

erwärmt. Dann wurde mit Wasser versetzt und mit Äther ausgeschüttelt. Die mit verdünnter HCl, Sodalösung und Wasser gewaschene und über Na_2SO_4 getrocknete Ätherlösung wurde eingedampft und der Rückstand über 100 g aktiviertem Al_2O_3 nach der Durchlaufmethode chromatographisch getrennt. Die mit Petroläther-Benzol (7:3) eluierbaren Anteile gaben nach Umkrystallisieren aus Aceton 1,1 g reines Ausgangsmaterial (I). Die mit Petroläther-Benzol (1:1) abgelösten Fraktionen schmolzen roh bei 136—139°. Mehrmaliges Umkrystallisieren aus Äther-Petroläther lieferte 0,45 g farblose Prismen vom Smp. 141—142°. Die spez. Drehung betrug $[\alpha]_D^{15} = +65,5^\circ \pm 1^\circ$ ($c = 2,151$ in Chloroform).

21,5 mg Subst. zu 0,9994 cm^3 ; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{15} = +1,41^\circ \pm 0,02^\circ$

5,044 mg Subst. gaben 14,555 mg CO_2 und 4,72 mg H_2O

$\text{C}_{29}\text{H}_{46}\text{O}_3$ (442,62) Ber. C 78,69 H 10,47%

Gef. „ 78,75 „ 10,47%

Die Substanz reduziert in wenig Methanol gelöst alkalische Silberdiamminlösung bei Zimmertemperatur nicht.

Cholestandiol-(2,3) (III) und Dicarbonsäure (IV) aus (II).

0,1 g 2-Acetoxy-cholesten-(4)-on-(3) (II) wurden mit 26,5 mg $\text{PtO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ in 3 cm^3 reinstem Eisessig erschöpfend hydriert. Nach Filtration wurde eingedampft und der amorphe Rückstand mit 0,1 g KOH in 5 cm^3 Methanol 10 Minuten gekocht. Das nach üblicher Aufarbeitung erhaltene neutrale Rohprodukt (94 mg) gab aus Benzol-Petroläther Krystalle vom Smp. 150—157°, doch wurde auf eine völlige Reinigung verzichtet. Das rohe Diol (III) (94 mg) wurde mit 90 mg CrO_3 in 4,5 cm^3 Eisessig 16 Stunden bei 16° stehengelassen. Nach Eindampfen im Vakuum wurde mit verdünnter H_2SO_4 versetzt und mit Äther ausgeschüttelt. Die mit etwas Wasser gewaschene Ätherlösung wurde mehrmals mit kleinen Mengen verdünnter NaOH ausgezogen und die Auszüge mit HCl versetzt und mit Äther ausgeschüttelt. Die mit wenig Wasser gewaschenen und über Na_2SO_4 getrockneten Ätherlösungen gaben beim Eindampfen 70 mg Rückstand. Umkrystallisieren aus Äther-Petroläther lieferte farblose Körner vom Smp. 196—197°. Die nach Windaus und Uibrig¹⁾ aus Cholestanol-(3 β) bereitete Dicarbonsäure (IV) sowie die Mischprobe schmolzen ebenso. Je eine Probe der Säure aus (II) sowie aus Cholestanol-(3 β) wurden mit Diazomethan methyliert. In beiden Fällen krystallisierte der Dimethylester aus Methanol in Nadeln vom Smp. 62—64°, die Mischprobe schmolz gleich.

Die Mikroanalyse wurde bei Hrn. Dr. A. Schoeller, Berlin, ausgeführt.

Pharmazeutische Anstalt der Universität, Basel.

108. Étude des réactions secondaires de l'ozonolyse d'une liaison éthyénique

par M. Stoll et A. Rouvé.

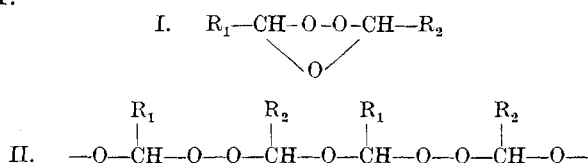
(10. V. 44.)

L'ozonolyse de corps contenant une liaison éthyénique a fait l'objet d'importants travaux de A. Rieche. Dans un récent travail publié en collaboration avec Meister et Sauthoff²⁾, Rieche a pu prouver que la liaison éthyénique fixe la molécule d'ozone en donnant deux

¹⁾ A. Windaus, C. Uibrig, B. 47, 2387 (1914).

²⁾ A. 553, 187 (1942).

sortes de produits d'addition, à savoir l'ozonide simple I et l'ozonide polymère II.



Les produits polymères (II) sont plus stables que les ozonides monomères. Les uns et les autres contiennent un atome d'oxygène actif pour chaque molécule du corps non saturé. Le dosage iodométrique en milieu d'acide acétique indique la totalité de cet oxygène actif, tandis que le dosage en solution alcoolique ne révèle que le 70 % de la quantité théorique. La quantité d'ozonide polymère formée dépend en premier lieu du dissolvant utilisé. Pour les acides oléique et élaïdique, cependant, la nature du dissolvant semble être sans influence sur la polymérisation, qui reste relativement faible.

En outre, *Rieche* et ses collaborateurs ont constaté qu'en décomposant le mélange des ozonides I et II, il se forme d'abondantes quantités d'un gaz, composé de méthane, d'hydrogène, d'oxyde de carbone et d'anhydride carbonique. Le dosage du carbone ainsi dégagé leur a permis de conclure que la dégradation d'un ozonide devait nécessairement fournir une certaine proportion de corps contenant dans leur chaîne carbonée un ou deux atomes de carbone de moins que ceux provenant de la scission normale. Pour l'ozonolyse de l'acide oléique, p. ex., ils ont pu prévoir que la quantité de carbone éliminée sous forme de gaz, aurait comme contre-partie la formation de 6 à 7 % d'un produit qui ne contiendrait que 8 atomes de carbone dans sa chaîne, au lieu des 9 atomes de chacun des produits normaux de scission. Ils n'ont pu cependant, ni isoler, ni identifier un tel produit.

Nos travaux de recherche nous ont amenés également à effectuer l'ozonolyse de certains acides gras contenant une liaison éthylénique. Nos résultats confirment et complètent ceux de *Rieche* et de ses collaborateurs, ce qui nous incite à les publier.

Pour des essais de cyclisation¹⁾, nous avions à préparer plusieurs dialdéhydes supérieurs à chaîne non ramifiée. De tels dialdéhydes, ou leurs acétals, peuvent être obtenus par électrolyse d'acides ω -aldéhydiques. Or, c'est par réduction catalytique des ozonides, selon le procédé de *Fischer, Düll et Ertel*²⁾, que l'on parvient le plus rapidement à ces aldéhydes-acides.

En appliquant cette méthode, nous avons constaté qu'il est impossible, malgré tous les soins, de réduire entièrement l'ozonide. En soumettant à l'hydrogénation catalytique une solution d'ozonide pré-

¹⁾ *Stoll et Rouvé, Helv.* **20**, 525 (1937).

²⁾ *B.* **65**, 1467 (1932).

parée par l'introduction de la quantité théorique d'ozone, l'absorption s'arrête généralement à 70 % du volume calculé pour la réduction de l'ozonide. Ce déficit dans la réduction a déjà été signalé par divers auteurs¹⁾ et le rendement en aldéhydes après l'ozonolyse suivie d'hydrogénation catalytique, ne dépasse guère 55 à 65 %²⁾. Bien entendu, on obtient également des quantités variables, en général 10 à 15 %, de parties acides, résultat normal de la scission spontanée de l'ozonide.

Une scission spontanée peut être provoquée soit par l'échauffement dû à l'hydrogénation, soit par réaction entre l'ozonide non encore réduit et l'eau engendrée par l'hydrogénation.

Cependant, on est surpris de trouver des quantités abondantes, 15 à 25 %, de parties neutres, non aldéhydiques et de caractère saturé. Nous avons pu constater la formation d'esters d'acides gras après ozonolyse d'oléate d'éthyle. D'autres indices encore nous ont fait supposer que la scission ne se produisait pas uniquement entre les atomes de carbone séparés par la liaison éthylénique, mais que ces atomes eux-mêmes pouvaient, dans une proportion assez faible il est vrai, se détacher de la chaîne de certains produits de scission normaux de l'ozonolyse. Dans notre cas, cette réaction secondaire devait fournir un acide contenant un atome de moins que l'acide pélargonique. La quantité d'acide caprylique résultant de cette scission anormale était faible par rapport à celle de son homologue. Il était donc difficile de l'isoler à l'état pur et de l'identifier avec certitude.

Par contre, on pouvait espérer saisir certains produits d'une dégradation anormale en soumettant à l'ozonolyse un corps devant fournir deux fragments différant l'un de l'autre par la longueur de leur chaîne. En remplaçant la fonction acide par la fonction alcool, il devait être encore plus aisé de séparer les produits des réactions secondaires de ceux de la scission normale.

C'est à la suite de ces considérations que nous avons examiné le comportement des acétates de brassidyle et d'érucyle envers l'ozone. Après introduction de la quantité théorique d'ozone, l'absorption d'hydrogène s'arrête, là encore, à 70 % du volume calculé. Malgré cela, le produit d'hydrogénation contient encore de l'oxygène actif en quantité non négligeable. Comme d'habitude, nous avons éliminé une petite quantité d'acides. Puis le produit de réaction neutre a été soit distillé, soit soumis à un simple chauffage, soit encore agité à l'ébullition avec une solution d'hydrogénosulfite de sodium. Nous avons constaté qu'après chacun de ces traitements thermiques ou hydrolytiques, on obtenait une nouvelle quantité de produits acides. Simultanément, on observe le dégagement d'un mélange gazeux dont la composition qualitative est celle indiquée par *Rieche*. Il faut donc admettre qu'à côté de l'ozonide monomère facile à réduire, nous avons

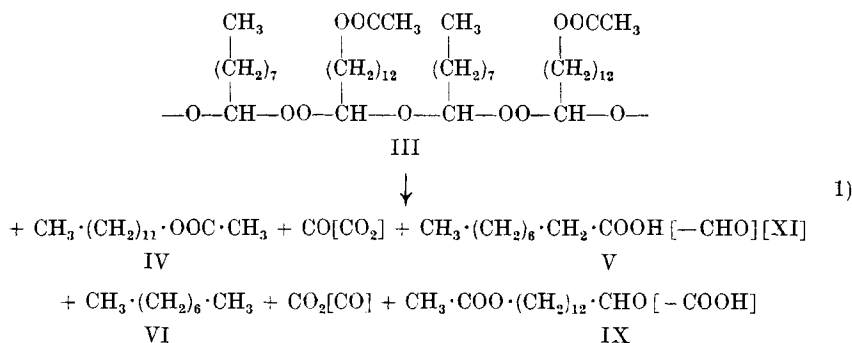
¹⁾ *Rieche* l. c.

²⁾ *Henne, Perilstein, Am. Soc.* **65**, 2183 (1943).

obtenu un ou plusieurs produits également peroxydés, qui ne peuvent être réduits par hydrogénation catalytique.

Ces produits peuvent être constitués, en partie au moins, selon la formule II de *Rieche*, correspondant aux ozonides polymères.

Au cours du traitement thermique ou hydrolytique mentionné, l'ozonide polymère III, par exemple, pourrait se décomposer selon l'équation 1), en donnant de l'acétate de lauryle IV, de l'acide pélar-gonique V ou le nonanal XI, de l'octane VI, de l'oxy-aldéhyde acé-tylé IX ou son acide, ainsi que de l'anhydride carbonique et de l'oxyde de carbone.



Effectivement, nous avons pu isoler et identifier entre 2 et 5 % d'acétate de lauryle dans les produits de réaction, ce qui confirme de façon indiscutable les prévisions de *Rieche*. L'octane n'a pas pu être séparé des dissolvants et autres produits plus ou moins volatils.

Si nous effectuons le même dédoublement avec l'ozonide de l'oléate d'éthyle nous obtenons, au lieu d'acétate de lauryle IV, du caprylate d'éthyle dont il est difficile d'isoler l'acide, étant donné sa faible proportion par rapport au mélange d'acide et d'éther pélar-gonique également produits par la réaction.

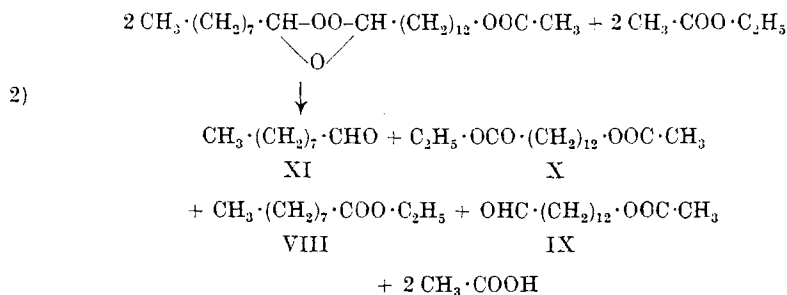
L'emploi de l'ozonolyse, selon *Fischer*, *Düll* et *Ertel*, en tant que *méthode quantitative* pour déterminer l'emplacement d'une liaison éthylénique, peut donc aboutir à des erreurs d'interprétation. Ainsi, la mise en garde de *Rieche* prend une signification particulière. Car, en supposant qu'on ait pu isoler de l'acide caprylique et en ignorant la possibilité d'un dédoublement anormal d'un ozonide II, on serait tenté d'admettre que l'acide oléique contenait 4 à 7 % d'un acide isomère, avec liaison éthylénique placée entre les atomes de carbone 8 et 9.

Aucun doute n'est possible pour l'interprétation des résultats de l'ozonolyse des acétates de brassidyle et d'érucyle. L'acétate de lauryle ne peut provenir que d'un dédoublement anormal de l'ozonide, et la dégradation de la chaîne est accompagnée d'un dégagement d'oxyde de carbone facile à constater.

Cependant, la quantité d'acétate de lauryle est relativement faible et on obtient encore d'autres produits de réaction neutres, non aldéhydiques. La réaction secondaire signalée ne permet pas d'expliquer la présence de ces derniers. Même en dosant de façon très rigoureuse la quantité d'ozone, nous avons constaté que le poids du produit d'addition obtenu en réalité, dépassait sensiblement le poids qu'on calcule théoriquement pour la fixation d'une molécule d'ozone sur une liaison éthylénique. L'indice de saponification (I. S.) de l'ozonide brut est plus élevé que celui du produit de départ, alors qu'il devrait l'être moins, si l'on admet que le groupement « ozonide » lui-même n'emploie pas de potasse. Après l'hydrogénation, l'indice de saponification du produit brut demeure pratiquement inchangé. La quantité totale de potasse nécessaire pour la saponification reste encore la même après séparation des parties aldéhydiques. Les parties neutres non combinées à l'hydrogénosulfite ont un I. S. élevé; la valeur trouvée correspond à l'augmentation de l'I. S. après ozonation. Par distillation ou par cristallisation fractionnée, et en combinant ces méthodes, nous avons pu isoler et identifier dans ces parties neutres non aldéhydiques, les esters éthyliques de l'acide pélargonique VIII et de l'acide ω -hydroxy-tridécanoïque X acétylé.

A supposer que l'acétate d'éthyle utilisé ait été complètement exempt d'alcool éthylique, ces esters n'ont pu être produits qu'avec le concours de l'acétate d'éthyle lui-même.

Le résultat final de cette action pourrait être exprimé par l'équation 2) qui donne 2 esters, VIII et X, et 2 aldéhydes, IX et XI. Simultanément une quantité équivalente d'acide acétique est mise en liberté.



Cette scission se ferait après l'introduction de l'ozone, soit au cours de l'évaporation de la solution de l'ozonide, soit pendant l'hydrogénation. Elle expliquerait l'acidité de l'ozonide et la présence d'acide acétique libre dans la solution. Après l'hydrogénation catalytique, l'indice d'acidité du produit de réaction subit une nouvelle augmentation attribuable, pensons-nous, à l'effet hydrolytique de l'eau produite par réaction de l'hydrogène sur l'ozonide.

D'après nos observations, l'acétate d'éthyle ne se comporte pas comme un dissolvant entièrement inerte au cours de l'ozonolyse; au contraire, il participe à la réaction de dédoublement et peut provoquer la scission de l'ozonide dans une certaine mesure. Il faut tenir compte de ce fait lorsqu'on procède à l'analyse par combustion d'un ozonide préparé dans de telles conditions. *Rieche* a déterminé les constantes physiques des ozonides des acides oléique et élaïdique. Ses conclusions sont peut-être exactes, mais il ne serait pas inutile de vérifier la pureté de ses ozonides. Ainsi que nous le disions plus haut, ils pourraient déjà contenir une certaine proportion des esters éthyliques des acides provenant du dédoublement.

Partie expérimentale.

a) Acétate de brassidyle et d'érucyle.

Le brassidol et l'érucol ont été préparés selon *Bouveault* et *Blanc* par réduction des esters éthyliques des acides brassidique et érucique. Nous avons travaillé d'après le procédé modifié par *Bleyberg* et *Ulrich*¹⁾, et nous avons obtenu le 88% du rendement théorique. Nous n'avons récupéré que 3% de l'acide mis en œuvre, ce qui signifie que seule une très petite quantité d'ester échappe à l'action réductrice du sodium. 8,7% de produit se trouvent à l'état de corps neutre non distillable.

Brassidol:	p. d'éb.	0,05 mm	175—177°	p. de f.	52—53°	
Acétate de brassidyle:	p. d'éb.	0,01 mm	176—177°	p. de f.	29—29,5°;	$d_4^{33} = 0,8543$
Erucol:	p. d'éb.	0,01 mm	166—168°	p. de f.	31—32°;	$d_4^{33} = 0,8416$
Acétate d'érucyle:	p. d'éb.	0,01 mm	168—169°	p. de f.	2—5°;	$d_4^{21,2} = 0,8664$

Les deux acétates sont solubles dans l'acétate d'éthyle, mais l'acétate de brassidyle cristallise abondamment dès qu'on abaisse la température de la solution au-dessous de 5°. Pour pouvoir effectuer l'ozonolyse à plus basse température, nous avons utilisé l'acétate d'érucyle, nettement plus soluble que son isomère. La solution à 80 gr./litre peut être refroidie jusqu'à -18°, sans cristallisation notable.

b) Oléate d'éthyle.

L'acide oléique technique a été estérifié d'après les méthodes courantes et le produit neutre fractionné deux fois.

p. d'éb.	0,01 mm	143—145°	$d_4^{17,5} = 0,8738$	$n_D^{20} = 1,4515$		
$C_{20}H_{38}O_2$	Calculé C	77,4	H 12,3 %	I.A. = 0	I.S. = 180,5	I.E. = 180,5
	Trouvé „	77,36	„ 12,23%	„ = 0,3	„ = 181,1	„ = 180,8

c) Généralités concernant l'ozonolyse.

L'acétate d'éthyle employé comme dissolvant a été lavé à neutralité, puis distillé sur chlorure de calcium.

L'oxygène ou l'air a été mesuré au compteur à gaz, séché par barbotage dans l'acide sulfurique concentré et par passage dans des tubes contenant du pentoxyde de phosphore. Après avoir traversé les effluveurs, le gaz ozoné a été séché une dernière fois sur pentoxyde, puis refroidi à -80° dans un tube placé dans un vase de *Dewar*. Nous avons parfoix constaté la présence de cristaux d'anhydride azotique dans ce petit réfrigérant. Pour le traitement de plus grandes quantités, un agitateur assurait le mélange de la solution en même temps qu'une réfrigération plus intense. Le gaz ozoné était dispersé dans la solution par de multiples petits trous, tous de même diamètre. L'introduction

¹⁾ B. 64, 2504 (1931).

d'ozone terminée, la solution encore froide a été aspirée dans un ballon à hydrogénation contenant le catalyseur, composé de palladium précipité sur sulfate de baryum, à raison de 7,5% de Pd. Le catalyseur peut être réutilisé pour les opérations suivantes.

Les analyses du gaz contenant l'ozone ont été faites par voie iodométrique¹⁾, dans des ampoules jaugées dont le volume était voisin de 750 cm³.

d) *Ozonolyse de l'oléate d'éthyle.*

20 gr. d'oléate d'éthyle ont été dissous dans 200 cm³ d'acétate d'éthyle. Nous avons fait passer dans cette solution, refroidie à -40°, un courant d'oxygène ozoné jusqu'à l'apparition d'un léger excès d'ozone à la sortie. La solution a été hydrogénée en présence de 0,2 gr. de catalyseur de palladium. Après 40 heures, 960 cm³ d'hydrogène ont été absorbés, c.-à-d. 69% de la quantité théorique. Après avoir chassé le dissolvant au vide dans un bain-marie chauffé à 50°, nous avons obtenu 22,35 gr. de produit de réaction qui avaient un indice d'acide de 66,5. Par lavage au carbonate, nous avons pu extraire 3,55 gr. d'acides qui contenaient un peu d'acide acétique ainsi qu'un mélange d'acide pélargonique et de monoester azélaïque.

17,55 gr. de produit neutre ont été versés dans 60 cm³ d'une solution concentrée d'hydrogénosulfite de sodium, chauffée à 95° dans un récipient assez vaste muni d'une bonne agitation mécanique. La réaction était intense, accompagnée d'un dégagement gazeux et de formation de mousses abondantes. La combinaison hydrogénosulfitique était soluble dans l'hydrogénosulfite chaud et ne cristallisa qu'après refroidissement du mélange. Celui-ci fut ensuite délayé dans un grand volume d'éther. Par décantation suivie de filtration et de lavages à l'éther jusqu'à épuisement, nous avons obtenu d'une part 21,4 gr. de combinaison hydrogénosulfitique séchée, d'autre part 4,1 gr. de parties non combinées à l'hydrogénosulfite et ne réagissant plus dans un second traitement avec 10 cm³ de solution chaude du réactif. Dans ces 4,1 gr. de produit non combiné, nous avons isolé 0,45 gr. d'acide, engendré pendant les traitements à l'hydrogénosulfite et possédant les indices suivants: I.A. = 333; I.S. = 443; I.E. = 110, et 3,35 gr. de produit neutre possédant une forte odeur fruitée. Ces parties non aldéhydiques ont été distillées et séparées en plusieurs fractions. 0,6 gr. de têtes distillaient sous 8 mm entre 68—120°; $d_4^{20} = 0,8724$. L'indice de saponification était voisin des indices calculés pour le caprylate et le pélargonate d'éthyle, un peu trop bas toutefois, en raison de la présence de 0,05 à 0,01 gr. de parties non saponifiables, isolées dans la suite.

$C_{10}H_{20}O_2$	Calculé	I.A. = 0	I.S. = 326	I.E. = 326
$C_{11}H_{22}O_2$	„	„ = 0	„ = 301	„ = 301
	Trouvé	„ = 4,7	„ = 298	„ = 293

Après la saponification, nous avons isolé 0,5 gr. d'acide à odeur piquante, fondant après distillation entre 0 et 1°. Dans le mélange d'acides provenant du produit brut de l'hydrogénation (3,55 gr.) il nous avait été facile d'isoler l'acide pélargonique presque pur, fondant entre 10 et 12°. Il est donc probable que les têtes du produit non combiné à l'hydrogénosulfite sont constituées par un mélange d'ester caprylique et pélargonique, difficile à séparer par distillation lorsqu'on ne dispose que de petites quantités.

Les 21,4 gr. de combinaison hydrogénosulfitique, traités par du formol, ont fourni 12,5 gr. de produit neutre aldéhydique. En fractionnant dans le vide, nous avons séparé sans difficulté le nonanal, p. d'éb. 80—85° sous 9 mm., et le nonanal-(9)-oate-(1) d'éthyle, distillant à 143—146° sous 9 mm. La séparation de ces corps s'est faite sans qu'on ait pu constater la présence d'une fraction intermédiaire de quelque importance.

e) *Ozonolyse d'acétate de brassidyale.*

20 gr. d'acétate de brassidyale ont été dissous dans 200 cm³ d'acétate d'éthyle. Après avoir refroidi cette solution jusqu'à 4°, nous avons commencé à introduire de l'oxygène ozoné. Puis, en fonction de la formation de l'ozonide, la température a pu être abaissée jusqu'à -15°, sans qu'il y ait eu de cristallisation notable.

¹⁾ D'après la méthode de Schönbein, voir F. P. Treadwell, IIe volume, 7e édit., p. 572.

Après 9 heures d'introduction lente, l'odeur d'ozone apparaissait nettement à la sortie et l'essai a été interrompu. La solution de l'ozonide a été soumise à l'hydrogénation en présence de 0,1 gr. de catalyseur de palladium.

797 cm³ d'hydrogène, correspondant à 68% de la quantité théorique, ont été absorbés après 14 heures. Après séparation, nous avons isolé 2,4 gr. d'acides et 19,2 gr. de produit neutre. Distillé, ce produit neutre donnait les deux fractions aldéhydiques résultant de la scission de l'ozonide. Mais nous avons observé une certaine décomposition pendant cette distillation. Le produit moussait énormément et tendait à déborder par suite d'un dégagement gazeux persistant. En dehors des deux produits principaux, nous avons obtenu 2,9 gr. d'une fraction intermédiaire, distillant entre 135—140° sous 10 mm. En examinant ce produit, nous avons trouvé qu'il se composait d'un acide et d'un produit neutre qui ne pouvaient être entièrement séparés par distillation. L'acide fondait entre 8° et 11,5°, et donnait une amide: p. de f. 97,5—98,3° qui, mélangée avec l'amide de l'acide pélargonique, ne donnait aucun abaissement du point de fusion. Le produit neutre fondait vers 1° et distillait de 139° à 140° sous 9 mm.

$$d_4^{21,6} = 0,8652 \quad n_D^{23,2} = 1,4279$$

4,066 mgr. subst. ont donné 10,95 mgr. CO₂ et 4,50 mgr. H₂O

C₁₄H₂₈O₂ Calculé C 73,7 H 12,3 % I.S. = I.E. = 245,5

Trouvé „ 73,46 „ 12,38% „ = „ = 241,5

C'est l'acétate de lauryle qui a donné, par saponification, de l'alcool laurique; p. de f. 24—25°, $d_4^{20,8} = 0,8345$. Le produit neutre de la saponification a donné un 3,5-dinitrobenzoate, p. de f. 60,5°, identique au dinitro-benzoate d'alcool laurique de provenance connue.

Dans un nouvel essai, nous avons pu constater que le produit neutre isolé après l'hydrogénation dégageait d'abondantes quantités de gaz à partir de 90°, et encore plus à partir de 100 à 120°, lorsqu'il était chauffé dans un appareil fermé et évacué¹⁾. L'oxyde de carbone prédominait dans le gaz que nous avons recueilli.

Le dégagement du gaz dû à ce traitement thermique était accompagné d'une décomposition partielle du produit neutre de l'ozonolyse, fournissant encore 1,7 gr. d'un mélange d'acide pélargonique et d'acide acétyl- ω -hydroxy-tridécanoïque. En distillant le produit neutre de la décomposition thermique, nous avons obtenu également la fraction intermédiaire séparant les deux fractions aldéhydiques principales. Nous y avons retrouvé l'acétate de l'auryle, à côté d'un petit reste d'acide pélargonique.

f) Ozonolyse de l'acétate d'érucyle.

Une solution de 20 gr. d'acétate d'érucyle dans 250 cm³ d'acétate d'éthyle a été refroidie à -15°. En 2 heures 36 minutes nous y avons introduit 57 litres d'oxygène ozoné contenant 2,1% d'ozone en volume. Immédiatement après l'apparition d'ozone à la sortie, la solution de l'ozonide a été hydrogénée en présence de 0,2 gr. de catalyseur de palladium. 700 cm³ d'hydrogène ont été absorbés après 23 heures, soit le 59% du volume théorique. Après élimination du catalyseur et du dissolvant, nous avons obtenu 23,4 gr. de produit de réaction brut, non volatil dans le vide à environ 25°. 20 gr. de C₂₄H₄₈O₂ devaient absorber 2,62 gr. d'O₃, pour donner 22,6 gr. d'ozonide. Après lavage à l'eau et au carbonate, nous avons isolé 19,2 gr. de produit neutre et 3,4 gr. d'acides. L'acide était composé d'un mélange équimoléculaire d'acide pélargonique et d'acide acétyl- ω -hydroxy-tridécanoïque, pour lequel nous avons trouvé les indices suivants: I.A. = 262, I.S. = 369, I.E. = 107. Pour le mélange moléculaire C₉H₁₈O₂ + C₁₅H₂₈O₄, on devait obtenir: I.A. = 260,5, I.S. 391, I.E. = 130,2.

Le produit neutre a été traité à l'hydrogénosulfite comme indiqué précédemment. Par extraction à l'éther, nous avons isolé 3,7 gr. de produit neutre non combiné à l'hydrogénosulfite et 0,95 gr. d'acide (I.A. = 182, I.S. = 326,5).

¹⁾ Briner, Denzler, Paillard, *Helv.* **16**, 804 (1933) et C. Denzler, thèse N° 934 de l'Université de Genève.

La combinaison hydrogénosulfitique, décomposée à l'abri de l'air par 50 cm³ de formol, nous a donné 13,2 gr. de produit aldéhydique neutre, se séparant à la distillation en 4,5 gr. de nonanal, p. d'éb. _{11 mm} 78—87°, $d_4^{22,6} = 0,8264$ et 7,3 gr. d'acétate de tridécanol-(1)-al-(13), p. d'éb. _{0,01 mm} 126—130°, $d_4^{27,5} = 0,9274$, fondant entre 25—27,5°.

Les 3,7 gr. de produit neutre non aldéhydique ont été distillés dans un très bon vide (0,01 mm), pour éviter toute décomposition thermique, et séparés en 4 fractions :

I. p. d'éb. _{0,01 mm}	50—105°	1,1 gr.	$d_4^{19} = 0,8752$	fond dès -10°
II. p. d'éb. _{0,01 mm}	105—135°	1,2 gr.	$d_4^{18} = 0,9219$	p. de f. 13—15°
III. p. d'éb. _{0,01 mm}	140—145°	0,65 gr.	$d_4^{32,5} = 0,8995$	p. de f. 33—40°
IV. p. d'éb. _{0,01 mm}	145—230°	0,35 gr.	$d_4^{43} = 0,8704$	p. de f. 30—40°
Résidu:		0,2 gr.		

La fraction I se composait d'un mélange de 0,55 gr de pélargonate d'éthyle impur, p. d'éb. _{15 mm} 72—135°, $d_4^{18,2} = 0,8670$, et de 0,5 gr. d'acétate de lauryle, p. d'éb. _{15 mm} 140—145°, $d_4^{18,2} = 0,8752$, p. de f. -5 à -2°. Ce dernier, encore impur, contenait 15 à 20% d'acide pélargonique libre. En le neutralisant et en le saponifiant, nous en avons isolé l'alcool laurique, identifié comme précédemment.

Dans la fraction II, nous avons également trouvé un peu d'acétate de lauryle et beaucoup d'acétyl- ω -hydroxy-tridécanoate d'éthyle. Les fractions III et IV contenaient surtout de l'acétate de béhényle ainsi qu'un peu d'acétate d'érucyle.

g) *Analyse des produits non aldéhydiques provenant de l'ozonolyse-réduction de l'acétate d'érucyle.*

170 gr. d'acétate d'érucyle traités comme l'oléate d'éthyle ont donné, après séparation, 41,6 gr. de produit neutre qui ne se combinait plus à l'hydrogénosulfite. Par une série de cristallisations à basse température suivies de fractionnements, nous avons pu établir que ce produit contenait approximativement: 22% de pélargonate d'éthyle, 6—7% d'acétate de lauryle, 39% d'acétyl- ω -hydroxy-tridécanoate d'éthyle et 32% d'acétate de béhényle.

Le pélargonate d'éthyle se trouvait dans les fractions incongelables.

p. d'éb. _{9 mm}	98—99°	$d_4^{19} = 0,8646$	$n_D^{19} = 1,4225$
C ₁₁ H ₂₂ O ₂	Calculé C 70,9 H 11,8 %	I.A = 0	I.S = 301 I.E = 301
	Trouvé „ 70,79 „ 11,69%	„ = 0,3	„ = 303 „ = 302,7

La saponification de cet ester a permis d'isoler l'acide pélargonique, p. de f. 12—13°. L'acétyl- ω -hydroxy-tridécanoate d'éthyle fondait vers 25°, mais n'a pu être obtenu à l'état pur, malgré de nombreuses cristallisations, car il retenait obstinément environ 15% d'acétate de béhényle. La séparation complète n'a pu être achevée que par une saponification qui nous a donné l'acide ω -hydroxy-tridécanoïque fondant à 78—78,5° après cristallisation dans le benzène¹⁾ et le béhénol qui fondait à 69—70°.

Enfin, en cristallisant certaines fractions dans l'éther, puis dans l'alcool, nous avons pu isoler l'acétate de béhényle qui fondait entre 46—48°, point de fusion qui n'était pas abaissé après mélange avec un produit d'origine connue.

h) *Observations analytiques concernant la préparation de l'ozonide et sa réduction catalytique.*

239 gr. d'acétate d'érucyle dissous dans 3 litres d'acétate d'éthyle ont été traités à -16° par 638 litres d'air ozoné contenant environ 2% d'ozone en volume. Pendant les 23 heures d'introduction ininterrompue, nous avons prélevé et analysé 12 échantillons de gaz. D'après la moyenne de ces analyses, 28,2 gr. d'ozone ont été introduits, alors qu'il en fallait 31,3 gr. A trois reprises nous avons prélevé 10 cm³ de la solution et vérifié

¹⁾ Helv. 12, 480 (1929). Chuit et Hausser indiquent pour ce produit un p. de f. de 79° et même de 79,5°.

sa teneur en oxygène actif. Le dosage a été fait en laissant écouler le contenu de la pipette dans un mélange de 5 cm³ de solution aqueuse d'iodure de potassium à 30% et de 10 cm³ d'acide acétique glacial. De cette façon, on obtenait, en général, une solution homogène et l'oxygène actif réagissait assez rapidement avec l'iodure de potassium. Au bout d'une heure, et après avoir dilué par de l'eau et acidulé par de l'acide sulfurique, l'iode mis en liberté a été titré par une solution de thiosulfate 0,1 normale. Le tableau I indique les valeurs trouvées pour l'oxygène actif, exprimé en gr. d'ozone, d'une part dans le gaz, d'autre part dans la solution. Ces résultats concordaient assez bien.

Tableau I.

Durée de l'introduction	Volume d'air introduit, litres:	gr. O ₃ dosé	
		dans le gaz	dans la solution
2 h 45'	73,9	3,4	3,7
17 h 34'	492,9	22,1	21,8
23 h 21'	648 ¹⁾	28,7	29,3

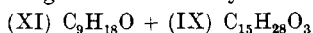
Dès la fin de l'introduction d'ozone, nous avons également déterminé les indices d'acide et de saponification du produit de réaction en procédant de la manière suivante:

10 cm³ de solution ont été prélevés dans un ballon taré et le dissolvant a été évaporé rapidement à la température ordinaire en atmosphère d'azote à pression réduite. En appliquant le vide absolu, nous avons chassé les dernières traces de dissolvant. L'ozonide brut a été pesé exactement et nous avons constaté que l'augmentation de poids, s'élevant à 22,5%, était beaucoup plus considérable que celle calculée pour l'addition d'une molécule d'ozone, augmentation qui doit être de 13,1% pour la transformation de C₂₄H₄₈O₂ en C₂₄H₄₆O₅.

D'autre part, l'ozonide brut obtenu en évaporant les 10 cm³ de solution avait les indices suivants: I. A. = 32,5, I. S. = 243²⁾. Avant l'introduction de l'ozone, nous avons trouvé: I. A. = 1,1, I. S. = 158.

L'augmentation de l'indice de saponification est considérable. Mais ce qui est frappant, c'est que cette augmentation persiste après l'hydrogénation catalytique et après le lavage à neutralité. Ce n'est qu'après traitement à l'hydrogénosulfite et séparation des parties non combinées que nous avons trouvé, pour les parties aldéhydiques, un indice de saponification à peu près normal. En analysant 10 cm³ de solution après hydrogénation, nous avons trouvé 1,55 gr. d'oxygène actif pour 100 gr. de produit de réaction non volatil; donc, 13,3% de l'ozonide ont résisté à l'hydrogénation. Dans le produit de réaction lavé au carbonate et à l'eau (211 gr.), il restait encore 0,7% d'oxygène actif, ce qui correspondait à 6% d'ozonide non réduit, et l'indice de saponification était toujours trop élevé. Même après le traitement à l'hydrogénosulfite chaud, l'analyse décelait encore une petite quantité d'oxygène actif, probablement peroxydique.

Les 149 gr. de parties aldéhydiques régénérées de la combinaison hydrogénosulfite par traitement au formol avaient un indice de saponification plus proche de la valeur normale, calculée pour un mélange des deux aldéhydes IX et XI.



Calculé I. A. = 0 I. S. = 140,8 I. E. = 140,8

Trouvé „ = 2,8 „ = 159,8 „ = 157 ³⁾

Les 47,6 gr. de parties neutres non combinées à l'hydrogénosulfite, par contre, avaient un indice de saponification très élevé: I. S. = 252. Un tel indice ne pouvait pro-

¹⁾ Environ 10 litres d'air ont été prélevés pour les dosages d'ozone.

²⁾ I. S. a été déterminé avec un léger excès de KOH éthylicoologique 0,5 normale et après 20 minutes d'ébullition au bain-marie.

³⁾ La différence provient du fait que le mélange contenait moins d'aldéhyde pèlar-gonique et davantage d'acétyl- ω -hydroxy-tridécanal.

venir que de la présence d'esters d'acides ou d'alcools inférieurs, contenant un ou deux groupes saponifiables par molécule. Ce sont ces esters qui provoquaient les indices trop élevés trouvés pour l'ozonide brut, pour le produit d'hydrogénation et pour le produit avant la séparation par l'hydrogénosulfite.

En effet, après analyse et séparation, nous avons trouvé dans les 47,6 gr. de produit non combiné à l'hydrogénosulfite, 39% d'esters éthyliques de l'acide pélargonique et de l'acide acétyl- ω -hydroxy-tridécanoïque, 29% d'acétate de béhényle et 32% d'acétate de lauryle. Ces corps, sauf l'acétate de béhényle, possèdent des indices de saponification élevés.

On peut suivre l'évolution du produit de réaction au cours du traitement effectué en comparant les résultats d'analyse consignés dans le tableau II.

Tableau II.

	Augm. de poids en %	I. A.	I. S.	I. E.	Oxy- gène actif % O ₂	Ozo- nide non réduit en %	
<i>Avant ozonolyse:</i>							
Valeurs expérimentales	0	1,1	158	156,9	—	—	1)
Valeurs théoriques	—	0	152,9	152,9	—	—	
<i>Après ozonolyse:</i>							
Valeurs expérimentales	22,5	32,5	243	210,5	10,3 ²⁾	89	
Valeurs théoriques	13,1	0	135	135	11,6	100	
<i>Après hydrogénation catalytique:</i>							
Valeurs expérimentales	7,7	50,3	223	173	1,55 ³⁾	13,3	
<i>Après lavage carbonate:</i>							
Valeurs expérimentales	—	7,8	185,5	177,7	0,7	6	4)
<i>Prod. neutre isolé de combinaison hydrogénosulfite:</i>							
Valeurs expérimentales		2,8	159,8	157	0,12	1	5)
<i>Prod. neutre non combiné à l'hydro- génosulfite:</i>							
Valeurs expérimentales		3,3	252	248,7	0,08	0,7	6)

RÉSUMÉ.

Nous avons identifié l'acétate de lauryle parmi les produits de l'ozonolyse de l'acétate de brassidyle et d'érucyle.

¹⁾ Résultats analytiques d'un autre essai.

²⁾ Oxygène actif dosé dans 10 cm³ de solution non évaporée; après évaporation de l'acétate d'éthyle, nous n'avons trouvé dans l'ozonide brut que 6,48% d'oxygène actif, correspondant à 56% d'ozonide. Cette valeur trop basse peut provenir du fait que l'ozonide a pu se décomposer pendant l'évaporation du dissolvant ou qu'il n'a pas réagi quantitativement.

³⁾ Dosage de l'oxygène actif fait dans 10 cm³ de sol. non évaporée.

⁴⁾ Analyse de 211 gr. de produit neutre obtenu après lavage au carbonate.

⁵⁾ Analyse de 149 gr. de parties aldéhydiques neutres.

⁶⁾ Analyse de 47,6 gr. de produit neutre non combinable à l'hydrogénosulfite.

Lorsque l'opération est effectuée dans l'acétate d'éthyle comme dissolvant, nous avons constaté la présence de pélargonate d'éthyle et d'acétyl- ω -hydroxy-tridécanoate d'éthyle dans les produits de réaction neutres non combinables à l'hydrogénosulfite. Le poids de l'ozonide brut dépasse sensiblement celui prévu par la théorie, et cette augmentation est accompagnée d'un accroissement anormal des indices de saponification des différents produits de réaction.

Pour expliquer ces anomalies, nous pensons devoir faire l'hypothèse d'une participation de l'acétate d'éthyle à la réaction de scission de l'ozonide.

Cette hypothèse devrait être vérifiée par une série de nouveaux essais systématiques.

Genève, Laboratoires de la Maison *Firmenich & Cie* (Succ. de *Chuit, Naef & Cie*), 28 avril 1944.

109. Quantitative Bestimmung des Gesamtlipoidgehaltes von Naturstoffen

von Rolf Reichert.

(10. V. 44.)

Unter dem Gesamtlipoidgehalt eines Naturstoffes (Tier- und Pflanzenteile, Nahrungs- und Futtermittel) ist die Gesamtheit aller Bestandteile des betreffenden Stoffes zu verstehen, welche in den sogenannten Fettlösungsmitteln (Äther, Petroläther, Benzol, Chloroform usw.) löslich sind¹⁾.

Trotz der Einführung und der anerkannten Definition des Begriffes „Lipoide“ („lipids“) durch 'The Committee on the Reform of the Nomenclature of Biological Chemistry' am internationalen Chemikerkongress in Cambridge 1925 herrscht immer noch eine Begriffsverwirrung hinsichtlich der Bezeichnung „Lipoide“. *K. Dirr*²⁾ hält es für notwendig, „dass jeder, der das Wort „Lipoide“ gebraucht, seine Definition, d. h. was er darunter versteht, wenigstens an einer Stelle klar aussprechen sollte.“ Mitschuldig an der allgemeinen Verwirrung ist der leider immer noch übliche Gebrauch des unklaren Begriffes „Rohfett“. Es ist zu wünschen, dass dieses Wort möglichst bald aus den Lehrbüchern und Veröffentlichungen verschwindet.

Ein mehr oder weniger grosser Teil der Lipoide liegt in Form von Lipoproteiden an Eiweisskörper gebunden vor. Die Fettkomponenten dieser Lipoproteide können mit den üblichen Fettlösungsmitteln nicht extrahiert werden. Bei Gesamtlipoidbestimmungen, in welchen die zu untersuchende Substanz nach dem Trocknen, ohne weitere Vorbehandlung, mit Äther extrahiert und der Abdampfrückstand als

¹⁾ *W. R. Bloor*, Chem. Reviews **2**, 243 (1925); *C. E. Sando*, Plant Physiol. **3**, 155 (1928).

²⁾ *K. Dirr* und *O. v. Soden*, Bioch. Z. **312**, 263 (1942).