

Spectres Raman et constitution des ozonides

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

Objektyp: **Article**

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

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

PDF erstellt am: **29.06.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-741656>

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.

Conclusions. — Le ciment de la série conglomératique (N° 1 de la coupe) ne contenant aucun organisme marin d'âge nummulitique, nous pensons que ce conglomérat représente un faciès côtier, lacustre.

La présence dans le conglomérat d'un galet avec des *Assilines* prouve que le conglomérat est postérieur au Lutétien marin, et que ce dernier a été déposé non loin de Chantemerle. Les calcaires marins de la couche 2 représentent probablement le début du Priabonien déterminé par *Nummulites Garnieri* dans la couche 3. Les conglomérats et lits lacustres de la couche 1 sont donc d'âge lutétien supérieur.

On ne pourra relier, avec sûreté, les coupes de Bostan, Chantemerle et Sougey que lorsque les études entreprises dans les localités intermédiaires seront terminées.

BIBLIOGRAPHIE

1. LÉON MORET, *Géologie du Massif des Bornes et des Klippes préalpines des Annes et de Sulens*. Mém. Soc. Géol. de France. Nouv. série, tome X, fasc. 1-2. Mém. n° 22, pp. 59-64. 1934.
2. LÉON-W. COLLET et ARNOLD LILLIE, *Sur la présence de calcaires lacustres dans la série nummulitique du Col de Bostan (Haute-Giffre, Haute-Savoie)*. C. R. séances Soc. de Physique et Hist. nat. Genève, vol. 52, n° I, séance 7 mars 1935.
3. LÉON-W. COLLET, *Les hautes Alpes calcaires entre Arve et Rhône*. Mém. Soc. Physique et Hist. nat. Genève, vol. 36, fasc. 4, pp. 552-553, 1910.

Laboratoire de Géologie de l'Université de Genève.

E. Briner et E. Perrottet. — *Spectres Raman et constitution des ozonides.*

Dans le but d'élucider la constitution des ozonides, sur laquelle on n'est pas entièrement fixé, une série de recherches physico-chimiques portant sur ce groupe de composés a été entreprise au laboratoire de Chimie technique, théorique et d'Electrochimie. Ces recherches consistent dans la détermination des spectres Raman d'ozonides, mesures qui, à notre connaissance du moins, n'ont pas encore été faites jusqu'à présent, et dans l'étude de certaines particularités chimiques

caractérisant la formation et la décomposition de ces mêmes ozonides. Les résultats communiqués dans cette séance concernent l'ozonide du méthylisoeugénol.

Cette substance a été préparée en faisant passer une quantité suffisante d'ozone dans une solution de 20 grammes de méthylisoeugénol dans 50 cm³ de tétrachlorure; méthylisoeugénol et tétrachlorure ont été préalablement soigneusement distillés. Durant la plus grande partie de l'opération, l'absorption de l'ozone est complète. Des portions des solutions de méthylisoeugénol ainsi ozonées, traitées par l'eau chaude pendant plusieurs heures, ou par le bisulfite, ont donné des quantités de vanilline correspondant à la transformation de 82-83% du méthylisoeugénol mis en œuvre. Ces constatations attestent que, après ozonation, les solutions renferment, à la concentration de 40 grammes dans 100 cm³ de tétrachlorure, l'ozonide dont la décomposition a donné la méthylvanilline.

Les spectres Raman des solutions d'ozonide ainsi préparées ont été établis selon le mode opératoire décrit dans de précédentes communications¹. Ces spectres² sont caractérisés par une très grande netteté. Nous donnons dans le tableau ci-après les fréquences Raman relevées dans les spectres Raman que nous avons établi 1° pour le méthylisoeugénol sans solvant, 2° pour le méthylisoeugénol en solution de tétrachlorure (20 gr de méthylisoeugénol dans 50 cm³ CCl₄), 3° pour la méthylvanilline en solution dans CCl₄. Nous joignons à ces données les fréquences Raman du tétrachlorure, qui nous a servi de solvant, telles qu'elles ont été déterminées par Kohlrausch. Voici quelques indications sur les produits étudiés et sur les conditions des mesures.

*Méthyleugénol*³.

Méthylisoeugénol pur.

Le produit est redistillé sous pression réduite, la fraction utilisée a passé à 138° sous 30 mm. Le méthylisoeugénol est

¹ Communications présentées par MM. Briner, Susz et Perrottet dans les séances des 7 mars, 4 juillet et 20 novembre 1935.

² Nous remercions M. le D^r Susz de nous avoir prêté son concours pour la détermination et le dépouillement de ces spectres.

³ Voir les communications précédentes, *loc. cit.*

Méthyl-eugénol sans dissolvant		Méthyl-iso eugénol sans dissolvant		Méthyl-iso eugénol dans CCl ₄		Méthyl-vanilline sans dissolvant		Ozonide dans CCl ₄		CCl ₄ (Kohl-rausch)		Désignations
—	—	198	2	—	—	199	1	—	—	—	—	
213	3	220	1	218	3	—	—	216	6	217	8	
—	—	—	—	—	—	231	1	—	—	—	—	
262	3	270	2	—	—	277	1	—	—	—	—	
—	—	—	—	—	—	302	3	—	—	—	—	
—	—	312	3	311	4	—	—	312	10	313	8	
336	4	328	3	—	—	—	—	—	—	—	—	
—	—	359	1	—	—	370	2	372	10	—	—	
395	3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
—	—	—	—	—	—	409	—	—	—	—	—	
—	—	435	1	—	—	431	1	—	—	—	—	
—	—	—	—	454	10	455	2	456	10	459	8	
—	—	—	—	—	—	514	2	511	1	—	—	
—	—	532	2	531	1	—	—	—	—	—	—	
565	3	562	1	551	1	—	—	—	—	—	—	
589	2	—	—	—	—	580	3	572	2	—	—	
—	—	605	3	—	—	—	—	—	—	—	—	
—	—	—	—	—	—	643	5	636	2	—	—	C ₆ H ₆ . noyau
651	3	653	2	—	—	—	—	—	—	—	—	
718	2	721	3	—	—	721	3	—	—	—	—	
740	3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
762	4	760	4	756	8	—	—	763	5	760	3	
790	6	790	1	792	1	788	2	790	4	791	3	
807	2	820	2	—	—	827	1	835	1	—	—	
892	6	891	2	884	1	877	1	—	—	—	—	
—	—	—	—	928	3	924	1	—	—	—	—	
956	2	953	1	—	—	—	—	952	1	—	—	
—	—	—	—	988	3	—	—	—	—	—	—	
—	—	—	—	—	—	1038	1	1046	2	—	—	
1080	4	—	—	—	—	1091	1	1093	1	—	—	
—	—	—	—	1117	5	—	—	—	—	—	—	
1148	4	1145	5	1149	4	1132	1	1148	2	—	—	
1191	6	1187	2	1181	2	1186	3	1188	2	—	—	déformation C-H
—	—	—	—	1194	3	—	—	—	—	—	—	
—	—	1220	3	—	—	1240	2	—	—	—	—	
—	—	—	—	—	—	1261	4	1269	1	—	—	
1284	7	1292	3	1289	8	1295	5	1276	3	—	—	allyl. benz. propenyl. benz
—	—	—	—	1311	7	—	—	—	—	—	—	
—	—	1324	7	1329	2	1329	5	—	—	—	—	
—	—	—	—	—	—	—	—	1355	5	—	—	
—	—	1372	5	1376	3	1390	1	1399	1	—	—	-OCH ₃
—	—	1402	3	—	—	—	—	—	—	—	—	
1439	1	1428	4	1423	6	—	—	1432	1	—	—	
1463	2	1465	6	1461	1	1445	5	1455	3	—	—	-OCH ₃ ; CH ₃
1502	3	1499	2	1496	1	1500	1	1508	2	—	—	
1595	10	1592	10	1597	10	1586	10	1592	10	—	—	C= Cbenzénique
1640	9	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	C=C allyl.
—	—	1649	10	1653	10	—	—	—	—	—	—	C=C propenyl.
—	—	—	—	—	—	1672	10	—	—	—	—	C=O aldéhyde.
—	—	—	—	—	—	—	—	1686	5	—	—	
2906	2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
3057	3	3054	—	—	—	3056	—	—	—	—	—	C-H aromatique

légèrement jaune et fortement fluorescent au verre à l'oxyde de nickel.

Indice de réfraction N_D^1 56502; densité $d = 1.057^1$.

Pose de 4 h. 30 minutes avec filtre de sulfate de quinine.

Méthylisoeugénol en solution de CCl_4 .

Solution de 20 gr de méthylisoeugénol (redistillé) dans 50 cm³ de CCl_4 pur et anhydre. La solution est très légèrement jaune.

Pose de 24 heures avec filtre de m-dinitrobenzène.

Indice de réfraction du mélange $N_D = 1.48955$.

Méthylvanilline (aldéhyde vératrique).

Le produit est redistillé sous pression réduite, la fraction utilisée a passé à 71° sous 15 mm. La méthylvanilline est assez fortement colorée en jaune.

Pose de 4 h. 30 minutes avec filtre de m-dinitrobenzène.

Ozonide en solution dans le CCl_4 .

La solution est légèrement jaune et parfaitement claire.

Indice de réfraction $N_D = 1.49260$.

Pose de 48 heures avec filtre de m-dinitrobenzène.

Dans ce tableau on donne pour chaque corps la fréquence Raman (en cm⁻¹) de la raie (1^{re} colonne) et l'intensité de la raie, estimée en unités arbitraires 1 à 10 (2^e colonne); la colonne désignation indique les groupes ou modes de liaisons auxquels se rapporte la raie.

Dans cette communication, pour nous en tenir aux raies Raman les plus marquées, nous constatons, en passant du méthylisoeugénol à l'ozonide, la disparition de la fréquence 1311 cm⁻¹, qui se rapporte au groupe propénylique $CH = CH - CH_3$, la disparition de la fréquence 1653 cm⁻¹ qui se rapporte spécialement à la double liaison $C = C$ du groupe propényle², et l'apparition des fréquences 1355 cm⁻¹ et 1686 cm⁻¹. Ces dernières, qui ne se trouvent pas à cette place ou

¹ Les indices et les densités données ici se rapportent à la température 20°.

² La disposition de la double liaison est conforme à l'effet que les chimistes attribuent à l'action de l'ozone sur les corps à double liaison éthylénique.

dans la région voisine du spectre Raman de la méthylvanilline, peuvent être considérées, provisoirement du moins, comme caractéristiques de l'ozonide de méthylisoeugénol. Des recherches actuellement en cours, faites sur d'autres ozonides, montreront jusqu'à quel point ces fréquences se rapportent aux ozonides en général, c'est-à-dire au mode de liaison dans la molécule des atomes d'oxygène fixés par l'ozone.

Nous remarquerons que la fréquence 1686 cm^{-1} qui ne paraît pas pouvoir être confondue avec la fréquence 1672 cm^{-1} caractéristique du groupe CO de l'aldéhyde, en est néanmoins assez voisine pour que l'on puisse penser qu'elle se rapporte au groupement donnant, par la décomposition de l'ozonide, le CO aldéhydique de la méthylvanilline.

En ce qui concerne les résultats de l'étude chimique de la formation et de la décomposition de l'ozonide, nous notons que, dans les produits de la décomposition de l'ozonide par l'eau, se trouvent des proportions considérables d'acide formique. Cette constatation tendrait à prouver que, lors de la décomposition de l'ozonide, le groupe propényle est plus fragmenté qu'on ne l'a admis jusqu'à présent. Il est clair que la constitution des ozonides devra rendre compte de ces particularités en même temps que de la structure de leur spectre Raman.

Kurt H. Meyer et W. Lotmar. — *Sur la structure de la chitine des champignons.*

La structure de la chitine a été étudiée récemment par Meyer et Pankow¹. Les chaînes de valences principales de cette substance, constituées par des restes d'acétyle-glucosamine, sont arrangées d'une manière analogue à celle des chaînes de glucose dans la cellulose.

M. le professeur van Iterson à Delft nous a envoyé un échantillon de chitine de *Phycomyces Blakesleeanus* que nous avons étudié à l'aide de rayons X. D'après les indications de M. v. Iterson, la constitution chimique de cette chitine végétale est identique avec celle de la chitine d'origine animale.

¹ Helv. chim. acta, 18, 589, 1935.