

87. Spectres Raman et constitution des ozonides. Spectre Raman des ozonides de l'anéthol, de l'estragol, de l'aldéhyde p-méthoxy-phénylacétique et du pseudo-estragol

par E. Briner, S. de Nemitz et E. Perrottet.

(12. V. 38.)

L'examen des spectres *Raman* peut, comme on le sait, contribuer utilement à la connaissance de la constitution d'un corps ou d'un groupe de corps. En vue d'établir la constitution des ozonides, nous avons déterminé les spectres *Raman* des ozonides de l'anéthol et de l'estragol¹⁾ et les avons comparés avec les spectres *Raman* de l'anéthol et de l'estragol, qui sont déjà connus²⁾.

Dans le mémoire précédent, divers faits expérimentaux ont été exposés, qui montrent que les ozonides se comportent à la fois comme des peroxydes et comme des anhydrides. Or, nous avons constaté que l'ozonation faisait apparaître des raies *Raman* dans la région spectrale où d'autres auteurs en ont trouvé dans les spectres des peroxydes et anhydrides organiques qu'ils ont étudiés³⁾. Une relation se manifeste ainsi entre ces deux ordres de phénomènes.

Nous avons d'autre part déterminé les spectres *Raman*, non encore observés jusqu'à présent de deux corps: l'aldéhyde p-méthoxy-phénylacétique et le pseudo-estragol, dont il a été question dans le mémoire précédent. La comparaison du spectre *Raman* du pseudo-estragol, de l'estragol et de l'anéthol a montré que, comme dans d'autres séries, les valeurs de la fréquence de la double liaison éthylenique se classait dans l'ordre décroissant suivant: dérivés propényliques, allyliques, dérivé pseudo-allylique.

RÉSULTATS.

Nous donnons ci-après la liste des fréquences trouvées⁴⁾ pour les spectres *Raman* des corps étudiés. Nous faisons précéder cette liste de quelques indications relatives aux conditions de la détermination (temps de pose, filtres employés); dans certains cas, nous avons ajouté des données concernant la pureté du produit telle qu'elle peut être caractérisée par des constantes physiques comme la densité et l'indice de réfraction. Chacune des valeurs données pour les fréquences *Raman* est suivie d'un chiffre exprimant l'intensité de la raie (intensité rapportée à celle, égale à 10, de la fréquence de la double liaison benzénique). Ces estimations, faites d'après les microphotogrammes, ne possèdent qu'une signification relative.

¹⁾ L'ozonide du pseudo-estragol n'a pu être étudié à ce point de vue en raison de son instabilité.

²⁾ Voir à ce sujet *B. Susz, E. Perrottet et E. Briner, Helv. 19, 548 (1936)*.

³⁾ Les indications bibliographiques à ce sujet seront données plus loin.

⁴⁾ Pour le mode opératoire de la prise des spectres *Raman*, tel qu'il a été pratiqué dans ce laboratoire, voir, pour les détails, thèses *Ernest Perrottet, Genève 1936*, et *Stefan Fried, Genève 1936*.

Ozonide de l'anéthol.

L'ozonation de l'anéthol a été faite dans le tétrachlorure de carbone; elle a porté sur les $\frac{2}{3}$ environ de l'anéthol traité. Le produit, débarrassé (par évaporation dans le vide) du dissolvant, se présente comme une masse claire, transparente et visqueuse. La prise de spectres a nécessité une pose de 24 heures avec filtre G. G. 3 de *Schott et Gen.* Nous avons effectué deux déterminations, dont la meilleure a donné les fréquences suivantes:

597 (1), 634 (2), 640 (2), 684 (0), 720 ($\frac{1}{2}$), 775 ($1\frac{1}{2}$), 819 ($1\frac{1}{2}$), 836 ($2\frac{1}{2}$), 860 ($1\frac{1}{2}$), 1164 (6), 1181 (4), 1214 (2), 1247 (1), 1262 (1), 1278 ($\frac{1}{2}$), 1308 (2), 1375 (0), 1426 ($1\frac{1}{2}$), 1446 (1), 1457 ? (1), 1507 ($\frac{1}{2}$ -0), 1575 ($3\frac{1}{2}$), 1603 (10), 1651 (2), 1678 (4), 1693 ($3\frac{1}{2}$), 1705 (0), 1750 (1), 1774 (1), 1870 ($1\frac{1}{2}$), 1884 (2), 2683 (3), 2817 ? (1), 2905 (0), 3074 (0), 3117 (6).

Du fait de l'ozonation incomplète, quelques raies appartenant en propre à l'anéthol, notamment celles de la double liaison éthylénique (fréquence 1651 cm^{-1}) se trouvent encore dans la liste ci-dessus.

Ozonide de l'estragol.

Même mode d'obtention que l'ozonide de l'anéthol. L'ozonation est pratiquement complète (98 %). Produit clair, visqueux, très réfringent.

Densité de l'ozonide de l'estragol

$$d^{20,7^\circ} = 1,2517.$$

L'indice de réfraction a été déterminé avant et après la prise du spectre *Raman*. On a trouvé:

$$\text{avant } n_D^{20,5^\circ} = 1,5249, \quad \text{après } n_D^{26,5^\circ} = 1,5244.$$

La variation de l'indice indique que l'ozonide a subi une légère transformation avec le temps¹). Pose de 40 heures, avec filtre G. G. 3 de *Schott et Gen.* Fréquences trouvées:

290 (1), 641 (4), 730 (0), 770 (2), 816 (9), 854 (6), 1179 (3), 1210 (2), 1250 (2), 1304 (3), 1382 (1), 1445 (2), 1467 (2), 1575 (3), 1610 (10), 1678 (1), 1692 (1), 1843 (1), 1884 ($1\frac{1}{2}$), 2690 (3), 2927 (3), 2957 ? (1) ?, 3048 (5).

Aldéhyde p-méthoxy-phénylacétique.

Le mode de préparation de ce corps, qui se forme lors de la scission de l'ozonide d'estragol, a été signalé dans le mémoire précédent²). Le produit clair obtenu a été distillé et l'on a utilisé la fraction passant entre $81\text{--}82^\circ$ sous 1,5 mm. de mercure, dans un courant d'anhydride carbonique.

Indice de réfraction trouvé pour cette fraction

$$n_D^{20^\circ} = 1,5337.$$

¹) Au sujet des variations, avec le temps, des constantes physiques des ozonides, voir *E. Briner, E. Perrottet, H. Paillard et B. Susz, Helv.* **19**, 1354 (1936).

²) Pour plus de détails voir *S. de Nemitz, thèse Genève* (1938).

Ci-après les fréquences relevées sur un spectrogramme pris avec filtre G. G. 3 de *Schott et Gen*, pose 17 heures.

327 (2), 364 (1 ½), 402 ? (1) ?, 588 (2), 603 (1 ½), 634 (2), 714 (1), 767 (½), 818 (2 ½), 834 (2), 848 (2 ½), 1008 (½—0), 1162 (6), 1180 (2), 1205 ? (1) ?, 1220 (1 ½), 1242 ? (½), 1257 (1), 1304 (1 ½), 1319 (1), 1385 (0), 1427 (1 ½), 1454 (1), 1578 (3 ½), 1599 (10), 1689 ± 7 (5), 2826 (½), 2912 (1), 2996 (1), 3026 (6), 3076 (4 ½).

Pseudo-estragol.

Pour la préparation de ce corps, voir le mémoire précédent¹⁾. Le produit a été redistillé plusieurs fois en présence de gaz inerte (CO₂). Nous avons utilisé la fraction passant à 72° sous 3 mm. Point de fusion 32,5°.

Indice de réfraction mesuré en surfusion

$$n_D^{27} = 1,5475.$$

Nous avons pris plusieurs spectres du pseudo-estragol à différentes concentrations dans le tétrachlorure. Ci-après les fréquences obtenues pour les concentrations de 40 %.

Filtre de m-dinitrobenzène, pose 40 heures:

518 (2), 637 (2), 678 (1), 752 (5), 767 (6), 784 (6), 806 (10), 888 (2), 1005 (2), 1028 (1), 1115 (6), 1175 (6), 1250 (½), 1287 (½), 1308 (1 ½), 1394 (2), 1445 (1), 1509 ? (1), 1562 (1), 1601 (10), 1622 (10), 2687 (2), 3040 (2).

Essai d'interprétation de quelques fréquences Raman trouvées chez les ozonides.

Comparant les spectrogrammes *Raman* de l'anéthol et de l'estragol avec ceux de leurs ozonides, on relève la liste de fréquences suivante que l'ozonation fait apparaître:

Ozonide d'anéthol: 597 (1), 634 (2), 684 (0), 819 (1 ½), 836 (2 ½), 1164 (6), 1262 (1), 1278 (½), 1426 (1 ½), 1446 (1), 1575 (3 ½), 1678 (4), 1693 (3 ½), 1705 (0), 1750 (1), 1774 (1), 1870 (1 ½), 1884 (2), 2683 (3), 2817 (?)(1?), 3117 (6).

Ozonide d'estragol: 290 (1), 816 (9), 1382 (1), 1467 (2), 1575 (3), 1678 (1), 1692 (1), 1843 ? (1) ?, 1884 (1 ½), 2690 (3), 2957 (?)(1?).

Nous fondant sur les propriétés chimiques des ozonides, selon lesquelles (voir le mémoire précédent), ces corps s'apparentent à la fois à des peroxydes et à des anhydrides, nous avons relevé, dans la littérature relative aux spectres *Raman* les fréquences indiquées pour les peroxydes et anhydrides organiques.

Kahovec et *Kohlrausch*²⁾ ont trouvé, par exemple, pour l'anhydride benzoïque, les fréquences 1722 et 1776 cm⁻¹ et, pour l'anhydride phtalique, les fréquences 1775 et 1841 cm⁻¹. Le peroxyde de benzoyle a fait l'objet de déterminations de la part de *Kohlrausch*, *Pongratz* et *Seka*³⁾, qui signalent la fréquence 1781 cm⁻¹, et de la

¹⁾ Et *S. de Nemitz*, loc. cit.

²⁾ *Z. El. Ch.* **43**, 285 (1937).

³⁾ *Kohlrausch, Pongratz et Seka*, B. **66**, 1 (1933).

part de *Beresowskaja* et *Kurnossowa*¹⁾, qui ont trouvé, dans la même région, la fréquence 1796 cm⁻¹.

A vrai dire, *Kahovec* et *Kohlrausch* attribuent les fréquences citées pour les anhydrides, au groupe carbonyle, dont la fréquence normale serait augmentée considérablement par suite de l'existence d'un pont d'oxygène entre les deux carbonyles. Selon ces auteurs, le dédoublement de la fréquence est dû à la dissymétrie de la molécule. La seconde fréquence mentionnée, la plus élevée, a une intensité supérieure dans la plupart des anhydrides.

Pour le peroxyde de benzoyle, pour lequel on ne signale pas de dédoublement (molécule symétrique), la fréquence normale subit aussi un accroissement marqué à cause du pont peroxydique C—O—O—C. Dans le cas d'une structure cyclique, comme celle de l'anhydride phtalique, l'effet est encore amplifié; seconde fréquence 1841 cm⁻¹.

Parmi les fréquences citées plus haut, qui sont apparues dans les ozonides de l'anéthol et de l'estragol, nous relevons, dans cette région spectrale:

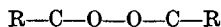
ozonide d'anéthol 1678 (4), 1693 (3), 1750 (1), 1774 (1), 1870 (1½), 1884 (2).
ozonide d'estragol 1678 (1), 1692 (1), 1843 (1), 1884 (2).

Les autres ozonides étudiés auparavant dans ce laboratoire²⁾ ont aussi donné des fréquences dans cette même région.

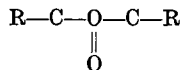
ozonide de méthyl-iso-eugénol 1688 (5), 1757 (2)
ozonide de méthyl-eugénol 1670 (2), 1755 (4)
ozonide d'éthyl-eugénol 1660 (1), 1689 (2), 1742 (1)
ozonide de maléate d'éthyle 1765 (2) et 1830 (2)
ozonide de fumarate d'éthyle 1762 (2) et 1825 (2).

Nous basant sur les considérations qui viennent d'être exposées, il nous paraît logique de chercher l'origine de ces fréquences dans la superposition des deux ponts d'oxygène, l'un relatif au peroxyde, l'autre à l'anhydride, telle que cette superposition est réalisée dans les ozonides. Cette structure doit en effet avoir pour résultat de provoquer un accroissement de fréquence en renforçant le couplage.

Au sujet des spectres *Raman* des peroxydes organiques, il y a lieu cependant de rappeler ici la remarque faite par *Beresowskaja* et *Kurnossowa* (remarque à laquelle il a été fait allusion dans le mémoire précédent) savoir que, par les spectres *Raman*, il n'est pas possible de décider entre la structure



et la structure



¹⁾ J. chim. phys. russe **6**, 125 (1935), d'après C. **1935**, II, 3756.

²⁾ E. Briner, E. Perrottet, H. Paillard et B. Susz, *Helv.* **19**, 558 (1936) et E. Briner, E. Perrottet, H. Paillard et B. Susz, *ibid.*, **19**, 1163 (1936).

qui comporte un oxygène tétravalent; cela étant, ces auteurs sont conduits à admettre l'existence simultanée des deux formes.

En ce qui concerne l'interprétation des hautes fréquences produites par l'ozonation, les recherches en cours sur la question apporteront peut-être quelques indications utiles.

Fréquence de la liaison éthylénique dans les spectres Raman de l'anéthol, de l'estragol et du pseudo-estragol.

A propos de cette fréquence, nous notons que ses valeurs dans ces trois corps se classent bien dans l'ordre décroissant: dérivé propénylique (anéthol) 1651 cm^{-1} , dérivé allylique (estragol) 1639 cm^{-1} , dérivé pseudo-allylique (pseudo-estragol) 1622 cm^{-1} , ordre qui a été observé dans d'autres séries.

RESUMÉ.

Nous montrons que, d'une façon générale, la fixation d'une molécule d'ozone fait apparaître des fréquences dans la région spectrale où d'autres auteurs en ont trouvé dans les spectres *Raman* des anhydrides et des peroxydes organiques. On rapproche cette constatation des propriétés chimiques des ozonides, selon lesquelles ces corps se comportent à la fois comme des anhydrides et des peroxydes.

Comme on l'a trouvé dans d'autres séries, les valeurs de la fréquence de la double liaison éthylénique se classent dans l'ordre décroissant: anéthol (dérivé propénylique), estragol (dérivé allylique) et pseudo-estragol (dérivé pseudo-allylique).

Laboratoire de Chimie technique, théorique et d'Electrochimie
de l'Université de Genève. Mai 1938.

88. Über die α -Form der Hydroxyde zweiwertiger Metalle

von W. Feitknecht.

(18. V. 38.)

I. Einleitung.

Die instabilste krystalline, zuerst von *Fricke, Gottfried* und *Skaliks*¹⁾ röntgenographisch identifizierte Form des Zinkhydroxyds ist seinerzeit als α -Zinkhydroxyd bezeichnet worden²⁾. Sie gibt ein sehr linienarmes Röntgendiagramm, und die hauptsächlichsten Linien konnten hexagonal als $hk0$ indiziert werden³⁾. Später

¹⁾ Z. anorg. Ch. **166**, 245 (1937).

²⁾ Helv. **13**, 314 (1930).

³⁾ *Feitknecht*, Z. Kryst. **84**, 173 (1932).