

250. Spectres RAMAN et d'absorption infrarouge de quelques oléfines ozonées. III. Spectres des produits d'ozonation des anétholes *cis* et *trans* et de l'estragole, des O-méthylisoeugénol et O-méthyleugénol, et du styrène

par E. Briner, Mme C. Christol, H. Christol, S. Fliszár et G. Rossetti

Dédié à Monsieur le Professeur THÉODORE POSTERNAK à l'occasion de son 60^e anniversaire

(24 VIII 63)

Confrontant les spectres RAMAN et d'absorption IR. des produits d'ozonation¹⁾ du *trans*-stilbène, du *trans*-O-méthylisoeugénol et des fumarate et cinnamate d'éthyle, nous avons constaté l'absence d'une raie RAMAN dans la région spectrale 1100–1000 cm^{-1} , où en absorption IR. se manifestent de fortes bandes caractéristiques des ozonides. Nous en avons déduit que la vibration correspondant à ces bandes devait être inactive en diffusion RAMAN.

Pour vérifier le caractère de généralité de cette constatation nous avons étudié l'ozonation des oléfines citées dans le titre.

Conditions des ozonations. Pour une comparaison valable, il importe d'examiner des systèmes parvenus à des degrés à peu près identiques d'ozonation; le degré d'ozonation est défini comme étant le nombre de millimoles d'ozone consommé pour 100 millimoles d'oléfine. Toutes les ozonations ont été effectuées dans CCl_4 à la température de 0°; teneur en O_3 du gaz 1,1–1,2% au débit de 10 l/h.

L'ozone consommé résulte des dosages iodométriques de l'ozone introduit dans la solution d'oléfine et de l'ozone retrouvé. De façon générale, on a intérêt à ne pas trop élever le degré d'ozonation pour éviter des réactions autres que l'attaque par l'ozone de la double liaison oléfinique. Mais, pratiquement, les conditions optimum à réaliser pour la prise des spectres ne sont pas les mêmes pour l'IR. et le RAMAN. En effet, avec les spectrographes utilisés¹⁾, les bandes d'absorption IR. sont déjà fortes à des concentrations relativement faibles des produits d'ozonation, tandis que l'observation des raies RAMAN exige des concentrations plus élevées. Il faut donc ajuster les facteurs dont dépend le degré d'ozonation: concentration et volume de la solution d'oléfine, teneur en ozone du gaz d'ozonation, débit de ce gaz et durée de l'ozonation.

Régions spectrales étudiées. Comme dans les études précédentes¹⁾ la confrontation des spectres est limitée à deux régions spectrales plus spécialement intéressantes: 1730–1600 cm^{-1} et 1160–1000 cm^{-1} environ. Dans la première se trouvent notamment les fréquences de la vibration de valence du groupe carbonyle des aldéhydes, active à la fois en IR. et en RAMAN. Dans la seconde se manifeste en IR., entre 1100 et 1000 cm^{-1} , une forte bande principale, considérée comme caractéristique de la liaison ozonique. En RAMAN les recherches précédentes¹⁾ n'ont mis en évidence aucune raie dans cette région, ce qui nous avait amenés à penser que la vibration ozonique était inactive.

Détermination du bilan approximatif d'une ozonation. Pour établir ce bilan il faut connaître les quantités d'ozone consommé et des divers produits d'ozonation formés (ici, ozonide et aldéhydes). Quand on dispose d'un échantillon de l'ozonide pur, la concentration en ozonide dans la solution ozonée peut être calculée par des comparaisons spectrographiques; mais à défaut d'un ozonide pur – dont l'isolement est toujours long et délicat – on peut recourir au dosage de l'oxygène actif pour connaître approximativement la teneur en ozonide. Nous avons employé la méthode de

¹⁾ E. BRINER, Mme C. CHRISTOL, H. CHRISTOL & S. FLISZÁR, C. r. hebd. Séances Acad. Sci. 252, 2166 (1961); Helv. 44, 1088 (1961).

CRIEGEE, SCHORRENBERG & BECKE²⁾, utilisée selon la technique de LOHAUS³⁾: solution de INa dans l'acide acétique pur, ce qui permet d'opérer en milieu homogène et assure ainsi la libération rapide de l'iode par l'oxygène actif⁴⁾. Cette méthode dosant également l'oxygène actif des peroxydes, ne peut être employée si l'ozonation produit aussi des composés peroxydiques; c'est pourquoi il faut s'en tenir à un degré d'ozonation modéré, afin d'éviter la formation de peracides par autoxydation des aldéhydes. Cet inconvénient ne se produit pas si la proportion d'oléfine non ozonée est suffisamment élevée.

Dans les ozonations étudiées au cours de ce travail les oléfines mentionnées entre parenthèses engendrent les aldéhydes suivants: anisique et acétique (anétholes), vérratrique et acétique (O-méthylisoeugénol), *p*-méthoxyphénylacétique et formique (estragole), diméthoxy-3,4-phénylacétique et formique (O-méthyleugénol), benzoïque et formique (styrène). Les aldéhydes aromatiques restent dans la solution ozonée; ils y sont dosés par des mesures d'intensité de leur bande carbonyle. Les deux aldéhydes aliphatiques, entraînés par le gaz d'ozonation, se retrouvent dans l'eau du flacon laveur en fin de circuit; ils sont dosés par voie chimique (acétaldéhyde, par le chlorhydrate d'hydroxylamine; formaldéhyde, par l'eau oxygénée⁵⁾⁶⁾). A propos de l'ozonation du styrène, nous donnerons un exemple d'un bilan approximatif.

1. Ozonation des anétholes *cis* et *trans*. – L'ozonation de ces solutions, suivie spectrographiquement en absorption IR., a déjà donné lieu à une étude⁵⁾ ainsi que la confrontation des spectres RAMAN et IR. des produits d'ozonation⁷⁾.

Conditions d'ozonation conduisant au degré d'ozonation 70%, utilisées pour l'examen en IR. et en RAMAN: En IR., 20 ml de solution 0,2M ont été ozonés 30 min pour le *cis*- et 35 min pour le *trans*-; en RAMAN, 10 ml de solution 0,5M ont été ozonés 40 min pour le *cis*- et 45 min pour le *trans*-. Quand on opère ainsi, les concentrations (évaluées d'après l'ozone consommé) des produits d'ozonation des solutions examinées en RAMAN sont à peu près le double de celles examinées en IR.

Les résultats sont représentés dans la fig. 1 (I: spectres avant ozonation; II: spectres après ozonation). Voici quelques bandes IR. et raies RAMAN, ainsi que leur intensité, se rapportant aux spectres de l'aldéhyde anisique. Ce sont en IR. (solution 0,2M dans CCl₄) à 1700 cm⁻¹, bande carbonyle forte; à 1600 cm⁻¹, bande benzénique forte; à 1155 cm⁻¹, bande forte; à 1100 cm⁻¹, bande faible; à 1028 cm⁻¹, bande moyenne. En RAMAN (solution 0,15M dans CCl₄) à 1700 cm⁻¹, raie carbonyle forte; à 1600 cm⁻¹, raie benzénique forte; à 1157 cm⁻¹, raie moyenne.

Commentaire. En IR. les résultats confirment entièrement ceux trouvés dans le travail précité⁵⁾. L'ozonation fait apparaître à 1700 cm⁻¹ environ une forte bande carbonyle attestant la production de l'aldéhyde anisique. A 1100 cm⁻¹, l'ozonation donne lieu pour les deux anétholes à une forte bande attribuable à l'ozonide.

En RAMAN; avant l'ozonation, la raie de la liaison éthylénique à 1637 cm⁻¹ pour le *cis*- et à 1653 cm⁻¹ pour le *trans*- est forte; il en est de même pour la raie benzénique à 1602 cm⁻¹ pour les deux stéréoisomères. Dans la région considérée des fréquences inférieures il n'y a rien de spécial à signaler.

²⁾ R. CRIEGEE, W. SCHORRENBERG & J. BECKE, Liebigs Ann. Chem. 565, 7 (1949).

³⁾ G. LOHAUS, Liebigs Ann. Chem. 583, 4 et 5 (1953).

⁴⁾ Nous avons perfectionné le procédé en accompagnant chaque dosage d'un dosage témoin portant sur une solution non ozonée, dans des conditions semblables à celles réalisées dans le dosage de la solution ozonée. Ainsi nous avons pu prolonger l'action du réactif de façon à être assuré que tout l'oxygène actif de l'ozonide a bien réagi.

⁵⁾ E. BRINER & M. RICCA, Helv. 41, 2178 (1958).

⁶⁾ E. BRINER, S. FLISZAR & M. RICCA, Helv. 42, 740 (1959).

⁷⁾ E. BRINER, Mme C. CHRISTOL, H. CHRISTOL & S. FLISZAR, C. r. hebdom. Séances Acad. Sci. 255, 1170 (1962).

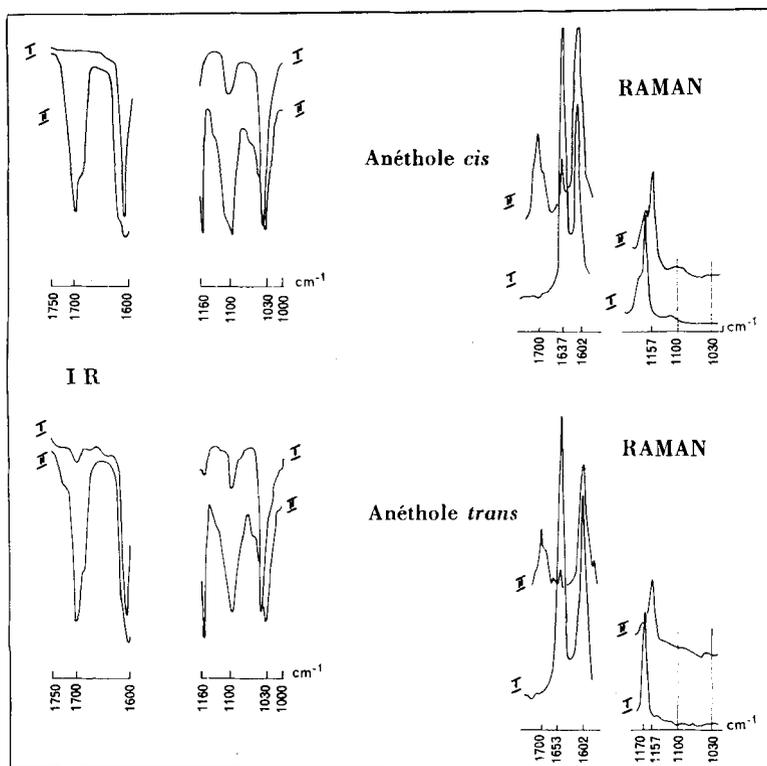


Fig. 1. Ozonation des anétholes *cis* et *trans*; spectres RAMAN et IR.

Après l'ozonation, apparition à 1700 cm⁻¹ pour les deux isomères d'une raie moyenne; c'est la raie carbonyle signifiant la production d'aldéhyde anisique. On enregistre une forte diminution de la raie éthylénique, à 1637 cm⁻¹ pour le *cis*- et 1653 cm⁻¹ pour le *trans*-, diminution attendue puisqu'elle est due à l'attaque de la liaison éthylénique par l'ozone. Dans la région 1160–1000 cm⁻¹ on trouve, à 1157 cm⁻¹, une raie faible appartenant à l'aldéhyde anisique formé. Mais dans l'intervalle 1100–1000 cm⁻¹, où en IR. se manifeste la forte bande caractérisant l'ozonide formé, il n'y a aucune raie; alors que l'ozonation a été conduite dans les conditions favorables à un fort accroissement de concentration de l'ozonide. Cette constatation rejoint donc celle qui a été faite dans les recherches précédentes¹⁾; à savoir que la vibration dans la région 1100–1000 cm⁻¹, se traduisant en absorption IR. par la forte bande caractéristique de la liaison ozonique, est inactive en RAMAN.

2. Ozonation de l'estragole. – Une étude antérieure⁶⁾ a mis en évidence notamment la formation, à côté d'un ozonide caractérisé par une forte bande vers 1090 cm⁻¹, des aldéhydes *p*-méthoxyphénylacétique (reconnu par sa bande carbonyle vers 1730 cm⁻¹) et formique, qui est entraîné par le gaz d'ozonation. Les spectres IR. des solutions ozonées, repris après des intervalles d'un ou plusieurs jours, accusent des changements notables dénotant l'instabilité des solutions. La confrontation des

spectres IR. et RAMAN des solutions d'estragole dans CCl_4 , non ozonée et ozonée, est présentée dans la figure 2.

Les solutions destinées à être examinées en IR. et en RAMAN ont été préparées de la même manière, soit: ozonation de 10 ml d'une solution 1,0M pendant 60 min, degré d'ozonation 60%. Il est à noter que ces conditions sont encore plus favorables à l'obtention de concentrations relativement élevées en ozonide que dans l'étude des anétholes.

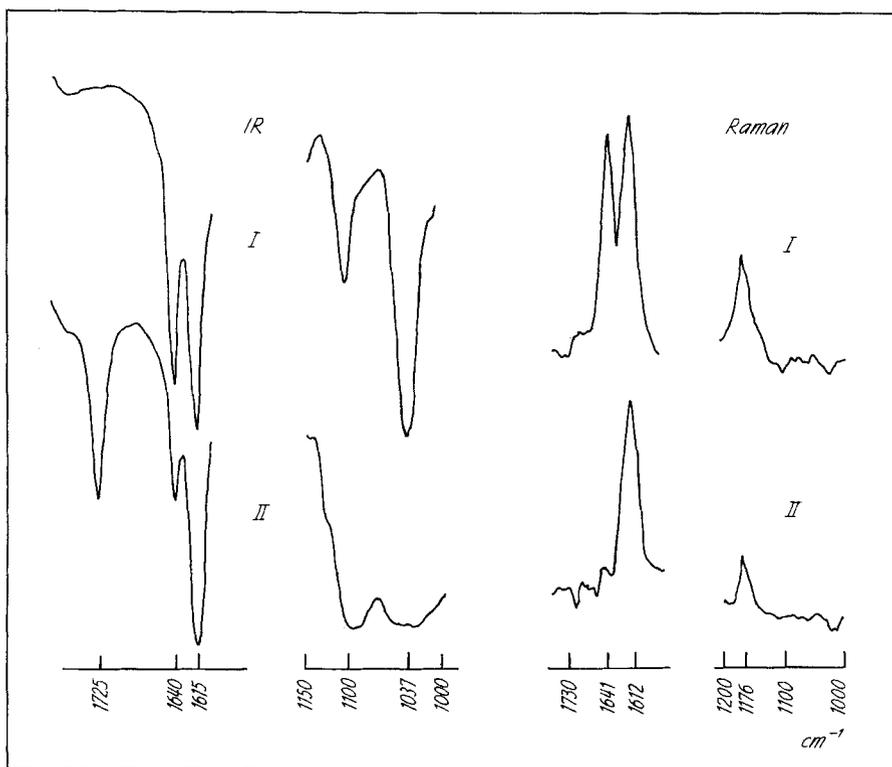


Fig. 2. Ozonation de l'estragole; spectres RAMAN et IR.

I, solution 1,0M d'estragole dans CCl_4 ; II, idem, après ozonation au degré 60%

Commentaire. En IR. Comparant le sp. II au sp. I, on constate l'apparition de la bande carbonyle assez forte de l'aldéhyde *p*-méthoxyphénylacétique, vers 1730 cm^{-1} ; la bande de la liaison éthylénique, vers 1640 cm^{-1} , a fortement diminué; la bande du noyau benzénique, vers 1615 cm^{-1} , n'a pas subi de changement notable. Dans la région vers 1100 cm^{-1} la bande de l'ozonide est particulièrement intense; d'après les estimations que l'on peut faire, la concentration de l'ozonide serait de l'ordre de 0,5M.

En RAMAN. On est surpris de ne trouver dans le sp. II aucune raie vers 1730 cm^{-1} correspondant à la bande carbonyle de l'aldéhyde *p*-méthoxyphénylacétique, bande présente dans le sp. I en IR.; et pourtant la raie RAMAN, vers 1640 cm^{-1} , relative à la double liaison éthylénique, a pour ainsi dire disparu, ce qui atteste une ozonation poussée. Rappelons que dans l'ozonation des anétholes *cis*- et *trans*- (voir fig. 1, sp. II)

se manifeste, vers 1700 cm^{-1} , une raie bien marquée se rapportant à l'aldéhyde anisique.

Vers 1610 cm^{-1} se présente la raie benzénique dont l'intensité a diminué, alors que la bande IR. correspondante n'a pas subi de changement. Dans la région $1150\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$ on ne relève aucune raie nette, notamment vers 1100 cm^{-1} , où en IR. est apparue la très forte bande de l'ozonide (sp. II, IR.). Cette absence a déjà été soulignée dans l'examen des spectres RAMAN des produits d'ozonation des anétholes (voir plus haut) et d'autres oléfines (*trans*-stilbène, *trans*-O-méthylisoeugénol, fumarate et cinnamate d'éthyle¹)).

L'absence de la raie carbonyle, dont il a été question plus haut, nous a conduit à comparer le comportement, en RAMAN, des solutions ozonées d'estragole et de son isomère l'anéthole. En effet, la vibration carbonyle qui, en RAMAN, donne une raie à 1703 cm^{-1} dans le spectre de l'anéthole ozoné (présence de l'aldéhyde anisique), n'apparaît pas dans celui de l'estragole ozoné (absence de la bande de l'aldéhyde *p*-méthoxyphénylacétique, pourtant décelée en IR. à 1730 cm^{-1}). Or l'on sait que la vibration carbonyle est active à la fois en IR. et en RAMAN. Les observations suivantes portant sur les oléfines et sur les aldéhydes non volatils produits dans leur ozonation nous semblent fournir une explication à cette carence de l'effet RAMAN.

Lorsqu'on prend, dans des conditions identiques, le spectre RAMAN de l'anéthole (*cis*- ou *trans*-) et celui de l'estragole, on remarque que ce dernier est beaucoup moins intense que le précédent, dans la région $1700\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$. C'est ainsi que la raie éthylénique à 1641 cm^{-1} de l'estragole est d'environ dix fois plus faible que la raie éthylénique à 1637 cm^{-1} de l'anéthole *cis*-, ou 1653 cm^{-1} de l'anéthole *trans*-. De même, la raie benzénique à 1612 cm^{-1} de l'estragole est beaucoup moins intense que celle des anétholes à 1602 cm^{-1} .

Or les anétholes se différencient de l'estragole par le fait que la liaison éthylénique est conjuguée avec le noyau aromatique dans les premiers et non dans le dernier. Nous avons fait une constatation analogue dans le cas des aldéhydes benzoïque et phénylacétique. L'aldéhyde benzoïque, à carbonyle conjugué avec le noyau aromatique, présente une raie carbonyle à 1702 cm^{-1} et une raie benzénique à 1595 cm^{-1} , dix fois plus fortes que les raies correspondantes (1723 et 1603 cm^{-1} respectivement) de l'aldéhyde phénylacétique, où cette conjugaison est absente.

Ainsi, lorsque ces deux groupes sont conjugués dans un composé, l'exaltation de l'intensité des raies RAMAN correspondantes le rendra décelable, même à une concentration relativement faible; c'est le cas de l'aldéhyde anisique dans l'ozonation des anétholes. Par contre, en l'absence de conjugaison, un composé possédant ces mêmes groupes ne pourra plus être mis en évidence à faible concentration; c'est le cas de l'aldéhyde *p*-méthoxyphénylacétique dans l'ozonation de l'estragole⁸).

⁸) L'absence de conjugaison est sûrement le facteur principal qui rend non décelable la raie carbonyle de l'aldéhyde *p*-méthoxyphénylacétique dans le spectre RAMAN de notre solution ozonée d'estragole. Mais il faut signaler que la concentration de cet aldéhyde était plus faible que celle de l'aldéhyde anisique dans notre solution ozonée d'anéthole. Évaluant ces concentrations en nous basant sur les densités optiques des bandes carbonyle en IR. et sur les extinctions moléculaires relatives à ces bandes, nous avons trouvé: $0,13\text{ M}$ pour l'aldéhyde anisique et $0,06\text{ M}$ pour l'aldéhyde *p*-méthoxyphénylacétique.

Dans le cas d'un autre couple d'oléfines du groupe des isoeugénols et eugénols: le *trans*-O-méthylisoeugénol et le méthyleugénol, ces phénomènes se reproduisent d'une façon toute aussi marquée (voir fig. 3).

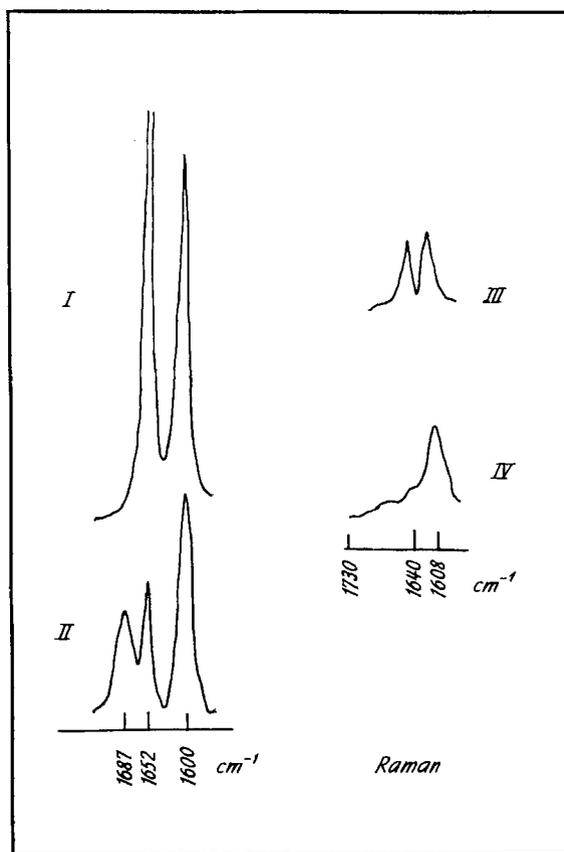


Fig. 3. Ozonation du *trans*-O-méthylisoeugénol et du méthyleugénol; spectres RAMAN et IR.
I *Trans*-O-méthylisoeugénol (1,0M); II *Trans*-O-méthylisoeugénol ozoné 57%; III O-méthyl
eugénol (1,0M); IV O-méthyleugénol ozoné à 60–70%

Commentaire. Le *trans*-O-méthylisoeugénol⁹⁾ (sp. I), oléfine conjuguée, présente deux raies RAMAN intenses: la raie éthylénique à 1652 cm^{-1} et la raie benzénique à 1600 cm^{-1} . Pour l'O-méthyleugénol (sp. III), oléfine non conjuguée, les raies correspondantes à 1640 et 1608 cm^{-1} sont beaucoup plus faibles.

Dans le spectre RAMAN de la solution ozonée de *trans*-O-méthylisoeugénol (sp. II), on observe la raie carbonyle, bien marquée, à 1687 cm^{-1} de l'O-méthylvanilline, aldéhyde conjugué. Au contraire aucune raie carbonyle n'apparaît dans le spectre (sp. IV-

⁹⁾ Pour le spectre d'absorption IR. des produits d'ozonation des *trans*- et *cis*-O-méthylisoeugénols, cf. E. BRINER & S. FLISZÁR, Helv. 42, 2753 (1959) et, pour la confrontation des spectres RAMAN et IR., cf. 1).

de la solution ozonée d'O-méthyleugénol, bien que l'aldéhyde diméthoxy-3, 4-phényl-acétique soit présent, puisqu'il donne en IR. une bande relativement forte à 1730 cm^{-1} .

3. Ozonation du styrène. – L'ozonation du styrène donne lieu à la production prévue des aldéhydes benzoïque et formique à côté d'un ozonide qui est le produit principal.

La présence de la double liaison terminale apparente le styrène à l'estragole et à l'O-méthyleugénol. Mais en spectrographie RAMAN, le styrène présente comme les anétholes et l'O-méthylisoeugénol des raies RAMAN de forte intensité. De même, dans les solutions ozonées du styrène, on retrouve une raie RAMAN carbonyle forte (due à l'aldéhyde benzoïque) comme dans les solutions ozonées des anétholes et de l'O-méthylisoeugénol. C'est qu'en effet dans le styrène et dans l'aldéhyde benzoïque le noyau aromatique est conjugué avec une double liaison ($\text{C}=\text{C}$ ou $\text{C}=\text{O}$), ce qui ex-

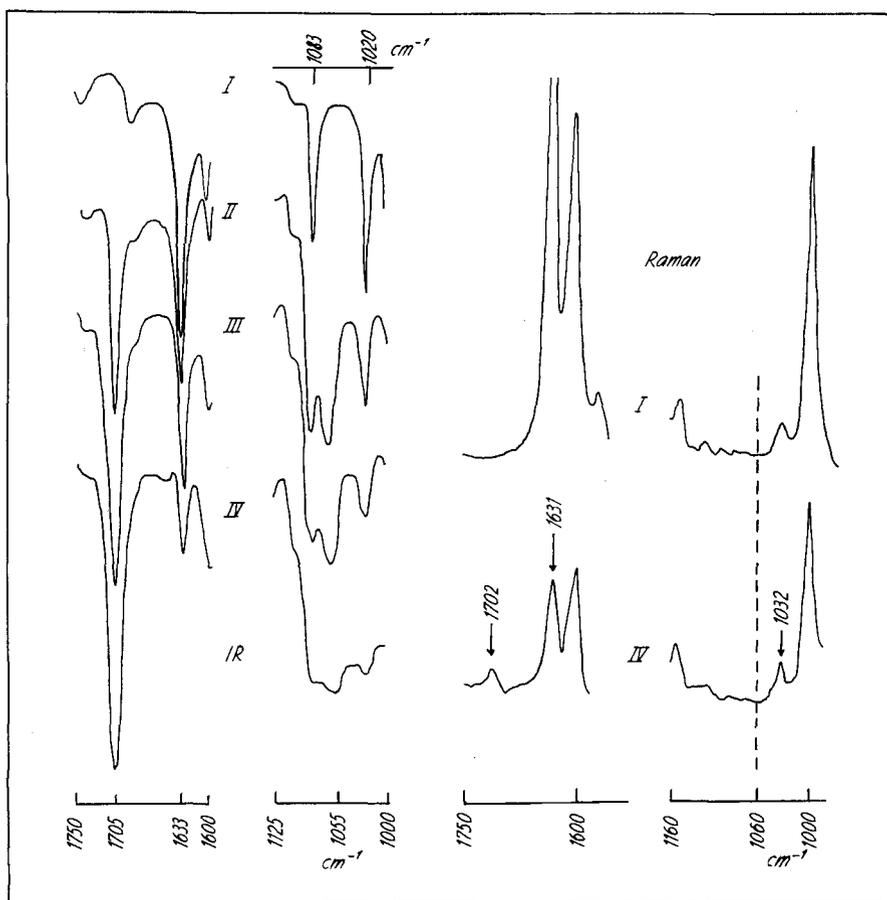


Fig. 4. Ozonation du styrène; spectres RAMAN et IR.

I Solution 1,0M de styrène dans CCl_4 ; II Après ozonation 15 min, degré d'ozonation 17% environ; III Après ozonation 30 min, degré d'ozonation 30% environ; IV Après ozonation 60 min, degré d'ozonation 60% environ

plique cette exaltation des raies RAMAN. La position terminale de la double liaison de l'estragole et des eugénols ne saurait donc être la cause de l'affaiblissement de l'effet RAMAN, affaiblissement que l'on doit plutôt associer à l'absence de conjugaison.

Puisqu'il s'agissait surtout de savoir si la vibration caractérisant la liaison ozonique était active, nous avons ozoné la solution de styrène dans les conditions suivantes, de façon à obtenir une forte concentration en ozonide: concentration de la solution d'oléfine dans CCl_4 , 1,0M; volume de la solution 10 ml; degré d'ozonation final 60% environ.

Les résultats sont représentées dans la fig. 4. La confrontation des spectres IR. et RAMAN a déjà fait l'objet d'une note¹⁰⁾.

Commentaire. En IR. la bande carbonyle de l'aldéhyde benzoïque, apparaissant dans la région 1705–1700 cm^{-1} , se développe fortement avec l'ozonation croissante. Cette bande est relativement fine et comme elle est longue elle se prête au calcul de la concentration de l'aldéhyde. La bande de la double liaison éthylénique à 1637 cm^{-1} diminue fortement, ainsi que prévu. La bande de l'ozonide, vers 1060 cm^{-1} , déjà bien marquée et un peu large au degré d'ozonation 17%, se renforce de plus en plus en s'élargissant. Dans ces conditions, il est difficile de mesurer son intensité, mais on peut en déduire que la concentration en ozonide doit être relativement élevée. A côté de la bande de l'ozonide on retrouve, affaiblies, deux bandes provenant du styrène, à 1083 et 1020 cm^{-1} .

En RAMAN. En comparant les spectres IV (solution ozonée au degré 60%) et I (solution de départ) on observe dans le sp. IV: vers 1702 cm^{-1} la raie carbonyle bien marquée de l'aldéhyde benzoïque; à 1631 cm^{-1} la raie fortement affaiblie de la liaison éthylénique; à 1600 cm^{-1} la raie benzénique, qui ne présente pas de changement important; à 1158 cm^{-1} et 1032 cm^{-1} les raies affaiblies appartenant au styrène; à 1000 cm^{-1} la raie, assez peu modifiée, de la pulsation symétrique du noyau benzénique.

En revanche, dans l'intervalle 1100–1000 cm^{-1} , où se trouve en IR. une forte bande, caractéristique de l'ozonide, aucune raie ne se manifeste vers 1060 cm^{-1} (fréquence indiquée par une verticale). Nous avons là une confirmation des constatations faites dans les recherches précédentes¹⁾⁷⁾: la vibration ozonique est inactive en RAMAN.

Pour donner plus de poids à cette conclusion il importe de chiffrer, au moins approximativement, la concentration en ozonide. *Bilan approximatif de l'ozonation:* aldéhyde benzoïque produit, 0,9 millimole; aldéhyde formique produit, 0,8 millimole; ozone consommé, 6 millimoles; oxygène actif, 5 millimoles. Comme la formation d'une millimole de benzaldéhyde et d'une millimole de formol à partir d'une millimole de styrène consomme approximativement une millimole d'ozone, il resterait 5 millimoles d'ozone ayant formé 5 millimoles d'ozonide.

Par conséquent, dans la solution à laquelle correspondent les spectres IV en IR. et en RAMAN, la concentration molaire de l'ozonide doit être environ 5 fois celle du benzaldéhyde. Si donc il y avait dans la région vers 1060 cm^{-1} une raie RAMAN caractéristique de l'ozonide, elle aurait été visible, puisque la raie carbonyle de l'aldéhyde benzoïque est bien marquée. C'est donc une confirmation de plus de l'inactivité de la vibration ozonique en RAMAN.

¹⁰⁾ E. BRINER, Mme C. CHRISTOL, H. CHRISTOL, G. ROSSETTI & S. FLISZÁR, C. r. hebd. Séances Acad. Sci. 256, 3930 (1963).

Nous remercions M. le Professeur B. SUSZ, Directeur du Laboratoire de Chimie physique de l'Université de Genève, et M. le Professeur M. MOUSSERON, Directeur de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier, des grandes facilités qu'ils nous ont accordées dans nos recherches expérimentales; nous sommes reconnaissants aussi à M. CH. HERSCHMANN, Ancien Chef de Travaux de Chimie technique de l'Université de Genève, de son aide précieuse.

RÉSUMÉ

On a examiné les spectres IR. et RAMAN de solutions d'oléfines, ozonées de manière à contenir des concentrations suffisamment élevées en produits d'ozonation: aldéhydes et ozonide (produit principal).

Dans le cas des anétholes *cis* et *trans* et du styrène, les solutions ozonées accusent en IR. une bande carbonyle, vers 1700 cm^{-1} , due respectivement aux aldéhydes anisique et benzoïque, et une bande forte (1100 et 1060 cm^{-1} respectivement) se rapportant à l'ozonide. Les spectres RAMAN ne présentent que la raie carbonyle correspondante à l'exclusion de la raie vers $1100\text{--}1050\text{ cm}^{-1}$, ce qui atteste une fois de plus l'inactivité en RAMAN de la liaison ozonique.

Dans le cas de l'estragole, le spectre IR. de la solution ozonée présente la bande carbonyle (1730 cm^{-1}) de l'aldéhyde *p*-méthoxyphénylacétique et une bande d'ozonide forte (1090 cm^{-1}). Le spectre RAMAN ne présente ni raie d'ozonide, ni raie carbonyle. L'absence de cette dernière raie est liée à l'absence de conjugaison dans l'aldéhyde *p*-méthoxyphénylacétique, alors que la conjugaison dans l'aldéhyde anisique (et dans les anétholes) exalte l'intensité des raies RAMAN correspondant au noyau aromatique (vers 1600 cm^{-1}) et au système insaturé (1700 cm^{-1} pour C=O et 1637 ou 1653 cm^{-1} pour C=C).

Les spectres RAMAN des solutions non ozonées et ozonées du couple O-méthylisoeugénol et O-méthyleugénol donnent lieu au même phénomène.

Laboratoire de Chimie physique de l'Université de Genève
Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier

251. Tieftemperatur - Elektronspinresonanz-Spektren der Anionen des Cycl[3,2,2]azins und des 1,4-Dideutero-cycl[3,2,2]azins

von F. Gerson¹⁾ & J. D. W. van Voorst²⁾

(24. VIII. 63)

Cycl[3,2,2]azin (I), der einzige bekannte Vertreter der Cyclazine³⁾ ⁴⁾ wurde von WINDGASSEN, SAUNDERS & BOEKELHEIDE⁴⁾ dargestellt. Das UV.-Absorptionsspektrum und die Basizität sowie das Protonenresonanz-Spektrum des Cyclazins I sind vor kurzem gemessen und diskutiert worden⁵⁾ ⁶⁾.

¹⁾ Laboratorium für Organische Chemie der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich.

²⁾ Laboratorium voor Fysische Chemie, Universiteit van Amsterdam, Niederlande.

³⁾ R. D. BROWN & B. A. COLLIER, *Molecular Physics* 2, 158 (1959).

⁴⁾ R. J. WINDGASSEN JR., W. H. SAUNDERS JR. & V. BOEKELHEIDE, *J. Amer. Chem. Soc.* 81, 1459 (1959).

⁵⁾ F. GERSON, E. HEILBRONNER, N. JOOP & H. ZIMMERMANN, *Helv.* 46, 1940 (1963).

⁶⁾ V. BOEKELHEIDE, F. GERSON, E. HEILBRONNER & DORIS MEUCHE, *Helv.* 46, 1951 (1963).