

L'ozonation des acides eux-mêmes et de leurs sels minéraux aboutit à des ozonides instables; ceux-ci, lorsqu'on opère dans l'eau, se décomposent au fur et à mesure de leur production. On a évité ou retardé cette décomposition en opérant l'ozonation à froid (-60°) dans l'alcool méthylique. Parmi les corps résultant de la décomposition, l'anhydride carbonique et l'aldéhyde formique sont l'indice d'une destruction partielle de la molécule d'ozonide, destruction accompagnée d'ailleurs d'un fort dégagement de chaleur.

Les vitesses d'ozonation, mesurées par les proportions d'ozone absorbé, sont plus élevées pour les isomères trans que pour les isomères cis.

Nous remercions MM. les Docteurs *H. Paillard* et *E. Perrottet*, Chefs de travaux, pour le concours qu'ils nous ont prêté dans l'exécution de ces essais.

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

Juillet 1938.

147. Constantes diélectriques et moments dipolaires des citraconate et mésaconate diméthyliques et de leur ozonide; chaleur d'ozonation de ces deux éthers

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

(31. VIII. 38.)

CONSTANTES DIÉLECTRIQUES.

Pour la détermination de la constante diélectrique, nous avons utilisé l'appareil et la méthode dont il a été question dans les publications précédentes¹).

Pour éviter les variations que peuvent subir, du fait de la température, la constante diélectrique de la cuve vide, nous avons cependant jugé utile d'éliminer cette grandeur en ayant recours à deux étalons de constante diélectrique (le benzène et le chlorobenzène) au lieu d'un. La formule à appliquer est alors:

$$\epsilon = (\epsilon_1 - \epsilon_2) \frac{N_2 - N}{N_2 - N_1} + \epsilon_2$$

dans laquelle N_1 , N_2 et N expriment respectivement les lectures faites, la cuve de mesure étant remplie de chlorobenzène (constante diélectrique ϵ_1), de benzène (ϵ_2) et du liquide de constante diélectrique (ϵ) à déterminer.

On a trouvé ainsi, à des températures de 20° environ:

pour le citraconate diméthylique²). $\epsilon = 8,71$
pour le mésaconate diméthylique²) $\epsilon = 7,15$

¹) *E. Briner*, *E. Perrottet*, *H. Paillard* et *Susz*, *Helv.* **19**, 1354 (1936), et **20**, 762 (1937).

²) Pour la préparation de ces corps et de leurs ozonides voir *E. Briner* et *D. Frank*, *Helv.* **21**, 1297 (1938) et *D. Frank*, thèse Genève 1938.

Comme on pouvait s'y attendre, la constante diélectrique du dérivé cis est plus élevée; nous reviendrons sur ce point à propos des moments dipolaires.

L'ozonation a été opérée dans le tétrachlorure de carbone; les ozonides, séparés du dissolvant par distillation au vide, ont donné, pour les constantes diélectriques mesurées immédiatement après les opérations, les valeurs:

ozonide de citraconate diméthylque	$\epsilon = 10,52$
ozonide de mésaconate diméthylque.	$\epsilon = 8,77$

La fixation de trois atomes d'oxygène de la molécule d'ozone a donc produit un accroissement de la constante diélectrique; une observation semblable avait été faite pour les ozonides des maléate et fumarate d'éthyle¹⁾.

Il faut cependant remarquer, ce qui avait aussi été relevé dans le mémoire qui vient d'être cité, que, par suite des transformations internes subies par les ozonides, les constantes diélectriques augmentent avec le temps. Voici, par exemple, les variations enregistrées pour la constante diélectrique du mésaconate de méthyle: après 3 jours $\epsilon = 9,7$; après 8 jours $\epsilon = 10,4$; après 14 jours $\epsilon = 11,3$; après 26 jours $\epsilon = 12,5$. Ces variations sont dues, comme il a été indiqué²⁾, à la production de corps (acides, aldéhydes et même eau) de constantes diélectriques élevées.

Parallèlement à ces changements de la constante diélectrique, on a enregistré, pour le mésaconate de méthyle, des diminutions de l'indice de réfraction; après 26 jours, celui-ci a passé de 1,4363 à 1,4260. Cette évolution présentée par les ozonides, qui est décelée avec une grande sensibilité par la constante diélectrique, ne doit pas être oubliée lorsqu'il est question des propriétés physiques de ces corps.

MOMENTS DIPOLAIRES.

Les moments dipolaires ont été déterminés par la méthode décrite dans un mémoire précédent déjà cité³⁾. Nous nous bornons à rappeler que le moment dipolaire est calculé par la formule proposée par *Debye*:

$$\mu = 0.0127 \cdot 10^{-18} \sqrt{(P - P_0)T}$$

dans laquelle μ est le moment dipolaire et T la température absolue; $P - P_0$ représente la polarisation d'orientation, différence entre la polarisation moléculaire totale

$$P = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \frac{M}{d}$$

¹⁾ *E. Briner, E. Perrottet, H. Paillard et B. Susz, Helv. 19, 1354 (1936).*

²⁾ Pour la préparation de ces corps et de leurs ozonides voir *E. Briner et D. Frank Helv. 21, 1297 (1938)* et *D. Frank, thèse Genève 1938.*

³⁾ *E. Briner, E. Perrottet, H. Paillard et B. Susz, Helv. 20, 762 (1937).*

(M , poids moléculaire du liquide, d , sa densité) et la polarisation de déformation donnée par

$$P_0 = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{M}{d}$$

(n , indice de réfraction). Mais P doit être déduit par une extrapolation, qui a été faite numériquement sur deux valeurs ou plus de $P(P_{1,2})$ se rapportant à des solutions diluées du liquide polaire — la concentration de celui-ci est exprimée par sa fraction moléculaire f_2 — dans un liquide non polaire (dans nos mesures, le benzène), dont la polarisation moléculaire est P_1 .

Voici les résultats de ces mesures et de ces calculs:

Citraconate de méthyle.

Dissolvant

$$d_{20^\circ}^{20^\circ} = 0,8888 \quad n_D^{20^\circ} = 1,50173 \quad \epsilon = 2,297 \quad P_1 = 25,59$$

Citraconate pur

$$d_{20^\circ}^{20^\circ} = 1,1452 \quad n_D^{20^\circ} = 1,44836 \quad \epsilon = 8,715 \quad P_0 = 36,95$$

Solution de citraconate de méthyle dans le benzène.

Les résultats sont donnés dans le tableau suivant. Dans la première colonne se trouvent les fractions moléculaires du citraconate dans la solution; dans la deuxième, les densités des solutions; dans la troisième, les indices de réfraction; dans la quatrième, les valeurs de la constante diélectrique, et dans la cinquième, les valeurs de $P_{1,2}$.

f_2	$d_{20^\circ}^{20^\circ}$	$n_D^{20^\circ}$	ϵ	$P_{1,2}$
0,0759	0,9265	1,4945	2,46	29,62
0,1101	0,9410	1,4920	2,89	35,59
0,1431	0,9491	1,4893	3,32	41,06

Par extrapolation numérique, nous avons trouvé (valeur moyenne):

$$P = 155$$

d'où:

$$\mu = 2,6_8 \times 10^{-18}$$

Mésaconate de méthyle.

Dissolvant

$$d_{20^\circ}^{20^\circ} = 0,8878 \quad n_D^{20^\circ} = 1,49593 \quad \epsilon = 2,255 \quad P_1 = 25,66$$

Mésaconate pur

$$d_{20^\circ}^{20^\circ} = 1,151 \quad n_D^{20^\circ} = 1,45598 \quad \epsilon = 7,155 \quad P_0 = 37,32$$

Solutions de mésaconate de méthyle dans le benzène

t_2	d_{20}^{20}	n_D^{20}	ϵ	$P_{1,2}$
0,0376	0,9111	1,4974	2,35	27,62
0,0669	0,9240	1,4950	2,51	30,203
0,1258	0,9306	1,4924	2,73	34,56

Par extrapolation numérique, nous avons trouvé (valeur moyenne):

$$P = 63,7$$

d'où:

$$\mu = 2,06 \times 10^{-18}$$

Comparaison des moments dipolaires du citraconate et du mésaconate de méthyle. — On constate que le dérivé cis présente un moment dipolaire plus élevé que le mésaconate (dérivé trans), comme le faisait prévoir l'effet de compensation qui se produit dans l'isomère trans. Cette compensation n'est cependant pas telle qu'elle annule la dissymétrie électrique de la molécule, ainsi que cela a été observé pour d'autres corps, notamment les isomères cis-trans du dichloréthylène, dont les moments dipolaires sont respectivement, pour le dérivé cis $1,89 \times 10^{-18}$, et pour le dérivé trans 0^1 .

Les résultats enregistrés sont donc semblables à ceux qui ont été obtenus pour le maléate et le fumarate d'éthyle par *Smyth et Walls*²⁾ et par *E. Briner, E. Perrottet, H. Paillard et B. Susz*³⁾.

Ozonides.

Par suite de l'évolution chimique des ozonides, dont il a été question ci-dessus, le moment dipolaire mesuré ne correspond jamais à celui d'un ozonide absolument pur. Les résultats obtenus ne présentent qu'une exactitude relative; ils peuvent servir néanmoins utilement à des comparaisons.

Ozonide de citraconate de méthyle.

Dissolvant (benzène)

$$d_{20}^{20} = 0,8878 \quad n_D^{20} = 1,49593 \quad \epsilon = 2,255 \quad P_1 = 25,66$$

Ozonide pur

$$d_{20}^{20} = 1,2823 \quad n_D^{20} = 1,44047 \quad \epsilon = 10,52 \quad P_0 = 42,38$$

Solutions d'ozonide de citraconate de méthyle dans le benzène

t_2	d_{20}^{20}	n_D^{20}	ϵ	$P_{1,2}$
0,0401	0,9318	1,4955	2,60	31,04
0,0582	0,9407	1,4939	2,70	32,88
0,1004	0,9648	1,4903	3,31	40,95

¹⁾ *Errera*, J. phys. **6**, 390 (1925) et Phys. Z. **27**, 764 (1926).

²⁾ *Smyth et Walls*, Am. Soc. **53**, 527 (1931).

³⁾ *Helv.* **20**, 762 (1937).

Par extrapolation numérique, nous avons trouvé (valeur moyenne):

$$P = 167$$

d'où:

$$\mu = 2,8 \times 10^{-18}$$

Ozonide de mésaconate de méthyle.

Dissolvant

$$d_{20^\circ}^{20^\circ} = 0,8878 \quad n_D^{20^\circ} = 1,49593 \quad \epsilon = 2,255 \quad P_1 = 25,66$$

Ozonide pur

$$d_{20^\circ}^{20^\circ} = 1,2998 \quad n_D^{20^\circ} = 1,43629 \quad \epsilon = 8,77 \quad P_0 = 41,37$$

Solutions d'ozonide de mésaconate dans le benzène

f_2	$d_{20^\circ}^{20^\circ}$	$n_D^{20^\circ}$	ϵ	$P_{1,2}$
0,0313	0,8999	1,4984	2,58	31,86
0,0513	0,9041	1,4924	2,77	34,71
0,0846	0,9278	1,4894	2,94	37,60

Par extrapolation numérique, nous avons trouvé (valeur moyenne):

$$P = 128,6$$

d'où:

$$\epsilon = 2,5 \times 10^{-18}$$

Remarque.

Les variations relativement faibles des moments dipolaires lorsqu'on passe des corps à leur ozonide, montrent que la symétrie électrique n'a été que peu modifiée par la fixation de la molécule d'ozone. Une constatation semblable avait été faite pour les molécules de fumarate¹⁾ et de maléate d'éthyle.

DÉTERMINATION DE LA CHALEUR D'OZONATION.

Comme on l'a dit dans diverses publications précédentes²⁾, la chaleur d'ozonation représente la quantité de chaleur dégagée lors de la formation d'un ozonide par réaction d'une molécule-gramme d'ozone sur un composé. Elle caractérise par conséquent la valeur énergétique de la liaison ozonique et peut, à ce titre, servir à l'étude de la constitution des ozonides et à l'explication des propriétés de ces corps.

La chaleur d'ozonation peut se déduire de la chaleur de combustion du composé à ozoner et de celle de son ozonide. Nous avons

¹⁾ E. Briner, E. Perrottet, H. Paillard et B. Susz, loc. cit.

²⁾ E. Briner, M. Mottier et H. Paillard, Helv. 13, 1030 (1930); E. Briner, V. Denzler et H. Paillard ibid. 16, 800 (1933).

utilisé une méthode directe¹⁾, qui nous a donné les résultats suivants:

Citraconate de méthyle (3 essais): 111,7 — 110,2 — 110,5 val. moyenne = 110,8 Cal.

Mésaconate de méthyle (3 essais): 127 — 133,9 — 133,2 val. moyenne = 131,3 Cal.

La chaleur d'ozonation du dérivé trans (mésaconate) est plus élevée que celle du dérivé cis (citraconate). Ceci est conforme aux résultats précédemment obtenus pour d'autres isomères cis-trans (le maléate et le fumarate d'éthyle). Comme on l'a fait dans la publication précédente¹⁾, nous relevons ici à nouveau la valeur élevée de la chaleur d'ozonation; elle atteste que l'oxygène est solidement incorporé dans la molécule d'ozonide.

RÉSUMÉ.

On a déterminé la constante diélectrique et le moment dipolaire des citraconate et mésaconate de méthyle et de leur ozonide, ainsi que la chaleur d'ozonation de ces deux éthers. Les valeurs trouvées conduisent à des constatations semblables à celles qui ont été faites pour les maléate et fumarate d'éthyle.

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

Juillet 1938.

148. Über Anbau von Seitenketten an *t*-Dehydro-androsteron

von K. Miescher und A. Wettstein.

(31. VIII. 38.)

Eine Reihe interessanter Wirkstoffe des Tier- und Pflanzenreiches sind als Steroide erkannt worden, die in 17-Stellung ihres Cyclopentano-polyhydro-phenanthren-Gerüstes eine spezifische Seitenkettengruppierung tragen. Es musste nun von Interesse sein, zu versuchen, solche Verbindungen durch Angliederung einer Seitenkette an *t*-Dehydro-androsteron²⁾ aufzubauen, nachdem letzteres durch gänzlichen oxydativen Abbau der Seitenkette von Sterinen verhältnismässig leicht zugänglich geworden ist. Über einen Versuch in dieser Richtung aus unserem Laboratorium berichteten kürzlich K. Miescher und H. Kägi³⁾. Im Hinblick auf jüngst erfolgte Publikationen seien nachfolgend einige Ergebnisse mitgeteilt, die von uns teilweise schon vor längerer Zeit unabhängig erhalten wurden.

¹⁾ Pour sa description, voir E. Briner, K. Ryffel et S. de Nemitz, *Helv.* **21**, 357 (1938).

²⁾ *t* = transoid, *c* = cisoid; zur Nomenklatur siehe K. Miescher und W. H. Fischer, *Helv.* **21**, 346 (1938).

³⁾ *Chem. and Ind.* **57**, 276 (1938).