

## 166. Spectres Raman de quelques triphénols substitués et du tanin

par B. Susz, S. Fried et E. Briner.

(2. XI. 36.)

Au début de ces recherches nous nous étions proposé d'étudier le spectre *Raman* des tanins et des substances voisines de ces corps, pour vérifier la constitution de cette classe de dérivés. Nous avons tout d'abord étudié un tanin: le gallotanin chinois (penta-*m*-digalloyl-glucose) et son constituant principal: l'acide gallique. Nous avons ensuite voulu entreprendre des recherches sur l'acide *m*-digallique (acide galloyl-gallique) dont la constitution et les propriétés se rapprochent davantage de celles du tanin. Mais le spectre *Raman* de l'acide gallique étant très peu intense et l'acide *m*-digallique n'ayant qu'une faible solubilité, il était à prévoir que cet acide ne pourrait fournir que des résultats très incomplets. Nous avons donc étudié des composés voisins, en particulier les dérivés de l'acide gallique qui s'en rapprochent par leur constitution et conduisent à d'intéressantes comparaisons.

Ce travail a donc simplement pour but de fournir des données expérimentales sur les spectres *Raman* de dérivés benzéniques polysubstitués, qui permettront dans la suite de faire une systématique des spectres de cette classe de composés, encore peu étudiée au point de vue optique.

La méthode utilisée a été décrite dans un mémoire précédent<sup>1)</sup> et les recherches qui font l'objet de cette note sont exposées en détail dans la thèse de *S. Fried*<sup>2)</sup> à laquelle nous renvoyons pour les détails.

La plupart des spectres ont été déterminés en solution. On ne pouvait procéder autrement, les substances étudiées ne fondant pas sans décomposition. Il faut remarquer à ce sujet que d'après divers auteurs certaines fréquences, celle du groupe carbonyle, par exemple, peuvent subir dans les différents dissolvants des déplacements qui sont peut-être en rapport avec les moments dipolaires de ces derniers<sup>3)</sup>.

Tous les spectres que nous décrivons sont nouveaux, à l'exception de celui du pyrogallol, que nous avons étudié en solution, alors que *Kohlrausch* et *Pongratz*<sup>4)</sup> l'ont déterminé sur la substance fondue.

<sup>1)</sup> *B. Susz, E. Perrotet et E. Briner, Helv. 19, 548 (1936)*. Le foyer du collimateur du spectrographe a 640 mm, celui de la chambre noire 225 mm.

<sup>2)</sup> *S. Fried, Thèse, Genève, 1936*.

<sup>3)</sup> *A. Dadiou et K. W. F. Kohlrausch, Phys. Z. 31, 514 (1930); J. Goubeau, Z. angew. Ch. 49, 198 (1936)*.

<sup>4)</sup> *K. W. F. Kohlrausch et A. Pongratz, M. 65, 6 (1934)*.

Les spectres *Raman* décrits ci-dessous ont été déterminés en solution, excepté celui de l'éther triméthyle de l'oxyhydroquinone, qui a été exposé à l'état pur. L'unité utilisée est le  $\text{cm}^{-1}$ .

DESCRIPTION DES SPECTRES.

1. *Pyrogallol* (1, 2, 3-trioxybenzène ( $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_3$ )).

*Substance utilisée*: « Pyrogallolum bisublimatum purissimum » de la maison *Merck* (Darmstadt), sans purification ultérieure; p. de f. corr.  $134^\circ$  (litt.  $133-134^\circ$ ).

*Fluorescence*: faible.

*Dissolvants*: alcool (conc.  $\sim 30\%$ ) et eau (conc.  $\sim 30\%$ ). Ces solutions sont légèrement jaunes.

Nous avons fait trois essais, deux en solution aqueuse sans filtre ( $t = 2,5 \text{ h}$ ;  $f = 125 \mu$ )<sup>1)</sup> et avec filtre de sulfate acide de quinine ( $t = 5 \text{ h}$ ;  $f = 125 \mu$ ) et un essai en solution alcoolique avec le filtre de *m*-dinitro-benzène ( $t = 5 \text{ h}$ ;  $f = 125 \mu$ ). Le dernier spectrogramme est le meilleur des trois, nous n'avons dépouillé entièrement que celui-ci. Le spectre (voir aussi *Kohlrausch*<sup>2)</sup>) d'une étude difficile donne des résultats qui sont certainement incomplets.

*Résultats*<sup>3)</sup>:

257 (m)	308 (m)	512 (m)	586 (m)
708 (F)	835 (f)	1056 (—)	1162 (ff)
1275 (ff ?)	1531 (ff)	1608 (m)	3704 (m)

Les fréquences du dissolvant (alcool éthylique) sont toutes présentes; elles sont en bonne concordance avec les valeurs moyennes indiquées dans les tables de *Landolt-Börnstein*<sup>4)</sup>.

2. *Acide gallique* (Acide 1, 2, 3-trioxybenzène-(5)-carbonique;  $(\text{OH})_3\text{C}_6\text{H}_2\text{COOH}$ ).

*Substance utilisée*: « Acidum gallicum cristallisatum D.A.B. 6 » de la maison *Schering & Kahlbaum* (Berlin), sans purification ultérieure.

*Solution* à 20% environ dans l'alcool absolu.

*Fluorescence* de la solution: assez forte.

L'étude de cette substance est extrêmement difficile, car le fond continu dû à la fluorescence est très intense. Le résultat que nous avons obtenu avec le filtre de *m*-dinitrobenzène ( $t = 18 \text{ h}$ ;  $f = 125 \mu$ ) et que nous avons publié dans une note préliminaire<sup>5)</sup>, ne nous a pas satisfait. Nous avons donc entrepris une étude approfondie sur les divers filtres et nous avons trouvé que le double filtre décrit par *Bowen*<sup>6)</sup> (et modifié de la manière suivante: 20 g. de sulfate de cuivre cristallisé et 210  $\text{cm}^3$  d'ammoniaque à 25% sont dilués à un litre; épaisseur 1 cm) était le meilleur. En outre, il faut des temps de pose très considérables (jusqu'à 100 h). La diminution de la largeur de la fente ( $f = 50 \mu$ ) nous a permis de résoudre chacune des deux « bandes » en deux fréquences distinctes. Nous n'avons pas pu déterminer de fréquences *Raman* supérieures à  $2600 \text{ cm}^{-1}$ .

<sup>1)</sup> Nous utiliserons dans ce chapitre les abréviations suivantes:  $t$  = temps de pose exprimé en heures;  $f$  = largeur de la fente exprimée en  $\mu = 0,001 \text{ mm}$ . Pour l'intensité des fréquences *Raman*, F signifie forte, m moyenne, f faible, ff très faible.

<sup>2)</sup> K. W. F. Kohlrausch et A. Pongratz, M. **65**, 6 (1934).

<sup>3)</sup> E. Briner, S. Fried et B. Susz, C. R. Soc. Phys. Genève **52**, 178 (1935).

<sup>4)</sup> *Landolt-Börnstein*: « Physikalisch-chemische Tabellen », Ve éd., 3me complément, p. 1036 et 1044.

<sup>5)</sup> E. Briner, S. Fried et B. Susz, loc. cit.

<sup>6)</sup> J. Bowen, Soc. **1935**, 77.

Résultats (moyennes des valeurs)<sup>1)</sup>:

549 (ff)	704 (m)	962 (f)	[1049 (-)] <sup>2)</sup>
1183 (f)	1244 (f)	1312 (f)	1357 (f)
1409 (f)	1608 (F)	1688 (m)	

La concordance des valeurs obtenues pour les fréquences du dissolvant (alcool éthylique) avec celles qui sont indiquées dans les tables est assez bonne.

### 3. Gallate de méthyle (Ether méthylique de l'acide 1, 2, 3-trioxybenzène-(5)-carbonique; $(\text{OH})_3\text{C}_6\text{H}_2 \cdot \text{COOCH}_3$ ).

*Substance utilisée.* Elle a été préparée par la méthode de Kern et Sandoz<sup>3)</sup>, en étherifiant l'acide gallique par l'alcool méthylique en présence d'acide sulfurique concentré. Purifiée par double cristallisation et dessiccation sur le pentoxyde du phosphore<sup>4)</sup>. P. de f. 199° (litt. 192—202°).

*Solution:* dans l'alcool méthylique à raison de 20%; elle est tout à fait incolore mais elle brunit un peu pendant l'exposition, surtout si l'on travaille sans filtre.

*Fluorescence* de cette solution: très faible.

En utilisant le filtre de *m*-dinitrobenzène ( $t = 48$  h;  $f = 50 \mu$ ), nous obtenons un bon spectre, avec très peu de fond continu. En opérant sans filtre ( $t = 24$  h;  $f = 50 \mu$ ) et avec le sulfate de cuivre ammoniacal ( $t = 48$  h;  $f = 50 \mu$ ), les raies disparaissent dans le fond continu qui devient très intense. Donc les fréquences élevées nous échappent.

Résultats<sup>5)</sup>:

264 (f)	426 (ff)	538 (m)	694 (ff)	754 (F)
826 (ff)	858 (ff)	922 (m)	1068 (ff)	1181 (f)
1247 (m)	1332 (m)	1351 (m)	1453 (m)	1516 (ff)
1600 (F)	1693 (F)			

Les valeurs des fréquences du dissolvant sont exactes.

### 4. Triméthyl-gallate de méthyle (Ether méthylique de l'acide 1, 2, 3-triméthoxybenzène-(5)-carbonique; $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{C}_6\text{H}_2 \cdot \text{COOCH}_3$ ).

*Substance utilisée.* Préparée par la méthode de Späth<sup>6)</sup> (méthylation de l'acide gallique par le sulfate de méthyle en milieu alcalin). Double distillation et cristallisation dans l'alcool méthylique. P. de f. 81,5° (litt. 81—84°).

*Solution:* dans le tétrachlorure de carbone, à raison de 20—30%, tout à fait incolore; pendant l'exposition la solution brunit un peu.

*Fluorescence* de cette solution: très faible.

Avec le filtre de *m*-dinitrobenzène, nous obtenons des spectrogrammes ( $t = 45$  h;  $f = 125 \mu$  et  $t = 40$  h;  $f = 50 \mu$ ) présentant très peu de fond continu et un très grand nombre de raies, mais qui sont en partie de faible intensité. L'essai que nous avons fait sans filtre ( $t = 24$  h;  $f = 50 \mu$ ) ne nous a pas fourni les fréquences situées en dessous de  $2600 \text{ cm}^{-1}$ .

<sup>1)</sup> B. Susz et S. Fried, *ibid.* 53, 69 (1936).

<sup>2)</sup> La fréquence  $1051 \text{ cm}^{-1}$  de l'alcool utilisé comme dissolvant se confond probablement avec une fréquence de la substance étudiée.

<sup>3)</sup> Kern & Sandoz, D.R.P. 45786 (1887); voir aussi P. Friedländer: « Fortschritte der Teerfabrikation » (Springer, Berlin), vol. II, p. 167.

<sup>4)</sup> Pour les détails, voir Thèse de S. Fried, Genève 1936.

<sup>5)</sup> B. Susz et S. Fried, *loc. cit.*

<sup>6)</sup> E. Späth, M. 40, 139 (1919).

Résultats<sup>1)</sup> (moyennes):

252 (ff)	273 (ff)	369 (ff)	390 (ff)	490 (ff)
521 (ff)	615 (ff)	641 (ff)	670 (f)	736 (f)
862 (ff)	910 (ff)	945 (ff ?)	1000 (ff)	1041 (ff)
1079 (ff)	1106 (ff)	1177 (ff)	1233 (f)	1301 (ff)
1337 (F)	1389 (ff)	1418 (ff)	1442 (F)	1459 (ff)
1511 (f)	1590 (F)	1659 (ff)	1715 (m)	

Les fréquences du dissolvant concordent avec celles qui sont données dans la littérature.

5. *Acide triacétyl-gallique* (Acide 1, 2, 3-triacétoxy-benzène-(5)-carbonique;  $(\text{CH}_3\text{COO})_3\text{C}_6\text{H}_2 \cdot \text{COOH}$ ).

*Substance utilisée.* Elle a été préparée selon *Fischer, Bergmann et Lipschitz*<sup>2)</sup> à partir de l'acide gallique par traitement avec l'anhydride acétique en présence de chlorure de zinc anhydre. Double purification par redissolution, précipitation et recristallisation dans l'alcool. P. de f.: 170° (corr.) (litt. 169—172°).

*Solution:* dans l'alcool éthylique absolu à raison de 20% environ; légère coloration pendant la pose. A cause de la faible solubilité de la substance, nous exposons à 60°.

*Fluorescence* de cette solution: forte.

L'étude de ce corps est extrêmement difficile à cause du fond continu de fluorescence qui est assez marqué. On est obligé d'utiliser un double filtre et même avec celui-ci ( $t = 60$  h;  $f = 50 \mu$ ) on obtient un résultat très peu satisfaisant.

Résultats<sup>1)</sup>:

394 (f)	497 (ff)	692 (ff)	745 (f)	789 (f)
832 (ff)	957 (ff)	[1042 (—)] <sup>3)</sup>	1163 (m)	1209 (f)
1307 (f)	1403 (f)	1607 (m)	1662 (ff)	1704 (ff)

La concordance entre les valeurs des fréquences du dissolvant (alcool éthylique) trouvées dans le spectrogramme et celles tirées des tables, est très bonne.

6. *Triacétyl-gallate de méthyle* (Ether méthylique de l'acide 1, 2, 3-triacétoxy-benzène-(5)-carbonique;  $(\text{CH}_3\text{COO})_3\text{C}_6\text{H}_2 \cdot \text{COOCH}_3$ ).

*Substance utilisée.* Préparée à partir du gallate de méthyle et de l'anhydride acétique, selon *Schwenk*<sup>4)</sup>. Nous avons trouvé que l'adjonction de chlorure de zinc est favorable. Purification par cinq recristallisations; p. de f. 128° (litt. 120—122°, il semble que cette valeur est trop faible).

*Solution:* dans le chloroforme à raison d'environ 50%.

*Fluorescence* de cette solution: très forte.

L'étude du spectre de cette substance est extrêmement difficile. Même en utilisant un double filtre ( $t = 44$  h;  $f = 50 \mu$ ), nous n'arrivons pas à diminuer notablement le fond continu. Les raies *Raman* observées ont toutes une très faible intensité.

<sup>1)</sup> *B. Susz et F. Fried*, loc. cit.

<sup>2)</sup> *E. Fischer, M. Bergmann et W. Lipschitz*, B. 51, 53 (1918).

<sup>3)</sup> La fréquence 1051  $\text{cm}^{-1}$  de l'alcool éthylique utilisé comme dissolvant se confond probablement avec une fréquence de la substance utilisée.

<sup>4)</sup> *E. Schwenk*, J. pr. [2] 90, 57 (1914).

*Résultats:*

387 (ff)	529 (ff)	597 (ff)	1162 (ff)	1187 (ff)
1331 (ff)	1442 (ff)	1544 (f)	1608 (f)	1707 (ff)

La concordance entre les valeurs obtenues pour les raies *Raman* du dissolvant (chloroforme) et celles tirées des tables n'est pas parfaite.

7. *Ether triméthylïque de l'oxyhydroquinone* (1, 2, 4-triméthoxybenzène,  $C_6H_3(OCH_3)_3$ ).

*Substance utilisée.* Nous avons préparé tout d'abord la triacétyl-oxyhydroquinone par le procédé dû à *Thiele*<sup>1)</sup> (en partant de la quinone par traitement à l'anhydride acétique en présence d'acide sulfurique). Puis, nous avons méthylé la triacétyl-oxyhydroquinone par le sulfate de méthyle en milieu alcalin (méthode de *Bargellini* et *Martegiani*<sup>2)</sup>). Après distillation le point d'ébullition est 242,5° à la pression normale (litt. 245 à 247°). Densité:  $d_4^{26} = 1,255$ ; indice de réfraction:  $n_D^{26} = 1,5307$ .

Nous utilisons la substance à l'état pur, elle est presque incolore; l'exposition sans filtre provoque une légère coloration; mais la constance de l'indice de réfraction indique qu'il n'y a pas eu de décomposition notable.

*Fluorescence:* très faible.

Les résultats sont excellents, soit avec le filtre *m*-dinitrobenzène ( $t = 17$  h;  $f = 50 \mu$ ), (spectre presque entièrement dépourvu de fond continu), soit sans filtre ( $t = 7$  h 30 min.;  $f = 50 \mu$ ).

*Résultats*<sup>3)</sup> (moyennes):

348 (m)	382 (m)	545 (m)	617 (m)	707 (F)
761 (FF)	790 (ff ?)	902 (ff ?)	917 (m)	1003 (f)
1022 (m)	1153 (f)	1184 (m)	1206 (ff)	1256 (F)
1346 (FF)	1452 (F)	1506 (ff)	1542 (f)	1601 (FF)
1652 (ff)	2827 (F)	3001 (F)	3081 (F)	

8. *Gallotanin chinois* (Penta-*m*-digalloyl- $\beta$ -glucose).

*Substance utilisée:* « Acidum tannicum puriss. leviss. clare soluble » de la maison *Merck* (Darmstadt); sans purification ultérieure.

*Solution:* à 30% dans l'eau; elle est assez fortement colorée en jaune. Pour avoir des solutions limpides, il était préférable, mais non pas indispensable, de chauffer.

*Fluorescence:* faible, jaune.

Deux expositions avec le *m*-dinitrobenzène ( $t = 20$  h;  $f = 125 \mu$  et  $t = 100$  h;  $f = 50 \mu$ ), et deux expositions sans filtre ( $t = 18$  h;  $f = 125 \mu$  et  $t = 48$  h;  $f = 25 \mu$ ).

Les deux « bandes » communiquées dans une note préliminaire<sup>4)</sup> ont pu être résolues chacune en deux fréquences en réduisant la largeur de la fente (jusqu'à  $25 \mu$ ) et en augmentant le temps de pose proportionnellement. En même temps on a pu diminuer considérablement le fond continu sans avoir eu besoin d'utiliser de filtre.

*Résultats*<sup>5)</sup>:

672 (ff)	935 (ff)	1190 (f)	1240 (f)	1350 (f)
1381 (f)	1437 (ff)	1494 (ff)	1604 (F)	1712 (m)

Aucune fréquence due au dissolvant (eau) n'a été trouvée, ce qui s'explique facilement par la présence du fond continu et la faible intensité du spectre *Raman* de l'eau.

<sup>1)</sup> *J. Thiele*, B. **31**, 1247 (1898); voir aussi *Bayer & Co.*, D.R.P. 101607 (1897); *Friedländer*, vol. V, 155 et *Böeseken*, R. **34**, 277 (1915).

<sup>2)</sup> *G. Bargellini* et *E. Martegiani*, G. **42**, II. 351 (1912).

<sup>3)</sup> *S. Fried* et *B. Susz*, C. R. Soc. Phys. Genève **53**, 124 (1936).

<sup>4)</sup> *E. Briner*, *S. Fried* et *B. Susz*, loc. cit.

<sup>5)</sup> *S. Fried* et *B. Susz*, loc. cit.

9. « *Acétyl-tanin* » (probablement: penta-(pentacétyle-*m*-digalloyl)-glucose).

*Substance utilisée.* Obtenue par l'action de l'anhydride acétique sur le tanin (d'après *Fischer et Bergmann*<sup>1</sup>). Purification par triple dissolution et séparation par l'alcool. Le produit est amorphe.

*Solution* dans le chloroforme à raison d'environ 50%; fortement colorée et assez trouble.

*Fluorescence* de cette solution: extrêmement forte.

Sur les clichés soit sans filtre ( $t = 24 \text{ h}$ ;  $f = 50 \mu$ ), soit avec filtre de *m*-dinitrobenzène ( $t = 48 \text{ h}$ ;  $f = 50 \mu$ ), le fond continu dû à la forte fluorescence et à l'effet *Tyndall* est tellement intense, que même les raies du dissolvant (chloroforme) sont entièrement masquées. Nous n'avons donc aucun résultat pour ce composé.

INTERPRÉTATION DES SPECTRES.

L'interprétation des spectres *Raman* des dérivés benzéniques polysubstitués est très délicate, le matériel expérimental n'étant pas suffisant. Nous nous bornerons donc pour l'instant à des considérations très générales.

*Fréquences dues au noyau benzénique.*

Dans le tableau 1 nous comparons les fréquences dues au noyau benzéniques pour les dérivés trisubstitués que nous avons étudiés ainsi que celles qui ont été déterminées par *Kohlrausch et Pongratz*<sup>2</sup>) pour les dérivés voisins.

Tableau 1.

Pyrogallol	Pyrogallol <sup>2</sup> )	Phloroglucine <sup>2</sup> )	Pyrogallol triméthyl-éther <sup>2</sup> )	Phloroglucine triméthyl-éther <sup>2</sup> )	Oxyhydroquinone triméthyléther
586 (f)	580 (1)	598 (2b)	604 (2)	610 (3)	617 (m)
—	—	994 (4)	1004 (5)	992 (10)	1003 (f)
1162 (ff)	—	—	1185 (5)	1192 (1)	1184 (m)
1608 (m)	1595 (0)	1601 (½)	1586 (10)	1582 (4)	1601 (FF)
			1670 (1)?	1768 (1)	1652 (ff)
3074 (m)	—	—	3049 (2)?	3048 (4)?	3081 (F)

On voit que les fréquences dont les valeurs moyennes sont 605, 1181, 1596 et 3063  $\text{cm}^{-1}$  sont présentes chez tous ces dérivés (exception: le spectre de la phloroglucine est très incomplet; il ne comprend pas les fréquences supérieures à 2600  $\text{cm}^{-1}$  et n'a pas la fréquence 1184  $\text{cm}^{-1}$ , d'intensité probablement faible, (comparer avec le pyrogallol). Il faut remarquer à ce propos que ce sont ces quatre mêmes fréquences qui ont été constamment présentes dans la série de dérivés benzéniques trisubstitués dans les positions 1, 2, 4, récem-

<sup>1</sup>) *E. Fischer et M. Bergmann*, B. **51**, 1777 (1918).

<sup>2</sup>) *K. W. F. Kohlrausch et A. Pongratz*, M. **65**, 6 (1934).

ment étudiés par *Susz, Perrottet et Briner*<sup>1)</sup> avec les valeurs moyennes 634, 1169, 1590 et 3060  $\text{cm}^{-1}$ .

La valeur trouvée par la fréquence de la liaison carbone-hydrogène aromatique (3074—3080  $\text{cm}^{-1}$ ) paraît très forte pour le pyrogallol et l'éther triméthylique de l'oxyhydroquinone. Cependant il faut remarquer que la présence des substituants hydroxyle et méthoxyle contribue à élever la valeur de cette fréquence, comme l'ont remarqué *Kohlrausch et Pongratz*<sup>2)</sup> pour les dérivés mono- et disubstitués. Ces auteurs ont donné les valeurs moyennes 3061 pour les phénols et 3073  $\text{cm}^{-1}$  pour les éthers méthyliques des phénols.

Dans le tableau 2, on trouvera les fréquences dues au noyau benzénique dans les dérivés 1, 2, 3, 5 que nous avons étudiés, dans le tanin ainsi que dans le 1, 2, 3, 5-tétraméthyl-benzène (*Kohlrausch et Pongratz*)<sup>3)</sup> et le 1, 2, 3, 5-tétrachloro-benzène (*Dadieu, Kohlrausch et Pongratz*)<sup>4)</sup>.

Tableau 2.

Tétra-méthyl-benzène	Tétra-chloro-benzène	Acide gallique	Gallate de méthyle	Triméthyl-gallate de méthyle	Acide triacétyl-gallique	Triacétyl-gallate de méthyle	Tanin
573 (2)	598 (5)	—	—	615 (ff)	—	—	—
959 (9)	—	962 (f)	—	1000 (ff)	—	—	—
—	1044 (8)	?	1068 (ff)	1079 (ff)	?	—	—
1142 (5)	1156 (2)	1183 (f)	1181 (f)	1177 (ff)	1163 (m)	1162 1187	1190 (f)
1572 (3)	1558 (6)	1608 (F)	1600 (FF)	1590 (F)	1607 (m)	1608	1604 (F)
—	3080 (2)	—	—	—	—	—	—

Les deux fréquences marquées d'un ? existent probablement mais sont masquées dans nos spectres par la fréquence 1051  $\text{cm}^{-1}$  de l'alcool utilisé comme dissolvant. Nous avons trouvé dans ces deux cas des fréquences 1049 et 1042  $\text{cm}^{-1}$ . On remarque que ce tableau ne présente pas un aspect si homogène ni si régulier que le tableau précédent. Quelques-unes des attributions ne sont qu'hypothétiques, bien que leur exactitude soit fort probable.

Le domaine des fréquences supérieures à 3000  $\text{cm}^{-1}$  n'ayant pas pu être exploré, il n'y a aucune conclusion à tirer de l'absence de la fréquence de la liaison carbone-hydrogène aromatique. Par contre, on remarque une fois de plus la présence constante des fréquences de valeurs moyennes 1176 et 1603  $\text{cm}^{-1}$  qui sont véritablement les plus caractéristiques pour la présence du noyau benzénique.

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

<sup>2)</sup> *K. W. F. Kohlrausch et A. Pongratz, M. 65, 6 (1934).*

<sup>3)</sup> *K. W. F. Kohlrausch et A. Pongratz, 65, 6 (1934).*

<sup>4)</sup> *A. Dadieu, K.W.F. Kohlrausch et A. Pongratz, Wiener Ber. IIb, 141, 747 (1932); voir aussi Landolt-Börnstein, p. 1008 et 1012.*

Les valeurs moyennes de ces deux fréquences sont très proches de celles trouvées pour les composés trisubstitués. Leur rapport d'intensité est également conservé.

Ainsi qu'on le voit sur le tableau 2, le tanin lui aussi a présenté ces deux fréquences caractéristiques avec leurs intensités relatives correctes. Quant aux autres fréquences, elles ne sont pas constamment présentes.

*Fréquences dues aux chaînes latérales.*

*1. Les groupes hydroxyyles.*

Il est naturel que la substitution des hydrogènes du benzène par divers groupes entraîne une complication progressive du spectre. En particulier, si l'on introduit dans le benzène des groupes hydroxyyles, on peut s'attendre à observer la fréquence interne de ce groupe (vibration O-H) et les fréquences dues aux liaisons des atomes de carbone avec l'hydroxyle.

De telles fréquences apparaissent en effet. Mais nous ne pouvons observer la fréquence de la vibration O-H trop élevée (environ  $3500\text{ cm}^{-1}$ ), très élargie et faible. Par contre, nous pouvons nous attendre à trouver dans les spectres de nos composés des fréquences analogues à celles que l'on observe chez les composés mono- et disubstitués et qui ont été désignées par les lettres « a », « c », « d », et « e ». D'après *Kohlrausch* et *Ypsilanti*<sup>1)</sup> et *Kohlrausch, Stockmair* et *Ypsilanti*<sup>2)</sup>, ces fréquences, qui n'apparaissent pas toujours simultanément, ont les valeurs suivantes pour le groupe OH :

ligne « a »	238 (7)
ligne « c »	530 (6)
ligne « d »	810 (8)
ligne « e »	1253 (4, large).

On observe en effet de telles fréquences dans les phénols; des fréquences intenses apparaissent encore au voisinage de ces valeurs chez les diphénols, mais les raies sont souvent doubles.

Le pyrogallol et la phloroglucine présentent des fréquences à 258 et 249, à 512 et 566, à 707 et 708, enfin à 1229, 1277 et  $1306\text{ cm}^{-1}$ . Il est assez remarquable qu'avec ces interprétations presque toutes les lignes observées de ces spectres aient trouvé une origine satisfaisante. Il reste cependant une fréquence assez marquée  $1354\text{ cm}^{-1}$  du spectre de la phloroglucine, ainsi que quelques fréquences très faibles qui ne sont pas expliquées. Il ne faut pas s'en étonner. Les spectres des dérivés polysubstitués sont très complexes et l'on ne peut espérer obtenir l'interprétation que des fréquences principales.

Dans les spectres des dérivés tétrasubstitués, on observe aussi de telles fréquences. Nous nous bornerons aux remarques suivantes :

<sup>1)</sup> K. W. F. Kohlrausch et Gr. Prinz Ypsilanti, M. 66, 285 (1935).

<sup>2)</sup> K. W. F. Kohlrausch, W. Stockmair et Gr. Prinz Ypsilanti, M. 67, 80 (1935).



(éther du pyrogallol) et 761 (FF) (éther de l'oxy-hydroquinone) qui n'est pas interprétée. Le même fait se produit par exemple pour le gâiacol  $C_6H_4 \cdot OH \cdot OCH_3$  où l'on remarque les fréquences 726 (2) et 759 (14). Il s'agit probablement dans le cas de nos composés d'un dédoublement de la fréquence « d » caractéristique.

Le triméthyl-gallate de méthyle présente, lui aussi, les raies 670 (f), 1233 (f), 1387 (F), 1459 (ff)  $cm^{-1}$ .

Le triméthyl-éther de l'oxyhydroquinone a montré une fréquence faible, mais nette, de  $1652 cm^{-1}$ . C'est une confirmation des observations de *Kohlrausch* et *Pongratz*<sup>1)</sup>, qui ont trouvé des fréquences correspondantes pour les isomères ( $1670 cm^{-1}$  pour le dérivé 1, 2, 3 et  $1768 cm^{-1}$  pour le dérivé 1, 3, 5), alors que les dérivés trihydroxylés correspondants ne présentent pas de semblables fréquences.

### 3. Groupes carboxyles libre et éthérifié; groupes acétoxylo.

La caractéristique la plus intéressante de ces trois groupes est la présence du carbonyle ( $-C=O$ ), auquel correspond une fréquence assez élevée, voisine de  $1700 cm^{-1}$ , située dans le domaine normal des doubles liaisons.

De très nombreuses études ont été faites sur le groupe carbonyle qui est assez sensible aux influences constitutives dues aux atomes ou aux autres groupes présents. On a remarqué par exemple que le moment de dipôle des substituants immédiatement voisins fait varier d'une manière assez régulière la fréquence propre du groupe carbonyle qui est négatif. D'après *Kohlrausch*<sup>2)</sup>, les substituants positifs abaissent et les substituants négatifs élèvent la valeur de cette fréquence. On consultera à ce sujet un travail d'ensemble de *Kohlrausch* et *Pongratz*<sup>3)</sup>. Nous ne citerons ici qu'un petit nombre d'exemples qui nous intéressent directement pour les comparer aux valeurs que nous avons obtenues (entre ( ) les dissolvants utilisés):

Tableau 5.

Acide gallique . .	( $C_2H_5OH$ )	1688 (m)	Acide benzoïque .	( $C_6H_6$ )	1648
				( $C_2H_5OH$ )	1689
				( $C_2H_5OC_2H_5$ )	1717
				fondu	1650
Gallate de méthyle .	( $CH_3OH$ )	1693 (F)	Benzoate de méthyle .	—	1719
Triméthyl-gallate de méthyle . .	( $CCl_4$ )	1715 (m)	o-Oxybenzoate de méthyle .	—	1670

<sup>1)</sup> K. W. F. *Kohlrausch* et A. *Pongratz*, M. **65**, 6 (1934).

<sup>2)</sup> K. W. F. *Kohlrausch*, Z. El. Ch. **40**, 429 (1934).

<sup>3)</sup> K. W. F. *Kohlrausch* et A. *Pongratz*, M. **64**, 374 (1934).

Les valeurs des fréquences placées sur ce tableau ne sont malheureusement pas absolument comparables. En effet, comme le montrent les essais faits sur l'acide benzoïque par *Dadiou* et *Kohlrausch*<sup>1)</sup> il y a non seulement influence des substituants voisins, mais encore influence du dissolvant. Lorsqu'il y a des hydroxyles libres, soit dans la substance, soit dans le dissolvant, on observe une fréquence de valeur moyenne 1680  $\text{cm}^{-1}$ . Au contraire, les benzoates ont tous, comme le triméthyl-gallate de méthyle, une fréquence voisine de 1720  $\text{cm}^{-1}$ , même si l'on a comme substituant les halogènes (voir 26 exemples dans les tables de *Landolt-Börnstein*<sup>2)</sup>). La fréquence très faible 1659  $\text{cm}^{-1}$  du triméthyl-gallate de méthyle est inexplicable, aucune hydrolyse ne pouvant s'être produite.

Tableau 6.

Acide triacétyl-gallique . . . . .	( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ )	1662 (ff) 1704 (ff)
Triacétyl-gallat de méthyle . . . . .	( $\text{CHCl}_3$ )	1707 (ff)
Acétate de phényle . . . . .		1760 (2)
Acétate de 2-méthyl-phényle . . . . .		1764 (2)
Butyrate de phényle . . . . .		1753 (2)
Acétate de méthyle . . . . .		1738 (2)
Acétate d'éthyle . . . . .		1735 (3)

Les spectres des composés acétylés que nous avons étudiés ont été très médiocres. Nous préférons ne pas faire d'hypothèses sur l'attribution des fréquences observées à l'un des groupes carbonyle plutôt qu'à l'autre. Il n'existe d'autre part que très peu de dérivés possédant le groupe acétoxy dont le spectre *Raman* soit connu (Tableau 6), de telle sorte que nous devons nous borner à donner nos résultats sans commentaires.

Les deux dérivés possédant le groupe carboxyle étherifié ( $-\text{COOCH}_3$ ) présentent une fréquence vers 860  $\text{cm}^{-1}$  et une fréquence vers 1450  $\text{cm}^{-1}$ . Cette dernière fréquence est double pour le triméthyl-gallate de méthyle. Elle correspond, comme nous l'avons vu plus haut, à la vibration de déformation des groupes méthoxyles, qui sont de deux espèces dans le dernier dérivé cité.

#### 4. *Tanin*.

Le tanin a donné un spectre très semblable à celui du gallate de méthyle. Il est intéressant de mettre en regard les fréquences trouvées pour le tanin et celles qui leur correspondent dans le spectre de cet éther.

<sup>1)</sup> *A. Dadiou* et *K. W. F. Kohlrausch*, *Phys. Z.* **31**, 514 (1930); voir aussi *Landolt-Börnstein*, 3ème Erg. B. p. 1144.

<sup>2)</sup> *Landolt-Börnstein*, 3ème Erg. B. p. 1150 et suivantes.

Tableau 7.

Tanin	Gallate de méthyle	Interprétation
672 (ff)	694 (ff)	
935 (ff)	922 (m)	
1190 (f)	1181 (f)	noyau benzénique
1240 (f)	1247 (m)	ligne « e »
1350 (f)	1351 (m)	groupe méthyle
1381 (f)	—	
1437 (ff)	1443 (m)	groupe méthyle
1494 (ff)	1516 (ff)	
1604 (F)	1600 (F)	noyau benzénique
1712 (m)	1693 (F)	liaison C=O

Le spectre *Raman* du tanin est celui d'un dérivé benzénique. Les fréquences du glucose n'apparaissent pas.

Le spectre du glucose est encore mal connu; il a été déterminé incomplètement par *Kunzner*<sup>1)</sup> et d'autre part par *Polara*<sup>2)</sup>.

On peut se demander si, par hydrolyse du tanin, il y a libération d'acide gallique ou d'acide digallique. L'acide digallique n'a jamais été obtenu directement à partir du tanin. D'autre part, pour qu'il y ait libération notable d'acide gallique dans cette hydrolyse, il faut l'addition d'un acide ou d'un alcali fort et une température élevée.

La fréquence 1712 cm<sup>-1</sup> du tanin doit être attribuée à la double liaison du groupe carboxyle. C'est bien la fréquence à laquelle on doit s'attendre, intermédiaire entre celle du gallate de méthyle qui est déjà une matière tannante, et celle du triméthyl-gallate de méthyle.

#### REMARQUES GÉNÉRALES.

Dans l'ensemble, les spectres des dérivés que nous avons étudiés sont réguliers et obéissent aux règles que l'on a formulées jusqu'à présent.

Cependant, nous avons eu quelques surprises.

Le tanin nous a donné un spectre incomplet mais assez net, alors que nous ne pensions pas que cette substance, dont l'homogénéité n'est pas certaine, et dont la molécule a certainement une masse considérable, nous permettrait d'obtenir des spectrogrammes nets.

Au contraire, les dérivés acétylés, qui sont moins oxydables et moins colorés que les dérivés avec l'hydroxyle libre, ne nous ont donné que des résultats très médiocres. Le spectre de l'acétyl-phloroglucine, que nous avons aussi préparée, n'a présenté aucune raie.

<sup>1)</sup> W. *Kunzner*, *Naturwiss.* **20**, 331 (1932).

<sup>2)</sup> *Polara*, *Atti Acc. Lincei (Roma)* **14**, 293 (1931).

Ce n'est donc pas la complexité de la molécule qui est la cause déterminante d'un effet *Raman* médiocre, mais les propriétés physiques particulières à chaque substance; la fluorescence, en particulier, est très néfaste.

Notons encore que le spectre *Raman* du tannin est très semblable à celui du gallate de méthyle, composé beaucoup plus simple. C'est le spectre d'un dérivé benzénique.

Nous tenons à remercier M. le Dr. *Paillard*, chef de travaux, pour le concours qu'il nous a apporté dans la préparation des divers corps étudiés, ainsi que M. le Dr. *E. Perrotlet*, assistant, dont la collaboration nous a également été très utile.

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

Octobre 1936.

---

**167. Sexualhormone XVIII<sup>1)</sup>. Herstellung weiterer Enol-Ester aus  
Ketonen der Cholestan- und der Androstenreihe**

von L. Ruzicka und Werner H. Fischer.

(2. XI. 36.)

Wir zeigten vor kurzem<sup>2)</sup>, dass man beim Kochen von Cholestenon und  $\Delta^4$ -Androsten-3,17-dion mit Benzoylchlorid in Benzinlösung bzw. mit Acetanhydrid zu Enol-Estern gelangen kann, deren Herstellung aus mehreren Gründen von Interesse war. Wir haben diese Untersuchungen fortgesetzt und zunächst geprüft, ob sich nicht auch gesättigte Ketone dieser Körperklasse in der gleichen Weise zu Enol-Estern umsetzen lassen. Cholestanon lieferte beim Kochen mit Benzoylchlorid in Benzinlösung tatsächlich das Enol-Benzoat, dem Formel I oder aber die mit anderer Lage der Doppelbindung zukommen muss.

Ferner war es erwünscht, aus dem  $\Delta^4$ -Androsten-3,17-dion ausser dem schon hergestellten Benzoat für die physiologische Prüfung auch noch das Enol-Acetat zu bereiten; es gelang dies beim Kochen des Diketons mit Acetanhydrid in Gegenwart von Kaliumacetat. Wir hatten für die Enol-Ester der  $\alpha, \beta$ -ungesättigten Ketone eine der naheliegenden Formeln mit den beiden Doppelbindungen im Ringe A in Erwägung gezogen (II oder III). *Inhoffen*<sup>3)</sup> bereitete inzwischen gleichfalls durch Kochen von Cholestenon mit Acetanhydrid das von uns beschriebene Enol-Acetat und konnte zeigen, dass demselben die unter Wanderung der beiden Doppelbindungen sich ablei-

<sup>1)</sup> XVII. Mitt. Helv. **19**, 1147 (1936).

<sup>2)</sup> Helv. **19**, 806 (1936).

<sup>3)</sup> B. **69**, 2144 (1936).