Zeitschrift: Archives des sciences physiques et naturelles

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

Band: 18 (1936)

Artikel: Spectre Raman de l'acide gallique : de quelques-uns de ses dérivés et

du tanin

Autor: Susz, B. / Fried, S.

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-743095

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: 03.11.2025

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

est vraiment unitaire parce qu'elle ne contient que le champ d'un seul spineur ψ à 16 composantes.

Un exposé détaillé de cette théorie paraîtra dans les *Helvetica* Physica Acta.

L'auteur désire exprimer ses remerciements à M. le professeur Weigle, à Genève, et à MM. les professeurs Pauli et Wentzel, à Zurich, de s'être intéressés à ce sujet.

Institut de Physique. Université de Genève.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] Pour la bibliographie voir: R. Fleischmann et W. Bothe, Erg. d. exakten Naturwissenschaften, 13, 1 (1934).
- $\lceil 2 \rceil$ D'après une idée de W. Pauli. E. Fermi, Zeits. f. Phys., 88, 161, 1934.
- [3] E. Fermi, Zeitschr. f. Phys., 88, 161, 1934. Konopinski et Uhlenbeck, Phys. Rev., 48, 7 et 107, 1935.

[4] G. Wentzel, Natw., 23, 35 (1935).

[5] Bloch et Moller, Nature, 136, 911, 1936 et M. Fierz, 9, 245 (1936).

[6] { M. Born et L. Infeld, Proc. Roy. Soc. 1934. M. Born, Proc. Ind. Acad. of Science, 3, 8 et 85, 1936.

[7] MAJORANA, Zs. F. Phys., 82, 1933, 137.

- [8] L. DE Broglie, Une nouvelle conception de la lumière. Actualités scient. et industrielles, Hermann, Paris, 1934.
- B. Susz et S. Fried. Spectre Raman de l'acide gallique, de quelques-uns de ses dérivés et du tanin.

Dans une note précédente 1 nous avons montré que le pyrogallol, l'acide gallique et le gallo-tanin chinois, malgré d'assez grandes difficultés expérimentales, peuvent donner en solution des spectres Raman intéressants.

Notre spectre Raman du pyrogallol dissous dans l'alcool absolu ne présente que peu de différences avec celui de la substance fondue obtenu par Kohlrausch et Pongratz². Nous avons perfectionné notre dispositif expérimental et nous

¹ E. Briner, S. Fried et B. Susz, Compt. Rend. Soc. Phys. Genève, 52, 178, 1935.

² K. W. F. Kohlrausch et A. Pongratz, Monatshefte, 65, 6, 1934.

avons pu ainsi compléter dans une certaine mesure les spectres de l'acide gallique et du tanin. Nous avons d'autre part déterminé les spectres Raman des composés suivants:

> Gallate de méthyle, Triméthylgallate de méthyle, Acide triacétylgallique.

Nous n'avons trouvé aucune indication bibliographique concernant les spectres de ces dérivés.

Pour tout ce qui concerne la méthode expérimentale, nous renvoyons à la note précédente. Les fréquences de plusieurs raies ont été vérifiées à l'aide d'un arc au fer donnant un spectre de référence. Nous devons signaler ici que ces substances sont d'une étude difficile, les spectres étant très peu intenses et la plupart ayant des fonds continus assez forts.

Voici les caractéristiques des substances utilisées dont plusieurs ont été préparées par l'un de nous.

I. Pyrogallol, 1, 2, 3-trioxy-benzène, C₆H₃(OH)₃:

«Pyrogallolum bisublimatum» de Merck; point de fusion 134° corr., lit.: 131-134°).

Le meilleur spectrogramme a été obtenu en solution dans l'alcool absolu à 30% environ, avec une fente de 125 μ , avec filtre de m-dinitro-benzène (solution à 5% dans le benzène; épaisseur 1 cm).

II. Acide gallique, acide 1, 2, 3-trioxy-benzène-5-carbonique, (OH)₃C₆H₂COOH:

« Acidum gallicum D.A.B.6 » cristallisé de Kahlbaum.

Les essais ont été effectués avec une solution dans l'alcool absolu à raison de 20% environ. Nous avons essayé plusieurs filtres. Les meilleurs résultats ont été obtenus avec une modification du double filtre décrit par Bowen 1 , soit: a) 20 gr de sulfate de cuivre cristallisé et 210 cm³ d'ammoniaque à 25% dilués à 1 litre; épaisseur 1 cm; b) 75 gr de nitrite de soude dans 100 cm³ d'eau; épaisseur 1 cm. La fente était de 50 μ , le temps de pose de 100 heures.

III. Gallate de méthyle, éther méthylique de l'acide 1,2,3-trioxy-benzène-5-carbonique, (OH)₃C₆H₂CO.O.CH₃.

Ce corps a été préparé d'après la méthode de Kern et Sandoz 2,

¹ E. J. Bowen, Journ. Chem. Soc., 1935, 77.

² Kern et Sandoz, D.R.P., 45786 (1887).

en faisant bouillir l'acide gallique commercial avec de l'alcool méthylique et de l'acide sulfurique concentré. Le produit brut a été recristallisé trois fois dans l'alcool méthylique. Le produit purifié fondait à 199° (lit.: 198-202°).

Pour le spectre Raman nous dissolvons la substance dans l'alcool méthylique absolu à raison de 20%; filtre de m-dinitro-benzène, décrit plus haut, fente de 50μ , le temps de pose étant de 48 heures.

IV. Triméthyle-gallate de méthyle, éther méthylique de l'acide 1, 2' 3-triméthoxy-benzène-5-carbonique, (CH₃O)₃C₆H₂CO.O.CH₃).

On l'obtient par méthylation de l'acide gallique avec du sulfate de diméthyle et de la soude caustique dans une atmosphère d'hydrogène, selon la méthode de Späth 1. Le produit brut est d'abord redistillé deux fois dans le vide et ensuite recristallisé dans l'alcool méthylique. Point de fusion 81°,5 (lit.: 80-82°).

Solution à environ 25% dans le tétrachlorure de carbone. Les autres conditions sont les mêmes que dans le cas du gallate de méthyle.

V. Acide triacétyl-gallique, acide 1, 2, 3-triacétoxy-benzène-5-carbonique, (CH₃.CO.O)₃ C₆H₂COOH.

Nous le préparons à partir de l'acide gallique par traitement avec l'anhydride acétique en présence de sulfate de zinc anhydre, selon la méthode de Fischer, Bergmann et Lipschitz². La purification décrite par ces auteurs (dissolution du produit brut dans une solution de bicarbonate de potasse et précipitation par l'acide chlorhydrique) est effectuée deux fois et suivie d'une recristallisation dans l'alcool éthylique. Le produit ainsi purifié fond à 170° (corr.; lit.: 171-172).

Le meilleur spectrogramme est obtenu avec une solution de la substance dans l'alcool absolu à 20% environ avec un temps de pose de 60 heures et une fente de 50 μ en utilisant le double filtre de Bowen modifié.

VI. Gallotanin chinois, probablement penta-m-digalloyl-glucose:

« Acidum tannicum puriss. leviss. clare solubile » de Merck.

Solution aqueuse à 30%; sans filtre; temps de pose 120 heures; fente 25 $\mu.$

Ces spectres ne sont certainement pas complets. La nécessité où nous nous sommes trouvés d'utiliser des filtres très absorbants a supprimé en particulier presque entièrement la région

¹ Späth, Monatshefte, 40, 140 (1919).

² E. Fischer, M. Bergmann et W. Lipschitz, Berichte, 51, 53 (1918).

des fréquences dues aux vibrations de valence carbone-hydrogène (au-dessus de 2600 cm⁻¹). Cependant nous pensons avoir obtenu toutes les fréquences importantes jusqu'à 2600 cm⁻¹.

Les « bandes » obtenues précédemment pour l'acide gallique et le tanin ont été résolues en plusieurs « raies » grâce à l'emploi d'une fente plus fine du spectrographe (jusqu'à 0,025 mm). Cette anomalie dans nos spectres précédents trouve donc une explication.

Les spectres Raman des composés tétrasubstitués du benzène n'ont pas encore fait l'objet d'une étude d'ensemble. Nous avons proposé dans le tableau 1 quelques interprétations des fréquences les plus caractéristiques de ces spectres, en procédant par analogie avec les composés disubstitués ou polysubstitués voisins. L'intensité (I) estimée d'après les microphotogrammes est exprimée par les lettres ff (très faible), f, m, F (très forte). Nous ajouterons encore les remarques suivantes.

Alors que les fréquences benzéniques 1178 cm⁻¹ et 1600 cm⁻¹ sont constamment présentes dans nos dérivés (valeurs moyennes observées: 1176 et 1602 cm⁻¹), les fréquences benzéniques 605 cm⁻¹ et 1020 cm⁻¹ paraissent absentes. Les deux premières de ces fréquences qui se rapportent à la vibration de déformation carbone-hydrogène et à la vibration de la double liaison benzénique sont les seules constamment trouvées par Kohlrausch et ses collaborateurs dans les dérivées benzéniques mono et disubstitués ¹, dans les trisubstitués et les polychlorbenzènes ².

La fréquence caractéristique de la liaison double carboneoxygène du groupe carboxyle a été de 1688 cm⁻¹ dans l'acide gallique et de 1662 cm⁻¹ dans l'acide triacétylgallique. Il faut remarquer à ce propos que pour l'acide benzoïque Dadieu et Kohlrausch³ ont observé une modification assez importante de cette fréquence avec le dissolvant. Pour le cas de l'alcool, la valeur était de 1689 cm⁻¹, donc identique à celle que nous avons

¹ Voir par exemple K. W. F. Kohlrausch et Gr. Prinz Ypsilanti, Monatsgefte, 66, 285, 1935.

² K. W. F. Kohlrausch et A. Pongratz, Monatshefte, 65, 12, 1934.

³ A. Dadieu et K. W. F. Kohlrausch, Physikal. Zeitsch., 31, 514, 1930.

| Interprétations et valeurs moyennes généralement admises | но он | Н | но он соон | I | он но он соосн ₈ | н | CH ₈ O OCH ₈ | H | Aco 0Ac | I | Tanin | I | |
|---|----------|--------------|------------|----------|-----------------------------------|----------|------------------------------------|------------|------------|-----------|-------|----------|----------|
| | 257 | _ E | | | 264 | 4 | 252 273 | 粗粗 | | | | | |
| | 307 | m | 1 | | | | 0 | \ £ | I | | | | |
| | 1 1 | | | 11 | 1 1 | | 390 390 | # | 394 | Į. | | | <u> </u> |
| | 2 | | | | 426 | Ħ | | 8 | 0 | 8 | 1 | | |
| | 71.6 | <u> </u> | 249 | H H | 538 | E | 490 521 | = #= | 43/ | = | 11 | | <u></u> |
| | 286 | ; | | | | 1 1 | 615 | Ħ | 11 | | 1 1 | 11 | |
| | | | | | | 8 | 641 | Ħ | | 8 | | 8 | |
| | 708 | 五 | 704 | H | 694 754 | # F | 670 | | 692 745 | # 4 | 672 | # | |
| | o | ۴ | 1 1 | | 968 | # |]] | | 789 | & | - | | |
| | CCO | - [| | | 858 | ## | 862 | Ħ | 720 | ‡ | | | |
| | | | 0 | ¢ | 922 | m. | 910 | ## # | C | ₺ | 0 | 8 | |
| | | | 706 | - | | | 1000 | :## |) | ‡ | 000 | = | |
| | | | | ī | | 8 | 1041 | ff | | 1 | | 1 | |
| | (1056) * | | (1049) * | | 1068 | = | 1079 | —— | (1042) * | |] [| | |
| Noyau benzénique: 1178 | 1162 | Ħ | 1183 | 4-1 | 1181 | 4-1 | 1177 | Ħ | 1163 | E, | 1190 | 4-1 | |
| (G » | | | 497. | وب | 197.4 | ۱ ۽ | 1000 | - | 1209 | н | 197.0 | 4 | |
| Raie « e » — OH: 1253 | 7001 | # | 1219 | - t | 1220 | 3 | 1301 | ٤ - | 1307 | 4 | | - | |
| | 6/31 | | 1357 | 4 | 1351 | B | 1337 | F-1 | \ | - [| 1350 | 4- | |
| | 1 1 | 11 | 1409 | - | | | $\frac{1389}{1418}$ | 田田 | 1403 | 4 | 1381 | | |
| Déformation – CH_3 (– OCH_3): 1445 { | | | | | 1443 | E | 1442 | ᅜᇸ | 1 1 | | 1437 | # | |
| Deloimation - 4113 (- 4113) : 1492 | 1531 | ff | 1 | | 1516 | Ħ | 1511 | 4 | | | 1494 | Ħ | _10 |
| Noyau benzénique: 1600 | 1608 | E | 1608 | EH E | 1600 | 压 | 1590 | ᄄ | 1607 | Œ ₩ | 1604 | ᅜ | |
| Liaison G = O (carboxyle) Liaison G = O (carboxalkyle) | | | 7000 | = | 1693 | দ | 1715 | = E | 1704 | : ध= | 1712 | ш | |
| Noyau benzenique: 3060 | 3074 | 日 | | Ī | 1 | <u> </u> | _ , | Ī | 1 | Ι | | Ī, | |

* La fréquence 1051 cm-1 de l'alcool utilisé comme dissolvant se confond probablement avec une fréquence de la substance étudiée.

obtenue nous-mêmes pour l'acide gallique. La présence des groupes acétyle a produit une forte perturbation. Une seconde fréquence, attribuée à la double liaison contenue dans ce groupe fait son apparition, avec elle aussi une valeur (1704 cm⁻¹) qui diffère assez notablement de celle qui est habituellement observée dans les éthers de l'acide acétique.

On remarque que dans l'ensemble le spectre Raman du tanin présente une grande analogie avec ceux des dérivés de l'acide gallique.

Nous poursuivons ces recherches dans le but d'obtenir des données sur un ensemble plus considérable de dérivés voisins.

Séance du 4 juin 1936.

Arnold Pictet et M^{11e} A. Ferrero. — Hérédité d'une nouveauté de pelage: le Cobaye argenté. (Suite de recherches exécutées avec l'aide de la Fondation Georges et Antoine Claraz ¹.)

Le «Cobaye argenté» est une nouveauté génétique issue d'une de nos lignées d'élevage et qui est caractérisée par le blanchiment plus ou moins total du pelage du dos et du ventre. La tête et les pattes ne sont jamais affectées par le blanchiment.

Ce caractère a deux origines génétiquement distinctes: le blanchiment du ventre, qui est régi par une paire de facteurs d'hérédité indépendante de celle régissant le blanchiment du dos.

Dans sa plus faible extension, le blanchiment ventral peut ne se manifester que sur une infime portion médio-ventrale, tandis que dans son plus fort développement, il s'étend sur toute la surface du ventre, depuis le cou jusqu'à la région anale; dans les cas extrêmes, il peut gagner un peu les flancs. Ce caractère se manifeste toujours par la formation d'une surface

¹ Nous exprimons ici toute notre gratitude au Curatorium de cette Fondation, ainsi qu'à M. le Professeur E. Guyénot, par l'entremise duquel elle a bien voulu nous accorder un subside.