

opérant l'ozonation dans l'hexane, dissolvant dans lequel l'ozonide est très peu soluble et échappe, de ce fait, aux oxydations ultérieures. L'ozonide de l'acétate de cholestérol, qui, lui, est plus soluble dans l'hexane, a été préparé par une ozonation ménagée dans ce dissolvant.

L'ozonide normal de cholestérol est un solide blanc doué d'une certaine stabilité, comme tel ou en solution; cette stabilité explique les difficultés rencontrées dans les déterminations de son oxygène actif et dans les essais de scission (ozonolyse) tentés sur lui. Néanmoins des semicarbazones, malheureusement en trop petites quantités pour être étudiées, ont pu être obtenues pour les produits de scission réductrice de l'ozonide de cholestérol par l'hydrogénosulfite de sodium et de l'ozonide d'acétate de cholestérol par le nickel-Raney.

Nous tenons à remercier Monsieur *H. Paillard* du concours qu'il nous a prêté dans ce travail.

Genève, Laboratoires de Chimie technique, théorique et
d'Electrochimie, Décembre 1945.

39. Etude de quelques propriétés physico-chimiques du cholestérol et de ses produits d'ozonation, notamment de son ozonide normal

par *M. Berenstein*, *H. Paillard* et *E. Briner*.

(27 XII 45)

Faisant suite au mémoire précédent¹⁾ relatif à une étude méthodique de l'ozonation du cholestérol, nous donnons ici quelques résultats de mesures physico-chimiques faites sur le cholestérol et ses produits d'ozonation.

Ces déterminations ont porté sur: le poids moléculaire d'un ozonide; la densité, l'indice de réfraction, le pouvoir rotatoire, la tension superficielle, la viscosité et le spectre d'absorption du cholestérol et de quelques-uns de ses produits d'ozonation²⁾.

1. Détermination du poids moléculaire de l'ozonide.

Ces mesures ont été faites sur l'ozonide dit normal du cholestérol, dont la composition centésimale correspond à celle de la formule

¹⁾ Voir *M. Berenstein*, *A. Georg* et *E. Briner*, *Helv.* **29**, 258 (1946), et pour les détails la thèse de *M. Berenstein*, Genève, 1944.

²⁾ On trouvera dans la thèse de *M. Berenstein* citée plus haut les résultats de quelques déterminations de spectres *Raman* du cholestérol et de spectres de fluorescence du cholestérol et de son ozonide normal. Ces résultats sont peu concluants et nous comptons y revenir ultérieurement. Signalons que le spectre *Raman* du cholestérol a fait l'objet de déterminations de la part de *C. Sannié* et *V. Poremski*, *C.r.* **210**, 400 (1940).

théorique $C_{27}H_{45}OH.O_3$, soit dans l'exaltone (p. de f. 50^0), soit dans le bromoforme (p. de f. $7^0,5$).

Cryoscopie dans l'exaltone¹⁾:

3,55 mg. subst. 8,125 mg. dissolvant, Δt^0 1,7, PM 541

Cryoscopie dans le bromoforme:

0,2 gr. subst. 17,5 gr. dissolvant, Δt^0 0,1, PM 1500

Calculé pour $C_{27}H_{45}OH.O_3$: 434²⁾

On voit que l'ozonide tend à l'association³⁾ et que dans le bromoforme, ce facteur d'association est voisin de 4. Notons que la cryoscopie dans l'exaltone se fait à une température supérieure à celle faite dans le bromoforme. Cette circonstance, la nature du dissolvant, le fait que les déterminations ont été exécutées sur deux ozonides normaux mais provenant de préparations distinctes, expliqueraient les discordances entre les résultats de nos mesures.

2. Densités, indices de réfraction, tensions superficielles et pouvoirs rotatoires de solutions de cholestérol et de divers produits de son ozonation.

Mesures faites avec les techniques usuelles; les tensions superficielles ont été déterminées par la méthode d'ascension capillaire, les dissolvants utilisés ont été le tétrachlorure de carbone purifié par ozonation et le chloroforme traité selon la technique de Weigert⁴⁾. A titre comparatif nous avons relevé les densités et les indices de réfraction des dissolvants purs et trouvé des valeurs concordant avec celles données dans les tables de constantes. Les produits à différents degrés d'ozonation et l'ozonide normal ont été préparés selon les indications que l'on trouvera dans le mémoire précédent. Les tableaux ci-dessous résument nos observations:

Tableau I.

Densités, indices de réfraction, tensions superficielles et pouvoirs rotatoires en solution dans le tétrachlorure de carbone

Produits	Conc. en m-moles dans 100 cm ³ CCl ₄ ⁵⁾	Densité d_4^{18}	Indices de réfraction n_D^{18}	Tension superficielle γ 18°	Pouvoir rotatoire α_D^{18} observé
CCl ₄		1,5958	1,4619	26,4	0°
Cholestérol .	20,0	1,5420	1,4679	23,6	- 3°, 56
Cholestérol .	10,0	1,5760	1,4632	23,7	- 1°, 36
Chol. 65% + Oz. 35% .	10,0	1,5782	1,4642	24,5	- 0°, 64
Chol. 30% + Oz. 70% .	10,0	1,5825	1,4641	25,8	- 0°, 69
Chol. 10% + Oz. 90% .	10,0	1,5826	1,4649	27,0	+ 0°, 52

¹⁾ Cette mesure a été effectuée par les soins de la maison *L. Givaudan S. A.* à Vernier (Genève).

²⁾ Nous avons fait plusieurs cryoscopies dans l'exaltone et le bromoforme; les résultats sont concordants pour chaque série.

³⁾ Voir à ce sujet: *Harries*, A. 410, 29 (1915); *Rieche*, *Meister* et *Sauthoff*, A. 553, 187 (1942). ⁴⁾ *F. Weigert*, *Optische Methoden der Chemie*, Leipzig 1927.

⁵⁾ Pour le calcul des concentrations indiquées, nous avons admis pour l'ozonide le poids moléculaire de 434.

Tableau II.

Densités, indices de réfraction, tensions superficielles, pouvoirs rotatoires en solution dans le chloroforme

Produits	Conc. en m-moles dans 100 cm ³ ¹⁾	Densité d_4^{18}	Indices de réfraction		Tension superf. γ 18°	Pouvoir rotatoire α_D^{18} observé
			n_D^{16}	n_D^{22}		
Chloroforme . .	—	1,4935	1,4479	—	26,2	0°
Cholestérol . . .	20	1,4561	1,4534		24,9	− 2°, 97
Cholestérol . . .	10	1,4758	1,4484	1,4480	26,4	− 1°, 57
Ozonide normal.	10	1,4810	1,4483	1,4479	26,0	− 0°, 73

Les chiffres contenus dans ces tableaux n'appellent que peu de commentaires. Signalons que les variations de propriétés physiques de ces solutions en fonction de la concentration et du degré d'ozonation ne sont pas toujours régulières. Ces irrégularités s'expliquent aisément par le fait que les ozonides sont en réalité plus ou moins polymérisés et que ce degré de polymérisation n'est pas absolument reproductible d'une expérience à une autre; en outre, comme il est impossible de les purifier par recristallisation, ils peuvent être accompagnés de produits secondaires non éliminables. Nous ferons cependant quelques remarques à propos des pouvoirs rotatoires.

Constatons qu'en solution dans le tétrachlorure de carbone, le pouvoir rotatoire diminue en valeur absolue au fur et à mesure de l'avancement de l'ozonation et que pour l'ozonide à 90 %, il s'inverse et devient positif. Nous devons mentionner cependant qu'un ozonide, résultant de l'action d'un excès d'ozone, a montré, dans des conditions semblables de concentration, une faible activité optique négative ($\alpha = -0°,40$). Ce fait est dû probablement à la formation de produits provenant d'une oxydation ultérieure de l'ozonide²⁾. D'ailleurs nos chiffres ne concordent pas avec les observations de Dorée³⁾; cet auteur et son collaborateur ont obtenu en effet des produits d'ozonation fortement dextrogyres.

Sans prétendre avoir trouvé la véritable explication de ces phénomènes observés par nous-mêmes et d'autres expérimentateurs, nous désirons émettre à cet égard une hypothèse explicative. On sait que l'activité optique du cholestérol est due à la présence de 8 centres d'asymétrie et que la saturation de sa double liaison en crée un nouveau au C₅.

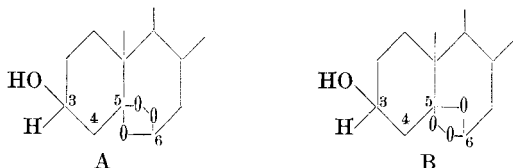
Le cholestérol, comme les autres stérols naturels (à l'exception du coprostérol), est lévogyre, tandis que les dérivés résultant de la

¹⁾ v. ⁵⁾ p. 272.

²⁾ Voir mémoire précédent.

³⁾ Ch. Dorée et L. Orange, Soc. **109**, 46 (1916).

saturation de sa double liaison par l'hydrogène sont presque tous dextrogyres. En est-il forcément de même lorsque cette double liaison fixe de l'ozone? En adoptant les formules proposées par *Staudinger*¹⁾ et *Rieche*²⁾ pour la constitution des ozonides, on aboutit pour l'ozonide du cholestérol à la possibilité de l'existence de deux formes stéréoisomères A et B³⁾:



Ces deux stéréoisomères doivent posséder des pouvoirs rotatoires différents; on peut donc supposer que suivant les conditions d'ozonation et la nature du dissolvant, ils se forment en proportions variables, ce qui expliquerait les divergences observées dans les mesures des pouvoirs rotatoires effectuées par nous-mêmes ou d'autres auteurs. Mentionnons aussi que le degré de polymérisation de ces divers ozonides, degré également variable selon les circonstances, peut jouer un rôle quant à l'activité optique.

3. Coefficients de viscosité.

L'expérience a montré que des solutions de divers ozonides abandonnées à elles-mêmes en vase clos subissent de fortes modifications de viscosité en fonction du temps; ce fait est dû à une évolution spontanée des ozonides avec modifications de leurs propriétés chimiques⁴⁾. Pratiquement, la viscosité d'une solution d'ozonide de cholestérol dans le tétrachlorure de carbone (ozonide à 90%) ne varie pas après plusieurs jours à la température ordinaire et à l'abri de la lumière: valeurs observées: 1er jour: $\eta_{18} = 0,01294$; 8ème jour: $\eta_{18} = 0,01294$. Il en résulte que les produits d'ozonation du cholestérol apparaissent comme étant dotés d'une certaine stabilité⁵⁾ en solution dans le tétrachlorure de carbone.

¹⁾ *H. Staudinger*, B. **58**, 1088 (1925).

²⁾ *H. Rieche*, Alkylperoxyde und Ozonide, Dresden 1931.

³⁾ On trouvera sur ce sujet des considérations plus détaillées dans la thèse de *M. Berenstein* (loc. cit.). Nous tenons à remercier très vivement ici M. le Dr. *Alfred Georg*, chef de travaux de chimie technique, pour les précieuses suggestions qu'il nous a faites lorsque nous avons examiné cette question.

⁴⁾ Ces processus d'évolution des ozonides ont été signalés à maintes reprises dans les travaux de ce laboratoire sur les ozonides; voir pour l'interprétation énergétique de ces phénomènes, *E. Briner*, Helv. **22**, 591 (1934).

⁵⁾ La stabilité relative de l'ozonide du cholestérol a été relevée dans le mémoire précédent.

4. Spectres d'absorption du cholestérol et de son ozonide normal.

Pour ces déterminations, nous avons utilisé la technique de *Scheibe* et un spectrographe *Zeiss*; la source lumineuse était une lampe à hydrogène. L'ozonide normal a été préparé dans de l'hexane purifié selon les indications de *Weigert*¹⁾ et exempt de benzène; après l'élimination de l'hexane par action du vide, l'ozonide a été dissous dans du chloroforme également purifié et vérifié quant à son spectre d'absorption. Le cholestérol a été examiné dans le même dissolvant.

Le spectre d'absorption du cholestérol que nous avons employé pour nos essais ne présente pas de bandes, mais seulement une absorption généralisée commençant vers 3000 Å et augmentant vers l'ultra-violet lointain; le spectre d'absorption d'une solution d'ozonide normal est très analogue; l'absorption est déplacée vers les grandes longueurs d'onde et commence vers 3300 Å. On a observé ce phénomène sur d'autres ozonides.

RÉSUMÉ.

Nous avons fait quelques recherches physico-chimiques sur le cholestérol et ses produits d'ozonation, et en particulier déterminé le poids moléculaire de deux échantillons d'ozonide normal; ces déterminations ont montré que ces ozonides avaient une tendance plus ou moins marquée à l'association. Les mesures comparatives de l'activité optique du cholestérol et de ses produits d'ozonation et leur comparaison avec les données publiées par d'autres auteurs nous ont conduits à formuler une hypothèse sur les structures possibles de l'ozonide normal.

Les mesures portant sur la densité, l'indice de réfraction, la tension superficielle, la viscosité et les spectres d'absorption ne donnent pas lieu à des conclusions déterminées, mais confirment, d'une manière générale, nos connaissances sur les propriétés des ozonides.

Genève, Laboratoires de chimie technique,
théorique et d'électrochimie de l'Université.

Décembre 1945.

40. Zur Kenntnis der Polythiazolverbindungen

von H. Erlenmeyer und M. Erne.

(27. XII. 45.)

Im folgenden berichten wir über Versuche, die im Zusammenhang mit Untersuchungen über Kondensationsreaktionen von Dithioamiden mit Dihalogendiketonen durchgeführt wurden²⁾.

¹⁾ *F. Weigert*, Optische Methoden der Chemie, Leipzig 1927.

²⁾ *H. Lehr*, *H. Erlenmeyer*, *Helv.* **27**, 489 (1944); *G. Bischoff*, *O. Weber*, *H. Erlenmeyer*, *Helv.* **27**, 947 (1944); siehe auch: *Diss. W. Büchler*, Basel 1944.