Zeitschrift: Archives des sciences physiques et naturelles

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

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 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: 30.11.2025

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 connu ¹ 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 auteurs ² 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 Cie (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. Volk ³.

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 Volk ³ 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:

$$HC$$
 OH HC OCH HC OCH H_3C OCH H_3C

Pour vérifier l'existence de ces isomères et comme suite à notre travail précédent ¹, 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 Boedeker et Volk et dans le tableau 2 les spectres Raman des isomères et du produit de départ.

TABLEAU 1.

	Iso- eugénol	Dérivé	Dérivé	Valeu Boedecke	
	com- mercial	cis	trans	cis	trans
Point d'ébullition (13 mm, corr.) . Point de fusion . d_4^{20} $n_{\rm D}^{20}$	* 130° 2-5° 1,0831 1,5748	134-135° liquide 1,0848 1,5729	142° 31-32° 1,0844 1,5784	134-135° liquide 1,0851 1,5726	142° 30-33° 1,0852 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 stéréoisomérie cistrans, toutes les fréquences qui ont été interprétées dans un travail précédent ¹, 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 auteurs ¹ 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'isomérie.

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 stéréoisomères ².

D'après Grédy qui a particulièrement étudié la diastéréoisomérie, on observe en moyenne un abaissement de 15 à 20 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, Grédy 3 a étudié l'isomérie cistrans 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-eugé commerc pur	nol cial	Iso-eugé trans	nol	Iso-eugénol cis		Interprétations	
		1					
		220	1	221	3	es A	
257	1	258	1	263	$\begin{vmatrix} 3 \\ 2 \end{vmatrix}$		
274	$\begin{vmatrix} 1 \\ 2 \end{vmatrix}$	200	. 1	200			
2/4	- 4	322	2	310	2	*	
349	3	322	4	310	4		
378	$\begin{vmatrix} 3 \\ 2 \end{vmatrix}$	381	$_2$	377	2		
510	$\begin{bmatrix} 2 \\ 2 \end{bmatrix}$	301	4	377	2		
540	$\begin{vmatrix} 2 \\ 2 \end{vmatrix}$		- 6	541	2		
586	3	578	1	581	$\begin{vmatrix} 2 \\ 2 \end{vmatrix}$		
605	$\begin{vmatrix} 3 \\ 2 \end{vmatrix}$	599	0	361	. 4		
638	3	622	1	$\frac{}{620}$	1	noyau benzénique	
692	$\begin{vmatrix} 3 \\ 1 \end{vmatrix}$	022	1	020	-	noyau benzemque	
739	$\begin{vmatrix} 1\\2 \end{vmatrix}$	757	1	748	2	*	
793	6	793	3	795	4		
861	1	846	1	793	4		
887	$\begin{vmatrix} 1\\2 \end{vmatrix}$	885	1	881	2		
922	1	915	$\begin{vmatrix} 1 \\ 2 \end{vmatrix}$	925	$\begin{vmatrix} 2\\2 \end{vmatrix}$		
958	3	960	3	960	$\begin{vmatrix} 2\\2 \end{vmatrix}$		
1027	$\begin{vmatrix} 3 \\ 2 \end{vmatrix}$	1031	3	1033	$\begin{vmatrix} 2\\2 \end{vmatrix}$	noyau benzénique	
1118	1	1113	$\begin{vmatrix} 3 \\ 2 \end{vmatrix}$	1055	4	noyau benzemque	
1118	$\begin{vmatrix} 1 \\ 2 \end{vmatrix}$	1113	Z	1134			
1144 :	3	1180	,	No. No. of the state of the sta	2 4	Déformation C-H benz.	
1229	$\begin{vmatrix} 3 \\ 2 \end{vmatrix}$	1230	4	1182	4.	Deformation C-11 Denz.	
1229	7	1230	5	1297	,	propényl-benzène	
1365	4	1369	3	1367	3	— OCH ₃	
1402	$\begin{vmatrix} 4\\2 \end{vmatrix}$	1509	0	1410	1	— Odn ₃	
1402	4	1421	4	1410	7	6. 9	
1424	3	1447	1 5	1446	5	— OCH ₃	
1516	2	1508				— OGI13	
1516	1	1508	1	1510	1	(a)	
The second secon	200000	160/	40	1001	10	C - C honzónique	
1596	10	1604	10	1601	10	C = C benzénique C = C chaîne latérale	
1658 2856?	10	1654	10	1629	9	G = G chame laterale	
STATE OF THE PARTY	0.00	2896	1	2000	1	1	
2909 2994	2	3002	1	2900	1	C-H chaîne latérale	
3057	$\begin{vmatrix} 2\\ 3 \end{vmatrix}$		1	3052	1	C-H benzénique	
3057	1 3	3048	2	305Z	1	C-n benzemque	

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'isomérie doit apporter moins de perturbations sur l'ensemble des mouvements vibratoires que pour les dérivés cinnamiques.

Propénylbenzène (Grédy)		Iso-eu (Perrotte	génol et-Susz)	Alcool cinnamique (Grédy)	
Trans	Cis	Trans	Cis	Trans	Cis
1210		1230		1209	Parents

1408

TABLEAU 3.

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-eugénol.

Notre produit contient environ 20% de dirivé cis. Nous n'avions 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 Å 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 triméthylique de l'oxyhydroquinone.

Au cours de recherches sur le spectre Raman de divers composés benzéniques polysubstitués ¹ nous avons constaté que le spectre de l'éther triméthylique 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.