Zeitschrift: Archives des sciences physiques et naturelles

Herausgeber: Société de Physique et d'Histoire Naturelle de Genève

Band: 17 (1935)

Artikel: Réactivités chimiques et spectres Raman dans le groupe des eugénols

et des vanillines

Autor: Briner, E. / Susz, B. / Perrottet, E.

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-741569

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. 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. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Mehr erfahren

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. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. En savoir plus

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. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. Find out more

Download PDF: 28.11.2025

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

La bornite c), par contre, est nettement postérieure à la chalcopyrite; elle est complètement dépourvue d'inclusions lamellaires de chalcopyrite; sa disposition en veinules à l'intérieur des plages de chalcopyrite 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'oxydation ¹.

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 & Cie, 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. $+ 1 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$ conc. dilué à 20 cm^3 , épaisseur 1 cm).
- 2. Pose 6 heures avec filtre de dinitro-benzène (solution à 5% dans C_6H_6 , épaisseur 1 cm).

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

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

```
224 (2)
            277 (2)
                      334 (3)
                                 399 (2)
                                                                   501 (2)
                                            420 (2)
                                                       458 (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)
          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.

Enumération des fréquences avec les intensités:

```
213 (3)
                                                        395 (3)
                                                                    560 (3)
            262(3)
                       336(4)
                                  354(3)
                                             381(4)
 591 (2)
            651 (3)
                       718 (2)
                                  740(3)
                                             762(4)
                                                        790 (6)
                                                                    807 ()
 814 (1)
            892 (1)
                       913 (3)
                                  956 (2)
                                                                   1199 (6)
                                           1090 (4)
                                                      1148 (4)
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 $800~\rm cm^{-1}$ 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.

Enumération des fréquences avec les intensités:

```
349(3)
            384 (2)
                                                         581 (3)
                                                                     605(2)
                       418(2)
                                  511 (2)
                                               542(2)
 638 (3)
            710(2)
                                                                   1060 (2)
                       739 (2)
                                  791 (7)
                                               882 (3)
                                                        1028 (1)
1138 (2)
          1180 (3)
                     1202 (1)
                                 1234 (2)?
                                                        1360 (4)
                                                                   1402 (3)
                                             1290 (8)
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.

Enumération des fréquences avec les intensités:

```
236(3)
            274(4)
                        292(3)
                                  320(2)
                                             361(2)
                                                       413 (1)
                                                                  425 (1)
            530 (2)
                                                                  808 (5)
 465(2)
                        580(3)
                                  602(2)
                                             630(4)
                                                       730(3)
 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)
                                 2828(2)
1588 (10)
           1670 (10)
                      2771 (5)
                                           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 vanilline 1 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).