

## 27. Beiträge zur Kenntnis der Oxycellulose II. Über eine neue Reaktion der Hydrocellulose

von Fritz Müller.

(1. III. 33.)<sup>1)</sup>

In der ersten Arbeit wurde gezeigt, dass oxydierte Cellulose, im Gegensatz zur Hydrocellulose, Natriumhyposulfit zu addieren imstande ist. Auf Grund dieser Beobachtung konnte die Empfindlichkeit von zwei Nachweisreaktionen der Oxycellulose, der Turnbullsblau- und der Goldpurpurbildung ganz wesentlich gesteigert werden, was umso erwünschter ist, als in der Praxis oft cellulosehaltiges Material untersucht werden muss, dem durch alkalische Vorbehandlung ein mehr oder weniger grosser Anteil der Abbauprodukte entzogen wurde.

Die weitere Bearbeitung dieses Gegenstandes ergab, dass auch die übrigen Nachweisreaktionen der oxydierten Cellulose, die auf deren Reduktionsvermögen beruhen, nämlich die Einwirkung von ammoniakalischer Silbernitratlösung, sowie die Reduktion *Fehling'scher* Lösung durch die Vorbehandlung mit Natriumhyposulfit beeinflusst werden. Die erste Reaktion erfährt eine wesentliche Verstärkung, bei der zweiten wird die Nuance des in den Fasern abgeschiedenen Kupfer(I)-oxyds verändert. Währenddem auf hydrocellulosehaltigem Material aus siedender *Fehling'scher* Lösung mit oder ohne Vorbehandlung ein kupferrotes Kupfer(I)-oxyd abgeschieden wird, verschiebt sich die Nuance bei der Oxycellulose durch Natriumhyposulfit von einem schmutzigen Braun nach Hellorange bis sogar Hellgelb. Leider ist in praktischen Fällen diese Differenz oft zu gering, als dass sie eine sichere Unterscheidung der beiden Abbauprodukte ermöglichen würde. Bei experimentellem Material von genügend starkem Angriff (korr. Kupferzahl 3—4) ist der Unterschied immer sehr deutlich. Ein positiver Ausfall dieser Reaktion beweist vorerst nur mit Sicherheit, dass ein Angriff durch eine Säure oder ein Oxydationsmittel vorliegt; weitere Reaktionen haben dann zu entscheiden, welcher Abbau stattgefunden hat.

In der ersten Arbeit wurde weiterhin eine neue Reaktion der oxydierten Cellulose beschrieben, die auf den älteren Beobachtungen von *Cross* und *Bevan*<sup>2)</sup>, *Witz*<sup>3)</sup> und *Nastukoff*<sup>4)</sup> über die Phenyl-

<sup>1)</sup> Datum der Hinterlage als versiegeltes Schreiben, von der Redaktion auf Wunsch des Verfassers eröffnet am 25. XII. 1938.

<sup>2)</sup> *Cross* and *Bevan*, *J. Soc. Chem. Ind.* **1884**, 206, 291.

<sup>3)</sup> *Witz*, *Bull. Rouen*, **1882**, 448.

<sup>4)</sup> *Nastukoff*, *Bull. Mulhouse* **1892**, 493; *B.* **33**, 2237 (1900).

hydrazonbildung des in Frage stehenden Abbauproduktes fusst. Die angegebene Azofarbstoffbildung durch Kupplung der als Hydrazone an die Oxycellulose gebundenen Hydrazino-naphtolsulfosäuren mit Diazoverbindungen, hat sich inzwischen in der Praxis gut bewährt, und im folgenden soll über die weitere Ausarbeitung dieser Reaktion berichtet werden.

Es ergab sich, dass man die Reihenfolge der Azofarbstoffbildung auch umkehren kann, indem man die Diazokomponente als Arylhydrazon an die oxydierte Cellulose bindet. Behandelt man eine solche Faserprobe beispielsweise mit p-Nitro-phenylhydrazin, reduziert die Nitrogruppe, diazotiert die Aminogruppe, so lassen sich am Orte des oxydativen Angriffs mit Kupplungskomponenten ( $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphtol, „Naphtol AS“) Färbungen entwickeln. Diese Variante hätte an sich kaum ein praktisches Interesse gehabt, wenn sie durch ihre spezielle Ausführungsform — längere Kondensationsdauer, schwach essigsaurer Lösung — nicht ein weiteres Resultat gezeitigt hätte. Kondensiert man nämlich Hydrazino-naphtolsulfosäuren als Dinatriumsalze in sehr schwach sodaalkalischer Lösung durch kürzeres Kochen und entwickelt mit Diazoverbindungen, so ist nur das oxydierte Material in tieferen Tönen gefärbt; die Normalware färbt sich sehr schwach, aber am schwächsten zeigt sich die Färbung bei der Hydrocellulose. Bei der Reaktion mit p-Nitrophenylhydrazin in schwach essigsaurer Lösung liessen sich in der angegebenen Weise auch auf der Hydrocellulose stärkere Färbungen als auf Normalware erzielen, und diese Beobachtungen konnten in der Folge zu einer neuen Nachweisreaktion der Hydrocellulose ausgearbeitet werden.

In der ersten Arbeit ist bereits angegeben, dass auch die 1-Hydrazino-naphtalin-3,6-disulfosäure als Hydrazon an oxydierte Cellulose gebunden, mit energisch kuppelnden Diazoverbindungen Färbungen liefert; da in dieser Verbindung eine aromatische Oxygruppe fehlt, tritt die Kupplung wohl in Orthostellung zur Hydrazonbindung ein. Es hat sich nun gezeigt, dass viele Arylhydrazine diese Reaktion geben. Als besonders geeignet erwies sich dafür die Phenylhydrazin-p-sulfosäure; Phenylhydrazin gibt etwas weniger gute Kontraste, weil die nicht gebundene, nur absorbierte Base sich nicht so gut entfernen lässt wie die Sulfosäure. Kondensiert man nun phenylhydrazin-p-sulfosaures Natrium in sehr schwach sodaalkalischer, verdünnter Lösung (ca. 1‰) durch viertelstündiges Kochen, so reagiert nur Oxycellulose. Zur Entwicklung dieser Färbungen hat sich die im Handel befindliche, stabile Diazoverbindung „Echtschwarzsalz B“<sup>1)</sup> als einzig geeignet erwiesen; sie kuppelt in schwach alkalischer Lösung sehr energisch und liefert im Falle der gebundenen Phenylhydrazin-

<sup>1)</sup> I. G. Farbenindustrie.

p-sulfosäure rotbraune Färbungen<sup>1)</sup>. Kondensiert man aber die freie Phenylhydrazin-sulfosäure in höherer Konzentration (ca. 1%) durch längeres Kochen ( $\frac{1}{2}$  Stunde und länger), so reagieren sowohl Oxy- als Hydrocellulose, und zwar in etwas verschiedenen Tönen, die Hydrocellulose erscheint nicht braunrot, sondern violettrot; die intakte Normalware ist in beiden Fällen hellbraunrot gefärbt. Durch die Wahl der Reaktionsbedingungen hat man es also in der Hand, die Hydrocellulose intensiv gefärbt oder fast weiss zu erhalten. Dieser neue Nachweis ist insofern erwünscht, als bis dahin die Reduktion der *Fehling'schen* Lösung die einzige geeignete chemische Reaktion dieses Abbauproduktes war. Diese Reaktion lässt sich wohl zwanglos dadurch erklären, dass die aromatischen Hydrazine in saurer Lösung sekundäre Alkoholgruppen oxydieren und mit den Carbonylen im Sinne der Osazonbildung reagieren. Nach *Hess*<sup>2)</sup> ist die Hydrocellulose eine alkalilösliche Modifikation der Cellulose, deren Struktur gegenüber dem Ausgangsmaterial keine Änderung erfahren hat. Unter schonenden Bedingungen (kurzes Kochen in neutraler bis ganz schwach sodaalkalischer, sehr verdünnter Lösung) reagiert nur Oxycellulose mit Arylhydrazinen. Sie enthält, wenn auch quantitativ nur in sehr geringer Menge, echte Oxydationsprodukte der Cellulose, wahrscheinlich aldehydischer Natur. Unter energischeren Bedingungen, die denen der Osazonbildung entsprechen, reagiert nicht nur die oxydierte Cellulose, sondern auch die Hydrocellulose (längeres Kochen in saurer Lösung höherer Konzentration). Die Hydrocellulose reagiert offenbar nicht primär, sondern nach intermediärer Oxydation. Unter den Bedingungen, bei denen Hydrocellulose deutlich mit Phenylhydrazin-p-sulfosäure reagiert, zeigt intakte Baumwollcellulose kaum eine Färbung; hingegen färbt sich die normale Viskosekunstseide deutlich an, wenn auch sehr viel schwächer als eine relativ geringe Hydrocellulosebildung (korr. Kupferzahl ca. 2). Oxycellulose reagiert auch schon bei Zimmertemperatur mit Arylhydrazinen, bei längerer Einwirkungsdauer.

Es hat sich in interessanter Weise gezeigt, dass die Hydrocellulose unter den beschriebenen Bedingungen nur mit Phenylhydrazin und dessen Sulfosäure reagiert. Hydrazinderivate mehrkerniger Sulfosäuren der Diphenyl- und Naphtalinreihe (untersucht wurden 2 Diphenyl-dihydrazin-disulfosäuren, 1-Hydrazinonaphtalin-3,6,8-trisulfosäure (*Koch*), die Hydrazinoderivate, die sich von  $\gamma$ , J-, H- und K-RR-säure ableiten) reagieren nicht mit Hydrocellulose,

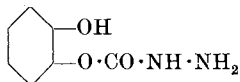
<sup>1)</sup> Anmerkung bei der Korrektur: Noch geeigneter sind „Echtblausalz B“ und besonders „Variaminblausalz FG“, die Differenz in den Nuancen von Oxy- und Hydrocellulose ist hier am grössten (Differenz im Dispersitätsgrad des Farbstoffes?).

<sup>2)</sup> *Hess*, Die Chemie der Cellulose, S. 446 ff. (1928).

während sie ohne weiteres sowohl bei Viskose- wie auch bei Baumwoll-Oxycellulose in Reaktion treten<sup>1)</sup>.

*Knoevenagel* und *Busch*<sup>2)</sup> haben bereits festgestellt, dass Phenylhydrazin in Eisessig mit in Substanz isolierter Hydrocellulose in der Hitze reagiert, die Autoren haben aber diese Beobachtung nicht weiter verfolgt.

*Einhorn* und Mitarbeiter<sup>3)</sup> fanden, dass die Kohlensäurehydrazide der Dioxybenzole, beispielsweise Brenzcatechin-kohlensäurehydrazid



in alkoholischer Lösung nur mit Aldehyden, nicht aber mit Ketonen reagieren. Zwar vereinigen sich alipatisch-aromatische Ketone, z. B. Acetophenon, auch mit diesen Verbindungen, aber nur bei Anwendung von Kondensationsmitteln, wie Zinkchlorid oder Eisessig. Lässt man nun Brenzcatechin-kohlensäurehydrazid bzw. das analoge Resorcinderivat in verdünnt alkoholischer Lösung auf hydro- und oxycellulosehaltiges Material einwirken, so lassen sich mit Diazoverbindungen bei der oxydierten Cellulose tiefe Färbungen entwickeln; die Hydrocellulose, sowie die Cellulose zeigen nur einen sehr geringen Farbton. Die von *Einhorn* angegebene Unterscheidung zwischen Aldehyden und Ketonen besitzt in der Reihe der Cellulose-Abbauprodukte wohl nicht ohne weiteres die Beweiskraft, die ihr bei niedrigen molekularen Verbindungen zukommt. Immerhin ist der positive Ausfall dieser Reaktion ein Glied mehr in der Kette der Beobachtungen, die für die Existenz echter Oxydationsprodukte aldehydischer Natur in oxydierter Cellulose sprechen, was bekanntlich von *Hess*<sup>4)</sup> vor einiger Zeit bezweifelt wurde.

Zum Schluss soll noch die Möglichkeit eines weiteren Oxycellulosenachweises diskutiert werden. Es ist bekannt, dass dieses Abbauprodukt eine besondere Affinität für basische Farbstoffe besitzt, und die Anfärbung mit Methylenblau wird oft zu Nachweiszwecken benutzt. Bei regenerierten Cellulosen ist diese Methode sehr unzuverlässig. Lässt man nun basische Farbstoffe auf oxycellulosehaltiges Material einwirken, das in der beschriebenen Weise mit aromatischen Hydrazinosulfosäuren vorbehandelt wurde, so tritt nach mehrstündigem Wässern die oxydative Schädigung viel stärker hervor als bei den unbehandelten Kontrollproben. Durch die Einwirkung der Sulfosäuren erhielt das Material viel stärker saure Eigen-

<sup>1)</sup> Anmerkung bei der Korrektur: Diese Fassung hat sich in der Folge als zu eng erwiesen. Mit Hydrocellulose treten in erster Linie einkernige aromatische Hydrazine in Reaktion: Homologe des Phenylhydrazins, Sulfo- und Carbonsäuren; mit zunehmender Zahl der Substituenten wird die Reaktion erschwert. Von Naphtalinderivaten ergab bis dahin einzig  $\alpha$ -Naphtylhydrazin einen positiven Ausfall.

<sup>2)</sup> *Knoevenagel* und *Busch*, *Cellulosechemie* **3**, 50 (1922).

<sup>3)</sup> *Einhorn* und *Lindenberg*, *A.* **300**, 135 (1898); *Einhorn* und *Escales* *A.* **317**, 190 (1901).

<sup>4)</sup> *Hess*, *die Chemie der Cellulose* (1928), S. 460—461.

schaften und damit stärkeres Bindungsvermögen für basische Farbstoffe.

### Experimenteller Teil.

Als Testobjekt diente wieder das bereits beschriebene Satinband aus Viskosekunstseide, das im Schuss Oxy- und Hydrocellulosegarne in immer gleichbleibender und leicht zu erkennender Anordnung neben intakter Ware enthielt. Der Angriff beider Abbauprodukte war dieses Mal stärker gewählt, die korrigierte Kupferzahl nach *Schwalbe-Hägglund* bewegte sich in beiden Fällen zwischen 4,0—4,5<sup>1)</sup>.

#### Entwicklung von Farbstoffen mit p-Nitrophenylhydrazin.

Das Satinband wurde in einem Bad, enthaltend 0,5 g p-Nitrophenylhydrazin und 2 g Eisessig im Liter, während einer Stunde bei Siedetemperatur gehalten und hernach gründlich gewässert. (Die Oxycellulosestreifen zeichnen sich durch eine schwache Gelbfärbung ab; legt man das Gewebe in verdünnte Natronlauge, so treten sie orangerot unter Bildung eines aci-Nitrosalzes hervor.) Nach dem Wässern wurde die Nitrogruppe durch Behandeln des Gewebes mit einer verdünnten Natriumhyposulfitlösung reduziert, gespült, die Aminogruppe durch Einlegen in angesäuerte Nitritlösung diazotiert und das kurz gespülte Band hernach in eine verdünnte alkalische Lösung von  $\alpha$ -Naphthol eingelegt. Die beiden Oxycellulosestreifen waren tieforange, der dazwischenliegende Hydrocellulosestreifen carmoisinrot; die Normalware war sehr hellorange.

#### Versuche mit Phenylhydrazin<sup>2)</sup> und Phenylhydrazin-p-sulfosäure.

1. Das Gewebe wurde in einer Lösung von 1-proz. Phenylhydrazin-p-sulfosäure eine Stunde gelinde gekocht, 15 Minuten gewässert und hierauf in eine Lösung, enthaltend 0,5 g „Echt schwarzsalz B“ im Liter, eingelegt, die unter Umrühren mit einigen Tropfen 10-proz. Natronlauge schwach alkalisch gestellt wurde. Nach 10 bis 15 Minuten wurde gespült und einige Minuten im heissen Seifenbade behandelt. Die Normalware zeigte ein helles Braunrot, die Oxycellulose den gleichen Ton, nur sehr intensiv, die Hydrocellulose war am tiefsten gefärbt, und zwar weinrot.

<sup>1)</sup> Die Versuche über den Einfluss der Natriumhyposulfitvorbehandlung auf den Ausfall der *Fehling'schen*, sowie der Reaktion mit ammoniakalischer Silbernitratlösung sollen nicht ausführlich beschrieben werden. Erwähnt sei noch, dass nach vielen Erfahrungen der Ausfall der Reaktion mit *Fehling'scher* Lösung nur dann zuverlässig ist, wenn die Faserprobe in die vorher zum Sieden erhitzte Lösung eingelegt, darin nur 1—2 Minuten gekocht und hierauf gespült wird.

<sup>2)</sup> Anmerkung bei der Korrektur: Das Arbeiten mit unsulfierten Hydrazinen wurde in unserem Laboratorium praktisch unmöglich, aus toxikologischen Gründen, indem zwei Personen (blond- resp. rothaarig!) sehr rasch und sehr unangenehm darauf reagieren. Die gleichen Personen arbeiten seit 7 Jahren oft mit den entsprechenden Sulfosäuren, ohne die geringste Reaktion.

Einen schärferen Kontrast erhält man noch, wenn man die Gewebeprobe in eine schwach essigsäure Lösung von 0,5 g „Echt-schwarz B“ im Liter einlegt, 15 Minuten bei 40—50° C hält, hernach in 2—3% Sodalösung einlegt und seift. Die Normalware zeigt nach dieser Arbeitsweise die geringste Anfärbung.

2. Die Lösung der Phenylhydrazin-p-sulfosäure wurde nun mit Sodalösung neutralisiert und so schwach alkalisch gestellt, dass Brillantgelbpapier gerade schwach orange gefärbt wurde. Mit dieser Lösung wurde der Versuch in bezug auf Temperatur, Dauer und Art der Farbstoffentwicklung genau wiederholt. Die Oxycellulose allein zeigte einen tief braunroten Ton, Normalware und Hydrocellulose wurden ganz hellbraun, die Hydrocellulose eine Spur tiefer.

3. Die Lösung von 2. wurde nun auf 0,2% verdünnt und das Gewebe bloss 15 Minuten kochend behandelt und in der unter 1. und 2. beschriebenen Weise mit „Echt-schwarzsatz B“ behandelt. Die Oxycellulose trat nun ausserordentlich tief braunrot hervor, viel stärker als vorher; Hydrocellulose und Normalware zeigten das gleiche ganz helle Gelbbraun. Der Versuch bestätigte auch die bereits früher gemachte Beobachtung, dass konzentriertere Lösungen von Salzen aromatischer Hydrazinosulfosäuren gewisse Anteile der Oxycellulose herauslösen.

Arbeitet man mit verdünnten Lösungen von Phenylhydrazin-p-sulfosäure (1—2 g im Liter), so tritt die Osazonbildung bei der Hydrocellulose auch in schwach essigsäurem Medium nicht ein; sehr oft lassen sich dann aber bei Oxycellulose ganz intensive Färbungen entwickeln.

Führt man die Versuche mit Lösungen von 1% Phenylhydrazin in 5% Essigsäure oder in Eisessig durch, so gelangt man zu ähnlichen Resultaten. Werden gleichzeitig Baumwollgewebe, die Chlorkalk-Oxycellulose- und Phosphorsäure-hydrocellulose-Zeichnungen enthalten, mitverwendet, so zeigt es sich hier besonders deutlich, dass die regenerierte Cellulose selbst, also die unveränderte Normalware, der Phenylsazonbildung unterliegt, wesentlich schwächer als die Hydrocellulose, aber viel stärker als die native Baumwoll-Cellulose. Die regenerierte Cellulose zeigt sich auch hier deutlich reaktionsfähiger als das native Material.

#### Versuche mit Dioxybenzol-kohlensäurehydraziden<sup>1)</sup>.

Das Testobjekt wurde in einer Lösung von 2-promill. Resorcin-kohlensäurehydrazid in 10-proz. Alkohol während 20 Minuten ge-

<sup>1)</sup> Die Dioxybenzol-kohlensäurehydrazide wurden nach den Angaben von *Einhorn* und Mitarbeiter (loc. cit.) hergestellt; die dazu verwandten Carbonate von Resorcin und Brenzcatechin verdanke ich der Freundlichkeit der *Gesellschaft für Chem. Industrie* in Basel.

kocht, gewässert und mit einer alkalischen Lösung von diazotierter Naphtionsäure behandelt. Die oxydierten Garne zeigten eine intensive Orangefärbung, Normalware und Hydrocellulose ganz Hellorange. Der Versuch mit Brenzcatechin-kohlensäurehydrazid unter Verwendung von „Echtschwarzsatz B“ als Diazokomponente lieferte bei Oxycellulose ein intensives Braunschwarz.

Der Direktion der *Schweiz. Viskosegesellschaft A.-G.*, besonders Herrn *A. Dewatre*, bin ich für die Erlaubnis zur Publikation dieser Arbeit zu verbindlichstem Dank verpflichtet. Der *Chemischen Fabrik vorm. Sandoz*, Basel, sowie der *Gesellschaft für Chemische Industrie* in Basel bin ich für die Überlassung von Ausgangsmaterialien sehr zu Dank verpflichtet. Meinem Mitarbeiter, Herrn *Josef Willmann*, Cheflaborant, danke ich für seine unermüdliche und ebenso geschickte Hilfe sehr herzlich.

#### *Zusammenfassung der beiden vorstehenden Arbeiten.*

1. Es wurde gefunden, dass oxydierte Cellulose Natriumhyposulfit addiert und dass dadurch eine ausgesprochene Verstärkung des Reduktionsvermögens, das dieses Abbauprodukt an sich schon besitzt, erzielt wird. Durch diese Vorbehandlung werden alle Nachweisreaktionen der oxydierten Cellulose, die auf Reduktionswirkung beruhen, beeinflusst. Am stärksten ist dies bei der *Haller'schen* Goldpurpurreaktion der Fall. Alle diese Methoden sind aber nur beweisend, wenn die Abwesenheit reduzierender Verunreinigungen nicht-cellulosischer Natur sicher ist (Cave Eisenoxyd z. B.). Hydrocellulose addiert kein Natriumhyposulfit.

2. Die von *Witz* zuerst beschriebene Reaktion von Phenylhydrazin mit Oxycellulose wurde zu einer Nachweismethode ausgearbeitet, die an Spezifität alle andern übertrifft, da sie auf einer für die Carbonylgruppe, die in den Oxydationsprodukten enthalten ist, typischen Reaktion beruht. Der Nachweis besteht darin, dass man auf die an oxydierte Cellulose gebundenen Arylhydrazone als Kupplungskomponenten, Diazokomponenten einwirken lässt, wobei sich am Ort des oxydativen Angriffes Azofarbstoffe bilden. Gewisse aromatische Hydrazine, wie die Hydrazinonaphtalin- und Hydrazinonaphtolsulfosäuren, sowie entsprechende Derivate des Diphenyls, liessen sich dabei nur mit oxydierter Cellulose, nicht aber mit Hydrocellulose in Reaktion bringen.

3. Bei Verwendung geeigneter Derivate des Phenylhydrazins, in erster Linie dessen p-Sulfosäure, reagiert unter bestimmten Bedingungen auch die Hydrocellulose. Zu deren Nachweis eignen sich aber bis jetzt praktisch nur die in der zweiten Arbeit (Fussnote 1, S. 219) angegebenen stabilisierten „Färbesalze“ als Diazokomponenten.

4. Sämtliche Reaktionen der Oxycellulose beweisen die Existenz von geringen Mengen echter Oxydationsprodukte mit Carbonylgruppen.

5. Die Hydrocellulose enthält offenbar primär keine Carbonyle; diese Interpretation der Befunde stünde im Einklang mit der *Hess*'-schen Auffassung dieses Reaktionskomplexes (Cellulose A).

Die experimentelle Prüfung, ob sich auf Grund der beschriebenen Befunde eine Methode zur Bestimmung der Endgruppen im Sinne der Arbeiten von *Bergmann* und *Machemer*, sowie von *Hess* ausarbeiten lässt, ist in Gemeinschaft mit *E. Geiger* im Gange.

Emmenbrücke, Laboratorium der  
*Société de la Viscose Suisse S. A.*

## 28. Spectres Raman et constitution des ozonides. Spectres Raman des citraconate et mésaconate de méthyle et de leurs ozonides

par *E. Briner*, *Denyse Franck* et *E. Perrottet*.

(30. XII. 38.)

Les déterminations de spectres *Raman*, dont il est question ci-après, font suite aux résultats, publiés antérieurement<sup>1)</sup>, relatifs aux ozonides des maléate et fumarate d'éthyle.

Nous avons plus spécialement en vue, dans le présent travail, de nous rendre compte si l'on retrouve, dans les ozonides de citraconate et de mésaconate de méthyle, la singularité constatée pour les ozonides de fumarate et de maléate d'éthyle: savoir l'existence d'une raie *Raman* très intense à la place qui était occupée par la raie correspondant à la fréquence considérée comme caractéristique de la double liaison aliphatique (région 1630 à 1660  $\text{cm}^{-1}$ ). Cette constatation conduit à supposer, soit que l'ozonation n'a pas eu lieu, soit que, si elle s'est produite, elle n'a pas fait disparaître la double liaison, soit encore que l'ozonation a fait apparaître une nouvelle fréquence remplaçant, comme position et comme intensité, à peu près exactement celle de la double liaison.

Or, les maléate et fumarate d'éthyle ont bien été convertis en ozonides par la fixation des trois atomes d'oxygène de la molécule d'ozone; c'est en effet ce qu'ont montré à la fois la détermination directe de l'ozone fixé (par la méthode d'ozonation quantitative), l'analyse élémentaire des ozonides et le dosage de leurs produits de scission.

D'autre part, les spectres *Raman* d'autres ozonides étudiés dans ce laboratoire: ozonides de méthyl-eugénol<sup>2)</sup>, d'éthyl-eugénol<sup>2)</sup>, de méthyl-iso-eugénol<sup>2)</sup>, d'anéthol<sup>3)</sup>, d'estragol<sup>3)</sup>, présentent bien une

<sup>1)</sup> *E. Briner*, *E. Perrottet*, *H. Paillard* et *B. Susz*, *Helv.* **19**, 558 et 1163 (1936).

<sup>2)</sup> *E. Briner*, *E. Perrottet*, *H. Paillard* et *B. Susz*, *Helv.* **19**, 558 (1936).

<sup>3)</sup> *E. Briner*, *S. de Nemitz* et *E. Perrottet*, *Helv.* **21**, 762 (1938).