

## 78. Spectres Raman de divers composés organiques appartenant aux groupes de l'anéthol, du safrol et de l'eugénol

par B. Susz, E. Perrottet et E. Briner.

(28. III. 36.)

Nous avons étudié les spectres *Raman* des composés suivants:

Groupe I: Estragol, anéthol.

Groupe II: Safrol, isosafrol.

Groupe III: Eugénol, iso-eugénol, vanilline, méthyl-eugénol, méthyl-iso-eugénol, méthyl-vanilline, éthyl-vanilline.

La plupart de ces spectres sont nouveaux. Quelques-uns cependant ont été déterminés par divers auteurs, avec les mesures desquels nous ne sommes pas toujours entièrement d'accord.

Nous avons étudié les spectres *Raman* de ces composés parce qu'ils présentent des propriétés réactionnelles intéressantes. En particulier, les données obtenues seront utilisées pour l'étude des réactions d'oxydation par l'ozone de quelques-uns de ces corps.

*Méthodes expérimentales.* Les spectres *Raman* ont été obtenus selon la méthode usuelle avec un tube de type *Wood* contenant 6 cm<sup>3</sup> de liquide. La source de lumière a été l'arc au mercure, les longueurs d'ondes excitatrices étant  $\lambda = 4358 \text{ \AA}$  et  $\lambda = 4047 \text{ \AA}$ . Spectrographe GH de *Steinheil*, à 3 prismes, ouverture relative F:4. Plaques Superisodux de *Herzog*, révélateurs *Kodak D-1* et *D-76*. Dépouillement à l'aide du microphotomètre de la *Sté. Genevoise des Instruments de Physique* (type *Weiglé-Saïni*) et du microscope comparateur (calibrage par l'arc au fer). La précision des fréquences, exprimées en cm<sup>-1</sup>, peut atteindre 3 unités pour les raies les plus fines. Il a été en général nécessaire de filtrer la lumière excitatrice pour éviter des fluorescences ou un fond continu assez fréquent.

Les intensités indiquées à la suite des fréquences sont relatives à celles de la fréquence 1606 cm<sup>-1</sup> des dérivés benzéniques, prise comme base et égalée à 10. Ces estimations sont faites d'après les microphotogrammes et n'ont pas de signification absolue.

Les produits utilisés viennent des maisons *Givaudan & Cie*, à Genève, *l'usine de l'Allondon*, La Plaine (Genève) et *Schering-Kahlbaum*, à Berlin. Ce sont des produits commerciaux purs et la présence d'isomères est probable pour certains d'entre eux. Cependant, comme on le verra, cette présence d'isomères n'a pas été mise en évidence par les spectres.

### *Spectres Raman.*

Nous donnons ci-dessous les indications relatives à la purification des composés étudiés, ainsi que leurs constantes physiques. Dans les tableaux 1 à 4 se trouvent les fréquences *Raman* obtenues pour chaque groupe, ainsi que quelques interprétations. La discussion générale de ces spectres est réservée pour le paragraphe suivant.

GROUPE I<sup>1)</sup>.

*Estragol.*

Redistillé sous pression réduite. La fraction utilisée a passé à 97° sous 12 mm. de mercure.

Produit clair, légèrement fluorescent au verre à l'oxyde de nickel.

Indice de réfraction:  $n_D^{20} = 1,5123$ . Densité:  $d_4^{20} = 0,965$ .

Pose de 4 h. 30 min. avec filtre de m-dinitro-benzène.

*Anéthol naturel.*

Redistillé sous pression réduite. La fraction utilisée a passé à 115° sous 16 mm. Produit légèrement jaune et fluorescent au verre à l'oxyde de nickel.

Indice de réfraction:  $n_D^{20} = 1,5613$ . Densité:  $d_4^{20} = 0,9912$ .

Pose de 4 h. 30 min. avec filtre de m-dinitro-benzène.

Autres déterminations: *T. Hayashi*<sup>2)</sup>.

*Anéthol II* (estragol isomérisé).

Estragol isomérisé en anéthol par l'action à 140° C pendant 48 heures de la potasse amylique (100 g de potasse caustique dans 160 cm<sup>3</sup> d'alcool amylique normal).

Redistillé trois fois sous pression réduite. La fraction utilisée a passé à 116° sous 16 mm.

Produit légèrement jaune et fluorescent au verre à l'oxyde de nickel.

Indice de réfraction:  $n_D^{20} = 1,5619$ . Densité:  $d_4^{20} = 0,9915$ .

Pose 4 h. 30 min. avec filtre de m-dinitro-benzène.

GROUPE II<sup>3)</sup>.

*Safrol* de la maison *Givaudan S. A.*, Genève.

Le produit est redistillé sous pression réduite, la fraction utilisée a passé à 147° sous 30 mm. Le produit est légèrement jaune et fluorescent au verre à l'oxyde de nickel.

Indice de réfraction:  $n_D^{20} = 1,5377$ . Densité:  $d_4^{20} = 1,1045$ .

Autre détermination: *Morris*<sup>4)</sup>.

Pose de 4 h. 30 min. avec filtre de m-dinitro-benzène.

*Iso-safrol I* de la maison *Givaudan*.

Le produit est redistillé sous pression réduite, la fraction utilisée a passé à 144° sous 30 mm. Il est fortement fluorescent au verre à l'oxyde de nickel.

Indice de réfraction:  $n_D^{20} = 1,5767$ . Densité:  $d_4^{20} = 1,1273$ .

Autre détermination: *T. Hayashi*<sup>5)</sup>.

Pose de 4 h. 30 min. avec filtre de m-dinitro-benzène.

*Iso-safrol II* de la maison *Schering-Kahlbaum*.

Le produit est redistillé deux fois sous pression réduite, la fraction utilisée a passé à 118° et sous 9 mm. Il est fluorescent au verre à l'oxyde de nickel.

Indice de réfraction:  $n_D^{20} = 1,5752$ . Densité  $d_4^{20} = 1,1281$ .

Pose de 6 heures avec filtre de m-dinitro-benzène.

<sup>1)</sup> *B. Susz* et *E. Perrottet*, C. R. Soc. Phys. Genève, **52**, 227 (1935).

<sup>2)</sup> *T. Hayashi*, Scient. Pap. Inst. Phys. Chem. Res. Tokyo **23**, 274 (1934); id. **25**, 31 et 36 (1934).

<sup>3)</sup> *B. Susz* et *E. Perrottet*, C. R. Soc. Phys. Genève, **53**, 29 (1936).

<sup>4)</sup> *C. S. Morris*, Phys. Rev. **38**, 141 (1931). <sup>5)</sup> *Taro Hayashi*, loc. cit.

*Héliotropine cristallisée*, de la maison *Givaudan*. Point de fusion: 37°.  
Autre détermination: *Bonino et Manzoni-Ansidei*<sup>1)</sup>.

I. *En solution alcoolique*.

Pose de 4 h. 30 min. avec filtre de quinine.

II. *En solution dans le tétrachlorure de carbone*.

Pose de 24 heures avec filtre de m-dinitro-benzène.

Tableau 1.

Estragol		Anéthol I		Anéthol II		Interprétations
238	2	244	2	249	3	
320	2	315	3	315	6	
365	3	—	—	—	—	
—	—	389	3	382	1	
404	3	—	—	—	—	
—	—	—	—	461	2	
—	—	569	4	571	3	
644	7	645	2	644	2	Dérivés benzéniques para.
710	4	718	2	716	2	
769	4	765	2	765	6	} Lignes « d » <sup>2)</sup>
—	—	799	4	799	5	
849	8	849	2	849	6	
—	—	948	2	944	3	
981	2	972	3	972	2	
—	—	—	—	1040	2	
1073	2	—	—	—	—	
—	—	1092	1	1098	7	
—	—	1120	8	1121	8	
1178	2	1180	7	1180	7	Déformation C-H benz.
1202	7	1216	5	1213	9	Ligne « e » allyle et propényle <sup>2)</sup> .
1245	5	1250	3	1245	9	Ligne « e » anisol <sup>2)</sup> .
—	—	1288	6	1290	5	Propényl-benzène.
1300	6	1302	6	1305	5	Allyl- et propényl-benzène.
—	—	1380	5	1386	8	—OCH <sub>3</sub>
1433	8	—	—	1416	1	
1448	7	1452	7	1451	6	—OCH <sub>3</sub> ; —CH <sub>3</sub>
—	—	—	—	1511	3	
1609	9	1602	9	1602	8	C=C benzénique.
1639	3	1651	9	1651	2	C=C chaîne latérale.
—	—	2878 ?	2	2865 ?	3	} C-H chaîne latérale.
2900 ?	2	2936	4	2918	2	
3056	2	3066	2	3060	3	C-H benzénique.

<sup>1)</sup> *G. B. Bonino et R. Manzoni-Ansidei*, voir *Landolt*, 5ème éd., III. 2, p. 936; *Mem. di Bologna*, **18**, 2 (1934).

<sup>2)</sup> *K. W. F. Kohlrausch et Gr. Ypsilanti*, *M.* **66**, 285 (1935).

Tableau 2.

Safrol		Iso-safrol I		Iso-safrol II		Hélio-tropine ds. l'alcool absolu		Hélio-tropine dans CCl <sub>4</sub> anhydre		Interprétations
—		145	2	145	2	—		144	5	
216	3	222	1	223	2	222	1	—		
233	2	—		—		—		—		
258	1	—		264	2	—		—		
279	1	—		—		277	1	—		
340	6	—		323	4	324	3	—		
370	1	369	3	366	4	372	3	—		
428	3	—		430	1	—		—		
—		—		466	1	459	2	—		
490	2	—		—		—		—		
536	7	—		561	2	—		—		
581	6	—		594	1	587	5	584	5	
603	9	—		—		—		—		
649	7	649	2	641	2	649	2	—		Noyau benzénique.
717	8	718	3	719	4	715	3	712	2	
—		733	4	—		—		—		
778	4	790	3	792	1	788	3	782	4	
813	8	818	2	821	5	—		—		
849	3	—		874	1	—		—		
910	3	—		—		935	3	938	2	
991	2	—		968	4	—		982	1	Noyau benzénique.
1032	2	—		1039	2	1042	4	1036	1	Noyau benzénique.
1102	3	1100	1	1101	5	1090	3	1090	3	
1132	2	—		1147	1	—		—		
1178	4	1184	3	1188	4	1178	3	1185	1	Déformation (C-H) benz.
1202	5	—		—		—		—		Allyl-benzène.
1236	7	1250	3	1255	3	1239	2	1245	4	
1292	7	1289	6	1293	6	1290	2	—		Allyl- et propényl-benz.
1352	8	1356	4	1358	7	1352	2	1348	5	δ(C-H)aliphatique.
1402	8	—		1399	1	—		1390	2	- OCH <sub>3</sub>
1442	6	1448	6	1447	9	1448	3	1444	9	- OCH <sub>3</sub> ; - CH <sub>3</sub>
1496	6	1492	1	1496	2	1499	1	1499	1	
1608	7	1618	5	1619	8	1602	4	1606	8	C=C benzénique.
1632	10	—		—		—		—		C=C allylique.
—		1653	9	1656	10	—		—		C=C propénylique.
—		—		—		1684	6	1683	10	C=O aldéhyde.
2805 ?	1	2812 ?	1	2815	1	2820	1	—		
2860 ?	5	—		2856	1	—		—		
2909	2	—		2907	1	2903	2	—		C-H aliphatique.
2996	3	—		3003	2	2998	3	—		
3060	3	3056	3	—		3057	6	3060	3	C-H benzénique.

GROUPE III a)<sup>1</sup>).

*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:  $n_D^{20} = 1,5409$ . Densité:  $d_4^{20} = 1,0765$ .

1. Pose de 4 h. 30 min. avec filtre de sulfate de quinine acide (1 cm<sup>3</sup> sulfate de quinine satur. + 1 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> conc. dilué à 20 cm<sup>3</sup>, épaisseur 1 cm.).

2. Pose 6 heures avec filtre de m-dinitro-benzène (solution à 5% dans C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, épaisseur 1 cm.).

*Iso-eugénol I* (de la maison *Givaudan*).

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:  $n_D^{20} = 1,5733$ . Densité:  $d_4^{20} = 1,0830$ .

1. Pose de 4 h. 30 min. avec filtre de sulfate de quinine.

2. Pose de 6 heures avec filtre de m-dinitro-benzène.

Autre détermination: *Hayashi*<sup>2</sup>).

*Iso-eugénol II* (de la maison *Schering-Kahlbaum*).

En solution dans le tétrachlorure de carbone. (concentration 50%.)

Le produit est redistillé trois fois sous pression réduite, la fraction utilisée a passé à 130° sous 9 mm. Il est très fluorescent au verre à l'oxyde de nickel.

Indice de réfraction:  $n_D^{20} = 1,5767$ . Densité:  $d_4^{20} = 1,0831$ .

Pose 12 heures avec filtre de m-dinitro-benzène.

*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 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 m-dinitro-benzène.

GROUPE III b) et c)<sup>3</sup>).

*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:  $n_D^{20} = 1,53432$ . Densité:  $d_4^{20} = 1,0396$ .

1. Pose 5 heures avec filtre de m-dinitro-benzène.

2. Pose 5 heures avec filtre de sulfate de quinine.

---

<sup>1</sup>) *E. Briner, B. Susz et E. Perrottet, C. R. Soc. Phys. Genève, 52, 27 (1935); B. Susz et E. Perrottet, ibid. 52, 228 (1935), 53, 29 (1936)*. Les valeurs données dans la première de ces publications ont subi quelques corrections et les fréquences du dissolvant ont été supprimées.

<sup>2</sup>) *T. Hayashi, loc. cit.*

<sup>3</sup>) *E. Briner et E. Perrottet, C. R. Soc. Phys. Genève, 52, 283 (1935)*.

Tableau 3.

Eugénol		Iso-eugénol I pur		Iso-eugénol II ds. CCl <sub>4</sub>		Vanilline		Interprétations
224	2	—		—		212	3	
252	2	—		257	1	—		
274	2	272	2	276	1	269	4	
334	3	349	3	—		—		
—		378	2	378	2	372	2	
397	2	—		—		395	2	
—		511	2	508	1	—		
538	2	540	2	540	1	530	3	
576	2	585	3	588	2	580	3	
600	2	608	2	602	1	603	2	
647	3	638	3	637	1	630	4	Noyau benzénique.
709	2	—		692	1	—		
739	2	739	2	—		726	4	
791	6	791	7	795	4	—		
—		—		861	1	810	5	
—		886	3	888	1	—		
900	4	923	1	921	1	—		
961	3	957	3	959	2	—		
1030	2	1026	1	1028	2	—		Noyau benzénique.
—		1119	1	1117	1	1120	4	
1141 ?	3	1144 ?	2	—		—		
1181	3	1179	3	1182	3	1175	4	Déformation C-H benz.
—		1231 ?	2	1227	1	—		
1290	6	1292	8	1296	6	1290	3	
1358	4	1362	4	1367	3	1388	2	- OCH <sub>3</sub>
—		1402	3	1402	1	—		
—		1424	4	—		—		
1444	4	1450	2	1451	3	1453	3	- OCH <sub>3</sub>
1508	4	—		1516	2	1510	2	
1548	3	1544	1	—		—		
1598	10	1591	10	1601	9	1588	10	C=C benzénique.
1641	10	1658	9	1658	10	—		C=C chaîne latérale.
—		—		2856 ?	1	1670	10	C=O (aldéhyde).
2909	2	2909	2	—		2910	2	} C-H chaîne latérale.
3005	3	2995	3	2993	1	2996	3	
3058	4	3058	4	3056	2	3057	4	C-H benzénique.

*Méthyl-iso-eugénol pur.*

Le produit est redistillé sous pression réduite, la fraction utilisée a passé à 138° sous 30 mm. Le méthyl-iso-eugénol est légèrement jaune et fortement fluorescent au verre à l'oxyde de nickel.

Indice de réfraction:  $n_D^{20} = 1,56502$ . Densité:  $d_4^{20} = 1,0571$ .

Pose de 4 h. 30 min. avec filtre de sulfate de quinine.

*Méthyl-iso-eugénol en solution de tétrachlorure de carbone.*

Solution de 20 gr. de méthyl-iso-eugénol (redistillé) dans 50 cm<sup>3</sup> de CCl<sub>4</sub> pur et anhydre. La solution est très légèrement jaune.

Pose de 24 heures avec filtre de m-dinitro-benzène.

Indice de réfraction du mélange  $n_D^{20} = 1,48955$ .

*Méthyl-vanilline (aldéhyde vératrique).*

Le produit est redistillé sous pression réduite, la fraction utilisée a passé à 71° sous 15 mm. La méthyl-vanilline est assez fortement colorée en jaune.

Pose de 4 h. 30 min. avec filtre de m-dinitro-benzène.

*Ethyl-eugénol en solution à 50% dans le tétrachlorure de carbone.*

Le produit est redistillé sous pression réduite, la fraction utilisée a passé à 134° sous 12 mm. L'éthyl-eugénol est fortement coloré en jaune et très fluorescent au verre à l'oxyde de nickel.

Indice de réfraction:  $n_D^{20} = 1,53562$ . Densité:  $d_4^{20} = 1,0116$ .

Pose de 24 heures avec filtre de m-dinitro-benzène.

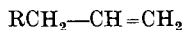
REMARQUES GÉNÉRALES SUR LES SPECTRES ÉTUDIÉS.

Les composés étudiés sont tous des dérivés benzéniques. Ils présentent donc les fréquences caractéristiques de ces dérivés, qui ont été déterminées en particulier par *Kohlrausch* et ses collaborateurs<sup>1)</sup>. Nous vérifions très exactement dans le groupe I les règles énoncées par ces auteurs pour les dérivés para-disubstitués; absence des fréquences 991 et 1040 cm<sup>-1</sup>, présence des fréquences moyennes 645, 1179, 1606 et 3061 cm<sup>-1</sup> (*Kohlrausch*: 634, 1169, 1590 et 3060). La fréquence 1606 est simple. Ces dernières fréquences sont aussi présentes dans les dérivés trisubstitués étudiés, ainsi que la fréquence 1040 cm<sup>-1</sup>. Les valeurs moyennes sont alors devenues: 646, 1035, 1183, 1599 (simple) et 3057 cm<sup>-1</sup>.

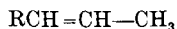
On trouvera dans le tableau 5 la correspondance des fréquences pour les divers composés étudiés ainsi que pour l'aldéhyde anisique, étudiée par *Venkateswaran-Bhagavantam*<sup>2)</sup>. Les irrégularités sont très peu nombreuses et l'on peut dire en conclusion que, dans l'ensemble, les spectres *Raman* de ces dérivés benzéniques sont normaux.

Les lignes « e » de l'anisol et du propényl- et de l'allyl-benzène se retrouvent avec exactitude dans les dérivés de la série I. Par exemple, la ligne « e » de l'anisol (1242) se retrouve avec une intensité notable dans l'estragol (1245) et dans l'anéthol (1248).

D'autre part on peut remarquer que la fréquence moyenne de la double liaison de la chaîne latérale des dérivés allyliques



est de 1638 cm<sup>-1</sup> tandis que celle des dérivés propényliques



est de 1654 cm<sup>-1</sup>. La différence est donc de 16 cm<sup>-1</sup> et correspond à ce que l'on sait de l'influence de la substitution sur la fréquence de la double liaison éthylénique.

<sup>1)</sup> Voir par exemple: *K. W. F. Kohlrausch et A. Pongratz*, M. **65**, 12 (1934); *Kohlrausch et Gr. Ypsilanti* *ibid.* **66**, 285 (1935); *Kohlrausch, W. S. Stockmair et Gr. Ypsilanti*, *ibid.* **67**, 80 (1935). <sup>2)</sup> *Venkateswaran-Bhagavantam*, Proc. Roy. Soc. Lond. **128**, 252 (1930).

Tableau 4.

Méthyl-eugénol sans dissolvant		Méthyl-iso-eugénol sans dissolvant		Méthyl-iso-eugénol dans CCl <sub>4</sub>		Méthyl-vanilline sans dissolvant		Éthyl-eugénol dans CCl <sub>4</sub>		Interprétations
—	—	198	2	—	—	199	1	—	—	
213	3	220 ?	1	218	3	—	—	—	—	
—	—	—	—	—	—	231	1	—	—	
262	3	270	2	—	—	277	1	—	—	
—	—	—	—	—	—	302	3	—	—	
—	—	312 ?	3	311	4	—	—	—	—	
336	4	328	3	—	—	—	—	—	—	
—	—	359	1	—	—	370	2	—	—	
395	3	—	—	—	—	—	—	390	2	
—	—	—	—	—	—	409	1	—	—	
—	—	435	1	—	—	431	1	—	—	
—	—	—	—	—	—	455	2	—	—	
—	—	—	—	—	—	514	2	—	—	
—	—	532	2	531	1	—	—	536	1	
565	3	562	1	551	1	—	—	—	—	
589	2	—	—	—	—	580	3	—	—	
—	—	605	3	—	—	—	—	602	2	
651	3	653	2	—	—	643	5	648	3	
718	2	721	3	—	—	721	3	—	—	
740	3	—	—	—	—	—	—	—	—	
762 ?	4	760 ?	4	756 ?	8	—	—	—	—	
790 ?	6	790 ?	1	792 ?	1	788	2	—	—	
807	2	820	2	—	—	827	1	—	—	
892	6	891	2	884	1	877	1	—	—	
—	—	—	—	928	3	924	1	922	2	
956	2	953	1	—	—	—	—	948	1	
—	—	—	—	988	3	—	—	—	—	
—	—	—	—	—	—	1038	1	1041	1	
1080	4	—	—	—	—	1091	1	—	—	
—	—	—	—	1117	5	—	—	—	—	
1148	4	1145	5	1149	4	1132	1	1153	1	
1191	6	1187	2	1181	2	1186	3	—	—	
—	—	—	—	1194	3	—	—	—	—	
—	—	1220	3	—	—	1240	2	1223	1	
—	—	—	—	—	—	1261	4	1260	1	
1284	7	1292	5	1289	8	—	—	1291	4	
—	—	—	—	—	—	1295	5	—	—	
—	—	1309	5	1311	7	—	—	1312	5	
—	—	1324	7	1329	2 ?	1329	5	—	—	
—	—	1372	5	1376	3	1390	1	—	—	
—	—	1402	3	—	—	—	—	—	—	
1439	1	1428	4	1423	6	—	—	—	—	
1463	2	1465	6	1461	1	1445	5	1452	4	
1502	3	1499	2	1496	1	1500	1	1495	3	
1595	10	1592	10	1597	10	1586	10	1604	10	
1640	9	—	—	—	—	—	—	1638	6	
—	—	1649	10	1653	10	—	—	—	—	
—	—	—	—	—	—	1672	10	—	—	
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
2906	2	—	—	—	—	—	—	—	—	
3057	3	3054	3	—	—	3056	2	—	—	

Noyau benzénique.

Déformation C-H benz.

Propényl. benz.

-OCH<sub>3</sub>

-OCH<sub>3</sub>; CH<sub>3</sub>

C=C benzénique.

C=C allyl.

C=C propényl.

C=O aldéhyde.

C-H benzénique.



Tableau 5.

Estra- gol	Ané- thol	Ald. amis. <sup>1)</sup>	Safrol	Iso- saf.	Héliot.	Eugén.	Iso- eugén.	Vanil- line	Méth.- eug.	M.-iso- eug.	Méth.- van.	Eth.- eug.	Interprétations
644	645	645	649	649	649	647	638	630	651	653	643	648	dérivés benzéniques.
—	—	—	1032	1039	1039	1030	1027	—	—	—	1038	1041	”
1178	1180	1162	1178	1184	1182	1181	1181	1175	1190	1184	1186	—	”
—	—	1580	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	”
1609	1602	1602	1608	1619	1604	1598	1596	1588	1595	1595	1586	1604	”
3056	3063	3078	3060	3056	3059	3058	3057	3057	3057	3054	3056	—	”
1639	—	—	1632	—	—	1641	—	—	1640	—	—	1638	dérivés allyliques: C=C aliph.
—	1651	—	—	1655	—	—	1658	—	—	1651	—	—	dérivés propényliques: C=C aliph.
—	—	1687	—	—	1684	—	—	1670	—	—	1672	—	C=O des aldéhydes.
—	1383	—	1402	—	1390	—	1402	1388	—	1374	1390	—	δ (C-H)
1448	1452	1429	1442	1448	1446	1444	1451	1453	1463	1463	1445	1452	dérivés méthoxyles: δ (C-H)
—	1511	—	1496	1494	1499	1508	—	1510	1502	1498	1500	1495	δ (C-H) ds. groupe -CH <sub>3</sub>
—	1289	—	—	1291	—	—	1294	—	—	1290	—	—	propényl- } benz.
1300	—	—	1292	—	—	1290	—	—	1284	—	—	1291	allyl- }

<sup>1)</sup> Venkateswarun et Bhagavantam. Loc. cit.

Comme nous l'avons dit plus haut, les spectres de l'anéthol, de l'isosafrol et de l'iso-eugénol, également déterminés par *Taro Hayashi*<sup>1)</sup> présentent avec nos spectres des différences de quelques  $\text{cm}^{-1}$  pour les fréquences de faible intensité. Les raies principales montrent une variation de  $5 \text{ cm}^{-1}$ , et les raies caractéristiques de la double liaison propénylique sont dans nos spectres de  $12 \text{ cm}^{-1}$  plus forte pour l'iso-eugénol et l'iso-safrol et de  $7 \text{ cm}^{-1}$  pour l'anéthol. Nous reviendrons plus loin sur ces divergences. Par contre, le spectre de l'héliotropine déterminé par *Borino et Manzoni-Ansidei*<sup>2)</sup> présente une excellente concordance avec les nôtres. Le spectre du safrol, déterminé par *C. S. Morris*<sup>3)</sup>, est trop incomplet pour nous permettre de faire des comparaisons.

Les fréquences *Raman* des dissolvants employés pour l'obtention d'un grand nombre de nos spectres concordent exactement avec celles données par *Kohlrausch*; pour le tétrachlorure de carbone, nous obtenons les moyennes suivantes:  $\text{cm}^{-1}$  219, 312, 457, 760, 792, 1540. Les valeurs de *Kohlrausch* sont:  $\text{cm}^{-1}$  218, 314, 458, 760, 791, 1539<sup>4)</sup>. Il en est de même pour celles de l'alcool anhydre.

Comme certaines de ces substances (iso-safrol, iso-eugénol) sont des produits commerciaux formés par des mélanges d'isomères, nous avons pensé que les différences des fréquences de la double liaison dans le groupe propényle entre les valeurs de *Hayashi* et les nôtres proviendraient de cela.

Nous avons donc refait les spectres *Raman* de l'iso-safrol et de l'iso-eugénol en utilisant des produits de même origine que ceux de cet auteur (*Schering-Kahlbaum*) et nous avons obtenu (voir tableaux 2 et 3) des résultats identiques aux précédents.

*Hayashi* n'a trouvé dans ces spectres qu'une seule fréquence pour la double liaison de la chaîne latérale. En raisonnant par analogie, il estime que les fréquences qu'il a déterminées correspondent à celles des dérivés trans; elles sont de  $1644 \text{ cm}^{-1}$  pour l'anéthol,  $1641 \text{ cm}^{-1}$  pour l'iso-safrol et  $1646 \text{ cm}^{-1}$  pour l'iso-eugénol. Nous trouvons par contre  $1651 \text{ cm}^{-1}$  pour l'anéthol,  $1655 \text{ cm}^{-1}$  pour l'iso-safrol et  $1658 \text{ cm}^{-1}$  pour l'iso-eugénol. Nous sommes donc encore plus près que *Hayashi* des fréquences trouvées par divers auteurs pour les dérivés trans<sup>5)</sup>.

Notre iso-eugénol I est probablement formé pour les 80% de dérivé trans et les 20% du composé cis; comme la fréquence de la double liaison du groupe propényle est très forte, on devrait

<sup>1)</sup> *Taro Hayashi*, loc. cit.

<sup>2)</sup> *Borino et Manzoni-Ansidei*. Loc. cit.

<sup>3)</sup> *C. S. Morris*, loc. cit.

<sup>4)</sup> *Landolt*, 5<sup>e</sup> éd, III, 2, p. 986.

<sup>5)</sup> Voir p. ex. *Bl. Grédy*, Bl. [5] 2, 1951 (1935); *Bourguet et Piaux*, ibid, 2, 1958 (1935); *T. Hayashi*, loc. cit.

s'attendre à la trouver double. Nous avons déterminé le spectre *Raman* de ce produit avec une fente du spectrographe d'ouverture de plus en plus faible, jusqu'à 0,008 mm. La dispersion sur la plaque était de 150 cm<sup>-1</sup> par mm., l'agrandissement des microphotogrammes 10. Ces microphotogrammes n'ont pas changé d'aspect. La fréquence *Raman* est représentée par une pointe, qui est restée très nette, sans aucun dédoublement; mais d'autre part la « raie » *Raman* a conservé sa largeur primitive. Nous nous proposons d'approfondir cette question par l'étude des isomères après séparation.

Le spectre de l'anéthol naturel ne se distingue de celui de l'estragol isomérisé que par quelques fréquences secondaires. Le produit naturel est un composé trans. Ici encore nous n'avons trouvé qu'une fréquence pour la double liaison propénylique. Malgré le traitement brutal auquel a été soumis l'estragol (pendant l'isomérisation), le spectre obtenu pour l'anéthol correspondant est parfaitement dépourvu de fond continu, alors que pour l'iso-eugénol, l'iso-safrol et le méthyl-iso-eugénol, le fond continu était très intense. Il tient donc à la nature des substances étudiées. Ce fond continu nous a obligé quelquefois à travailler avec des solutions, qui donnent de meilleurs résultats que les corps purs.

Genève, mars 1936.

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

### 79. Spectre Raman et réactions de décomposition de quelques ozonides : ozonides de méthyl-iso-eugénol, de méthyl-eugénol, d'éthyl- eugénol, de maléate d'éthyle et de fumarate d'éthyle

par E. Briner, E. Perrottet, H. Paillard et B. Susz.

(28. III. 36.)

Selon *Harries*<sup>1)</sup>, la molécule d'ozone peut s'ajouter à la double liaison en donnant l'ozonide de constitution suivante :



Cette constitution ne rend pas compte d'une manière satisfaisante des propriétés des ozonides et du mode de décomposition de ces corps.

<sup>1)</sup> Les travaux de *Harries* sur l'ozonation des composés organiques ont été réunis dans l'ouvrage: *Untersuchung über das Ozon und seine Einwirkungen auf organische Verbindungen*, Berlin 1916.