

Réactivités chimiques et spectres Raman dans le groupe des eugénols et des vanillines

Autor(en): **Briner, E. / Susz, B. / Perrottet, E.**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Archives des sciences physiques et naturelles**

Band (Jahr): **17 (1935)**

PDF erstellt am: **13.09.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-741569>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.

Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.

Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

La bornite c), par contre, est nettement postérieure à la chalcopryrite; elle est complètement dépourvue d'inclusions lamellaires de chalcopryrite; sa disposition en veinules à l'intérieur des plages de chalcopryrite suggère un processus de remplacement supergène.

Genève, Laboratoire de Minéralogie de l'Université.

E. Briner, B. Susz et E. Perrottet. — *Réactivités chimiques et spectres Raman dans le groupe des eugénols et des vanillines.*

La transformation, par oxydation, de l'eugénol en vanilline présente diverses particularités bien connues des chimistes, qui en ont tiré parti pour améliorer les rendements de production de la vanilline. Ces particularités ont été notamment mises à profit dans diverses séries de recherches, dans lesquelles l'ozone a été employé comme agent d'oxydation¹.

Avant d'être oxydé en vanilline, l'eugénol est généralement isomérisé en isoeugénol, ce qui place la double liaison dans une position plus favorable à l'oxydation. D'autre part, il a été reconnu par les chimistes organiciens que la présence du groupe phénol donne lieu, lors de l'oxydation, à la formation de corps à poids moléculaire élevé (résines), ce qui peut être évité en partie par la substitution à l'hydrogène du phénol d'un radical tel que le radical méthyle. D'une façon générale, on sait que la présence du groupe phénol dans le benzène contribue à faciliter les substitutions dans le noyau.

Comme ces particularités sont liées à la constitution de ces corps, il a paru intéressant de les rattacher aux spectres Raman qui sont eux-mêmes caractéristiques de la structure des molécules. Les spectres Raman des eugénols et des vanillines n'ayant pas, à notre connaissance, fait l'objet de mesures jusqu'à présent, nous les avons déterminées au laboratoire de chimie technique théorique et d'électrochimie dans les conditions

¹ E. BRINER, R. PATRY et H. DE LUSERNA, *Recherches sur l'oxydation au moyen de l'ozone. I. Etude de la préparation de la vanilline.* Helv., 7, 62 (1924).

suivantes: utilisation du spectrographe GH de Steinheil, dispersion 30 Å/mm, pour 4600 Å; luminosité F/4; plaque superisodux Herzog; tube réfrigéré de 5 cm de longueur, renfermant 5 cm³ de liquide.

Les fréquences Raman ont été déduites des spectrogrammes eux-mêmes ou des microphotogrammes établis à l'aide du microphotomètre enregistreur du laboratoire de physique de Genève. Les mesures faites sur les microphotogrammes permettent de donner une évaluation approximative de l'intensité des raies selon une échelle arbitraire (valeurs indiquées entre parenthèses). Les fréquences les plus intenses ont aussi été déterminées à l'aide du microscope comparateur.

Les substances utilisées sont des produits purs de la maison Givaudan & C^{ie}, Genève.

Eugénol.

L'eugénol est redistillé sous pression réduite; la fraction utilisée a passé à 123° sous 13 mm. Le produit est jaune clair avec une forte fluorescence bleue au verre à l'oxyde de nickel.

Indice de réfraction: 1,54090; *densité*: 1,0765.

1. *Pose de 4 h. 30 min.* avec filtre de sulfate de quinine acide (1 cm³ sulfate de quinine satur. + 1 cm³ H₂SO₄ conc. dilué à 20 cm³, épaisseur 1 cm).

2. *Pose 6 heures* avec filtre de dinitro-benzène (solution à 5% dans C₆H₆, épaisseur 1 cm).

Toutes les autres substances ont été étudiées à l'aide des mêmes filtres.

Énumération des fréquences (cm⁻¹) avec les intensités:

224 (2)	277 (2)	334 (3)	399 (2)	420 (2)	458 (2)	501 (2)
538 (1)	578 (2)	602 (2)	653 (1)	740 (2)	790 (6)	888 (2)
904 (4)	960 (3)	1029 (2)	1141 (2)	1183 (3)	1232 (1)	1296 (6)
1356 (4)	1413 (1)	1442 (4)	1500 (4)	1548 (3)	1593 (10)	1636 (10)
2773 (5)	2830 (2)	2900 (2)	3000 (3)	3058 (4)		

On retrouve dans le spectrogramme quatre des fréquences caractéristiques des dérivés benzéniques monosubstitués.

Méthyl-eugénol.

Le méthyl-eugénol est redistillé sous pression réduite, la fraction utilisée a passé à 146° sous 30 mm. Le produit est

très légèrement jaune avec une très faible fluorescence au verre à l'oxyde de nickel.

Indice de réfraction: 1,53432; *densité*: 1,0396.

1. *Pose 5 heures* avec filtre de dinitro-benzène.

2. *Pose 5 heures* avec filtre de sulfate de quinine.

Énumération des fréquences avec les intensités:

213 (3)	262 (3)	336 (4)	354 (3)	381 (4)	395 (3)	560 (3)
591 (2)	651 (3)	718 (2)	740 (3)	762 (4)	790 (6)	807 ()
814 (1)	892 (1)	913 (3)	956 (2)	1090 (4)	1148 (4)	1199 (6)
1284 (7)	1439 (1)	1463 (2)	1502 (3)	1532 (2)?	1592 (10)	1622 (9)

Les fréquences plus élevées n'ont pu être mesurées à cause d'un fond continu assez intense.

Le spectrogramme se distingue principalement de celui de l'eugénol par l'apparition de fréquences nouvelles entre 700 et 800 cm^{-1} et quelques variations d'intensité.

Iso-eugénol.

L'iso-eugénol est redistillé sous pression réduite. La fraction utilisée a passé à 156° sous 30 mm. Le produit est légèrement jaune avec une forte fluorescence bleue au verre à l'oxyde de nickel.

Indice de réfraction: 1,57334; *densité*: 1,0830.

1. *Pose de 4 h. 30 min.* avec filtre de sulfate de quinine.

2. *Pose de 6 heures* avec filtre de dinitro-benzène.

Énumération des fréquences avec les intensités:

349 (3)	384 (2)	418 (2)	511 (2)	542 (2)	581 (3)	605 (2)
638 (3)	710 (2)	739 (2)	791 (7)	882 (3)	1028 (1)	1060 (2)
1138 (2)	1180 (3)	1202 (1)	1234 (2)?	1290 (8)	1360 (4)	1402 (3)
1442 (1)	1499 (2)	1548 (1)	1590 (10)	1637 (9)	2773 (3)	2828 (3)
2895 (4)	2995 (4)	3057 (3)				

L'isomérisation ne modifie pas essentiellement la répartition des fréquences. Cependant des variations d'intensité assez marquées se sont produites.

Vanilline.

Point de fusion: 81°. La substance est dissoute dans l'alcool absolu de façon à obtenir une concentration de 50% en vanilline.

La solution obtenue est incolore, claire, sans fluorescence au verre à l'oxyde de nickel.

1. Pose 5 heures sans filtre.

2. Pose 6 heures avec filtre de dinitro-benzène.

Énumération des fréquences avec les intensités :

236 (3)	274 (4)	292 (3)	320 (2)	361 (2)	413 (1)	425 (1)
465 (2)	530 (2)	580 (3)	602 (2)	630 (4)	730 (3)	808 (5)
879 (2)	1044 (1)	1097 (3)	1120 (4)	1164 (3)	1175 (4)	1204 (4)
1270 (4)	1290 (2)	1308 (1)	1388 (2)	1433 (2)	1453 (3)	1510 (2)
1588 (10)	1670 (10)	2771 (5)	2828 (2)	2902 (2)	3060 (3)	

Le remplacement du groupe propényle par le groupe aldéhyde fait disparaître la fréquence 1637 (caractéristique de la liaison éthylénique) et fait apparaître la fréquence 1670 (caractéristique du groupe carbonyle).

Ces études sont poursuivies par la détermination des spectres Raman d'autres dérivés des eugénols et de la vanilline. Sont également à l'étude les spectres Raman des safrols et de l'héliotropine, groupe qui présente des particularités chimiques analogues à celles des eugénols et de la vanilline¹ et qui n'a pas non plus, à notre connaissance, fait l'objet de mesures de spectre Raman. Nous attendons le résultat des mesures pour commenter plus en détail ces spectres Raman et leur relation avec les propriétés chimiques des corps étudiés.

Les spectres Raman des safrols et de l'héliotropine ont montré des particularités sur lesquelles nous reviendrons ultérieurement.

E. Guyénot et M^{me} J. Duszynska. — *Stérilité et virilisme d'origine hypophysaire chez le Cobaye.*

Un croisement entre deux espèces de Cobayes, *C. aperea* et *C. cobaya*, effectué par A. Pictet et A. Ferrero, a fait apparaître dans la descendance de multiples combinaisons factorielles affectant la fertilité, la croissance, la mortalité des animaux.

¹ E. BRINER, H. V. TSCHARNER et H. PAILLARD. *Helv.*, t. 8. p. 406 (1925).