

dans une solution d'aldéhyde benzoïque dans le chlorure d'éthyle, à la température de -50° . La durée du parcours entre les efflueurs et le ballon laboratoire renfermant l'aldéhyde benzoïque en solution a été estimée pour l'ozone ordinaire („basse fréquence“) à 91 secondes et à 22 secondes pour l'ozone „haute fréquence“.

Dans le cas de l'ozone „basse fréquence“ le rendement d'oxydation a été de 210%; dans le cas de l'ozone haute fréquence, il a été de 200%.

Ainsi, à s'en tenir à leur activité chimique et à la persistance de celle-ci (la faible différence constatée, qui est d'ailleurs en faveur de l'ozone produit par la méthode ordinaire d'effluation, et de l'ordre des erreurs d'expérience), les produits de l'effluation à haute et à basse fréquence de l'oxygène ne se distinguent pas les uns des autres.

La conclusion générale de ces essais est que l'ozone est la seule modification allotropique persistante de l'oxygène, engendrée par l'effluation de l'oxygène par les divers modes d'effluation de l'oxygène. C'est donc avant tout la teneur en ozone qui déterminera l'activité chimique de l'oxygène efflué.

Laboratoire de Chimie technique et théorique de l'Université de Genève, décembre 1932.

Recherches sur le rôle de l'ozone comme catalyseur d'oxydation.

IV. Ozonation de l'aldéhyde benzoïque à basse température

par E. Briner et H. Biedermann.

(31. XII. 32.)

Pour mettre en évidence l'action catalytique d'oxydation exercée par l'ozone dans l'autoxydation, notamment dans l'autoxydation de l'aldéhyde benzoïque, nous avons dû, dans nos recherches précédentes, tenir compte des corrections résultant de l'attaque du dissolvant par l'ozone et de l'autoxydation par l'oxygène seul. Ces corrections ont été déterminées dans des opérations préliminaires. L'autoxydation provenant de l'oxygène seul constitue une correction qui, dans certaines conditions, est importante. Quant à l'attaque du dissolvant par l'ozone, elle peut être aussi particulièrement gênante parce qu'elle produit des corps susceptibles d'exercer une influence par eux-mêmes sur la marche de l'oxydation. Pour atténuer cette dernière cause d'erreur, il importait de rechercher comme dissolvant un liquide résistant à l'ozone. Mais de tous les liquides examinés à ce point de vue: tétrachlorure de carbone, chloroforme,

chlorure de propyle, acétone, acétate d'éthyle, pétrole débarrassé d'hydrocarbures non saturés, hexane, acide acétique, seul ce dernier n'a pas subi de transformation marquée. Nous n'avons pu cependant l'utiliser car, en opérant en solution acétique, nous perdions le bénéfice d'un titrage commode et exact, selon la méthode décrite dans les mémoires précédents, des acides benzoïque et perbenzoïque formés.

Nous avons donc été amenés à réduire ces corrections et si possible à les supprimer. Ce dernier résultat a été atteint en expérimentant à température suffisamment basse. L'abaissement de la température détermine en effet un ralentissement aussi bien de l'autoxydation — ce qui est bien connu — que de l'attaque du dissolvant par l'ozone. Dès lors, le problème revenait à choisir un dissolvant de l'aldéhyde benzoïque se prêtant à des opérations à basse température. Le chlorure d'éthyle a été reconnu comme tout particulièrement indiqué. En nous servant de ce liquide, nous avons constaté que déjà à la température de -30° il n'y avait plus à tenir compte ni de l'autoxydation par l'oxygène seul, ni de l'attaque du dissolvant par l'ozone.

Les essais ont été faits selon le mode opératoire exposé sommairement dans le mémoire précédent¹). Il consiste à séparer en deux courants partiels le courant de gaz chargé d'ozone. Un des circuits partiels passe dans le ballon-laboratoire contenant la solution d'aldéhyde benzoïque, et l'autre dans un circuit de dosage comprenant un absorbeur renfermant une solution d'iodure de potassium. La connaissance du rapport des deux débits partiels, établie par des essais préalables, et le dosage de l'iode libéré dans l'iodure permet de déterminer avec exactitude, malgré les fluctuations de la concentration en ozone, les quantités d'ozone mises en présence de l'aldéhyde benzoïque dans le ballon-laboratoire.

Dans le tableau suivant, nous donnons les résultats des essais faits sur l'ozonation, à basse température, de l'aldéhyde benzoïque dans le chlorure d'éthyle.

Nous croyons devoir rappeler la signification des désignations figurant en tête des colonnes renfermant les résultats enregistrés. Le terme „Supplément d'acide benzoïque ou d'acide perbenzoïque“ se rapporte aux quantités de ces deux corps dont la formation est due à la présence de l'ozone. Dans les conditions de nos essais, ces suppléments représentent en fait les quantités absolues d'acides benzoïque et perbenzoïque formées, puisque, par suite de l'abaissement de température, l'autoxydation par l'oxygène seul et l'attaque du dissolvant par l'ozone sont devenues négligeables. Le „rendement d'oxydation“ est établi en faisant le rapport de l'oxygène fixé dans les suppléments d'acides benzoïque et perbenzoïque à l'oxygène contenu dans l'ozone consommé; une molécule d'acide benzoïque et une molécule d'acide perbenzoïque, formées en supplément, comportent respec-

¹) E. Briner et H. Biedermann, *Helv.* **15**, 1227 (1932). Cette méthode sera décrite plus en détail dans un mémoire destiné à paraître dans le *Journal de Chimie physique*.

tivement une fixation de un et de deux atomes d'oxygène. Ainsi qu'on l'a vu, le rendement d'oxydation est une mesure de l'action catalytique de l'ozone. De plus, comme il a été montré¹⁾, une action catalytique d'oxydation exercée par l'ozone s'est produite dès que le rendement d'oxydation mesuré a dépassé 33 %.

Tableau I.

Système soumis à l'ozonation dans le ballon-laboratoire: solution de 4 cm³ d'aldéhyde benzoïque dans 20 cm³ de chlorure d'éthyle. Débit de l'oxygène ozoné: 8 litres/heure.

Température	Proportions de O ₃ en %	Suppléments (en milligrammes) d'acides		Rendement d'oxydation
		benzoïque	perbenzoïque	
- 50°	0,3	149	455	428%
- 50°	0,62	266	455	236%
- 50°	0,7	198	704	236%
- 50°	1,1	278	483	125%
- 50°	1,76	454	507	108%
- 50°	2,29	457	582	75%
- 30°	0,56	268	1050	423%
- 30°	1,0	942	1110	318%

Une mesure a été faite avec de l'oxygène ozoné dilué dans l'azote. Le gaz contenait 0,4 % d'ozone, 5 % d'oxygène, le reste étant de l'azote. Au débit de 8 litres/heure et à la température de -50°, il a été trouvé, pour les suppléments d'acide benzoïque et perbenzoïque, respectivement 85 et 72 mgr., et pour le rendement d'oxydation, 68 %.

Ces résultats, qui ne comportent plus de corrections dues à l'autoxydation par l'oxygène et à l'attaque du dissolvant par l'ozone, confirment pleinement les conclusions déjà énoncées dans les mémoires précédents. L'action catalytique de l'ozone, qui est mesurée par le rendement d'oxydation, augmente notablement avec l'abaissement de la concentration de l'ozone; plus de 400 % pour la concentration 0,3 % de O₃ et 75 % pour la concentration 2,3 % de O₃. A concentrations égales d'ozone, l'abaissement de la concentration de l'oxygène détermine, ce qui est compréhensible, une diminution très forte de l'action catalytique de l'ozone. Pour une concentration 0,6 % de l'ozone dans l'oxygène pur, le rendement d'oxydation est de 236 %, alors que, pour la concentration 0,4 % de l'ozone dans le gaz mélange azote-oxygène renfermant 5 % d'oxygène seulement, le rendement d'oxydation tombe à 68 %. Mais l'abaissement de la concentration en oxygène provoque aussi une diminution très marquée de la proportion d'acide perbenzoïque.

¹⁾ Voir le mémoire précédent, III., loc. cit.

Avec l'ozone dilué dans l'oxygène pur, l'acide perbenzoïque est toujours en très grand excès sur l'acide benzoïque, ce qui n'est pas le cas avec l'ozone dilué dans un mélange oxygène-azote riche en azote. Ce résultat confirme que l'oxygène, et non l'ozone, est responsable de la formation de l'acide perbenzoïque. On trouve une autre preuve de cette relation de cause à effet entre l'oxygène et la formation de l'acide perbenzoïque dans le fait que les quantités d'acide perbenzoïque varient relativement peu avec la concentration de l'ozone lorsque ce dernier gaz est dilué dans l'oxygène pur, tandis que les quantités d'acide benzoïque varient beaucoup d'une concentration d'ozone à l'autre.

Nous devons souligner tout spécialement aussi l'action de l'abaissement de température. Aux températures de -30 à -50° , l'autoxydation par l'oxygène seul devient complètement négligeable. Mais l'action catalytique d'oxydation exercée par l'ozone n'en subsiste pas moins, quoique ralentie. Le terme de catalyseur d'oxydation appliqué à l'ozone se révèle une fois de plus parfaitement justifié: comme les catalyseurs d'oxydation, l'ozone contribue à abaisser très fortement les températures à partir desquelles une oxydation, ici celle de l'aldéhyde benzoïque, devient appréciable.

Laboratoire de Chimie technique et théorique de l'Université
de Genève, décembre 1932.

Polyterpene und Polyterpenoide LXXIX¹⁾.

Zur Konstitution des Cholesterins und der Gallensäuren

von L. Ruzicka und G. Thomann.

(2. I. 33.)

Auf Grund zahlreicher Arbeiten über den Abbau des Cholesterins und der Gallensäuren, die insbesondere von *Wieland* und *Windaus* stammen, wurde von *Wieland*²⁾ 1928 die Formel I für das Cholesterin aufgestellt, wobei noch der Bindungsort zweier Kohlenstoffatome offen blieb. Wenn diese Formel richtig gewesen wäre, so hätten diese beiden Kohlenstoffatome irgendwo am Ringe III sitzen müssen. *Wieland* hat besonders Formeln in Erwägung gezogen, wo entweder nur Ring III oder sowohl die Ringe I und III siebengliedrig waren.

¹⁾ LXXVIII. Mitt. Helv. **16**, 169 (1933).

²⁾ Z. angew. Ch. **42**, 421 (1929).