

**184. Recherches sur le spectre d'absorption infrarouge des ozonides.
X. Spectres d'absorption infrarouge des ozonides de l'acide oléique
et de l'oléate de méthyle; chaleur d'ozonation
de ces deux composés**

par **Ph. de Chastonay** et **E. Briner**.

(30 VI 1954)

L'ozonation et les ozonides de l'acide oléique et de l'oléate de méthyle ayant fait l'objet de nombreuses études, d'intérêt scientifique et aussi industriel, il nous a paru indiqué d'appliquer à ce sujet la spectrographie d'absorption infrarouge. Nous exposons ci-après les principaux résultats de nos déterminations.

Au sujet de l'acide oléique¹⁾, étudié à l'état dissous dans CCl_4 , nous avons constaté l'apparition et le développement, aux degrés croissants de l'ozonation, de deux bandes nouvelles situées respectivement aux fréquences 1737 et 1110 cm^{-1} . Ces deux bandes, particulièrement celle répondant à la fréquence de 1737 cm^{-1} , sont bien caractéristiques des ozonides. Elles s'accroissent avec le degré croissant de l'ozonation et s'atténuent, mais très lentement, par suite d'une scission spontanée de l'ozonide après l'arrêt de l'ozonation.

En raison de la symétrie assez marquée de la molécule par rapport à la double liaison, celle-ci ne se manifeste pas par sa fréquence caractéristique.

L'ozonation de l'oléate de méthyle²⁾ a conduit cependant à un résultat paraissant au premier abord différent, car il n'est apparu qu'une bande caractéristique de l'ozonide, située à la fréquence 1108 cm^{-1} . Mais, il se trouve que dans ce cas la fréquence propre à la liaison $\text{C}=\text{O}$ (1743 cm^{-1}) de la fonction ester de l'oléate de méthyle se trouve à peu près à la même place que celle de l'ozonide; en sorte que ces deux bandes chevauchent l'une sur l'autre sans que nous ayons pu les séparer, tout au moins dans les conditions de nos mesures (opération avec le prisme de NaCl). D'après la lenteur de la scission spontanée, l'ozonide de l'ester est encore plus stable que celui de l'acide.

Chaleur d'ozonation. En vue de comparaison, nous nous sommes servis de la méthode de détermination directe de la chaleur d'ozonation élaborée dans ce laboratoire³⁾ afin de déterminer cette donnée pour l'acide oléique et l'oléate de méthyle.

¹⁾ Produit fourni comme purissimum par la Maison *Siegfried*.

²⁾ Produit préparé par estérification de l'acide oléique; il a été aimablement mis à notre disposition par *M. Kapétanidis*.

³⁾ *E. Briner, K. Ryffel & S. de Nemitz, Helv. 21, 357 (1938).*

On a trouvé ainsi pour la chaleur de l'ozonation de l'acide oléique: 117 cal/mol, et pour celle de l'oléate de méthyle 121 cal/mol. Ces valeurs sont de l'ordre de grandeur des chaleurs d'ozonation des autres composés à double liaison déterminées dans ce laboratoire.

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

185. Über Steroide und Sexualhormone.

202. Mitteilung¹⁾.

Über Umwandlungen in den Ringen B, C und D des Ergosterins

von A. Zürcher, H. Heusser, O. Jeger und P. Geistlich.

(14. VI. 54.)

In Ergänzung zu unseren Arbeiten zur Synthese von 11-Keto- und 11-Oxy-Steroiden²⁾ berichten wir im folgenden über neue Umwandlungen von Ergostan-Derivaten, welche zu Beginn ebenfalls die Einführung einer Sauerstofffunktion in die Stellung 11 zum Ziele hatten, und zwar unter Beibehaltung einer Gruppierung, die potentiell einer Doppelbindung zwischen den Kohlenstoffatomen 4 und 5, bzw. 5 und 6, entspricht.

Ähnliche Versuche wurden kürzlich von Jones und Mitarbeitern³⁾, sowie von *Inhoffen* und Mitarbeiter⁴⁾ publiziert. Beiden Arbeitskreisen gelang es, über das Ring-B/C-Dien V, welches in Stellung 5 eine Oxy-Gruppe als potentielle Doppelbindung trägt, zu geeigneten Zwischenprodukten in der Überführung von Ergosterin in Cortison zu gelangen.

Wie Jones³⁾ und *Inhoffen*⁴⁾, so wählten auch wir als naheliegendes Ausgangsmaterial für die folgenden Versuche das Dehydro-ergosterin-

¹⁾ 201. Mitt. Helv. **37**, 1052 (1954).

²⁾ Vgl. H. Heusser, K. Eichenberger, P. Kurath, H. R. Dällenbach & O. Jeger, Helv. **34**, 2106 (1951); H. Heusser, K. Heusler, K. Eichenberger, C. G. Honegger & O. Jeger, Helv. **35**, 295 (1952); H. Heusser, R. Anliker, K. Eichenberger & O. Jeger, Helv. **35**, 936 (1952); H. Heusser, G. Saucy, R. Anliker & O. Jeger, Helv. **35**, 2090 (1952); K. Heusler, H. Heusser & R. Anliker, Helv. **36**, 652 (1953).

³⁾ P. Bladon, R. B. Clayton, C. W. Greenhalgh, H. B. Henbest, E. R. H. Jones, B. J. Lovell, G. Silverstone, G. W. Wood & G. F. Woods, Soc. **1952**, 4883; P. Bladon, H. B. Henbest, E. R. H. Jones, G. W. Wood & G. F. Woods, Soc. **1952**, 4890; H. B. Henbest, E. R. H. Jones, G. W. Wood & G. F. Woods, Soc. **1952**, 4894; R. B. Clayton, H. B. Henbest & E. R. H. Jones, Soc. **1953**, 2015; P. Bladon, H. B. Henbest, E. R. H. Jones, G. W. Wood, D. C. Eaton & A. A. Wagland, Soc. **1953**, 2916; P. Bladon, H. B. Henbest, E. R. H. Jones, B. J. Lovell, G. W. Wood, G. F. Woods, J. Elks, R. M. Evans, D. E. Hathway, J. F. Oughton & G. H. Thomas, Soc. **1953**, 2921; P. Bladon, H. B. Henbest, E. R. H. Jones, B. J. Lovell & G. F. Woods, Soc. **1954**, 125.

⁴⁾ H. H. *Inhoffen* & W. Mengel, B. **87**, 146 (1954).