Zeitschrift: Archives des sciences physiques et naturelles
Herausgeber: Société de Physique et d'Histoire Naturelle de Genève
Band: 26 (1944)

Artikel: Spectres Raman des isomères cis et trans de l'hexène-3-ol-1
Autor: Susz, Bernard-P.
DOI: https://doi.org/10.5169/seals-742749

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: 13.12.2025

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

Séance du 16 novembre 1944.

Bernard-P. Susz. — *Spectres Raman des isomères cis et trans de l'hexène-3-ol-1.*

Au cours d'une recherche sur la constitution de divers nonadiénols [1], l'étude des spectres Raman d'hexénols $CH_3 — CH_2 — CH = CH — CH_2 — CH_2OH$ de diverses provenances s'est montrée fort utile. Ces hexénols devaient être les isomères cis et trans, sans qu'une attribution définitive de ces structures ait été possible. La détermination des spectres Raman a permis de lever cette intertitude sans laisser de doute.

Nous ne croyons pas que des spectres Raman d'isomères cis et trans d'alcools primaires non saturés en position 3 aient été publiés jusqu'à présent. Il nous paraît donc intéressant de donner ici la liste complète des fréquences observées, qui n'a pas trouvé place dans une publication antérieure.

La préparation et la purification des hexène-3-ols-1 isomères (1) et (2), ainsi que la détermination de leurs constantes physiques, ont été faites par MM. Ruzicka et Schinz [2] et sont décrites en détail dans l'article cité. Le produit (1), qui s'est montré le dérivé cis, a été extrait de l'essence de menthe poivrée japonaise et purifié par l'intermédiaire de l'allophanate. Ses constantes sont : $d_4^{20} = 0{,}8495$; $n_D^{20} = 1{,}4380$; point d'ébullition sous 12 mm de mercure: 58-59,5° C. Le produit (2), isomère trans, a été obtenu par réduction de l'ester de l'acide sorbique et purifié par l'intermédiaire de l'allophanate. Ses constantes sont : $d_4^{20} = 0{,}8480$; $n_D^{20} = 1{,}4376$; point d'ébullition sous 12 mm de mercure: 59-60° C.

[1] L. Ruzicka, H. Schinz und B.-P. Susz, *Veilchenriechstoffe*, (14. Mitteilung), *Zur Stereoisomerie von Hexen-(3)-ol-(1), Nonadien-(2,6)-al-(1) und Nonadien-(2,6)-ol-(1).* Helvetica Chimica Acta, *27*, 1561 (1944).

[2] Organisch-chemisches Laboratorium der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich.

L'appareillage pour la photographie des spectres Raman a été mis à notre disposition par M. Briner [1] que nous tenons à remercier ici. Les spectrogrammes ont été étudiés par les méthodes habituelles déjà décrites dans d'autres publications [2]; les échantillons de substance, exposés en lumière filtrée, n'ont pas subi d'altération durant les essais.

Le tableau 1 donne la liste des fréquences observées (unité: cm^{-1}). L'appréciation peut atteindre 1 cm^{-1} pour les fréquences intenses, qui ont été mesurées non seulement à l'aide de microphotogrammes, mais encore par comparaison avec le spectre d'un arc au fer étalon. Les intensités (int.) sont estimées en unités arbitraires d'après les microphotogrammes, en prenant pour point de comparaison la fréquence de la double liaison éthylénique.

TABLEAU 1.

Hexène-3-ol-1 trans (2)			Hexène-3-ol-1 cis (1)	
Fréquences	Int.	Vibrations	Fréquences	Int.
352	1	déformation C — C	322	1
461	1		427	1
763	1	valence C — C		
813	1		830	2
876	2		866	4
			969	3
1023	3		1022	5
1054	4		1069	4
1240	2	déformation C — H	1267	8
1293	7		1291 ?	1
1374	2			
1439	7		1453	6
1670	10	liaison éthylénique	1655	10
2850	11	valence C — H		
2895 ?	—		2894	5
2915	16		2909	5
2937	15		2935	13
2965	11		2966	10
3002	6		3013	6

[1] Laboratoire de Chimie technique, théorique et d'Electrochimie de l'Université de Genève.

[2] En particulier: B. SUSZ et E. PEROTTET, *Spectres Raman des isomères cis et trans de l'isoeugénol.* Helvetica Chimica Acta, *19*, 1158 (1936).

En rapprochant ces valeurs des fréquences Raman de dérivés de structure moléculaire voisine (tableau 2), l'attribution des formes trans et cis aux composés (2) et (1) ne saurait faire de doute, comme il a déjà été montré dans la publication citée au début de cette note.

Le spectre Raman des hexénols se compose de cinq régions distinctes dont le début a été indiqué approximativement dans le tableau 1 (on sait que la fréquence caractéristique du groupe hydroxyle OH n'apparaît généralement pas dans les alcools). La plus intéressante est celle de la double liaison éthylénique, qui ne comprend qu'une seule fréquence vers 1650-1670 cm^{-1}.

En procédant par comparaison avec les isomères des dérivés voisins dont nous possédons les spectres Raman, les hexènes-3

TABLEAU 2 [1].

Isomères	Liaison éthylénique			Déformation C — H	
	trans	cis	Δν	trans	cis
Hexène-3-ol-1 . .	1670	1655	15	1293 (7l)	1267 (8) 1291 (1?)
Hexène-3	1671	1654	17	?	?
Nonène-3 (cis et mélange) .	1670	1654	16	1267 m 1304 aFl	1267 aF 1304 l
Hexène-2 (cis et mélange) .	1674	1658	16		1257 aFl
				1308 ? —	1299 f
Heptène-2	1674	1658	16		1263 aF
				1298 aF	1301 m
Octène-2	1674	1658	16	1254 —	1256 m
				1305 F	1302 m
Butène-2-ol-1 (mélange) . . .	1676	1658	16	—	—
Octène-2-ol-1 . .	1674	1657	17		1266 F
				1302 F	1303 m

[1] Valeurs tirées (sauf pour l'hexénol) de GRÉDY et PIAUX, Bull., *1*, 1481 (1934); GRÉDY, Bull., *2*, 1029 (1935); *3*, 1093 et 1101 (1936); *4*, 415 (1937); aF: assez forte, m: moyenne, f: faible, l: large.

et les nonènes-3, on s'assure que la position de la fréquence caractéristique de la double liaison est la même que dans les hexénols étudiés ici, ce qui résout la question de l'isomérie tout en confirmant la règle donnée par Bourguel et par Grédy [1] de l'influence semblable des groupes CH_3 et CH_2OH. Le tableau 2 présente aussi les résultats obtenus sur quelques oléfines dont la double liaison se trouve en position 2: une petite augmentation de la valeur de ces fréquences les distingue des précédentes. Enfin, dans les alcools non saturés en position 2, on remarque bien que l'introduction du groupe hydroxyle n'a pas modifié ces valeurs. Caractéristique de l'isomérie est encore la différence $\Delta\nu$ des fréquences des deux isomères, qui, dans la limite de précision indiquée, est la même dans tous les dérivés.

Dans la région des fréquences de déformation où intervient la liaison C — H, la bande Raman assez large et intense 1293 cm^{-1} de l'isomère (2) fait place, dans l'hexénol (1), à une fréquence intense 1267 cm^{-1}. Le tableau 2 montre que ce résultat est en accord avec les valeurs et les intensités relatives observées pour les autres isomères, ce qui confirme encore l'attribution proposée.

Les hexènes-3 cis et trans ont les symétries maxima C_{2v} et C_{2h}. En admettant pour ces liquides la théorie de Placzek [2], il en résulte un spectre Raman plus riche en fréquences pour l'isomère cis, conformément à l'expérience sur d'autres dérivés éthyléniques. Pour les deux hexène-3-ols-1, la symétrie de la molécule est sensiblement plus faible, soit C_{1h}, et le nombre total théorique des fréquences du spectre Raman devient le même pour les deux isomères par suite de la disparition du centre de symétrie du dérivé trans. En réalité, on observe même généralement plus de fréquences pour le dérivé trans, ce qui est aussi le cas des hexénols. D'autre part, dans les chaînes saturées d'atomes de carbone contenant un atome d'oxygène ou d'azote, les fréquences caractéristiques des liaisons C — O et C — N ne

[1] Bourguel, C. R., *194*, 1736 (1932); Grédy, Bull., *2*, 1029 (1935); voir aussi les remarques de Kohlrausch, *Ramanspsktren*, p. 234.

[2] *Rayleigh-Streuung und Raman-Effekt.* Handbuch der Radiologie, VI/2, p. 315.

se font plus remarquer[1]: c'est le mouvement de vibration de l'ensemble de la chaîne qui détermine l'allure du spectre dans les régions de vibration C — C. Il serait donc intéressant de comparer nos spectres Raman à ceux des heptènes-3. A leur défaut, une étude théorique n'étant guère possible, on se contentera d'indiquer qu'une comparaison (graphique) des douze spectres d'isomères purs à notre disposition prouve une parentée très marquée des spectres des octène-2-ols-1, des hexène-3-ols-1 et des nonènes-3, dont certaines fréquences subissent subir des déplacements semblables chez le stéréo-isomère correspondant.

On remarque donc une fois de plus qu'une ressemblance dans la constitution moléculaire entraîne dans le spectre Raman de grandes analogies qui ont fait de ce phénomène un outil précieux de la détermination de la structure moléculaire.

Erwin Haag et **Charlotte Dalphin.** — *Un nouveau principe de dosage de la vitamine B_1 à l'aide du* Phycomyces Blakesleeanus.

Lorqu'on ensemence des spores de *Phycomyces Blakesleeanus* dans un milieu contenant du glucose, asparagine, phosphate monopotassique et sulfate de magnésium, on constate qu'aucune croissance n'a lieu. Mais si on enrichit ce milieu en aneurine la croissance se produit. La croissance obtenue est fonction de la dose d'aneurine et augmente avec elle jusqu'à un maximum qu'on ne peut dépasser avec des doses plus fortes en aneurine. Sur la base de ces faits, Schopfer et Jung ont établi une méthode de dosage de l'aneurine.

Cette méthode donne d'excellents résultats avec de l'aneurine pure. Lorsqu'on veut l'appliquer à des milieux biologiques, on se heurte souvent à des difficultés. Le poids sec du champignon obtenu sur le milieu de base auquel on a incorporé le milieu biologique peut, en effet, être considérablement supérieur à celui contenant seulement un excès de vitamine B_1 pure. Ainsi

[1] KOHLRAUSCH, *Ramanspektren* (1943), p. 219.