

**153. Méthode et appareillage pour la mesure du facteur de
dépoléarisation des raies *Raman*; application au spectre *Raman*
des maléate et fumarate d'éthyle**

par B. Susz, G. Papazian, M. Berenstein, et E. Briner.

(4 V 48)

Le spectre de diffusion (effet *Raman*) dépend des vibrations atomiques, aussi l'étude de la structure des molécules fait-elle de plus en plus appel à son analyse. Des appareillages ont été souvent décrits pour sa détermination; ils donnent la fréquence des raies *Raman* observées et permettent d'en estimer l'intensité relative.

A côté de ces deux grandeurs, la bande *Raman* en comporte une troisième, dont la connaissance peut être fort utile pour rechercher la structure exacte des molécules: le *facteur de dépoléarisation*. En effet, la lumière diffusée par la substance en expérience est polarisée, même si l'excitation se fait en lumière naturelle. Il est toujours entendu que la direction d'observation est perpendiculaire à celle de la lumière excitatrice. Le facteur de dépoléarisation ρ est le rapport des intensités des composantes diffusées vibrant parallèlement (I_σ) et perpendiculairement (I_π) au plan contenant à la fois la lumière excitatrice et la direction d'observation. Ce facteur varie théoriquement entre 0 et 6/7 pour un liquide ou un gaz¹⁾. L'état de polarisation est en rapport étroit avec la structure moléculaire. Les bandes *Raman* «polarisées» dont le facteur de dépoléarisation est inférieur à 6/7, correspondent aux vibrations symétriques par rapport à tous les éléments de symétrie de la formule chimique habituelle des organiciens, développée dans l'espace. Les autres vibrations, «dépoléarisées», se rapportent à des vibrations de moindre symétrie.

La connaissance du facteur de dépoléarisation est donc le complément indispensable d'une étude approfondie des spectres *Raman*. Toutefois, sa mesure est une opération délicate, en raison de la complication de l'appareillage, de la difficulté d'un bon réglage et de la nécessité d'une forte intensité lumineuse excitatrice.

Deux types de méthodes sont principalement utilisés:

1. méthodes «de double exposition»;
2. méthodes «d'exposition simultanée».

Dans la méthode «de double exposition», dont l'emploi est surtout préconisé par les auteurs américains, l'enregistrement photographique des vibrations I_σ et I_π se fait successivement. L'analyse de la

¹⁾ Parmi les ouvrages récents sur ce sujet, nous signalerons *G. Herzberg, Molecular spectra and molecular structure, II, Infrared and Raman spectra of polyatomic molecules*, 3d print., van Nostrand Cy, New-York, 1947.

lumière diffusée suppose l'usage de films polaroïdes ou de prismes de *Nicol*, dont l'orientation — ou celle de la lumière excitatrice — doit être modifiée entre les deux expositions. Le grand avantage de ce procédé, qui permet l'utilisation d'un grand nombre de lampes, est l'intensité excitatrice considérable: les temps de pose peuvent être réduits d'une manière très appréciable. Certains expérimentateurs disposent autour de leur tube *Raman* jusqu'à 8 et 12 brûleurs à vapeur de mercure¹).

Mais cette méthode a le grand défaut de ne pouvoir tenir compte des variations accidentelles de l'intensité lumineuse excitatrice ou de modifications éventuelles de la substance étudiée au cours des deux expositions successives. Elle peut donc introduire des erreurs d'interprétation.

La méthode «d'exposition simultanée» permet d'obtenir en même temps les deux spectres σ et π .

Certains auteurs ont construit à cet effet des analyseurs en film polaroïde, à deux plages juxtaposées, laissant passer chacune l'une des deux vibrations perpendiculaires I_σ et I_π ²). Ce dispositif, assez lumineux et très simple, présente cependant un inconvénient: les deux faisceaux obtenus ne proviennent pas exactement de la même source lumineuse, mais de parties différentes de la substance étudiée.

C'est pourquoi la meilleure méthode d'exposition simultanée nous paraît être celle qui utilise des prismes biréfringents, tels que les combinaisons de *Hanle* ou de *Wollaston*. Le faisceau diffusé est alors analysé *dans son ensemble* en ses composantes I_σ et I_π . Les dimensions limitées de ces prismes et les conditions optiques restreignent l'intensité lumineuse, mais on peut espérer de cette méthode une mesure correcte des facteurs de dépolarisation, aussi a-t-elle été adoptée par plusieurs auteurs³).

Les dispositifs destinés à la mesure précise du facteur de dépolarisation ont nécessairement quelques traits communs.

1. La direction de la lumière diffusée (observation) forme un angle droit avec celle de la lumière excitatrice (éclairage). Les faisceaux doivent donc être formés de rayons aussi parallèles que possible. Une limite est naturellement imposée à cette condition, qui diminue les intensités, par la sensibilité des émulsions photographiques et par l'obligation de ne pas dépasser un temps de pose raisonnable. Un écart inévitable cause l'erreur dite «de convergence».

¹) *J. T. Edsall et E. B. Wilson*, *J. chem. Phys.*, **6**, 124 (1938); *G. Glockler et Jo-Yun Tung*, *ibid.* **15**, 112 (1947); *B. L. Crawford et W. Horwitz*, *ibid.* **15**, 268 (1947).

²) En particulier, *F. F. Cleveland*, *J. chem. Phys.* **13**, 101 (1945), *G. Glockler et H. T. Baker*, *ibid.* **11**, 446 (1943), *G. Glockler, J. F. Haskin et C. P. Patterson*, *ibid.* **12**, 349 (1944).

³) *J. Cabannes et A. Rousset*, *Ann. Phys.* **19**, 229 (1933), *A. W. Reitz*, *Z. physik. Ch.* **B**, **33**, 368 (1936). Ces auteurs ont donné des descriptions critiques approfondies de leurs dispositifs.

2. La lumière diffusée est analysée par un prisme biréfringent. Les deux faisceaux polarisés à angle droit doivent ensuite être transformés en deux faisceaux identiquement «dépolarisés» pour éviter dans la suite du trajet optique une différence de comportement. En effet, toute variation du rapport des intensités réfractées ou réfléchies par la surface des prismes ou des lentilles causerait une erreur dans la mesure du facteur de dépolarisation, d'autant plus importante que l'angle d'incidence est souvent considérable. Cette «dépolarisation» des faisceaux doit intervenir aussi rapidement que possible, avant la traversée des lentilles, en particulier.

3. Les deux faisceaux ainsi dépolarisés doivent former sur la fente d'entrée du spectrographe deux images séparées, mais rapprochées.

Ces conditions expérimentales sont réalisées dans notre appareillage qui se caractérise par l'ensemble des points suivants (voir figure 1):

a) Un brûleur à vapeur de mercure de construction particulière, fonctionnant sous 10 ampères et 120 volts, a permis de diminuer les temps de pose. Les électrodes de mercure comme les électrodes métalliques sont refroidies par un courant d'eau.

b) Le faisceau de lumière excitatrice est rendu parallèle à l'aide d'une grille.

c) La substance étudiée est placée dans une cuve à faces parallèles, fixée elle-même dans un bac de refroidissement à faces parallèles.

d) Les faces de la cuve opposées aux faisceaux ont été argentées ou pourvues de miroirs. L'intensité du faisceau diffusé en a été notablement augmentée (multipliée par un coefficient d'environ 1,5). Les résultats montrent que le facteur de dépolarisation n'est pas affecté par la réflexion sous un angle d'incidence très faible d'une partie des rayons diffusés.

e) Le faisceau diffusé parvient alors directement sur un double prisme de *Wollaston*, placé à une distance de la cuve telle que l'ouverture utilisée reste assez faible (1:25). Les faisceaux polarisés forment à la sortie un angle d'environ 2° . Ils sont immédiatement «dépolarisés» par une lame de mica présentant un retard de $\frac{1}{2}$ ou $\frac{1}{4}$ de longueur d'onde; puis une lentille achromatique forme sur la fente du spectrographe deux images nettes, presque juxtaposées, du diaphragme de sortie de la cuve.

f) Un spectre de comparaison, continu, provenant d'une source de lumière naturelle ($\varrho = 1,00$), permet de vérifier et éventuellement de corriger sur chaque spectrogramme, en fonction de la longueur d'onde, les facteurs mesurés¹⁾.

¹⁾ L'étude du spectre de comparaison en lumière naturelle ne permet cependant pas de corriger l'erreur de convergence qui est fonction de la valeur même du facteur de dépolarisation ϱ . Cette erreur conduit à une valeur trop forte dans la mesure de ϱ ; elle est nulle pour $\varrho = 1,00$ et maximum pour $\varrho = 0,00$.

Nous avons calculé l'erreur de convergence pour notre appareillage. Insignifiante pour $\varrho = 6/7$, sa valeur maximum est d'environ 0,03. Nous n'en avons pas tenu compte dans les valeurs de ϱ données ci-après.

g) Les marques d'intensité, nécessaires à la mesure des rapports des intensités I_π et I_σ , sont photographiées sur chaque spectrogramme au moyen d'une source lumineuse donnant un spectre continu dont l'intensité est modifiée par l'ouverture de la fente du spectrographe. Les intensités choisies se succèdent dans un désordre voulu, qui élimine au maximum les causes d'erreurs accidentelles. L'ouverture de la fente a été contrôlée à l'aide d'un microscope comparateur.

Description de l'appareillage.

La figure 1 donne schématiquement les coupes horizontale et verticale, passant par la direction du faisceau diffusé, des pièces principales de l'appareillage. La lumière excitatrice provenant du brûleur de quartz à vapeur de mercure H, traverse une grille G en tôle de cuivre, formée d'une série de canaux parallèles, noircis intérieurement, de dimensions $0,5 \times 1 \times 2$ cm. Elle parvient ensuite dans une cuve de verre R contenant la substance en expérience. Cette cuve a des faces parallèles (dimensions: $5 \times 5 \times 2$ cm.); les faces a et b sont argentées ou doublées d'un miroir, tandis que les faces c et d sont noircies et présentent des fentes de $1 \times 4,5$ cm. (entrée) et 1×1 cm. (sortie). Cette cuve se trouve elle-même fixée dans une autre cuve à faces parallèles C, parcourue dans nos expériences par un courant d'eau de réfrigération, mais pouvant au besoin contenir une solution absorbante protectrice contre les effets photochimiques. Les faces de la cuve C sont noircies et portent des ouvertures correspondant à celles de la cuve R. La lumière diffusée dans l'axe de la cuve R, perpendiculairement au faisceau incident, traverse un écran E, protégeant le liquide étudié de tout éclaircissement parasite.

Cet ensemble ainsi que la source lumineuse S destinée au contrôle sont fixés à un plateau coulissant sur un support, attaché à son tour au banc d'optique. Ce dispositif permet de substituer facilement et rapidement la source S à la cuve R, sans modifier le réglage.

La source lumineuse S est une petite ampoule dépolie alimentée par une batterie d'accumulateurs, sous une tension constante de 4 volts environ, enfermée dans la boîte B, de dimensions identiques à celles de la cuve C et fixée à côté d'elle. Pour homogénéiser parfaitement la lumière et supprimer toute polarisation, elle traverse une plaque de verre laiteux V, avant de s'échapper par le diaphragme O_1 , de mêmes dimensions que O.

La lumière diffusée est partagée en deux faisceaux polarisés par le double prisme de Wollaston, en quartz, W. Ils forment un angle de 2° , fortement exagéré sur la figure 1. Porteurs des intensités I_σ et I_π , ils traversent la lame de mica dépolarisante M qui transforme chacune des deux vibrations perpendiculaires en deux composantes égales, vibrant dans des plans nouveaux, bissecteurs des précédents. Il est évident que cela ne peut être réalisé rigoureusement que pour une seule longueur d'onde, mais l'approximation est bonne pour toute la région spectrale étudiée: la correction de cette « erreur de polarisation » est obtenue grâce à l'étude des spectres de comparaison fournis par la source S.

La lentille achromatique L (11 dioptries) condense les faisceaux I_π et I_σ sur la fente F du spectrographe, en donnant deux images réduites de l'ouverture carrée O. Le prisme de Wollaston W et la lame biréfringente M sont montés sur le tube portant la lentille L de manière à pouvoir tourner autour de l'axe optique. Au cours de l'ajustage, les positions correctes sont établies pour donner de la source S ($g = 1,00$) des spectrogrammes d'égale intensité pour la longueur d'onde moyenne du spectre étudié, soit ici $\lambda = 4500$ Å. La distance comprise entre O et F est d'environ 50 cm., entre L et F de 15 cm.

Le flux lumineux destiné aux marques d'intensité ne traverse pas le prisme de Wollaston, mais est projeté directement sur la fente F par l'intermédiaire d'un prisme à réflexion totale qui n'est pas représenté sur la figure. Ici encore, une ampoule dépolie, dont la lumière est homogénéisée par un écran translucide, forme source; elle est alimentée en courant continu, sous la tension constante de 4 volts, inférieure à sa tension normale de 6 volts. On peut alors être assuré d'une émission lumineuse constante pendant toute la durée d'enregistrement de ces marques.

Malgré la simplicité relative de notre appareillage, son ajustage est assez délicat et doit être réalisé avec grand soin. La vérification de la position correcte des diverses pièces sur l'axe optique se fait par la méthode dite «du retour inverse» de la lumière¹⁾: une forte lampe placée dans le plan focal de la chambre photographique donne l'axe optique et produit à la place exacte où doivent se trouver les ouvertures O et O₁ une forte raie brillante de la région spectrale désirée.

Le spectrographe utilisé est le type GH de *Steinheil & Cie* (Munich) avec trois prismes de verre. L'ouverture relative de la chambre photographique est 1:4, la dispersion de 30 Å/mm. pour la longueur d'onde 4600 Å. Le pouvoir séparateur est bon (base des prismes, au total: 35 cm.).

Mesure du facteur de dépolarisation.

Il nous paraît encore utile d'énumérer ici l'ensemble des opérations nécessitées par la mesure de ρ .

A. Enregistrement photographique des spectres Raman π et σ .

La substance étudiée (environ 25 cm³) est soumise dans la cuve R fermée (évaporation négligeable) à l'action de la lumière excitatrice pendant des temps de pose très variables selon les cas, de 5 (tétrachlorure de carbone) à 50 heures (maléate et fumarate d'éthyle).

B. Enregistrement des spectres de comparaison.

C. Enregistrement des marques d'intensité.

Avec une durée de pose rigoureusement constante (de 5 à 10 minutes), un certain nombre de spectres sont photographiés sur la même plaque que A et B, avec des ouvertures variables de la fente du spectrographe.

Cette méthode n'est pas parfaite, à cause de la grande différence d'intensité entre les marques et les bandes *Raman*, qui sont elles-mêmes d'intensités très différentes. Elle nous paraît cependant satisfaisante parce que nous nous proposons de mesurer des rapports d'intensités et non des intensités absolues. En admettant la loi approchée de de *Schwarzschild*, les intensités relatives que nous déterminons sont proportionnelles aux intensités vraies, le coefficient de proportionnalité étant le même pour I _{σ} et pour I _{π} , puisque les durées d'exposition des marques et des spectres *Raman* sont dans un rapport constant. Lorsque nous calculons ensuite le facteur de dépolarisation $\rho = I_{\sigma}/I_{\pi}$, le coefficient disparaît automatiquement du quotient.

D. Etablissement des microphotogrammes.

Après développement (plaques *Gevaert* *Gevachrome* 32⁰), les deux spectres I _{σ} et I _{π} sont explorés par le spot lumineux d'un microphotomètre enregistreur²⁾. On obtient ainsi deux courbes continues I (figure 2, schématique), qui doivent être accompagnées de l'indication du zéro de l'appareil (ligne I₀ donnée par l'interposition d'un écran opaque) et du noircissement minimum (ligne I_m obtenue en étudiant la partie développée, mais non-exposée, de la plaque sensible).

Le spot lumineux explore ensuite, pour la longueur d'onde désirée, les spectres de comparaison W et les marques d'intensité M.

E. Etude des microphotogrammes.

Les marques M sont utilisées pour établir, en unités arbitraires, la courbe de noircissement de la plaque sensible dans la région spectrale choisie. Nous avons trouvé comme mode de porter en abscisses l'intensité (ouverture de la fente du spectrographe) et en ordonnées la valeur de log L/l, en désignant par (voir la figure 2, schématique):

¹⁾ *J. Cabannes* et *A. Rousset*, loc. cit.

²⁾ Construit par la *Société genevoise des Instruments de physique*, à Genève, selon les indications du professeur *J. Weigle* que nous remercions vivement d'avoir mis obligeamment cet appareil à notre disposition.

L , la distance correspondant sur le microphotogramme à la transparence maximum,
 l , la distance correspondant à la transparence étudiée.

La courbe ainsi obtenue est très régulière; elle comprend autant de points que l'on avait photographié de marques d'intensité, l'origine donnant un point supplémentaire.

La valeur de $\log L/l$ étant calculée pour les spectres de comparaison W , la courbe de noircissement permet de déterminer les intensités relatives correspondantes. Le rapport de ces intensités, W_o/W_π devrait être égal à 1,00, le facteur de dépolarisation de la lumière naturelle. Le coefficient de correction f de l'erreur de polarisation de l'appareillage en fonction de la longueur d'onde est déduit de la valeur réellement mesurée de W_o/W_π . Ce coefficient de correction est resté compris dans nos mesures entre 0,95 et 1,10, selon les cas. Pour la région où se trouvent la plupart des fréquences du spectre *Raman*, il était généralement égal à $f = 1,05$.

Enfin, pour chacun des deux spectres *Raman* I_π et I_o , il faut déterminer pour chaque bande étudiée les valeurs de $\log L/l$, pour le maximum de la bande et pour l'inévitable fond continu. La courbe de noircissement donne les intensités relatives de ce maximum (i) et du fond continu correspondant (i'). Le facteur de dépolarisation est alors calculé par la formule:

$$\rho = \frac{I_o}{I_\pi} = \frac{i_o - i'_o}{i_\pi - i'_\pi} \times f.$$

Il est difficile d'indiquer la précision obtenue, car elle varie grandement d'une bande à l'autre. En effet, pour des bandes *Raman* isolées, la lecture du maximum comme celle du fond continu offrent peu de difficultés. Mais, pour des bandes très rapprochées, les contours obtenus interfèrent les uns avec les autres, ce qui peut rendre plus difficile la lecture du fond continu¹⁾. Il est cependant souvent possible dans ce cas de se rendre compte si la bande étudiée est polarisée (P , $\rho < 6/7$); la simple inspection des spectrogrammes permet aussi souvent de donner cette indication qualitative.

On verra d'ailleurs l'excellente concordance de nos mesures de vérification avec les résultats d'autres auteurs.

Contrôle de l'appareillage.

Nous avons adopté pour le contrôle de notre appareillage le tétrachlorure de carbone et le benzène. Ce choix se justifie par la grande intensité de leurs spectres *Raman*, très bien étudiés et présentant à côté de fréquences dépolarisées des bandes fortement polarisées ($\rho < 0,1$). La mesure du facteur de dépolarisation de ces dernières exige un appareillage bien au point.

Tableau 1.

Tétrachlorure de carbone.

$\Delta\nu$ (cm ⁻¹)	(A)	²⁾	³⁾	⁴⁾	⁵⁾	⁶⁾
217	0,85	~ 6/7	0,854	0,853	0,82	0,83
313	0,86	~ 6/7	0,782	0,867	0,83	0,82
459	0,042	0,046	0,045	0,072	0,08	0,044
758—788	0,73	0,79	0,742	0,847	0,80	0,88

¹⁾ Tous les auteurs ne sont pas d'accord sur la manière d'interpréter le fond continu. Nous avons estimé que sa valeur est donnée par la droite joignant les bords de la courbe limitant une bande, pour la longueur d'onde du maximum de cette bande (voir figure 2).

²⁾ Tables annuelles de constantes. Effet *Raman*, vol. XII, p. 26.

³⁾ A. W. Reitz, Z. physik. Ch. **33**, 385 (1936).

⁴⁾ F. F. Cleveland, J. chem. Phys. **13**, 104 (1945).

⁵⁾ G. Glockler et H. T. Baker, J. chem. Phys. **11**, 449 (1943).

⁶⁾ B. L. Crawford et W. Horwitz, J. chem. Phys. **15**, 268 (1947).

Les tableaux 1 et 2 donnent un extrait de nos mesures. On y trouvera, en regard des principales fréquences *Raman* ($\Delta\nu$), nos valeurs du facteur de dépolarisation ρ (A) et celles que nous avons relevées dans diverses publications. Longueur d'onde excitatrice: $\lambda = 4358$ (éventuellement 4047) Å de l'arc au mercure.

Tétrachlorure de carbone (CCl_4), purifié par ozonation, distillation et dessiccation sur du chlorure de calcium.

Benzène (C_6H_6), puriss. pour détermination des poids moléculaires, desséché sur du sodium.

Tableau 2.

Benzène.

$\Delta\nu$ (cm^{-1})	(A)	1)	2)	3)
992	0,08	0,07	0,1	0,04
1177	0,76	0,70	0,8	0,8
3046—3068	0,38	D—0,4	0,3	0,3

Etude des maléate et fumarate d'éthyle.

Le maléate et le fumarate d'éthyle ($\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4(\text{C}_2\text{H}_5)_2$) présentent des spectres *Raman* voisins⁴⁾. Ces stéréoisomères se distinguent cependant par leur symétrie moléculaire. Le fumarate possède un centre de symétrie et un plan de symétrie; il appartient au groupe ponctuel C_{2h} tandis que le maléate, avec ses deux plans de symétrie, appartient au groupe C_{2v} — si l'on adopte pour ces composés, comme il est naturel, la symétrie maximum de la formule des organiciciens. Le maléate devrait donc théoriquement avoir davantage de fréquences *Raman* dépolarisées que le fumarate.

D'autre part, la fréquence caractéristique de la double liaison éthylénique subit le plus souvent un léger abaissement en passant du dérivé trans au dérivé cis. Pour les hydrocarbures, cet abaissement est d'environ 16 cm^{-1} ⁵⁾; pour divers alcools, on a trouvé le même abaissement⁶⁾ et pour des dérivés aromatiques, des diminutions parfois plus marquées⁷⁾. Les deux isomères que nous étudions ici ont des fréquences éthyléniques plus rapprochées, puisque la différence que nous avons mesurée n'est que de 10 cm^{-1} . Notons cependant que dans le cas des dichloréthylènes, c'est le dérivé cis qui paraît présenter la fréquence la plus élevée⁸⁾.

1) Tables annuelles de constantes, Effet *Raman*, vol. XII, p. 75 et 76.

2) F. F. Cleveland et M. J. Murray, J. chem. Phys. **7**, 400 (1939).

3) B. L. Crawford et W. Horwitz, J. chem. Phys. **15**, 274 (1947).

4) Voir en particulier: E. Briner, E. Perrottet, H. Paillard et B. Susz, Helv. **19**, 1163 (1936).

5) Bl. Gredy et Piaux, Bl. [5] **1**, 1481 (1934); Bl. Gredy, Bl. [5] **2**, 1029 (1935); **3**, 1093 et 1101 (1936); **4**, 415 (1937).

6) Bl. Gredy, loc. cit.; L. Ruzicka, H. Schinz et B. Susz, Helv. **27**, 1561 (1944) ou B. Susz, Comp. rend. Soc. Phys. Genève **61**, 237 (1944).

7) B. Susz et E. Perrottet, Helv. **19**, 1158 (1936); Bl. Gredy, Bl. [5] **3**, 1101 (1936).

8) D'après G. Herzberg, Molecular spectra II, p. 330.

Nous n'avons trouvé aucune détermination des facteurs de dépolarisation des maléate et fumarate d'éthyle et il nous a paru intéressant de les mesurer pour voir si cette grandeur pouvait fournir une indication nouvelle dans le problème de la résolution de la stéréoisomérisation cis-trans.

Une étude théorique approximative basée sur la forme probable des vibrations normales de valence des liaisons C=C et C=O dans ces molécules laisse prévoir qu'elles apparaîtront « polarisées » dans l'effet *Raman*, car elles correspondent à des vibrations totalement symétriques par rapport aux éléments de symétrie de la formule chimique. C'est bien ce que nous avons trouvé. La distinction cherchée devait donc se manifester dans la valeur même du facteur de dépolarisation.

Nous donnons dans le tableau 3 les facteurs de dépolarisation ρ des fréquences principales du spectre *Raman* des maléate et fumarate d'éthyle. Ces fréquences ont été mesurées de nouveau. Dans certaines régions du spectre, les bandes sont assez nombreuses pour se recouvrir partiellement sur les microphotogrammes: si la valeur des fréquences peut être cependant déterminée avec assez de précision, il n'en est plus de même du facteur ρ . Dans de tels cas, nous avons pu indiquer quelquefois si la fréquence est polarisée (voir plus haut).

Tableau 3.

(P = bande polarisée; D = bande dépolarisée)

Maléate d'éthyle				Fumarate d'éthyle			
$\Delta\nu$ (cm ⁻¹)	I	ρ		$\Delta\nu$ (cm ⁻¹)	I	ρ	
595	2	0,34	P	249	1	0,36	P
862	6	0,24	P	863	2	0,33	P
				888	2	0,90	D
965	3	1,00	D				
1020 } 1031 }	4	1,00	D	1022 } 1033 }	1	0,88	D
1093			P	1095			
1109			P	1106			P
1160			D?	1206	2	0,4	P
1262 } 1272 }				1253 } 1264 }			P
1398	3	0,73	D				
1450	6	0,84	D	1454	2	0,87	D
1646	7	0,34	P	1656	10	0,35	P
1723	10	0,29	P	1725	10	0,27	P
2932	16	< 0,17	P	2936	6	0,11	P
2977	12	0,58	P	2979	6	0,72	P
3055	8	0,37	P	3062			P

L'intensité relative I , en unités arbitraires, est la somme des intensités I_π et I_σ . La longueur d'onde excitatrice est en général la raie $\lambda = 4358 \text{ \AA}$ de l'arc au mercure. Pour les fréquences supérieures à 2500 cm^{-1} , on a aussi utilisé la raie $\lambda = 4047 \text{ \AA}$, la concordance étant bonne lorsque les deux excitations ont été employées simultanément.

Le maléate d'éthyle a été préparé par estérification de l'acide maléique et redistillé plusieurs fois. La dernière distillation a été faite dans un appareil en verre soudé qui permet d'éviter le contact du distillat avec du liège, du caoutchouc ou de la graisse. De cette manière, la fluorescence devenait presque nulle et le fond continu très faible. La fraction utilisée a passé vers $110,0^\circ$ (corr.) sous la pression de 15 mm. de mercure.

Le fumarate d'éthyle a été obtenu par estérification de l'acide fumarique. Ce dernier a été préparé par isomérisation de l'acide maléique en tube scellé, à 150° , puis purifié par dissolution et recristallisation. L'estérification a été effectuée, en présence d'une paillette d'iode. Redistillé trois fois, dans l'appareil cité plus haut pour terminer, le fumarate d'éthyle ne présentait pas de fluorescence visible. La fraction utilisée a passé à 110° sous la pression de 20 mm. de mercure.

La durée d'exposition est ici beaucoup plus longue que pour le benzène ou le tétrachlorure de carbone, pouvant atteindre 50 heures. Après plusieurs expériences, la fluorescence des substances est restée très faible. Les spectrogrammes obtenus sont assez intenses; l'un d'eux est reproduit dans la figure 3 (maléate d'éthyle, avec les marques d'intensité).

Comme il est naturel, les fréquences des doubles liaisons éthylénique (cis: 1646 , $\rho = 0,34$, trans: 1656 cm^{-1} , $\rho = 0,35$) et carbonyle des esters (cis: 1723 , $\rho = 0,29$, trans: 1725 cm^{-1} , $\rho = 0,27$) sont fortement polarisées et correspondent donc à des vibrations atomiques symétriques par rapport à tous les éléments de symétrie de la formule moléculaire. Les facteurs de dépolarisation ne varient pratiquement pas d'un isomère à l'autre: les différences observées sont insignifiantes, inférieures aux erreurs de mesure.

On ne trouve dans la littérature que fort peu de données sur les facteurs de dépolarisation de stéréoisomères. Les seuls composés qui paraissent avoir été très étudiés sont les dichloréthylènes $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$ ¹⁾, pour lesquels les valeurs suivantes sont indiquées: cis: 1587 , $\rho = 0,15$, trans: 1576 cm^{-1} , $\rho = 0,09$. La polarisation de la lumière diffusée est encore plus forte pour eux que pour les maléate et fumarate d'éthyle, mais on voit que la différence appréciable entre les deux facteurs de dépolarisation des dichloréthylènes, qui pouvait faire espérer une méthode générale d'identification, ne s'est pas reproduite dans nos mesures.

RÉSUMÉ

Le facteur de dépolarisation des bandes *Raman* donne des indications sur le mode de vibration des atomes en fonction de la symétrie moléculaire. Nous avons déterminé cette grandeur pour les fréquences principales des maléate et fumarate d'éthyle ($\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4(\text{C}_2\text{H}_5)_2$).

¹⁾ Tables annuelles de constantes, Effet *Raman*, vol. XII, p. 53 (1937); G. Herzberg, *Molecular spectra* II, p. 330.

Nous décrivons un dispositif de mesure du facteur de dépolarisation, ainsi que son fonctionnement. Ce dispositif relativement simple diffère en certains points de ceux qui ont été utilisés par d'autres auteurs.

Conformément à l'attente, les fréquences *Raman* attribuées aux vibrations de valence des liaisons éthyléniques (C=C) et carbonyle (C=O) des esters sont polarisées et correspondent à des vibrations atomiques totalement symétriques. Mais les différences observées entre les isomères *cis* et *trans* sont trop faibles pour distinguer ces deux isomères par la valeur de leurs facteurs de dépolarisation.

Les dépenses nécessitées par l'acquisition de différentes pièces de l'appareillage ont été partiellement couvertes par la Bourse *Ph.-A. Guye*, attribuée à l'un de nous (*G. P.*).

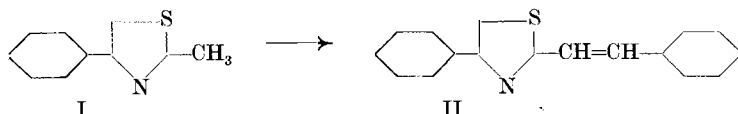
Laboratoire de Chimie Technique, Théorique et d'Electrochimie de l'Université de Genève.

154. Über die Kondensationsfähigkeit der 2-ständigen Methylgruppe in Thiazolverbindungen

von H. Erlenmeyer, O. Weber, P. Schmidt, G. Küng,
Chr. Zinsstag und B. Prijs.

(4. V. 48.)

Die Kondensationsfähigkeit von 2-Methylthiazolverbindungen gegenüber Benzaldehyd wurde erstmals von *Mills* und *Smith*¹⁾ nachgewiesen, die aus 2-Methyl-4-phenylthiazol (I) und Benzaldehyd 2-Styryl-4-phenylthiazol (II) erhielten. Für die Struktur des Kondensationsprodukts erbrachten die Autoren keinen direkten Beweis.



In analoger Weise stellten *Kondo* und *Nagasawa*²⁾ aus 2,4-Dimethylthiazol (III) und Benzaldehyd eine Styrylverbindung IV dar, deren Konstitution sie sicherstellten durch Ozonisierung an der Doppelbindung, Aufspalten des Ozonids zum 4-Methylthiazol-2-aldehyd (V), Oxydation des letzteren zur 4-Methylthiazol-2-carbonsäure (VI) und Decarboxylierung zum 4-Methylthiazol (VII), das sie zum Vergleich aus 2-Oxy-4-methylthiazol (VIII) synthetisierten³⁾.

¹⁾ *W. H. Mills* und *J. L. B. Smith*, *Soc.* **121**, 2724 (1922).

²⁾ *H. Kondo* und *F. Nagasawa*, *J. pharm. Soc. Japan* **57**, 249 (1937); *C.* **1938** II, 858.

³⁾ Über die analog verlaufende Kondensation von 2-Methylcyclohexenothiazol mit Benzaldehyd vgl. *H. Erlenmeyer* und *M. Simon*, *Helv.* **25**, 362 (1942). Die Kondensationsreaktionen quaternärer Salze von 2-Methylthiazolderivaten sind hier nicht berücksichtigt.