

Zeitschrift: Archives des sciences physiques et naturelles
Band: 18 (1936)

Artikel: Spectres Raman des isomères cis et trans de l'iso-eugénol
Autor: Perrottet, E. / Susz, B.
DOI: <https://doi.org/10.5169/seals-743110>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. [Siehe Rechtliche Hinweise.](#)

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. [Voir Informations légales.](#)

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. [See Legal notice.](#)

Download PDF: 19.11.2024

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, <https://www.e-periodica.ch>

E. Perrottet et B. Susz. — *Spectres Raman des isomères cis et trans de l'iso-eugénol.*

Les composés propényliques (par exemple: iso-eugénol, iso-safrol, anéthol, etc.) doivent théoriquement exister sous deux formes isomères.

Il est connu¹ que, lors du fractionnement par distillation de l'iso-eugénol technique de point de fusion 0° C, on obtient une fraction distillant à haute température qui redevient solide par refroidissement (point de fusion de 33°); une deuxième fraction, passant à une température plus basse, reste fluide à froid. Certains auteurs² en conclurent que le produit commercial devait être formé par un mélange de deux isomères, ainsi que d'un peu d'eugénol; ce dernier corps est présent puisqu'il est impossible de le séparer complètement de l'iso-eugénol par distillation fractionnée. Si l'on veut obtenir un iso-eugénol pur, on éliminera l'eugénol au moyen de son composé acéto-mercurique qui est solide.

Nous avons étudié un iso-eugénol commercial pur de la maison Givaudan et C^{ie} (Genève), contenant environ 80% du produit *trans*, et 20% du produit *cis*. La séparation de ces deux isomères a été effectuée selon la méthode décrite par F. Boedeker et H. Volk³.

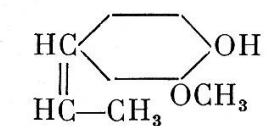
Si l'on traite de l'iso-eugénol commercial, dont le point de fusion est de 0-5°, par une lessive de soude à 15%, il se sépare à froid un sel qui donne par hydrolyse de l'iso-eugénol de point de fusion 33°. Dans les eaux-mères on obtient au moyen du dérivé benzoylé un phénol liquide qui n'est pas de l'eugénol, mais qui doit être considéré comme l'isomère de l'iso-eugénol solide. Boedeker et Volk³ transforment une des formes dans l'autre par l'intermédiaire du composé dibromé, ce qui confirme

¹ H. I. WATERMANN et I. PRIESTER, R. 48, 1278, 1929.

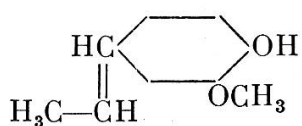
² SCHIMMEL et Co., B. 60, 138, 1927.

³ F. BOEDECKER et H. VOLK, B. 64, I, 1931.

la présence de stéréoisomères dans l'iso-eugénol commercial. On obtient ainsi des dérivés dont la formule est:



Dérivé cis (liquide)



Dérivé trans (solide)

Pour vérifier l'existence de ces isomères et comme suite à notre travail précédent¹, nous avons étudié les spectres Raman des produits que nous avons obtenus.

Nous donnons dans le tableau 1 leurs constantes physiques, ainsi que celles trouvées par Boedecker et Volk et dans le tableau 2 les spectres Raman des isomères et du produit de départ.

TABLEAU 1.

	Iso-eugénol commercial	Dérivé cis	Dérivé trans	Valeurs de Boedecker et Volk	
				cis	trans
Point d'ébullition (13 mm, corr.)	* 130°	134-135°	142°	134-135°	142°
Point de fusion	2-5°	liquide	31-32°	liquide	30-33°
d_4^{20}	1,0831	1,0848	1,0844	1,0851	1,0852
n_D^{20}	1,5748	1,5729	1,5784	1,5726	1,5782

* Produit distillé sous 9 mm.

La grande ressemblance des spectres Raman des isomères cis et trans et du spectre du produit de départ est évidente. Ce dernier spectre est la somme des deux autres, à l'exception d'une fréquence importante, qui est absente dans le spectre de l'iso-eugénol de départ (1629 cm^{-1}). En particulier, ainsi que l'on doit s'y attendre s'il s'agit d'une stéréoisomérisie cis-trans, toutes les fréquences qui ont été interprétées dans un travail précédent¹, comme dues au noyau benzénique, au

¹ B. SUSZ, E. PERROTTET et E. BRINER, *Helv. Chim. acta*, 19, 553, 1936.

groupe méthoxyle et au groupe propényle, se retrouvent identiques, sauf la fréquence dite éthylénique de la chaîne latérale propénylique (1629 cm^{-1}). Divers auteurs¹ se sont occupés des spectres Raman des composés cis et trans. Ils sont d'accord pour admettre que le dérivé trans est plus pauvre en fréquences que le composé cis correspondant. Notre dérivé trans a donné 27 fréquences, le dérivé cis 25 fréquences. La différence est assez faible, et il ne faut pas oublier que notre produit contient un assez grand nombre de groupes, qui ne sont pas modifiés par suite de l'isomérisation.

La fréquence relative à la double liaison éthylénique du groupe propényle est assez fortement modifiée, en passant du composé trans au composé cis. On a en effet pour cette raie:

Composé trans: 1654 (10) cm^{-1}

Composé cis: 1629 (9) »

soit un abaissement de cette fréquence de 25 cm^{-1} . C'est bien ce qui a été constaté jusqu'ici sur différents stéréoisomères².

D'après Grédy qui a particulièrement étudié la diastéréoisomérisation, on observe en moyenne un abaissement de $15\text{ à }20\text{ cm}^{-1}$ en passant du composé trans au composé cis. On remarquera que pour le propényl-benzène la variation de la fréquence éthylénique entre les dérivés cis et trans est de 23 cm^{-1} . On a donc ici une concordance parfaite des spectres observés avec les spectres attendus.

Dans deux articles récents, Grédy³ a étudié l'isomérisation cis-trans du propényl-benzène et de quelques dérivés cinnamiques. Il est intéressant de résumer (tableau 3) quelques-uns de ces résultats et de les comparer avec ceux que nous avons obtenus

¹ HIBBEN, Chem. Rev., février 1936, p. 31.

A. DADIEU, Zeit. Ang. Ch., 49, 344, 1936.

B. GRÉDY, C. R., 8, 664, 1936.

² J. H. HIBBEN, Chem. Rev., février 1936, p. 31.

B. GRÉDY, C. R., 4, 322, 1936; C. R., 8, 664, 1936; Bull. (5^{me}), 3, 1101, 1936.

³ Loc. cit.

TABLEAU 2.

Iso-eugénol commercial pur		Iso-eugénol trans		Iso-eugénol cis		Interprétations
—		220	1	221	3	
257	1	258	1	263	2	
274	2	—		—		
—		322	2	310	2	
349	3	—		—		
378	2	381	2	377	2	
510	2	—		—		
540	2	—		541	2	
586	3	578	1	581	2	
605	2	599	0	—		
638	3	622	1	620	1	noyau benzénique
692	1	—		—		
739	2	757	1	748	2	
793	6	793	3	795	4	
861	1	846	1	—		
887	2	885	1	881	2	
922	1	915	2	925	2	
958	3	960	3	960	2	
1027	2	1031	3	1033	2	noyau benzénique
1118	1	1113	2	—		
1144?	2	—		1134	2	
1181	3	1180	4	1182	4	Déformation C-H benz.
1229	2	1230	1	—		
1294	7	1296	5	1297	4	propényl-benzène
1365	4	1369	3	1367	3	— OCH ₃
1402	2	—		1410	1	
1424	4	1421	1	1430	7	
1451	3	1447	5	1446	5	— OCH ₃
1516	2	1508	1	1510	1	
1544	1	—		—		
1596	10	1604	10	1601	10	C = C benzénique
1658	10	1654	10	1629	9	C = C chaîne latérale
2856?	1	—		—		
2909	2	2896	1	2900	1	} C-H chaîne latérale
2994	2	3002	1	—		
3057	3	3048	2	3052	1	C-H benzénique

pour l'iso-eugénol. En effet l'iso-eugénol est un dérivé du propényl-benzène d'un type différent de ceux étudiés par Grédy et dans lequel l'isomérisie doit apporter moins de perturbations sur l'ensemble des mouvements vibratoires que pour les dérivés cinnamiques.

TABLEAU 3.

Propénylbenzène (Grédy)		Iso-eugénoï (Perrottet-Susz)		Alcool cinnamique (Grédy)	
Trans	Cis	Trans	Cis	Trans	Cis
1210	—	1230	—	1209	—
1278	1264	—	—	1274	1256
—	1408	—	1410	—	1408
1665	1642	1654	1629	1657	1642

Les fréquences dans la région de 1270 cm^{-1} , sont absentes dans nos composés polysubstitués. A part cela il y a une excellente concordance entre ces divers spectres. Nous estimons que ces résultats permettent d'affirmer que l'on est bien en présence des isomères cis et trans de l'iso-eugénoï.

Notre produit contient environ 20% de dérivé cis. Nous n'avons cependant trouvé dans le spectre Raman de ce produit qu'une seule fréquence éthylénique, celle du composé trans. Pensant que la fréquence caractéristique du composé cis se trouvait confondue avec celle du composé trans à cause de sa faible intensité, nous avons fait une nouvelle détermination du spectre Raman de notre produit de départ, en utilisant une dispersion du spectrographe beaucoup plus grande (13 \AA par mm). Nous avons alors constaté la présence de deux raies: une fréquence forte (1652 cm^{-1} composé trans) et une fréquence faible (1630 cm^{-1} composé cis).

S. Fried et B. Susz. — *Note sur le spectre Raman de l'éther triméthylque de l'oxyhydroquinone.*

Au cours de recherches sur le spectre Raman de divers composés benzéniques polysubstitués¹ nous avons constaté que le spectre de l'éther triméthylque de l'oxyhydroquinone (1, 2, 4, triméthoxybenzène) n'a pas été étudié, alors que ceux

¹ E. BRINER, S. FRIED et B. SUSZ, *Compt. Rend. Soc. Phys. Genève*, 52, 178, 1935; B. SUSZ et F. FRIED, *Id.*, 56, ??, 1936.