

V. Reaktionen des Morphins.

a) Ascorbinsäuredestillat + Morphin + konz. Schwefelsäure, oben violetter, unten gelber Ring.

b) Furfurolhandelspräparat + Morphin + konz. Schwefelsäure, genau gleich wie a).

c) Morphin + konz. Schwefelsäure, gelborangefarbener Ring.

Der bei a) und b) auftretende gelbliche Ring kann durch das gleichzeitige Auftreten der Reaktion c) bedingt sein. Wir halten es jedoch für notwendig, diese Reaktion, für deren Ausführung uns nur sehr wenig Material zur Verfügung stand, noch eingehender zu studieren. Das Ergebnis gestatten wir uns in der eingangs erwähnten, folgenden Publikation, in der wir auch über einige anorganische Reaktionen der Ascorbinsäure berichten werden, mitzuteilen.

Laboratorium für physikalisch-chemische Biologie
der Universität Bern.

152. Spectres Raman de l'acide acrylique et des méthacrylates de méthyle et d'éthyle à divers degrés de polymérisation

par D. Monnier, B. Susz et E. Briner.

(2. IX. 38.)

Il y a plus d'une année, nous avons exposé, dans une communication préliminaire¹⁾, les résultats obtenus jusqu'à ce moment dans l'étude des spectres *Raman* de l'acide acrylique et du méthacrylate de méthyle monomère et polymère (état solide). L'un des buts que nous poursuivions était d'examiner la répercussion sur les spectres *Raman* des phénomènes de polymérisation qui affectent tout spécialement ce groupe de composés. Bien que notre programme d'étude ne soit pas terminé, nous ne croyons pas devoir attendre plus longtemps pour publier les données que nous avons recueillies, car entre temps, nous avons eu connaissance d'un mémoire portant sur un sujet analogue²⁾. Nous avons fait l'étude:

1^o du spectre *Raman* de l'acide acrylique,

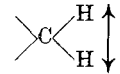
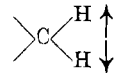
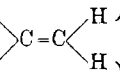
2^o du spectre *Raman* du méthacrylate de méthyle monomère et de celui du polymère solide,

3^o du spectre *Raman* du méthacrylate d'éthyle monomère et de celui du polymère solide. En outre, afin de mieux suivre le processus de polymérisation, nous avons étudié un produit intermédiaire, partiellement polymérisé et stabilisé au moyen de l'hydroquinone.

¹⁾ D. Monnier, B. Susz et E. Briner, C. R. Soc. Phys. et Hist. Natur. Genève 54, 104, fasc. avril-juillet (1937).

²⁾ James H. Hibben, J. chem. Phys. 5, 706, no. sept. (1937).

Tableau I.

Acide acrylique		Méthacrylate de méthyle mon.		Méthacrylate de méthyle sol.		Attribution
cm ⁻¹	Int.	cm ⁻¹	Int.	cm ⁻¹	Int.	
3121	7			3127	7	
—	—	3106	1	—	—	
3047	7	3035	1	3033	1	
—	—	2934	3	2939	12	
2866	8	2862	1	2860	5	
1728	1					
1657—63	5	1722	5	1710—26	5	C=O
1637	12	1634	7	1628	0	C=C
1450	1	1442	2	1452—68	10	
1405	5	1403	5	—	—	
—	—	1322	1	—	—	
1283	8	—	—	—	—	
1240	2,5	1235	0,5	1235	1	(C—C) \longleftrightarrow
—	—	1217	0	—	—	
1178	0,5	1163	0,5	1172—95	3	(C—C) \longleftrightarrow
				1118	1	
1073	1	—	—	1058	1	
—	—	1018	2	—	—	
984	3	995	1	990	2	} (C—C) \longleftrightarrow
—	—	—	—	968	7	
—	—	—	—	956	8	
—	—	937	1,5	—	—	
866	6	—	—	—	—	
—	—	836	5	—	—	
				807—16	9	
625	1	647	0,3	—	—	
—	—	590	1,5	590	5	
—	—	501	1,5	—	—	
—	—	476	0,5	485—70	1,5	
—	—	377	3,5	—	—	
—	—	338	0,5	—	—	
305	6	—	—	293	7	
		263	5,5			

Nous avons utilisé le spectrographe *Steinheil*, dispersion de 30 Å/mm. pour $\lambda = 4600$; excitation par la longueur d'onde $\lambda = 4358$ Å. Le temps de pose a été de 48 heures environ.

Le fond continu a une tendance à augmenter avec la polymérisation; il s'est montré spécialement intense pour le produit renfermant de l'hydroquinone (à la concentration

de 2%). Pour l'atténuer, nous avons eu recours au filtre *Schott* GG3. Dans les tableaux les fréquences mesurées sur les microphotogrammes sont exprimées en cm^{-1} . Les intensités ont été estimées d'après les microphotogrammes, en attribuant arbitrairement le coefficient 5 à la raie caractérisant le groupe C=O que nous supposons rester inaltéré dans tous les produits sur lesquels nous avons travaillé. Les déductions tirées de ce mode d'appréciation peuvent être sujettes à des réserves.

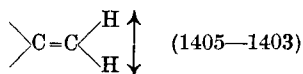
D'autre part, le microscope comparateur ne permet pas toujours de déceler avec netteté des raies de faible intensité; nous avons pu remédier dans une certaine mesure à ces inconvénients, en ayant recours à l'épidiascope, pour l'examen de chaque plaque. Nous croyons devoir signaler ce procédé qui est susceptible de rendre service dans les cas douteux. En procédant ainsi, nous avons pu percevoir quelques nouvelles raies, celles-ci ont été mesurées en utilisant une échelle que nous avons établie et qui donne directement les fréquences en cm^{-1} avec une précision de 5 à 7 cm^{-1} . Lorsque les raies présentent une certaine largeur, ce qui est assez fréquent dans les spectres que nous avons étudiés, il arrive souvent que le maximum d'intensité donné par le microphotogramme ne correspond pas avec le centre de ces raies élargies. Dans ce cas, nous avons conservé les valeurs mesurées sur le microphotogramme.

Nous donnons dans les tableaux I et II les résultats de nos déterminations, comportant les fréquences *Raman* des raies observées et leur intensité exprimées dans l'unité arbitraire dont il a été question plus haut.

Le tableau I reproduit, avec quelques compléments et modifications, les résultats qui ont fait l'objet de la communication préliminaire signalée plus haut. Dans la dernière colonne, nous avons indiqué quelques-unes des attributions généralement admises pour les fréquences *Raman*.

En ce qui concerne l'acide acrylique, certaines fréquences données diffèrent de celles trouvées par *Bourguel* et *Piaux*¹⁾ et *Kohlrausch*²⁾. Les données fournies par ces deux auteurs diffèrent d'ailleurs aussi entre elles sur quelques points. C'est ainsi que *Bourguel* signale la présence d'une raie de fréquence 216 d'intensité assez forte qui n'est pas indiquée par *Kohlrausch*. Par contre, ce dernier a observé une fréquence 308 que *Bourguel* ne signale pas; cette fréquence apparaît dans notre spectrogramme avec une intensité sensiblement plus forte que celle indiquée par *Kohlrausch*. Dans les basses fréquences, une série de raies indiquée par *Kohlrausch* n'apparaît pas dans nos clichés.

En comparant entre eux les spectres du tableau I, on constate que la fréquence due au groupe C=O subit un important déplacement lorsque l'on passe de l'acide acrylique aux méthacrylates de méthyle (et aussi au méthacrylate d'éthyle, tableau II). La fréquence de la double liaison éthylénique (1637 à 1634) et celle qui provient de la vibration du groupe



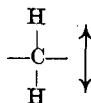
¹⁾ Bl. [5] 2, 1958 (1935).

²⁾ Sitzb. Akad. Wiss. Wien, 146, 379 (1937).

Tableau II.

Méthacrylate d'éthyle mon.		Méthacrylate d'éthyle partiellement pol.		Méthacrylate d'éthyle solide	
cm ⁻¹	Int.	cm ⁻¹	Int.	cm ⁻¹	Int.
3112	5	3117	5	3114	2
3035	7	3038	5	3032	5
2955	0	2964	0	2966	8
2923	1	2937	0	2928	10
2857	4	2867	5	2862	9
1705—13	5	1709	5	1720	5
1628	7	1628	5	1635	0
1497	1	—	—	—	—
1440	1	1445	2	1449	10
1400	4	1397	2	—	—
—	—	1322	0	—	—
1216	1	1217	0	—	—
1189	1	—	—	1197	1
—	—	—	—	1178	1
1158	1	1160	0	1162	1
1090	0	1100	0	1112	3
1057	2	—	—	—	—
—	—	1037	0	1028	2
1010	0	1007	0	—	—
990	0	—	—	972	—
—	—	945	2	960	2
867	1	852	6	873	3
830	2	—	—	832	1
822	3	—	—	—	—
—	—	640	0	645	0
606	—	—	—	605	—
—	—	586	2	595	5
505	0	507	2	496	2
482	1	—	—	—	—
427	2	420	0	428	2
375	1	—	—	—	—
350	1	—	—	352	2
322	2	336	3	331	3
292	2	303	10	299	0
265	1	—	—	—	—
245	1	—	—	—	—
208	0	—	—	—	—

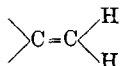
disparaissent dans le spectre du méthacrylate polymérisé. Par contre, nous observons dans ce dernier une raie double forte (1451—1460) due à la vibration



que l'on retrouve, mais très atténuée, dans le méthacrylate non polymérisé et dans l'acide acrylique.

Voulant étudier, d'une manière plus approfondie, l'effet produit sur les spectres *Raman* par la polymérisation, nous avons procédé à des mesures qui, comme nous l'avons dit plus haut, ont porté sur trois échantillons de méthacrylate d'éthyle, le premier, considéré comme monomère, le second à un degré de polymérisation intermédiaire mais déjà avancé étant donné sa viscosité élevée, le 3^{me}, solide. Les résultats de ces mesures sont consignés dans le tableau II.

En ce qui concerne les fréquences de la double liaison éthylénique, et du groupe



on relève sur ce tableau des constatations semblables à celles qui ont été faites plus haut, savoir: Avec la polymérisation, la fréquence de la double liaison diminue fortement en intensité, alors que l'inverse se produit pour la fréquence du groupe

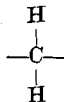


Ce sont des constatations qui ont été faites par tous les auteurs qui se sont occupés de ce problème, notamment *Signer* et *Weiler*¹⁾ et *San-Ichiro Mizushima*, *Yonezo Morino* et *Yoshiki Inoue*²⁾ à propos du styrol et des polystyrols et par *Hibben*, dans un mémoire paru postérieurement à notre note, en ce qui touche le méthacrylate de méthyle.

Ces résultats s'interprètent en attribuant la polymérisation à la formation de chaînes par rupture de la double liaison éthylénique. C'est là d'ailleurs l'opinion généralement admise par les chimistes.

A propos des résultats de *Hibben*, nous remarquerons cependant que la fréquence de la double liaison qu'il note comme disparue dans le polymère solide, apparaît, bien que très faible, dans nos clichés relatifs à ces produits.

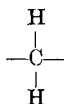
A côté de ces observations, nous croyons devoir faire les quelques remarques suivantes concernant d'autres fréquences. En examinant les spectres *Raman* consignés dans le tableau I, on note une raie forte 3127 pour le méthacrylate de méthyle solide. *Hibben* n'en fait pas mention. La raie de fréquences 2923 à 2937 relativement faible dans les monomères, est très intense dans les polymères solides, aussi bien pour l'éthyle que pour le méthyle. Elle est due aussi au groupe



¹⁾ Helv. 15, 649 (1932).

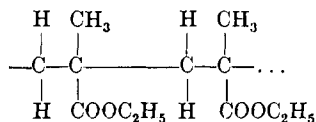
²⁾ Bull. chem. Soc. Japan 12, N° 3 (1936).

Une constatation semblable peut être faite pour la fréquence 2857 à 2867 qui a été également attribuée au groupement



D'autre part la fréquence 2964—2966 n'existe, très forte, que dans le méthacrylate d'éthyle polymérisé, elle semble donc être due à la présence du groupe éthyle. Nous relevons une fréquence 807—816, large et très intense dans le polymère méthylé solide, fréquence également signalée par *Hibben*. On ne la retrouve pas dans le polymère éthylé solide. La raie de fréquence 292 à 305, inexistante dans le méthacrylate de méthyle monomère, faible dans le méthacrylate d'éthyle monomère et polymère solide, se manifeste avec une intensité très forte dans le produit éthylé partiellement polymérisé et dans le polymère méthylé solide.

En ce qui touche le mécanisme de la polymérisation, qu'il aurait été intéressant de relier aux variations du spectre *Raman*, les auteurs ne sont guère d'accord que sur la suppression de la double liaison; mais les conceptions diffèrent pour ce qui regarde la saturation des valences terminales devenues libres par rupture de la double liaison éthylénique. La molécule de méthacrylate d'éthyle par exemple, est représentée par la formule suivante:



Chaque extrémité de cette chaîne possède une valence libre qui doit être saturée. Elle peut l'être: soit par une double valence terminale (*Staudinger*), soit par l'adjonction aux extrémités de la chaîne, de groupes terminaux monovalents dénommés groupes de solvation, soit encore par la formation de chaîne fermée. Des auteurs¹⁾ ont pensé pouvoir tirer des déductions assez nettes en faveur de l'opinion de *Staudinger*, en se fondant sur la diminution d'intensité de la double liaison. Il nous semble que, dans l'état actuel des procédés d'investigation, de telles déductions ne sont pas complètement déterminantes. A ce propos nous rappelons les divergences signalées plus haut entre les résultats trouvés par différents auteurs. Dans cet ordre d'idées, nous remarquons que les produits considérés comme monomères peuvent être déjà polymérisés en partie et d'autre part que les produits solides, qui sont fortement polymérisés peuvent ne pas l'être au même degré chez les différents auteurs.

¹⁾ *San-Ichiro Mizushima, Yonezo Morino et Yoshiki, loc. cit.*

Pour une étude approfondie, que nous nous proposons d'entreprendre, il y aurait lieu de procéder à des mesures sur toute une gamme de produits stabilisés de degré de polymérisation croissant et déterminé avec une approximation suffisante. En possession d'une méthode précise d'évaluation des intensités, on pourrait examiner alors les variations d'intensité des fréquences se rapportant aux groupements fournis par la polymérisation.

RÉSUMÉ.

Nous avons fait l'étude

1. — du spectre *Raman* de l'acide acrylique.
2. — du spectre *Raman* du méthacrylate de méthyle monomère et de celui du polymère solide.
3. — du spectre *Raman* du méthacrylate d'éthyle monomère et de celui du polymère solide. En outre afin de mieux suivre le processus de polymérisation, nous avons étudié un produit partiellement polymérisé et stabilisé.

L'observation principale que nous avons faite est la forte diminution de l'intensité de la fréquence de la double liaison avec la polymérisation, alors que le phénomène inverse s'observe pour les fréquences du groupe



Ces résultats, comme l'indiquent aussi d'autres auteurs, s'interprètent en attribuant la polymérisation à la formation de chaînes par rupture de la double liaison éthylénique.

Nous tenons à exprimer ici notre reconnaissance à la Direction de la Maison *Röhm et Haas A.-G.* à Darmstadt qui a bien voulu mettre à notre disposition les produits étudiés dans cet article.

Nous remercions aussi M. le Dr. *E. Perrotlet*, chef de travaux, pour le concours qu'il nous a prêté dans les manipulations.

Laboratoire de Chimie technique, théorique
et d'Electrochimie, juillet 1938.