

en para ou de la position très probable en méta qui permettrait d'attribuer à cette substance la formule (IX). Mais il ne paraît pas encore possible de discerner en quoi d'essentiel cette formule d'un produit fortement odorant diffère de celle de ses isomères, notamment de ceux qui dérivent du m-cymène et qui sont inodores.

Genève-Vernier, Laboratoires scientifiques  
des Usines Givaudan & Cie.

**165. Constantes diélectriques des ozonides de fumarate d'éthyle, de maléate d'éthyle et de méthyl-iso-eugénol, et variation de ces constantes avec le temps**

par E. Briner, E. Perrottet, H. Paillard et B. Susz.

(2. IX. 36.)

La constante diélectrique peut apporter des données utiles à la connaissance de la constitution des corps. Cette constante n'ayant pas encore fait l'objet de mesures pour les ozonides, nous l'avons déterminée pour trois des ozonides dont les spectres *Raman* ont été étudiés dans nos précédentes recherches<sup>1)</sup>.

Voulant nous rendre compte plus spécialement du changement apporté à la constante diélectrique, lors de l'ozonation, nous avons tout d'abord mesuré les constantes diélectriques du fumarate d'éthyle, du maléate d'éthyle et du méthyl-iso-eugénol, constantes que nous n'avons pas trouvées dans la littérature.

Un autre point qui a retenu notre attention dans cette série de recherches est l'évolution des ozonides en fonction du temps, étudiée dans divers travaux précédents faits dans ce laboratoire. En effet les ozonides ne sont pas des corps stables et présentent avec le temps des modifications de leurs propriétés physiques et chimiques: Généralement l'ozonide, relativement fluide au début, prend une consistance de plus en plus pâteuse; dans certains cas, on a observé des dégagements gazeux<sup>2)</sup> dans d'autres, une variation dans la chaleur de combustion<sup>3)</sup>.

<sup>1)</sup> Helv. **19**, 558 et 1163 (1936).

<sup>2)</sup> C'est le cas pour les ozonides d'éthylène et de propylène (*E. Briner et Schnorf*, Helv. **12**, 154 (1929)), pour les ozonides des butylènes (*E. Briner et R. Meier*, Helv. **12**, 529 (1929)), pour l'ozonide de l'acide oléique (*E. Briner, C. Denzler et H. Paillard*, Helv. **16**, 800 (1933)).

<sup>3)</sup> C'est le cas pour l'ozonide de l' $\alpha$ -terpinéol (*E. Briner, M. Mottier et H. Paillard*, Helv. **13**, 1030 (1930)) et pour l'ozonide de l'acide oléique (*E. Briner, C. Denzler et H. Paillard*, loc. cit.).

Comme l'évolution de l'ozonide peut entraîner la formation de corps tels que des acides organiques et de l'eau<sup>1)</sup>, dont les constantes diélectriques sont relativement élevées, on doit s'attendre avec le temps à un accroissement très marqué de la constante diélectrique des ozonides.

Nous résumons ci-après la partie expérimentale de notre travail en accompagnant les résultats de quelques remarques.

*Mesure de la constante diélectrique.*

Nous avons utilisé un appareil<sup>2)</sup> comprenant un circuit oscillant piloté par une lame de quartz vibrant à une fréquence correspondant à la longueur d'onde 168 m. Lorsque, dans le circuit de mesure, les oscillations atteignent une fréquence égale à celle de la lame de quartz, on constate, sur un galvanomètre, une brusque diminution de courant dans le circuit de plaque. Selon la technique appliquée dans les appareils basés sur l'emploi de circuits oscillants, on compense par un condensateur étalonné la capacité de la cuve renfermant le liquide de constante diélectrique cherchée. Cette constante diélectrique est déduite de celle d'un liquide de comparaison ayant fait l'objet d'une mesure préalable dans la même cuve de mesure. Comme liquide de comparaison, nous avons choisi le chlorobenzène, dont la constante diélectrique a été établie auparavant avec un échantillon d'acétate d'éthyle fourni par le bureau des étalons chimiques de Bruxelles. Nous avons choisi ces corps parce que leurs constantes diélectriques sont voisines de celles des liquides que nous désirions étudier. La sensibilité du condensateur de mesure, pour lequel une courbe de correction a été établie, permet d'atteindre une précision de quelques %, qui est largement suffisante pour les comparaisons que nous avons à faire.

RÉSULTATS DES MESURES<sup>3)</sup>.

*Mesures relatives aux produits de départ.*

*Maléate d'éthyle.* Indice de réfraction:  $n_D^{23^\circ} = 1,4395$ .  
Densité:  $d_4^{23^\circ} = 1,0630$ . Constante diélectrique:  $\epsilon_{23^\circ} = 7,86$ .

*Fumarate d'éthyle.* Indice de réfraction:  $n_D^{23^\circ} = 1,4394$ .  
Densité:  $d_4^{23^\circ} = 1,060$ . Constante diélectrique:  $\epsilon_{23^\circ} = 6,88$ .

*Méthyl-iso-eugénol.* Indice de réfraction:  $n_D^{18,5^\circ} = 1,5663$ .  
Densité:  $d_4^{18,5^\circ} = 1,0571$ . Constante diélectrique:  $\epsilon_{18,5^\circ} = 4,65$ .

*Remarques sur les constantes diélectriques du fumarate d'éthyle et du maléate d'éthyle.*

Généralement les constantes diélectriques des dérivés trans sont beaucoup plus faibles que celles des dérivés cis, au point même que, dans certains cas, les moments dipolaires déduits de ces constantes sont voisins de zéro pour les dérivés trans<sup>4)</sup>.

<sup>1)</sup> La production de tels corps a été relevée dans les travaux signalés dans la note <sup>2)</sup>.

<sup>2)</sup> Il a été construit par M. le Dr. *Wakker*, alors assistant au laboratoire de Chimie technique, théorique et d'Electrochimie, qui s'est inspiré d'un des dispositifs proposés par *P. Cohen Henriquez* et décrit dans *R.* 54, 329 (1935) et *Physica*, II, 425, (1935). Nous tenons à remercier très vivement M. le Dr. *Wakker*, ainsi que M. le Dr. *Siegrist* qui a bien voulu nous prêter son concours pour le réglage de l'appareil.

<sup>3)</sup> Pour la préparation des corps étudiés, voir nos mémoires précédents signalés plus haut.

<sup>4)</sup> C'est le cas notamment pour les dichloréthylènes étudiés par *Errera* (*Phys. Z.* 27, 764 (1926)); dérivé cis:  $\epsilon = 9,22$ , moment dipolaire  $\mu = 1,89 \times 10^{-18}$ , dérivé trans:  $\epsilon = 2,25$ ,  $\mu = 0$ .

Pour le maléate et le fumarate diéthyle nous notons que si la constante diélectrique du dérivé cis est supérieure à celle du dérivé trans, la différence entre les deux valeurs est cependant relativement faible<sup>1)</sup>.

*Mesures relatives aux ozonides.*

*Ozonide de maléate d'éthyle.* Indice de réfraction:  $n_D^{23^\circ} = 1,4362$ .  
Densité:  $d_4^{23^\circ} = 1,1470$ . *Constante diélectrique:*  $\epsilon_{23^\circ} = 8,81$ .

*Ozonide de fumarate d'éthyle.* Indice de réfraction:  $n_D^{23^\circ} = 1,4350$ .  
Densité:  $d_4^{23^\circ} = 1,150$ . *Constante diélectrique:*  $\epsilon_{23^\circ} = 9,17$ .

*Ozonide de méthyl-iso-eugénol.* Indice de réfraction:  $n_D^{23^\circ} = 1,5427$ .  
Densité:  $d_4^{23^\circ} = 1,2780$ . *Constante diélectrique:*  $\epsilon_{23^\circ} = 6,22$ .

L'ozonation peut provoquer la formation de petites quantités d'eau ( $\epsilon = 81,0$ ), qui augmenteront la constante diélectrique de l'ozonide. Nous avons donc ozoné en présence de pentoxyde de phosphore, pour éviter l'influence de cette eau. Voici les valeurs trouvées pour les indices de réfraction et les constantes diélectriques des ozonides ainsi préparés.

*Ozonide de maléate d'éthyle:*  $n_D^{23^\circ} = 1,4364$ ;  $\epsilon_{23^\circ} = 8,36$ .

*Ozonide de fumarate d'éthyle:*  $n_D^{23^\circ} = 1,4349$ ;  $\epsilon_{23^\circ} = 8,72$ .

*Ozonide de méthyl-iso-eugénol:*  $n_D^{23^\circ} = 1,5427$ ;  $\epsilon_{23^\circ} = 6,04$ .

On constate que les indices de réfraction n'ont pour ainsi dire pas varié; les constantes diélectriques sont légèrement plus faibles, comme on pouvait s'y attendre.

D'ailleurs, en ajoutant à l'ozonide préparé comme il a été indiqué une petite quantité d'eau (calculée d'après l'acide carbonique dégagé lors de l'ozonation, à raison d'une molécule d'eau par molécule d'acide carbonique), on constate que les constantes diélectriques subissent une légère augmentation qui les ramène aux valeurs données plus haut.

*Remarques sur les constantes diélectriques des ozonides.*

La fixation des trois atomes d'oxygène provoque un accroissement très net de la constante diélectrique, qui passe de 7,86 à 8,74 pour le maléate d'éthyle, de 6,88 à 9,17 pour le fumarate d'éthyle, et de 4,65 à 6,22 pour le méthyl-iso-eugénol. D'autre part, cette fixation donne lieu à un abaissement de l'indice de réfraction. Ces constatations permettent de conclure que la polarité de la molécule d'ozonide est plus marquée que celle du corps dont il est issu<sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> Nous nous proposons de reprendre ultérieurement, au point de vue du moment dipolaire, l'étude des constantes diélectriques du maléate et du fumarate d'éthyle, ainsi que d'autres dérivés cis et trans.

<sup>2)</sup> L'étude des moments dipolaires des ozonides que nous nous proposons d'étudier permettra de préciser ce point.

*Variations de la constante diélectrique et de l'indice de réfraction avec le temps.*

*Ozonide de maléate d'éthyle.*

	$\epsilon_{23^\circ}$	$n_D^{23^\circ}$
a) Immédiatement après la préparation . . . . .	8,74	1,4362
Après 5 jours . . . . .	10,85	1,4358
Après 10 jours . . . . .	11,26	1,4357
Après 16 jours . . . . .	12,35	1,4346
Après 30 jours . . . . .	13,10	1,4345
	$\epsilon_{23^\circ}$	$n_D^{23^\circ}$
b) Immédiatement après la préparation en présence de pentoxyde de phosphore . . . . .	8,36	1,4364
Après 15 jours . . . . .	12,80	1,4353

*Ozonide de fumarate d'éthyle.*

	$\epsilon_{23^\circ}$	$n_D^{23^\circ}$
a) Immédiatement après la préparation . . . . .	9,17	1,4350
Après 5 jours . . . . .	10,80	1,4330
Après 9 jours . . . . .	11,98	1,4301
Après 25 jours . . . . .	13,30	1,4303
	$\epsilon_{23^\circ}$	$n_D^{23^\circ}$
b) Immédiatement après la préparation en présence de pentoxyde de phosphore . . . . .	8,72	1,4349
Après 4 jours . . . . .	9,67	1,4330
Après 13 jours . . . . .	12,82	1,4305

*Ozonide de méthyl-iso-eugénol.*

	$\epsilon_{23^\circ}$	$n_D^{23^\circ}$
a) Immédiatement après la préparation . . . . .	6,22	1,5432
Après 4 jours . . . . .	7,95	1,5291
Après 11 jours . . . . .	8,40	1,5286
Après 21 jours . . . . .	9,17	1,5280
	$\epsilon_{23^\circ}$	$n_D^{23^\circ}$
b) Immédiatement après la préparation en présence de pentoxyde de phosphore . . . . .	6,04	1,5427
Après 10 jours . . . . .	8,40	1,5432

On note les accroissements très marqués des constantes diélectriques avec le temps, alors que les indices de réfraction subissent des diminutions. Les ozonides ont donc subi des transformations qui ont enrichi les systèmes en corps dont les constantes diélectriques sont plus élevées. Ces corps sont l'eau, dont il a été question plus haut, et des acides, dont nous avons pu constater la présence en fortes quantités. Pour l'ozonide de méthyl-iso-eugénol notamment, la production de l'acide acétique (constante diélectrique  $\epsilon = 9,7$ ) a été mise en évidence. On a constaté en outre, dans les produits de transformation de cet ozonide, la présence de méthyl-vanilline. On peut donc conclure que l'évolution subie avec le temps par l'ozonide de méthyl-iso-eugénol a consisté pour une part du moins, en la production des corps, acide et aldéhyde, que l'on obtient par scission normale d'un ozonide.

Les résultats qui viennent d'être relatés prouvent que la mesure de la constante diélectrique peut être utilisée avec profit dans certains cas pour déceler, avec une grande sensibilité, la transformation subie avec le temps par des systèmes chimiques.

#### RÉSUMÉ.

Nous avons déterminé les constantes diélectriques du maléate d'éthyle, du fumarate diéthyle et du méthyl-iso-eugénol et des ozonides de ces corps.

Les constantes diélectriques des ozonides étudiés sont plus élevées que celles des corps dont ils sont issus.

Les constantes diélectriques des ozonides étudiés augmentent avec le temps d'une façon très marquée; cet accroissement atteste que l'ozonide subit une évolution, laquelle donne lieu à la production de corps tels que l'eau et des acides organiques de constantes diélectriques élevées.

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

Octobre 1936.

---