

#### 4. Oxydation des aldéhydes catalysée par l'ozone; effet du dissolvant, des actions superficielles et de la présence de corps anti-oxygènes

par E. Briner et Pierre Wenger.

(27 XI 42)

L'action catalytique d'oxydation exercée par l'ozone a fait l'objet de plusieurs séries de recherches. Constatée d'abord pour l'aldéhyde benzoïque<sup>1)</sup>, elle a été reconnue ensuite pour diverses autres substances, également autoxydables, telles que les sulfites et hydrogénosulfites<sup>2)</sup>, le chlorure d'étain(II)<sup>3)</sup>. Les travaux faits dans ce laboratoire sur ce sujet ont mis en évidence, dans la majeure partie des cas étudiés, un caractère intéressant de cette action catalytique, savoir l'accroissement de l'effet avec la dilution de l'ozone dans le gaz ozonant. Il a en effet été constaté que les quantités d'oxygène mobilisées, rapportées à l'ozone consommé, augmentent constamment lorsque la concentration de l'ozone dans le gaz ozonant diminue. Cette propriété a été spécialement étudiée pour deux aldéhydes: l'aldéhyde butyrique et l'aldéhyde benzoïque, et cela jusqu'à des concentrations extrêmement faibles d'ozone dans l'oxygène et dans l'air<sup>4)</sup>. C'est ainsi, par exemple, que le nombre des molécules d'oxygène mobilisées par molécule d'ozone atteint respectivement 18 000, 74 000 et 200 000 aux concentrations volumétriques en ozone de  $\frac{1}{10}$  millions,  $\frac{1}{100}$  millions et de 1 milliard. Cette sensibilité extrême de la réaction a même été utilisée pour mesurer les concentrations de l'ozone dans l'air qui sont de l'ordre de  $\frac{1}{100}$  millions<sup>5)</sup>.

Il y avait cependant, dans ce domaine d'études, encore un certain nombre de points à élucider; ce sont eux qui ont motivé les séries de recherches dont les résultats sont exposés ci-après.

Tout d'abord il nous a paru nécessaire d'examiner jusqu'à quel point le phénomène est général. Dans un mémoire précédent<sup>6)</sup>, il avait été constaté en effet que les aldéhydes butyrique et propionique en solution dans l'eau ne donnaient pas lieu à une action catalytique d'oxydation de la part de l'ozone à la teneur de 1 %, alors qu'à cette même teneur, l'effet catalytique apparaissait très marqué

<sup>1)</sup> Voir sur ce sujet: E. Briner, A. Demolis et H. Paillard, *Helv.* **15**, 201 (1932); A. Demolis, thèse Genève (1932); E. Briner et H. Biedermann, *Helv.* **15**, 1227 (1932) et **16**, 548 (1933).

<sup>2)</sup> E. Briner, S. Nicolet et H. Paillard, *Helv.* **14**, 804 (1931).

<sup>3)</sup> E. Briner et B. Bever, *Helv.* **19**, 367 (1936).

<sup>4)</sup> E. Briner et E. Perrottet, *Helv.* **20**, 293 (1937); E. Briner et G. Papazian, *Helv.* **23**, 497 (1940).

<sup>5)</sup> E. Briner et E. Perrottet, loc. cit.

<sup>6)</sup> E. Briner et A. Lardon, *Helv.* **19**, 850 (1936); A. Lardon, thèse Genève (1936).

dans d'autres dissolvants tels que le tétrachlorure de carbone et l'hexane. De là on aurait pu conclure que l'eau entravait le phénomène pour les aldéhydes et non pour les solutions aqueuses d'autres corps tels que les sulfites et les hydrogénosulfites, le chlorure d'étain(II)<sup>1)</sup>. Or, nous avons trouvé qu'en opérant sur les aldéhydes qui viennent d'être cités, mais à des dilutions plus fortes dans l'eau, l'effet se manifeste aussi, mais à un degré moins élevé, surtout pour l'aldéhyde propionique, que dans d'autres dissolvants.

Nous avons consacré quelques séries d'essais à un autre point important pour la connaissance du mécanisme de l'action catalytique d'oxydation exercée par l'ozone, soit l'explication de l'accroissement de l'effet avec la dilution de l'ozone. Il s'agissait de savoir si les actions superficielles, c'est-à-dire l'adsorption plus ou moins forte de l'ozone dans la couche du liquide en contact avec ce gaz, pouvaient rendre compte de cet accroissement.

Cette question a été étudiée dans un mémoire récent<sup>2)</sup>, où l'intervention des actions superficielles a été envisagée en vue d'interpréter l'accroissement, avec l'augmentation de la dilution de l'ozone, de l'action catalytique exercée par l'ozone. En admettant, en effet, que l'oxydation a lieu principalement dans les couches de contact entre le gaz ozoné et les solutions des corps oxydables (aldéhydes, sulfites ou autres), la concentration agissante de l'ozone doit être celle qui existe dans cette couche. Autrement dit, l'action serait liée à la concentration de l'ozone dans le gaz non pas uniquement par la loi de la dissolution des gaz dans les liquides, — selon laquelle il y a proportionnalité entre les concentrations de l'ozone dans le liquide et dans le gaz, — mais aussi par les règles gouvernant les phénomènes d'adsorption. Ces règles trouvent leur expression dans des formules du type proposé par *Freundlich*:

$$q = a c^{\frac{1}{n}}$$

où  $q$  serait la quantité d'ozone adsorbée,  $c$  la concentration de l'ozone dans le gaz,  $a$  une constante et  $n$  un coefficient plus grand que 1. D'après cette formule, les concentrations de l'ozone adsorbé, et par conséquent les vitesses d'oxydation qui leur sont proportionnelles, diminueront moins que la concentration de l'ozone dans le gaz si l'on opère à des dilutions croissantes de l'ozone. Or c'est bien, comme on l'a relevé dans les mémoires cités, dans ce sens qu'ont varié les vitesses d'oxydation des aldéhydes ou des sulfites en présence d'oxygène ozoné.

Cependant, il y avait lieu de procéder à des mesures spéciales en vue d'examiner pour lui-même le rôle joué par les actions super-

<sup>1)</sup> Voir les citations plus haut.

<sup>2)</sup> *E. Briner, Helv. 23, 590 (1940).*

ficielles dans le phénomène étudié dans notre travail. Les mesures ont été entreprises dans les deux directions suivantes, correspondant à deux manières de modifier les conditions d'intervention des actions superficielles: augmentation du nombre des bulles de gaz dans le barboteur; addition, à la solution d'aldéhyde, de substances modifiant la tension superficielle. Ces essais ont bien permis d'enregistrer de petites variations de l'effet, qui sont, cependant, trop peu marquées pour l'expliquer dans sa totalité. Il convient donc d'admettre que la part principale de l'action catalytique s'accomplit dans le sein de la solution et que l'effet relève d'un mécanisme de réaction en chaînes du type de l'un de ceux que l'on a proposés pour l'autoxydation en général.

Enfin, nous avons été conduits à étudier l'action de corps anti-oxygènes, qui entravent d'une façon si notable l'autoxydation. Ces corps anti-oxygènes agissent-ils de même sur l'oxydation des aldéhydes catalysée par l'ozone? Nous avons reconnu qu'effectivement la présence d'hydroquinone, qui est un anti-oxygène très actif, dans les solutions aqueuses d'aldéhyde butyrique a abaissé considérablement le pouvoir catalytique d'oxydation exercé par l'ozone. Cette constatation, jointe à une observation semblable sur l'oxydation, par l'oxygène ozoné, de solutions d'hydrogénosulfite de sodium additionnée de mannite<sup>1)</sup>, milite aussi en faveur d'un mécanisme de réaction en chaînes.

### Partie expérimentale.

Pour l'appareillage, les méthodes de travail et d'analyse nous renvoyons aux publications déjà citées. Cependant, dans notre travail, nous avons été conduits à apporter au mode opératoire diverses modifications, destinées à faciliter les mesures<sup>2)</sup>. Nous nous bornerons à mentionner ici le principe de ces perfectionnements.

Pour la production de l'oxygène ozoné par effluation, nous avons notamment trouvé avantage, au point de vue de la régularité de la tension, à utiliser deux transformateurs en série (pouvant donner une tension maximum de 12000 volts) au lieu d'un seul.

D'autre part, on a réalisé une simplification dans l'appareillage adopté précédemment en modifiant le dispositif de partage du courant d'oxygène ozoné entre la branche d'utilisation et la branche de dosage de l'ozone. Auparavant, ces deux branches comprenaient, l'une et l'autre, un anémomètre avec capillaire, de longueur et de diamètre appropriés, et un manomètre. Dans le nouveau dispositif, on a supprimé l'anémomètre et le capillaire en conservant un seul manomètre pour les deux branches. Le partage se fait alors par la manœuvre d'un robinet fixé sur la branche de dosage et permettant de régler les deux courants à un débit identique, contrôlé par le nombre de bulles qui se dégagent dans les barboteurs placés sur les deux branches, ces barboteurs étant aussi semblables que possible dans leurs dimensions et dans le volume du liquide qu'ils renferment. L'égalité de débit est d'ailleurs un facteur favorable au point de vue de l'exactitude et de la régularité de marche; cette égalité a d'ailleurs été contrôlée par l'analyse de l'iode libéré dans les solutions d'iodure de potassium placées dans les deux barboteurs pour l'étalonnage.

<sup>1)</sup> E. Briner et H. Biedermann, *Helv.* **16**, 1124 (1933).

<sup>2)</sup> On en trouvera une description détaillée dans la thèse de *Pierre Wenger*, Genève, 1942.

Des perfectionnements ont été aussi apportés<sup>1)</sup> au mode de détermination de la teneur en ozone du gaz provenant du gazomètre dans lequel sont préparés les mélanges d'oxygène et d'ozone.

Pour la lecture des tableaux renfermant les résultats de nos mesures, nous devons aussi rappeler la signification des valeurs qui y sont données. Comme précédemment, l'action oxydante de l'ozone est estimée par le rendement d'oxydation RO; nous entendons par ce terme le rapport de la quantité d'oxygène (n) fixée du fait de l'ozone à la quantité d'ozone consommée (oz) égalée à 100. Pour calculer la quantité n, il faut naturellement défalquer la quantité d'oxygène fixée par autoxydation. La quantité d'oxygène fixée est, dans le cas des aldéhydes, donnée par la somme de deux poids: le poids de l'oxygène fixé sous forme d'acide et le poids de l'oxygène fixé sous forme de peracide. Ces poids sont fournis par les méthodes d'analyse de l'acidité et de la peracidité, telles qu'elles ont été décrites dans les mémoires cités plus haut. La défalcation, dont il a été question, portera sur la quantité d'oxygène fixée, soit sous forme d'acide, soit sous forme de peracide; ces grandeurs s'établissent par une opération préalable, effectuée dans les mêmes conditions, mais avec un oxygène ne renfermant pas d'ozone.

Un autre mode d'estimation du pouvoir oxydant de l'ozone, auquel on peut avoir recours pour l'étude du phénomène, consiste à évaluer le coefficient d'utilisation de l'ozone ( $\alpha$ ), qui représente le nombre d'atomes d'oxygène fixés par molécule d'ozone disparu. Lorsqu'on constate que le rendement d'oxydation est plus grand que 100, ou que  $\alpha$  est plus grand que 3, on peut compter que de l'oxygène a été entraîné dans l'oxydation. Si l'on admet que la molécule d'ozone comporte un seul oxygène actif, les valeurs de RO supérieures à 33 et de  $\alpha$  supérieures à 1 signifient déjà une participation des molécules d'oxygène à l'oxydation. Le rendement d'oxydation RO et le coefficient d'utilisation de l'ozone se déduisent, par les relations suivantes, des valeurs n et oz qui viennent d'être définies:

$$RO = \frac{100 n}{3 oz} \qquad \alpha = \frac{n}{oz}$$

Dans les tableaux suivants, nous donnons la concentration volumétrique  $C_{O_3}$  (en % de l'ozone dans l'oxygène), les valeurs de n (en nombres de milliatgr. d'oxygène fixé par l'ozonation), de oz (en nombre de millimolgr. d'ozone consommé), de RO et de  $\alpha$ .

### RÉSULTATS<sup>2)</sup>

Les aldéhydes étudiés<sup>3)</sup> ont été purifiés par distillation fractionnée, avec une colonne de *Vigreux*, dans une atmosphère d'azote; les distillations ont été faites dans l'obscurité. Les produits obtenus ont été également conservés sous atmosphère d'azote et dans des flacons obscurs.

Pour toutes les mesures dont les résultats sont relatés ci-après, les oxydations, soit par l'oxygène, soit par l'oxygène ozoné, ont été effectuées à la température voisine de 0°, les tubes renfermant les solutions aldéhydiques étant immergées dans un bain de glace fondante. Le débit du gaz circulant dans les solutions aldéhydiques a été de 10 litres/heure et les essais ont duré 30 minutes.

#### *Effet du dissolvant.*

On a comparé, au point de vue de l'ozonation, les solutions des aldéhydes propionique, butyrique et isobutyrique dans le tétrachlorure de carbone et dans l'eau. Ces aldéhydes ont été choisis parce qu'ils sont suffisamment solubles à la fois dans le tétrachlorure

<sup>1)</sup> P. Wenger, loc. cit.

<sup>2)</sup> On les trouvera exposés d'une façon plus détaillée dans la thèse de *Pierre Wenger*, loc. cit.

<sup>3)</sup> fournis par la maison *Schering-Kahlbaum*.

de carbone et dans l'eau. Il y a lieu de relever cependant que, pour les aldéhydes butyrique et isobutyrique, en raison de leur solubilité plus faible dans l'eau, nous avons dû opérer à la concentration de 1 cm<sup>3</sup> d'aldéhyde pour 24 cm<sup>3</sup> d'eau alors que, pour les trois aldéhydes dans le tétrachlorure de carbone et pour l'aldéhyde propionique dans l'eau, la concentration a été de 5 cm<sup>3</sup> d'aldéhyde pour 20 cm<sup>3</sup> de dissolvant.

*Aldéhyde propionique.*

**Tableau I.**

Dissolvant									
CCl <sub>4</sub>					H <sub>2</sub> O				
C <sub>O<sub>2</sub></sub>	n	oz	RO	α	C <sub>O<sub>2</sub></sub>	n	oz	RO	α
4,17	27,1	4,1	220	6,6	2,06	0,355	0,3	39,4	1,2
1,97	20,0	1,75	382	11,4	0,94	0,273	0,225	40	1,2
1,16	19,1	1,1	580	17,4	0,24	0,102	0,08	42,8	1,3
0,43	12,6	0,4	1050	31,6	0,09	0,055	0,0425	43,1	1,3
0,16	7	0,16	1415	42,4	0,036	0,051	0,015	114,1	3,4
0,096	5,13	0,105	1628	48,8	0,016	0,048	0,005	323	9,7
0,011	1,08	0,012	2880	86,4					

*Aldéhyde butyrique.*

**Tableau II.**

Dissolvant									
CCl <sub>4</sub>					H <sub>2</sub> O				
C <sub>O<sub>2</sub></sub>	n	oz	RO	α	C <sub>O<sub>2</sub></sub>	n	oz	RO	α
3,31	28,9	2,95	327	9,8	2,2	1,38	0,75	61,5	1,8
2,59	27	2,4	375	11,2	1,11	1,5	0,55	91	2,7
1,52	26,3	1,5	584	17,6	0,63	1,5	0,35	143	4,3
0,85	21,7	0,73	1000	30	0,28	1,18	0,175	260	6,7
0,72	20,5	0,62	1100	33	0,09	0,74	0,045	550	16,4
0,46	16,4	0,38	1441	43,2	0,02	0,3	0,002	5000	150
0,2	11,3	0,16	2360	70,8					
0,09	11,1	0,075	4940	148					

*Aldéhyde isobutyrique.*

**Tableau III.**

Dissolvant									
CCl <sub>4</sub>					H <sub>2</sub> O				
C <sub>O<sub>2</sub></sub>	n	oz	RO	α	C <sub>O<sub>2</sub></sub>	n	oz	RO	α
2,85	20,7	2,6	260	7,8	3,14	1,99	1,65	40	1,2
0,83	16,8	0,87	629	18,6	0,85	1,15	0,5	77	2,3
0,27	6,9	0,22	1024	30,6	0,37	1,12	0,23	162	4,9
0,125	8,9	0,11	2688	80,6	0,13	0,85	0,055	530	15,6
0,058	8,4	0,045	6210	186	0,04	0,26	0,005	1732	52

Comme on le voit, l'entraînement de l'oxygène dans l'oxydation des aldéhydes au moyen de l'ozone se manifeste dans le tétrachlorure à toutes les concentrations, et cela, conformément aux observations précédentes, à une intensité croissante avec la dilution. Les accroissements du rendement d'oxydation sont considérables puisque RO s'élève de 200—300 aux concentrations de 2 à 4 % en ozone pour dépasser 3000 aux concentrations inférieures à 0,01 %. En comparant, à concentration égale, les trois aldéhydes étudiés, on relève une sensibilité décroissante dans l'ordre aldéhyde butyrique, aldéhyde isobutyrique, aldéhyde propionique.

Dans l'eau, au contraire, pour atteindre des valeurs de RO supérieures à 100, il est nécessaire d'opérer à des dilutions suffisantes d'ozone:  $C_{O_3} < 0,05\%$  pour l'aldéhyde propionique,  $C_{O_3} < 1\%$  pour l'aldéhyde butyrique et  $C_{O_3} < 0,8\%$  pour l'aldéhyde isobutyrique; c'est pour cette raison que l'effet avait échappé dans les mesures faites précédemment<sup>1)</sup>, qui ont porté sur des concentrations en ozone de 1 %.

L'action catalytique exercée par l'ozone dans l'oxydation des aldéhydes présente donc bien un caractère général; toutefois elle se manifeste à des dilutions différentes suivant la nature du corps à ozoner et du dissolvant.

#### *Effet des actions superficielles.*

Comme on l'a dit plus haut, l'intervention des actions superficielles a été recherchée de deux manières: a) par augmentation du nombre de bulles, à débit égal, du gaz circulant dans le barboteur renfermant la solution aldéhydique, b) par addition, à la solution aldéhydique, de substances modifiant la tension superficielle.

a) En vue d'augmenter le nombre de bulles — augmentation qui provoquera un accroissement de surface de contact entre le gaz ozonant et la solution aldéhydique — nous avons remplacé, dans le barboteur contenant la solution aldéhydique, le tube droit d'amenée du gaz ozoné par un tube terminé par une plaque frittée qui divise le gaz en une multitude de petites bulles. On a opéré sur une solution d'aldéhyde butyrique dans le tétrachlorure. Les résultats sont consignés dans le tableau IV.

Tableau IV.

$C_{O_3}$	n	oz	RO	$\alpha$
4,3	25,1	4,6	180	5,5
1,48	22,7	1,61	470	14,1
0,7	22,2	0,75	980	29,7
0,27	19,0	0,29	2190	65,7
0,12	12,1	0,125	3230	96,8

En comparant ces valeurs à celles obtenues dans les mêmes conditions mais avec un tube droit (elles sont inscrites dans la partie

<sup>1)</sup> E. Briner et A. Lardon, loc. cit.

gauche du tableau II), on constate qu'il y a peu de différence entre les rendements d'oxydation dans les deux cas. Les variations de la surface de contact n'ont donc pas joué le rôle important qu'on avait supposé dans une étude théorique précédente<sup>1)</sup>.

b) Pour faire varier la tension superficielle des solutions aldéhydiques, nous les avons additionnées d'alcool amylique à la concentration de 2%, l'alcool amylique étant connu pour diminuer notablement la tension superficielle des liquides dans lesquels il est dissous. Une première série de mesures a porté sur l'aldéhyde butyrique en solution dans le tétrachlorure.

Tableau V.

C <sub>O<sub>2</sub></sub>	n	oz	RO	α
1,79	18,1	1,45	416	12,5
0,9	18,5	0,75	843	25,2
0,37	13,9	0,3	1550	46,4
0,175	10	0,14	2385	69
0,1	8,98	0,08	3740	112

Comparant avec le tableau II, on constate, pour des concentrations égales en ozone, une diminution nette du rendement d'oxydation.

Mais les diminutions dues à la présence d'alcool amylique sont beaucoup plus accusées pour les aldéhydes en solution aqueuse, comme le montrent les tableaux VI et VII qui se rapportent respectivement aux aldéhydes butyrique et isobutyrique.

Tableau VI.

C <sub>O<sub>2</sub></sub>	n	oz	RO	α
1,93	1,55	0,7	74	2,2
1,43	1,47	0,65	75	2,3
0,76	1,13	0,35	107	3,2
0,17	0,54	0,105	171	5,1
0,054	0,29	0,02	480	14,5

Tableau VII.

C <sub>O<sub>2</sub></sub>	n	oz	RO	α
2,24	2,06	1,35	41	1,5
1,18	1,55	0,65	79	2,4
0,49	1,37	0,3	150	4,6
0,2	0,9	0,11	270	8,2
0,08	0,41	0,025	550	16,4

<sup>1)</sup> E. Briner, loc. cit.

La comparaison des valeurs de RO dans ces deux tableaux et respectivement dans les tableaux II et III fait ressortir le très fort abaissement des valeurs de RO dans les solutions additionnées d'alcool amylique.

*Action de corps anti-oxygènes.*

On sait depuis les travaux de *Moureu*<sup>1)</sup> et de ses collaborateurs que l'addition aux systèmes autoxydables de substances, telles que l'hydroquinone, qualifiées du nom d'anti-oxygènes, ralentit considérablement l'oxydation. Il nous a paru intéressant d'examiner dans quelle mesure cet effet se produit aussi dans l'action catalytique d'oxydation exercée par l'ozone.

Nous avons étudié à ce point de vue plus spécialement l'addition d'hydroquinone aux solutions d'aldéhydes dans l'eau, dissolvant dans lequel l'hydroquinone est bien soluble. Voici les résultats obtenus dans des conditions expérimentales identiques à celles réalisées dans les essais sur les aldéhydes eux-mêmes. Dans les tableaux VIII et IX se trouvent les résultats, particulièrement nets, enregistrés pour les aldéhydes butyrique et isobutyrique, dissous dans l'eau à la concentration de 1 cm<sup>3</sup> dans 24 cm<sup>3</sup> d'eau additionnée de 2<sup>0</sup>/<sub>100</sub> d'hydroquinone.

**Tableau VIII.**

*Aldéhyde butyrique.*

C <sub>O<sub>2</sub></sub>	n	oz	RO	α
2,2	1,98	1,45	45,5	1,4
0,99	1,38	0,75	64	1,8
0,42	0,9	0,37	80	2,4
0,14	0,35	0,125	93,5	2,8
0,054	0,13	0,045	96,5	2,9
0,02	0,045	0,015	100	3

**Tableau IX.**

*Aldéhyde isobutyrique.*

C <sub>O<sub>2</sub></sub>	n	oz	RO	α
2,7	2,53	1,65	51	1,4
1,08	1,98	0,9	73	2,2
0,46	1,12	0,4	93	2,8
0,2	0,45	0,15	100	3,0
0,11	0,25	0,08	104	3,1
0,054	0,24	0,037	210	6,4
0,04	0,23	0,03	260	7,5

En comparant les rendements d'oxydation RO dans ces deux tableaux à ceux relevés respectivement dans les tableaux II et III, partie droite, qui concernent des essais sans addition d'hydroquinone, on constate la très forte diminution de ces rendements, due à

<sup>1)</sup> Voir un exposé d'ensemble sur la question par *C. Moureu* et *C. Dufraisse*, 2ème Conseil de Chimie Solvay, p. 524 (1926).

l'hydroquinone, surtout aux fortes dilutions d'ozone; cette action ne va cependant pas jusqu'à la suppression complète de l'effet catalytique exercé par l'ozone.

#### RÉSUMÉ.

A l'aide d'un appareillage convenablement agencé et de méthodes de mesures appropriées, nous avons étudié l'action catalytique d'oxydation exercée par l'ozone sur les aldéhydes propionique, butyrique et isobutyrique.

Comparant les résultats obtenus en se servant, comme dissolvants, du tétrachlorure de carbone et de l'eau, il a été reconnu que l'effet se produit aussi pour ce dernier dissolvant; mais il est beaucoup moins marqué et ne commence à se manifester qu'à des dilutions plus fortes de l'ozone dans l'oxygène.

Les actions superficielles, telles qu'on les a fait intervenir, n'ont pas produit de changement bien marqué sur la marche de l'oxydation qui s'accomplit par conséquent en majeure partie à l'intérieur de la solution.

En ajoutant aux solutions aqueuses d'aldéhydes un corps anti-oxygène, comme l'hydroquinone, on a constaté une diminution notable de l'effet, qui ne va cependant pas jusqu'à la suppression de l'action catalytique.

Toutes ces constatations militent en faveur d'une interprétation du phénomène, basée sur un mécanisme de réaction en chaînes du type de ceux qui ont été envisagés pour expliquer l'autoxydation des aldéhydes par l'oxygène seul.

Laboratoires de Chimie technique, théorique et  
d'Electrochimie de l'Université de Genève.

---

### 5. Einwirkungsprodukte des Azobenzol-4-carbonsäurechlorids auf $\alpha$ -Aminocarbonsäuren und deren Ester

von P. Karrer, R. Keller und G. Szönyi.

(1. XII. 42.)

Azobenzol-carbonsäure hat in den letzten Jahren wiederholt zur Veresterung von Verbindungen mit Hydroxylgruppen gedient, einerseits um solche Stoffe in schwer lösliche, gut charakterisierte Derivate überzuführen, andererseits um sie in Form dieser farbigen Ester im Chromatogramm leichter trennen zu können<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Siehe *Watroslav S. Reich*, C. r. **208**, 748 (1939). — *K. Freudenberg* und *H. Boppel*, B. **73**, 609 (1940). — *K. Freudenberg* und *E. Plankenhorn*, B. **73**, 621 (1940). — *K. Freudenberg* und *G. Hüll*, B. **74**, 237 (1941).