nous l'avons reconnu, ne se trouvent pas réunies d'une façon très satisfaisante dans le même dissolvant.

La bibliographie nous a fourni les noms de certains dissolvants déjà utilisés dans des recherches antérieures, relatives aux oxydations à l'aide de l'ozone. Tels sont par exemple, le chloroforme, le tétrachlorure de carbone, l'hexane, le benzène, l'acide acétique, l'acétone, la méthylcétone, le phosgène et l'éther de pétrole. Entre tous ces dissolvants, le tétrachlorure de carbone et le chloroforme ont été les seuls qui se soient montrés réellement utilisables pour notre travail; et encore, ainsi qu'on le verra, le chloroforme a-t-il dû être éliminé.

*Fischer et Tropsch*¹⁾ ont constaté que l'ozone se dissout dans le tétrachlorure de carbone en donnant des solutions bleues. Ils ont reconnu, ce qui était d'ailleurs à prévoir, que la quantité d'ozone dissous est proportionnelle à la concentration en ozone de l'atmosphère gazeuse surmontant le dissolvant, l'abaissement de température favorisant la dissolution.

Dans nos essais, nous sommes arrivés aux mêmes résultats et nous avons en particulier mis à profit cette propriété pour déterminer le titre en ozone des solutions de ce corps dans le tétrachlorure de carbone. A cet effet, on déplace l'ozone en y faisant barboter un courant gazeux qui l'entraîne dans une solution d'iodure de potassium.

Voici quelques indications sur le mode d'obtention des solutions d'ozone dans le tétrachlorure de carbone. On détermine d'abord la teneur en ozone du gaz circulant dans le tétrachlorure, en le faisant circuler pendant un certain temps (10 minutes avant et 10 minutes après l'expérience pour obtenir une moyenne) dans une solution d'iodure de potassium soumise ensuite à l'analyse. Pour la préparation de la solution d'ozone, le mélange ozoné est dirigé dans une ampoule de forme

¹⁾ B. 50, 765 (1917).

spéciale représentée en R (fig. 1) qui contient 15 centimètres cubes de tétrachlorure de carbone, jusqu'à saturation du liquide en ozone; la fin de l'opération, dont la durée ne dépasse pas une demi-heure environ, est marquée par la coloration en brun foncé d'une solution d'iodure de potassium placée à la suite dans un absorbeur.

Lorsqu'il s'agissait de préparer des solutions d'ozone ou d'opérer des oxydations avec l'ozone à des températures inférieures à -20° , on a eu recours quelquefois à la disposition représentée par la fig. 2.

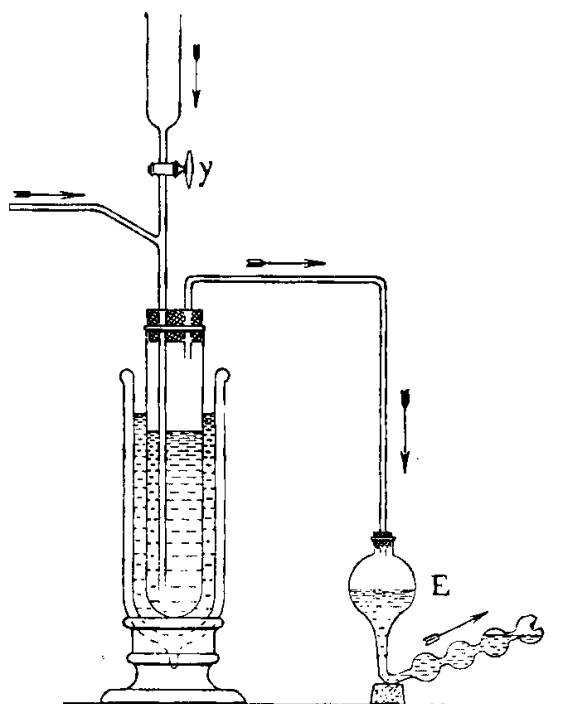


Fig. 2

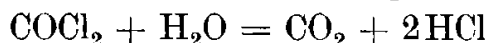
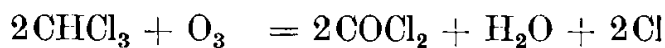
Dans le tableau ci-après, on trouvera les teneurs en ozone de diverses solutions ainsi préparées.

Nature du mélange	Concentration en ozone du mélange		Température de saturation	Ozone dis- sous dans 100 parties de CCl_4	Nombre de cm^3 d'ozone dissous dans 100 cm^3 de CCl_4
	en poids	en volume			
Air-ozone	11,19	7,47	0°	0,031	23,79
	11,94	7,97	0°	0,029	22,21
	11,76	7,85	-20°	0,040	30,93
	11,76	7,85	-20°	0,041	31,75
Oxygène- ozone	15,67	10,47	0°	0,038	29,30
	16,41	10,94	0°	0,048	36,00
	19,08	12,74	0°	0,052	39,47
	20,22	13,50	0°	0,058	44,64
	22,70	15,22	0°	0,065	49,96

Ces chiffres montrent que, même en utilisant un gaz relativement très concentré en ozone et en maintenant le tétrachlorure à une température de -20° , les concentrations en ozone de la solution sont très faibles.

Le tétrachlorure de carbone, à cause de son point de fusion, ne permet pas de descendre au-dessous de -20° . Désirant opérer à des températures inférieures, nous avons préparé des solutions d'ozone dans le chloroforme en procédant de même que pour les solutions dans le tétrachlorure de carbone.

En réalisant la saturation à -60° , nous avons obtenu des solutions colorées en bleu intense. Mais en effectuant le dosage de l'ozone mis en œuvre, et de l'ozone récupéré, nous avons reconnu la perte d'une notable quantité de ce corps, ce qui démontre une attaque assez marquée du chloroforme par l'ozone. La réaction entre ces deux corps s'exprime par les équations suivantes :



Nos mesures ayant montré en outre que, toutes choses égales, le chloroforme dissolvait moins d'ozone que le tétrachlorure de carbone, nous avons dû nous limiter à l'emploi du tétrachlorure comme milieu réactionnel pour l'oxydation de l'isoeugénol par l'ozone.

Dosage de la vanilline. Il nous importait d'avoir un moyen de dosage de la vanilline nous fournissant des renseignements exacts sur les quantités formées de ce produit sans avoir à l'isoler à l'état de grande pureté. La purification nécessiterait en effet des séries de cristallisations, toujours accompagnées de pertes et ces pertes, si minimes soient-elles, ne seraient sans doute pas négligeables vis-à-vis des petites quantités de vanilline obtenues dans nos opérations.

Nous avons été conduits à adopter pour le dosage de la vanilline le mode opératoire suivant inspiré des indications contenues dans un ouvrage traitant des essais sur les matières alimentaires¹⁾.

L'oxydation terminée, la solution de vanilline dans le tétrachlorure de carbone est distillée au bain-marie. Le résidu est repris par l'éther; on ajoute ensuite à cette solution une solution de bisulfite de soude saturée et on agite. Après repos, on sépare la couche de bisulfite et on traite à nouveau la couche étherée par du bisulfite frais; l'opération est recommencée quatre fois. Les solutions bisulfitiques réunies sont ensuite décomposées par l'acide sulfurique à 50%, la vanilline mise en liberté est extraite à l'éther. On distille cette solution étherée au bain-marie. La vanilline restante est dissoute dans l'eau et la solution décolorée au noir animal. On la verse dans un flacon jaugé de 100 cm³ et complète le volume avec de l'eau distillée.

¹⁾ Manuel suisse des denrées alimentaires. Berne 1919. 266. Exposé de la méthode de *Th. von Fellenberg*.

La vanilline est dosée sur une partie aliquote par la méthode colorimétrique dont le principe est le suivant:

Si l'on ajoute de l'acide sulfurique concentré dans une solution aqueuse de vanilline additionnée d'un peu d'alcool à 95° contenant 1% d'alcool butylique, il se forme une coloration violette caractéristique. En préparant une échelle colorimétrique avec des solutions renfermant des quantités croissantes de vanilline, il nous a été possible par comparaison des teintes, de trouver assez exactement la teneur en vanilline de nos solutions d'isoeugénol soumises à l'ozonation et de déterminer ainsi le rendement de cette dernière opération.

II. ÉTUDE DE LA PRÉPARATION DE LA VANILLINE.

Dans l'introduction, nous avons eu l'occasion déjà de rappeler que cette oxydation avait fait l'objet de réalisations industrielles. Sur le succès de cette application les données bibliographiques ne sont pas concordantes. Selon certains auteurs, l'oxydation industrielle de l'isoeugénol par l'ozone aurait été abandonnée¹⁾. Selon d'autres informations²⁾, la fabrication de la vanilline par l'ozone aurait pris de nouveau de l'intérêt aux Etats-Unis, grâce à des conditions de travail aboutissant à réduire les pertes dues à la résinification, car ces pertes sont une des principales causes de la diminution des rendements. On a préconisé notamment pour empêcher cette résinification, un procédé³⁾ consistant à soumettre à l'action de l'ozone une émulsion d'isoeugénol dans une solution de bisulfite de soude; la vanilline formée passant alors immédiatement dans la combinaison bisulfitique. Il a été également question⁴⁾ de conduire l'oxydation de l'isoeugénol dans un solvant à point d'ébullition élevé, mais nulle part, ainsi que nous l'avons remarqué dans l'introduction, on ne trouve d'indication précise sur les quantités d'ozone consommé dans les opérations. Bien plus, certaines des conditions prescrites dans les brevets, notamment l'ozonation à chaud, — et nous avons déjà relevé ce point dans l'introduction, — paraissent même contraires à une utilisation rationnelle de l'ozone⁵⁾.

Résultats obtenus. Il a été tout d'abord procédé à une série d'essais préliminaires consistant à mettre des solutions d'ozone dans le tétra-

¹⁾ Voir à ce sujet *Ullmann*, Enzyklopädie der technischen Chemie, **8**, 649.

²⁾ Journal of the Soc. of Chem. Ind. [4] **41**, 69 (1922).

³⁾ *E. C. Spurge*, D.R.P. 192565; U.S. Pat. 829 100.

⁴⁾ B. F. 421 784 (1909).

⁵⁾ Le Prof. *F. Fichter* a bien voulu nous faire savoir que, selon les résultats obtenus dans ses recherches relatives à l'oxydation électrochimique de l'isoeugénol, la résinification n'était pas imputable à l'oxydant, mais à la molécule même de l'isoeugénol. Celle-ci possède deux points faibles: l'hydroxyle phénolique et la double liaison. C'est ainsi que l'oxydation électrochimique du méthyl-isoeugénol, d'où l'hydroxyle a disparu par l'alcoylation, s'accomplit avec de très bons rendements. Nous aurons sans doute l'occasion de vérifier cette interprétation pour l'oxydation au moyen de l'ozone, en soumettant, comme le suggère le Prof. *F. Fichter*, le méthyl-isoeugénol à l'ozonation.

chlorure de carbone en présence de solutions d'isoeugénol dans ce même dissolvant. Nous voulions de cette façon nous rendre compte des particularités de l'ozonation ainsi conduite. Mais, en raison des concentrations très faibles en ozone des solutions de tétrachlorure saturées en O_3 , les quantités de vanilline obtenues ont été trop faibles pour servir de base à une étude du rendement de l'oxydation ainsi pratiquée.

Dans les essais ultérieurs et en suivant le mode opératoire décrit plus haut, nous avons soumis à une étude systématique la production de la vanilline, telle qu'elle s'accomplit lorsqu'on fait barboter un gaz ozoné dans une solution d'isoeugénol dans le tétrachlorure de carbone. Les facteurs intéressant l'ozonation qui ont été plus particulièrement pris en considération dans notre étude sont la température de l'opération et la concentration de l'ozone, dans le gaz ozoné.

Les résultats obtenus sont résumés dans les tableaux suivants, dans lesquels le chiffre significatif est ce que nous avons appelé le rendement de l'ozonation. Lors du passage du gaz ozoné dans la solution d'isoeugénol, une partie de l'ozone est consommé dans l'ampoule à réaction; une autre se retrouve dans les absorbeurs placés après¹⁾. La partie consommée elle-même se répartit en trois fractions: une fraction utile, celle portée sur la transformation de l'isoeugénol en vanilline; une 2ème fraction absorbée par d'autres réactions chimiques (notamment la formation des résines) et une 3ème fraction correspondant à l'ozone décomposé spontanément dans le barbotage. Cela posé, le rendement de l'ozonation, et le terme se justifie de lui-même, désigne la fraction de l'ozone consommé (exprimée en %) qui a servi à la formation de la vanilline.

Les conditions communes de travail à tous ces essais sont le débit du courant gazeux ozoné, 5 litres par heure; le système soumis à l'ozonation, 3 grammes d'isoeugénol dissous dans 100 cm³ de CCl_4 .

Tableau 1

No. de l'essai	Temp. de l'ampoule à réaction	Concentration de l'ozone		Durée de l'expé- rience	Ozone consommé en gr.	Vanilline formée en milligr.	Ren- dement de l'ozo- nation
		en poids	en volume				
I	-15°	4,9%	2,95%	215 min.	1,144	350	19,2%
II	-15°	5,3%	3,19%	270 ..	1,485	400	17,1%
III	0°	4,7%	2,83%	284 ..	1,405	300	13,2%
IV	+20°	4,9%	2,95%	300 ..	1,543	250	10,2%
V	+50°	5,2%	3,13%	285 ..	1,584	200	7,9%

On remarque, tout particulièrement en considérant les expériences II, III et V, de durées sensiblement égales, que le rendement de l'ozonation diminue très fortement avec l'accroissement de la température. Cette

¹⁾ Dans nos essais la proportion d'ozone retrouvée dans ces absorbeurs a toujours été faible, relativement à la proportion consommée.

diminution se manifeste d'ailleurs par la production de résines qui est d'autant plus marquée que la température est plus élevée.

Tableau 2

No. de l'essai	Temp. de l'ampoule à réaction	Concentration de l'ozone		Durée de l'expé- rience	Ozone consommé en gr.	Vanilline formée en milligr.	Ren- dement de l'ozo- nation
		en poids	en volume				
I	-15°	12,0%	8%	110 min.	1,621	500	19,5%
II	-15°	12,2%	8,13%	60 „	1,038	300	18,2%
III	-15°	12,2%	8,13%	60 „	1,044	300	13,2%
IV	0°	12,0%	8%	120 „	1,623	300	11,6%
V	0°	10,5%	7%	140 „	2,534	300	7,4%
VI	+20°	11,7%	7,80%	190 „	2,530	100	2,5%
VII	+50°	11,7%	7,80%	200 „	2,644	80	1,9%

La diminution du rendement apparaît d'une façon particulièrement nette en considérant les expériences I et IV de durées à peu près identiques.

Tableau 3

No. de l'essai	Temp. de l'ampoule à réaction	Concentration de l'ozone		Durée de l'expé- rience	Ozone consommé en gr.	Vanilline formée en milligr.	Ren- dement de l'ozo- nation
		en poids	en volume				
I	-15°	18,6%	12,40%	90 min.	1,881	600	20,2%
II	0°	15,6%	10,40%	90 „	1,595	500	19,8%
III	0°	18,9%	12,60%	90 „	1,885	500	16,8%
IV	+20°	16,7%	11,13%	90 „	1,772	300	10,7%
V	+50°	17,5%	11,67%	90 „	1,853	200	6,8%

Tous les essais de cette série ont porté sur des durées identiques. Dans ces conditions de comparabilité complète, on notera que le rendement devient à peu près 3 fois plus élevé lorsque la température à laquelle s'effectue l'ozonation, passe de +50° à -15°.

Si la température exerce un effet très marqué sur le rendement de l'ozonation, il n'en est pas de même de la concentration en ozone du gaz ozoné, comme le prouvent les chiffres ci-après :

Numéro de l'essai	Temp. de l'ampoule à réaction	Concentration de l'ozone		Durée de l'expérience	Rendement de l'ozonation
		en poids	en volume		
I	-15°	12	8	110 min.	19,5
II	-15°	18,6	12,4	90 „	20,27
III	0°	15,6	10,4	90 „	19,8
IV	0°	18,9	12,8	90 „	16,8

Comparant les essais I et II, dont les durées sont légèrement différentes il est vrai, on constate une faible amélioration du rendement lorsque la concentration de l'ozone passe de 8 à 12% en volume. A 0° par contre, l'élévation de la concentration de l'ozone entraîne une légère diminution de rendement. Il est permis de conclure en tous cas de ces quelques résultats qu'il n'y a pas, au point de vue du rendement de l'ozonation, de désavantage très marqué à augmenter la concentration de l'ozone.

RÉSUMÉ.

Dans une introduction, nous montrons l'intérêt qu'il y a à reprendre méthodiquement l'étude de l'ozone comme agent d'oxydation.

Les recherches consignées dans ce premier mémoire ont trait à la production de la vanilline que nous avons étudiée à l'aide d'un appareillage et d'un mode opératoire appropriés.

Il en ressort comme principal résultat que, contrairement aux conditions préconisées jusqu'à présent pour l'oxydation de l'isoeugénol, l'ozone est d'autant mieux utilisé que l'on opère à des températures plus basses. Il y aurait aussi avantage à utiliser un gaz ozoné plus concentré qu'on ne l'a fait; on accélérerait ainsi l'oxydation sans que le rendement en soit sensiblement diminué.

En adoptant ces conditions de travail pour la production de la vanilline, on profiterait des progrès récents effectués dans la technique du froid et dans la fabrication de l'ozone. Grâce à ces progrès, en effet il devient possible d'obtenir de l'ozone avec de bons rendements, de conserver ce corps et de le faire agir à froid à des concentrations relativement élevées.

Ces recherches ont bénéficié d'une subvention accordée par l'*Aluminium-Fonds Neuhausen*. Nous nous permettons d'exprimer ici nos plus vifs remerciements au Comité de cette Fondation.

Laboratoire de chimie technique et théorique de l'Université de Genève.

Novembre 1923.
