

# Spectre Raman de l'acide gallique : de quelques-uns de ses dérivés et du tanin

Autor(en): **Susz, B. / Fried, S.**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Archives des sciences physiques et naturelles**

Band (Jahr): **18 (1936)**

PDF erstellt am: **21.07.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-743095>

## **Nutzungsbedingungen**

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern. Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

## **Haftungsausschluss**

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

est vraiment unitaire parce qu'elle ne contient que le champ d'un seul spineur  $\psi$  à 16 composantes.

Un exposé détaillé de cette théorie paraîtra dans les *Helvetica Physica Acta*.

L'auteur désire exprimer ses remerciements à M. le professeur Weigle, à Genève, et à MM. les professeurs Pauli et Wentzel, à Zurich, de s'être intéressés à ce sujet.

*Institut de Physique. Université de Genève.*

#### BIBLIOGRAPHIE

- [1] Pour la bibliographie voir: R. FLEISCHMANN et W. BOTHE, *Erg. d. exakten Naturwissenschaften*, 13, 1 (1934).
- [2] D'après une idée de W. Pauli. E. FERMI, *Zeits. f. Phys.*, 88, 161, 1934.
- [3] E. FERMI, *Zeitschr. f. Phys.*, 88, 161, 1934.  
KONOPINSKI et UHLENBECK, *Phys. Rev.*, 48, 7 et 107, 1935.
- [4] G. WENTZEL, *Natw.*, 23, 35 (1935).
- [5] BLOCH et MOLLER, *Nature*, 136, 911, 1936 et M. FIERZ, 9, 245 (1936).
- [6] { M. BORN et L. INFELD, *Proc. Roy. Soc.* 1934.  
M. BORN, *Proc. Ind. Acad. of Science*, 3, 8 et 85, 1936.
- [7] MAJORANA, *Zs. F. Phys.*, 82, 1933, 137.
- [8] L. DE BROGLIE, *Une nouvelle conception de la lumière*. Actualités scient. et industrielles, Hermann, Paris, 1934.

**B. Susz et S. Fried.** — *Spectre Raman de l'acide gallique, de quelques-uns de ses dérivés et du tanin.*

Dans une note précédente<sup>1</sup> nous avons montré que le pyrogallol, l'acide gallique et le gallo-tanin chinois, malgré d'assez grandes difficultés expérimentales, peuvent donner en solution des spectres Raman intéressants.

Notre spectre Raman du pyrogallol dissous dans l'alcool absolu ne présente que peu de différences avec celui de la substance fondue obtenu par KOHLRAUSCH et PONGRATZ<sup>2</sup>. Nous avons perfectionné notre dispositif expérimental et nous

<sup>1</sup> E. BRINER, S. FRIED et B. SUSZ, *Compt. Rend. Soc. Phys. Genève*, 52, 178, 1935.

<sup>2</sup> K. W. F. KOHLRAUSCH et A. PONGRATZ, *Monatshefte*, 65, 6, 1934.

avons pu ainsi compléter dans une certaine mesure les spectres de l'acide gallique et du tanin. Nous avons d'autre part déterminé les spectres Raman des composés suivants:

Gallate de méthyle,  
Triméthylgallate de méthyle,  
Acide triacétylgallique.

Nous n'avons trouvé aucune indication bibliographique concernant les spectres de ces dérivés.

Pour tout ce qui concerne la méthode expérimentale, nous renvoyons à la note précédente. Les fréquences de plusieurs raies ont été vérifiées à l'aide d'un arc au fer donnant un spectre de référence. Nous devons signaler ici que ces substances sont d'une étude difficile, les spectres étant très peu intenses et la plupart ayant des fonds continus assez forts.

Voici les caractéristiques des substances utilisées dont plusieurs ont été préparées par l'un de nous.

I. *Pyrogallol*, 1, 2, 3-trioxy-benzène,  $C_6H_3(OH)_3$ :

« Pyrogallolum bisublimatum » de MERCK; point de fusion  $134^\circ$  corr., lit.:  $131-134^\circ$ .

Le meilleur spectrogramme a été obtenu en solution dans l'alcool absolu à 30% environ, avec une fente de  $125 \mu$ , avec filtre de m-dinitro-benzène (solution à 5% dans le benzène; épaisseur 1 cm).

II. *Acide gallique*, acide 1, 2, 3-trioxy-benzène-5-carbonique,  $(OH)_3C_6H_2COOH$ :

« Acidum gallicum D.A.B.6 » cristallisé de KAHLBAUM.

Les essais ont été effectués avec une solution dans l'alcool absolu à raison de 20% environ. Nous avons essayé plusieurs filtres. Les meilleurs résultats ont été obtenus avec une modification du double filtre décrit par BOWEN <sup>1</sup>, soit: a) 20 gr de sulfate de cuivre cristallisé et  $210 \text{ cm}^3$  d'ammoniaque à 25% dilués à 1 litre; épaisseur 1 cm; b) 75 gr de nitrite de soude dans  $100 \text{ cm}^3$  d'eau; épaisseur 1 cm. La fente était de  $50 \mu$ , le temps de pose de 100 heures.

III. *Gallate de méthyle*, éther méthylique de l'acide 1,2,3-trioxy-benzène-5-carbonique,  $(OH)_3C_6H_2CO.O.CH_3$ .

Ce corps a été préparé d'après la méthode de KERN et SANDOZ <sup>2</sup>,

<sup>1</sup> E. J. BOWEN, Journ. Chem. Soc., 1935, 77.

<sup>2</sup> KERN et SANDOZ, D.R.P., 45 786 (1887).

en faisant bouillir l'acide gallique commercial avec de l'alcool méthylique et de l'acide sulfurique concentré. Le produit brut a été recristallisé trois fois dans l'alcool méthylique. Le produit purifié fondait à 199° (lit.: 198-202°).

Pour le spectre Raman nous dissolvons la substance dans l'alcool méthylique absolu à raison de 20%; filtre de m-dinitro-benzène, décrit plus haut, fente de 50  $\mu$ , le temps de pose étant de 48 heures.

IV. *Triméthyle-gallate de méthyle*, éther méthylique de l'acide 1, 2, 3-triméthoxy-benzène-5-carbonique,  $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{C}_6\text{H}_2\text{CO}\cdot\text{O}\cdot\text{CH}_3$ .

On l'obtient par méthylation de l'acide gallique avec du sulfate de diméthyle et de la soude caustique dans une atmosphère d'hydrogène, selon la méthode de SPÄTH<sup>1</sup>. Le produit brut est d'abord redistillé deux fois dans le vide et ensuite recristallisé dans l'alcool méthylique. Point de fusion 81°,5 (lit.: 80-82°).

Solution à environ 25% dans le tétrachlorure de carbone. Les autres conditions sont les mêmes que dans le cas du gallate de méthyle.

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

Nous le préparons à partir de l'acide gallique par traitement avec l'anhydride acétique en présence de sulfate de zinc anhydre, selon la méthode de FISCHER, BERGMANN et LIPSCHITZ<sup>2</sup>. La purification décrite par ces auteurs (dissolution du produit brut dans une solution de bicarbonate de potasse et précipitation par l'acide chlorhydrique) est effectuée deux fois et suivie d'une recristallisation dans l'alcool éthylique. Le produit ainsi purifié fond à 170° (corr.; lit.: 171-172).

Le meilleur spectrogramme est obtenu avec une solution de la substance dans l'alcool absolu à 20% environ avec un temps de pose de 60 heures et une fente de 50  $\mu$  en utilisant le double filtre de BOWEN modifié.

VI. *Gallotanin chinois*, probablement penta-m-digalloyl-glucose:

« Acidum tannicum puriss. leviss. clare solubile » de MERCK.

Solution aqueuse à 30%; sans filtre; temps de pose 120 heures; fente 25  $\mu$ .

Ces spectres ne sont certainement pas complets. La nécessité où nous nous sommes trouvés d'utiliser des filtres très absorbants a supprimé en particulier presque entièrement la région

<sup>1</sup> SPÄTH, Monatshefte, 40, 140 (1919).

<sup>2</sup> E. FISCHER, M. BERGMANN et W. LIPSCHITZ, Berichte, 51, 53 (1918).

des fréquences dues aux vibrations de valence carbone-hydrogène (au-dessus de  $2600\text{ cm}^{-1}$ ). Cependant nous pensons avoir obtenu toutes les fréquences importantes jusqu'à  $2600\text{ cm}^{-1}$ .

Les « bandes » obtenues précédemment pour l'acide gallique et le tanin ont été résolues en plusieurs « raies » grâce à l'emploi d'une fente plus fine du spectrographe (jusqu'à  $0,025\text{ mm}$ ). Cette anomalie dans nos spectres précédents trouve donc une explication.

Les spectres Raman des composés tétrasubstitués du benzène n'ont pas encore fait l'objet d'une étude d'ensemble. Nous avons proposé dans le tableau 1 quelques interprétations des fréquences les plus caractéristiques de ces spectres, en procédant par analogie avec les composés disubstitués ou polysubstitués voisins. L'intensité (I) estimée d'après les microphotogrammes est exprimée par les lettres ff (très faible), f, m, F (très forte). Nous ajouterons encore les remarques suivantes.

Alors que les fréquences benzéniques  $1178\text{ cm}^{-1}$  et  $1600\text{ cm}^{-1}$  sont constamment présentes dans nos dérivés (valeurs moyennes observées:  $1176$  et  $1602\text{ cm}^{-1}$ ), les fréquences benzéniques  $605\text{ cm}^{-1}$  et  $1020\text{ cm}^{-1}$  paraissent absentes. Les deux premières de ces fréquences qui se rapportent à la vibration de déformation carbone-hydrogène et à la vibration de la double liaison benzénique sont les seules constamment trouvées par KOHLRAUSCH et ses collaborateurs dans les dérivées benzéniques mono et disubstitués <sup>1</sup>, dans les trisubstitués et les polychlorbenzènes <sup>2</sup>.

La fréquence caractéristique de la liaison double carbone-oxygène du groupe carboxyle a été de  $1688\text{ cm}^{-1}$  dans l'acide gallique et de  $1662\text{ cm}^{-1}$  dans l'acide triacétylgallique. Il faut remarquer à ce propos que pour l'acide benzoïque DADIEU et KOHLRAUSCH <sup>3</sup> ont observé une modification assez importante de cette fréquence avec le dissolvant. Pour le cas de l'alcool, la valeur était de  $1689\text{ cm}^{-1}$ , donc identique à celle que nous avons

<sup>1</sup> Voir par exemple K. W. F. KOHLRAUSCH et Gr. Prinz YPSILANTI, Monatshefte, 66, 285, 1935.

<sup>2</sup> K. W. F. KOHLRAUSCH et A. PONGRATZ, Monatshefte, 65, 12, 1934.

<sup>3</sup> A. DADIEU et K. W. F. KOHLRAUSCH, Physikal. Zeitsch., 31, 514, 1930.



obtenue nous-mêmes pour l'acide gallique. La présence des groupes acétyle a produit une forte perturbation. Une seconde fréquence, attribuée à la double liaison contenue dans ce groupe fait son apparition, avec elle aussi une valeur ( $1704 \text{ cm}^{-1}$ ) qui diffère assez notablement de celle qui est habituellement observée dans les éthers de l'acide acétique.

On remarque que dans l'ensemble le spectre Raman du tanin présente une grande analogie avec ceux des dérivés de l'acide gallique.

Nous poursuivons ces recherches dans le but d'obtenir des données sur un ensemble plus considérable de dérivés voisins.

#### Séance du 4 juin 1936.

**Arnold Pictet et M<sup>lle</sup> A. Ferrero.** — *Hérédité d'une nouveauté de pelage: le Cobaye argenté.* (Suite de recherches exécutées avec l'aide de la Fondation Georges et Antoine CLARAZ<sup>1</sup>.)

Le « Cobaye argenté » est une nouveauté génétique issue d'une de nos lignées d'élevage et qui est caractérisée par le blanchiment plus ou moins total du pelage du dos et du ventre. La tête et les pattes ne sont jamais affectées par le blanchiment.

Ce caractère a deux origines génétiquement distinctes: *le blanchiment du ventre*, qui est régi par une paire de facteurs d'hérédité indépendante de celle régissant *le blanchiment du dos*.

Dans sa plus faible extension, le blanchiment ventral peut ne se manifester que sur une infime portion médio-ventrale, tandis que dans son plus fort développement, il s'étend sur toute la surface du ventre, depuis le cou jusqu'à la région anale; dans les cas extrêmes, il peut gagner un peu les flancs. Ce caractère se manifeste toujours par la formation d'une surface

<sup>1</sup> Nous exprimons ici toute notre gratitude au Curatorium de cette Fondation, ainsi qu'à M. le Professeur E. GUYÉNOT, par l'entremise duquel elle a bien voulu nous accorder un subside.