

5. Infolge außerordentlich starker Ultraviolettabsorption zeigen wässrige Ameisensäurelösungen nur bis ca. 0,75% Zunahme von Peroxyd bei steigender Ameisensäurekonzentration.

6. Die Peroxydbildung verläuft bei Ameisensäure im unfiltrierten Quarzlicht 2 mal schneller als bei Methylalkohol.

Basel, Physikalisch-chemische Anstalt der Universität.

142. Spectres Raman des isomères cis et trans de l'iso-eugénol

par B. Susz et E. Perrottet.

(3. IX. 36.)

Nous avons étudié dans un travail récent¹⁾ les spectres *Raman* de l'estragol, du safrol et de l'eugénol, ainsi que ceux de quelques dérivés voisins, parmi lesquels l'iso-eugénol.

Les spectres de tous les dérivés allyliques et propényliques présentent une fréquence caractéristique de la double liaison en chaîne latérale. La valeur de cette fréquence a été en moyenne pour les dérivés que nous avons étudiés de 1638 cm^{-1} pour les dérivés allyliques et de 1654 cm^{-1} pour les dérivés propényliques. Mais ces derniers, parmi lesquels se place l'iso-eugénol, doivent théoriquement exister sous deux formes isomères cis et trans. On devrait donc observer deux fréquences voisines correspondant aux deux formes isomères lorsqu'on étudie les mélanges d'isomères que représentent les produits commerciaux purs. Cependant, malgré l'emploi d'une fente très fine du spectrographe (dispersion 30 \AA par mm. pour $\lambda = 4600\text{ \AA}$), nous n'avons obtenu pour l'iso-eugénol qu'une fréquence simple de valeur 1658 cm^{-1} . De même, *Hayashi*²⁾, qui a aussi étudié l'iso-eugénol, n'a observé que la fréquence 1646 cm^{-1} , qu'il attribue à un isomère trans.

Cependant, on sait que, lors du fractionnement par distillation de l'iso-eugénol technique de p. de f. 0° C , on obtient une fraction distillant à haute température qui redevient solide par refroidissement (p. de f. de 33°); une deuxième fraction, passant à une température plus basse, reste fluide à froid³⁾. Certains auteurs⁴⁾ 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

¹⁾ B. Susz, E. Perrottet et E. Briner, *Helv.* **19**, 548 (1936).

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

³⁾ H. I. Watermann et I. Priester, *R.* **48**, 1278 (1929).

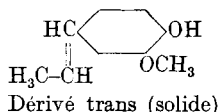
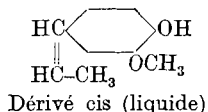
⁴⁾ Schimmel & Co., *Ber.* 138 (1927).

présent, parce qu'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 & Cie* (Genève), contenant environ 85% du produit *trans* et 15% du produit *cis*. La séparation de ces deux isomères a été effectuée selon la méthode décrite par *F. Boedecker* et *H. Volk*¹⁾.

Si l'on traite de l'iso-eugénol commercial dont le p. de f. 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 p. de f. 33°. Dans les eaux-mères on retire 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. *Boedecker* et *Volk* transforment une des formes dans l'autre, par l'intermédiaire du composé dibromé, ce qui confirme la présence de stéréoisomères dans l'iso-eugénol commercial.

On obtient ainsi des dérivés dont les formules probables sont:



Nous donnons dans le tableau 1 les constantes physiques des produits que nous avons obtenus par cette méthode ainsi que celles qui ont été trouvées par *Boedecker* et *Volk*.

Tableau 1.

	Iso-eugénol commercial de départ	Iso-eugénol (<i>Susz</i> et <i>Perrottet</i>)		Iso-eugénol (<i>Boedecker</i> et <i>Volk</i>)	
		<i>cis</i>	<i>trans</i>	<i>cis</i>	<i>trans</i>
Point d'ébullition (13 mm., corr.)	*130°	134—135°	142°	134—135°	142°
Point de fusion .	2—5°	liquide	31—32°	liquide	30—33°
d ₄ ²⁰	1,0831	1,0848	1,0844	1,0851	1,0852
n _D ²⁰	1,5748	1,5729	1,5784	1,5726	1,5782

* Produit distillé sous 9 mm.

Nous avons déterminé les spectres *Raman* des deux isomères²⁾ et nous donnons dans le tableau 2 la liste des fréquences en cm⁻¹ ainsi que leur intensité approximative et l'interprétation de quelques-unes de ces fréquences.

L'examen du tableau 2 montre la très grande parenté des spectres des isomères *cis* et *trans* et du spectre du produit de départ. A part quelques fréquences d'intensité faible, on ne remarque qu'une fréquence qui soit nettement différente, et c'est précisément la fréquence caractéristique de la double liaison dans la chaîne latérale.

¹⁾ *F. Boedecker* et *H. Volk*, B. 64, 61 (1931).

²⁾ *E. Perrottet* et *B. Susz*, Compt. Rend. Soc. Phys. Genève, 53, 120 (1936).

Sa valeur pour le composé trans est de 1654 cm^{-1} et pour le composé cis de 1629 cm^{-1} . Au contraire, les fréquences qui ont été interprétées dans notre travail précédent comme dues à la présence du noyau benzénique, du groupe méthoxyle et du groupe propényle se retrouvent sans changement notable dans les isomères (la précision de nos mesures est de quelques cm^{-1}).

Tableau 2.

Iso-eugénol commercial pur.		Iso-eugénol trans		Iso-eugénol cis		Interprétations
—		220	1	221	3	
257	1	258	1	263	2	
274	2	—		—		
312 ?	2	322	2	310	2	
340	3	—		—		
378	2	381	2	377	2	
510	2	—		—		
540	2	—		541	2	
586	3	578	1	581	2	
605	2	599	1/2	—		
635	3	622	1	620	1	
692	1	—		—		
739	2	757	1	748	2	
793	6	793	3	795	4	
861	1	846	1	—		
887	2	885	1	881	2	
922	1	915	2	925	2	
958	3	960	3	960	2	
1027	2	1031	3	1033	2	noyau benzénique
1118	1	1113	2	—		
1144 ?	2	—		1134	2	
1181	3	1180	4	1182	4	Déformation C—H benz.
1229	2	1230	1	—		
1294	7	1296	5	1297	4	propényl-benzène
1365	4	1369	3	1367	3	—OCH ₃
1402	2	—		1410	1	
1424	4	1421	1	1430	7	
1451	3	1447	5	1446	5	—OCH ₃
1516	2	1508	1	1510	1	
1544	1	—		—		
1596	10	1604	10	1601	10	—C=C benzénique
1658	10	1654	10	1629	9	—C=C chaîne latérale
2856 ?	1	—		—		
2909	2	2896	1	2900	1	} C—H chaîne latérale
2994	2	3002	1	—		
3057	3	3048	2	3052	1	C—H benzénique

Divers auteurs se sont intéressés aux spectres *Raman* des composés *cis* et *trans*¹). Ils admettent que le dérivé *trans* est plus pauvre en fréquences que le dérivé *cis* correspondant²). Le dérivé *trans* a donné 27 fréquences, le dérivé *cis* 25 fréquences. La différence est faible et il ne faut pas oublier que les composés que nous étudions contiennent un assez grand nombre de groupes qui ne sont pas modifiés par suite de l'isomérisation. Il est d'autre part très difficile d'obtenir des spectres entièrement comparables au point de vue intensité avec des substances telles que l'iso-eugénol, qui présente une fluorescence assez forte. Les déterminations ont été faites avec un filtre de méta-dinitrobenzène (la technique opératoire est décrite dans le mémoire cité), il est cependant fort possible que des fréquences faibles n'aient pas apparues.

Comme nous l'avons déjà dit, la fréquence relative à la double liaison éthylénique du groupe propényle est assez fortement modifiée en passant de l'isomère *trans* à l'isomère *cis* de l'iso-eugénol: nous observons un abaissement de 25 cm⁻¹.

Ce résultat est bien conforme à ce que l'on pouvait prévoir et confirme entièrement les formules attribuées aux deux isomères. En effet, il a toujours été constaté sur les stéréoisomères étudiés que la fréquence éthylénique du dérivé *cis* est plus basse que celle du dérivé *trans*. D'après *Hibben*³), cet abaissement est en moyenne de 15 cm⁻¹.

Dans deux articles récents, *Grédy*⁴) a étudié l'isomérisation *cis-trans* du propényl-benzène et de quelques dérivés cinnamiques. Nous avons comparé dans le tableau 3 quelques-uns de ses résultats avec les nôtres. En effet, l'iso-eugénol est un dérivé du propényl-benzène d'un type différent de ceux étudiés par *Grédy* et dans lequel l'isomérisation doit apporter moins de perturbations de l'ensemble des mouvements vibratoires.

Tableau 3.

Propénylbenzène (Grédy)		Iso-eugénol (Susz-Perrotet)		Alcool cinnamique (Grédy)	
<i>trans</i>	<i>cis</i>	<i>trans</i>	<i>cis</i>	<i>trans</i>	<i>cis</i>
1210	—	1230	—	1209	—
1278	1264	—	—	1274	1256
—	1408	—	1410	—	1408
1665	1642	1654	1629	1657	1642

¹) En particulier *A. Dadiou*, Z. angew. Ch. **49**, 344 (1936); *J. H. Hibben*, Chem. Rev. **18**, 31 (1936); *B. Grédy*, Bl. [5] **2**, 1029 (1935); id., **3**, 1101 (1936); C. r. **202**, 664 (1936).

²) Cependant *B. Grédy* (C. r. **202**, 322 (1936)) a aussi obtenu un plus grand nombre de fréquences dans les isomères *trans* de certains dérivés de l'octène-2 que dans les dérivés *cis* correspondants.

³) *J. H. Hibben*, Chem. Rev. **18**, 32 (1936).

⁴) *B. Grédy*, C. r. **202**, 664 (1936), Bl. [5] **3**, 1101 (1936).

On remarquera que pour le propényl-benzène la variation de la fréquence de la liaison éthylnique entre les dérivés *cis* et *trans* est de 23 cm^{-1} , donc pratiquement identique à la variation observée pour l'iso-eugénol. Les fréquences dans la région de 1270 cm^{-1} sont absentes dans l'iso-eugénol. A part cela, il y a une excellente concordance entre ces divers spectres.

Les valeurs que nous avons obtenues pour la fréquence relative à la double liaison éthylnique sont plus faibles que celles qui ont été observées pour le propényl-benzène. Les différences sont de 11 cm^{-1} pour l'isomère *trans* et de 13 cm^{-1} pour l'isomère *cis*. *Hayashi*¹⁾ et *Hibben*²⁾ ont déjà fait observer qu'un abaissement de la valeur d'une double liaison voisine d'un noyau benzénique est habituel lorsqu'un groupe hydroxyle ou méthoxyle se trouve substitué sur le noyau benzénique. Il est intéressant de comparer à ce sujet les abaissements que nous observons avec ceux que l'on trouve dans la littérature.

Tableau 4³⁾.

Dérivé non-substitué	Dérivé substitué		Substitution	Liaison considérée	Différence cm^{-1}	
	cm^{-1}	cm^{-1}				
aldéhyde benzoïque . .	1696	aldéhyde anisique . .	1687	para-méthoxyle	C=C	9
styrène	1636	p-méthoxyl-styrène .	1620	para-méthoxyle	C=C	16
trans-propényl-benzène .	1665	trans-iso-eugénol . .	1654	para-hydroxyle et méta-méthoxyle	C=C	11
cis-propényl-benzène . .	1642	cis-iso-eugénol . . .	1629	para-hydroxyle et méta-méthoxyle	C=C	13
aldéhyde benzoïque . .	1696	ald. 2-oxybenzoïque .	1666	ortho-hydroxyle	C=O	30
aldéhyde benzoïque . .	1696	ald. 3-oxybenzoïque .	1686	méta-hydroxyle	C=O	10
aldéhyde benzoïque . .	1696	ald. 4-oxybenzoïque .	1678	para-hydroxyle	C=O	18
aldéhyde benzoïque . .	1696	vanilline	1670	para-hydroxyle et méta-méthoxyle	C=O	26

L'examen du tableau 4 montre qu'il est bien normal d'observer un abaissement de la valeur de la fréquence éthylnique dans le spectre *Raman* de l'iso-eugénol.

Le produit dont nous sommes partis contenait environ 15% de dérivé *cis*. La fréquence 1629 cm^{-1} aurait donc dû apparaître sur les spectres *Raman* de l'iso-eugénol avant la séparation des isomères, avec une intensité relativement faible. Nous avons pensé qu'avec la dispersion utilisée (30 \AA par mm. pour $\lambda = 4600\text{ \AA}$) la fréquence très intense 1654 cm^{-1} pouvait masquer l'autre fréquence, car bien qu'il s'agisse d'une « raie » *Raman* plutôt fine, il faut toujours compter sur un certain élargissement, les « raies » *Raman* étant en réalité de petites bandes.

¹⁾ *T. Hayashi*, *Scient. Pap. Inst. Phys. Chem. Res. Tokyo* **25**, 31 et 36 (1934).

²⁾ *J. H. Hibben*, *Chem. Rev.* **18**, 87 (1936).

³⁾ Auteurs cités précédemment et *Landolt-Börnstein*, Tabellen, 5e éd., Ergb. III 2.

Nous avons donc fait une nouvelle détermination du spectre *Raman* de l'iso-eugénol de départ avec une dispersion plus considérable (Spectrographe GH de *Steinheil*, trois prismes, distance focale 625 mm., 13 Å par mm.). Nous avons alors constaté la présence de deux fréquences *Raman* distinctes dont les valeurs ont été déterminées au moyen d'un arc au fer. Les valeurs obtenues sont:

1630 cm^{-1} (intensité faible)
1652 cm^{-1} (intensité forte)

Les deux isomères sont donc bien présents dans l'iso-eugénol de départ, avec des concentrations très différentes.

Nous nous proposons d'étudier maintenant au même point de vue l'anéthol et l'iso-safrol, qui peuvent, eux aussi, être formés par des mélanges d'isomères.

En terminant, nous désirons remercier très vivement M. le Professeur *E. Briner*, Directeur du Laboratoire de Chimie technique, théorique et d'Electrochimie de l'Université de Genève, qui a bien voulu témoigner un intérêt constant à ce travail.

Laboratoire de Chimie technique, théorique et d'Electrochimie
de l'Université. Genève, juillet 1936.

143. Spectre Raman et constitution des ozonides:
spectre Raman des ozonides de maléate et de fumarate d'éthyle
par *E. Briner*, *E. Perrottet*, *H. Paillard* et *B. Susz*.
(3. IX. 36.)

Dans un précédent mémoire¹⁾, nous avons signalé que la fréquence *Raman* correspondant à la liaison éthylénique (1650 cm^{-1} environ) dans les fumarate et maléate d'éthyle se retrouve, avec une intensité égale, dans les ozonides de ces deux corps. Comme il est généralement admis que la fixation de l'ozone sur un corps non saturé fait disparaître la double liaison, ce résultat était inattendu et il nous a paru nécessaire de le vérifier.

Harries et ses collaborateurs, auxquels on doit de nombreuses publications sur les ozonides²⁾, n'ont pas préparé les ozonides de fumarate et de maléate d'éthyle. Dans l'une de leurs publications, il est question³⁾ d'une ozonation du fumarate de méthyle en suspension dans l'eau. En opérant ainsi, on ne peut obtenir que les produits de scission de l'ozonide; c'était d'ailleurs le but poursuivi par *Harries*.

¹⁾ Helv. **19**, 558 (1936).

²⁾ Elles ont été rassemblées dans un volume, sous le titre „Untersuchungen über das Ozon und seine Einwirkung auf organische Verbindungen“, *Springer*, Berlin, 1916.

³⁾ p. 29 de l'ouvrage cité.