

ETUDE STRUCTURALE DE DERIVES DU PHENYL-ETHANE

J. P. LERE-PORTE, A. BONNIOL et J. PETRISSANS

*Laboratoire de Chimie Générale, Université des Sciences et Techniques du Languedoc,
34060 Montpellier (France)*

CL. CHARLON et G. LUU-DUC

*Groupe d'étude et de recherche du médicament, UER des Sciences Pharmaceutiques et
Biologiques, Université de Grenoble, 38700 Grenoble (France)*

(Reçu le 8 février 1982; en forme finale le 25 mars 1982)

ABSTRACT

Analysis of the methylene bending modes of phenyl ethane derivatives is consistent with the existence of *trans*–*gauche* conformational equilibria in the dissolved state. The relative amounts of each conformer have been determined and agree well with previous determinations. A theoretical study of the rotational isomerism has been carried out by the PCILO method for 1-phenyl-2-chloroethane and 1-phenyl-1-fluoro-2-chloroethane. The relative stability and polarity of the *trans* and *gauche* isomers are in good agreement with experimental data.

RÉSUMÉ

L'analyse des vibrations de cisaillement $\delta(\text{CH}_2)$ des groupes méthylène de quelques dérivés du phényl-éthane révèle pour les différents composés examinés à l'état dissous l'existence d'un équilibre conformationnel entre des isomères *trans* et *gauche*. Les pourcentages de conformères déterminés dans le cadre de cette étude sont analogues à ceux trouvés par d'autres techniques physicochimiques. L'étude théorique de l'isomérisation de rotation du phényl-1 chloro-2 éthane et du phényl-1, fluoro-1, chloro-2 éthane est abordée par la méthode PCILO. Les résultats obtenus permettent de rendre compte de façon satisfaisante de la polarité et de la stabilité relative des conformères en présence pour les deux composés.

INTRODUCTION

Des études antérieures [1–3] nous ont permis d'établir une corrélation entre les fréquences des vibrations de cisaillement $\delta(\text{CH}_2)$ des groupes méthylène des alcanes halogénés et les structures de ces molécules.

Dans le cadre des recherches effectuées par l'un d'entre nous sur des molécules présentant des propriétés pharmacodynamiques [4], nous avons été conduits à entreprendre l'étude structurale de dérivés halogénés du phényl-éthane qui constituent des intermédiaires de réaction. Dans ce mémoire, nous nous proposons de montrer que l'étude du vibrateur $\delta(\text{CH}_2)$ permet d'accéder à des données quantitatives sur l'isomérisation de rotation et

qu'il est possible de justifier certains résultats par une des méthodes semi-empiriques de la chimie quantique (méthode PCILO). A cette fin, nous analysons les spectres de dérivés mono et disubstitués du phényléthane puis nous présentons une étude expérimentale et théorique des équilibres conformationnels.

EXPERIMENTAL

Appareillage et conditions

Spectrométrie d'absorption dans l'infrarouge

Les spectres ont été enregistrés à l'aide d'un spectrophotomètre Perkin-Elmer 521. L'incertitude sur les fréquences est de l'ordre de $\pm 2 \text{ cm}^{-1}$. Les solutions ont été examinées sous des épaisseurs comprises entre 0,5 et 2 mm. Les solvants utilisés ont été préalablement desséchés sur hydrure de calcium ou tamis moléculaires. Les composés à l'état solide ont été étudiés sous forme de film cristallin obtenu par refroidissement lent des liquides.

Chromatographie en phase vapeur

Nous avons utilisé un chromatographe préparatif de marque Varian-Aérograph, modèle Autoprep 705. Cet appareil était équipé suivant le cas d'une colonne silicoes S.E. 30 ou Carbowax 20 M.

ANALYSE DES SPECTRES DES DERIVES MONO ET DISUBSTITUES DU PHENYL-ETHANE

A notre connaissance, seuls les modes de vibration du phényl-1 chloro-2 éthane ont déjà fait l'objet d'une analyse expérimentale détaillée [5].

L'étude des molécules comportant un groupe phényle montre que certaines vibrations du noyau benzénique donnent lieu à des bandes d'absorption situées entre 1400 et 1500 cm^{-1} , domaine de fréquences où se situent également les vibrations de cisaillement $\delta(\text{CH}_2)$ des groupes méthylène [6, 7].

En outre, l'analyse des spectres de vibration des dérivés disubstitués de l'éthane $\Sigma\text{CH}_2-\text{CH}_2\Sigma'$ ($\Sigma, \Sigma' = \text{OH}, \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) a permis d'établir que la fréquence de la vibration de cisaillement $\delta(\text{CH}_2)$ d'un groupe méthylène dépend de la nature du substituant Σ' disposé au pied de ce groupe et de l'orientation spatiale de la liaison C- Σ adjacente [1-3].

Dérivés monosubstitués

Les fréquences relevées dans les spectres des dérivés monosubstitués du phényl-éthane sont groupées dans le Tableau 1.

La confrontation des données relatives aux composés d_0 , d_5 et d_7 conduit à associer les bandes à 1496 ± 1 et $1453 \pm 1 \text{ cm}^{-1}$ à des vibrations propres au noyau benzénique.

TABLEAU 1

Dérivés monosubstitués du phényl-éthane: attribution des bandes d'absorption relevées entre 1390 et 1500 cm^{-1} (solvant CCl_4)^a

Composés	Absorptions associées au noyau benzénique		Vibrations $\delta(\text{CH}_2)$ ^e		
			Méthylène en 1		Méthylène en 2
			<i>trans</i>	<i>gauche</i>	
$\text{C}_6\text{D}_5\text{CH}_2\text{CD}_2\text{OH}^b$	—	—	1451 (100)	1434 (17)	—
$\text{C}_6\text{D}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	—	—	1466 (107)	1435 (29)	1475 (9)
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	1497 (70)	1454 ^c (61)	1454 ^c (61)	1435 (19)	1475 (13, l)
$\text{C}_6\text{D}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{F}^d$	—	—	1451 (6)	1429 (10)	1475 (10)
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{F}$	1497 (69)	1453 ^c (54)	1453 ^c (54)	1429 ^d (11)	1474 ^d (17)
$\text{C}_6\text{D}_5\text{CH}_2\text{CD}_2\text{Cl}$	—	—	1452 (14)	1434 (12)	—
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$	1497 (95)	1454 ^c (107)	1454 ^c (107)	1434 (22)	1441 (25)
$\text{C}_6\text{D}_5\text{CH}_2\text{CD}_2\text{Br}$	—	—	1449 (18)	1432 (15)	—
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$	1497 (70)	1454 (76)	1450 ep	1432 ^c	1432 ^c
$\text{C}_6\text{D}_5\text{CH}_2\text{CD}_2\text{I}$	—	—	1447 m	1433 m	—
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{I}$	1495 (115)	1453 (86)	1448 ep	1434 (16)	1425 (21)

^a Les chiffres entre parenthèses indiquent le coefficient d'extinction molaire en $\text{l mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$.

^b Solution dans C_2Cl_4 . Les spectres des dérivés deutérés d_2 et d_4 , comportent un épaulement vers 1420 cm^{-1} associé vraisemblablement aux molécules partiellement deutérées.

^c Fréquence attribuée deux fois.

^d Les absorptions à 1429 et 1474 cm^{-1} sont accompagnées d'un épaulement à 1416 et 1463 cm^{-1} .

^e l = absorption large, ep = épaulement, m = absorption d'intensité moyenne.

Des déterminations effectuées par spectroscopie de R.M.N. [8] et dipolemétrie [9], il ressort qu'à l'état dissous, les dérivés monosubstitués du phényléthane se présentent sous des conformations *trans* et *gauche* [cf. Fig. 1(a)]. Dans la mesure où l'orientation du groupe phényle n'a aucune influence sur les vibrations $\delta(\text{CH}_2)$, les règles de corrélation établies lors des précédentes études [1] amènent à prévoir: une bande caractéristique du méthylène en 2 dont la fréquence est uniquement fonction de la nature de l'halogène; deux bandes distantes d'environ 20 cm^{-1} , associées au méthylène en 1 des conformères *trans* et *gauche*, la bande de plus haute fréquence correspondant au conformère *trans*.

L'examen du Tableau 1 permet de constater que les résultats obtenus sont conformes à ces prévisions. Ils montrent que l'influence du groupe phényle sur les vibrations $\delta(\text{CH}_2)$ du méthylène placé au pied de l'halogène est pratiquement négligeable*.

* La surabondance des fréquences relevées dans le spectre du dérivé fluoré (Tableau 1) traduit peut être l'existence d'une interaction entre le noyau benzénique et le groupe CH_2F . On ne peut conclure cependant en toute certitude à la lumière de ces seules données.

Dérivés disubstitués

Les données structurales obtenues par spectroscopie de R.M.N. montrent qu'à l'état dissous les dérivés disubstitués du phényl-éthane existent sous des formes *trans* et *gauche** [10—13] [cf. Fig. 1(b)].

Outre les absorptions associées aux vibrations du noyau benzénique, les résultats présentés au paragraphe précédent permettent de prévoir pour le groupe méthylène qui subsiste en position 2: une bande caractéristique du conformère *trans* dont la fréquence doit être voisine de celle attribuée au méthylène en 2 des dérivés monohalogénés correspondants, soit sensiblement 1441 cm^{-1} pour un dérivé chloré et 1432 cm^{-1} pour un dérivé bromé; une bande commune aux deux conformères *gauches* des molécules* déplacée d'environ (-17 cm^{-1}) par rapport à l'absorption du conformère *trans*.

Les fréquences expérimentales rassemblées dans le Tableau 2, en tous points conformes à ces prévisions, donnent à penser qu'à l'état dissous les dérivés dihalogénés se présentent effectivement sous des formes *trans* et *gauche*. Il apparaît en outre qu'à l'état solide, les composés adoptent une conformation *trans* si l'halogène placé au pied du groupe phényle est un atome de chlore ou de brome et une conformation *gauche* s'il s'agit d'un atome de fluor. Notons que les dihalogénoéthanes ont un comportement analogue [1].

ETUDE CONFORMATIONNELLE DES COMPOSES

Dosage conformationnel

Les proportions de forme *trans* déterminées à 25°C pour les différents dérivés mono et disubstitués du phényl-éthane dissous dans CCl_4 sont rassemblées dans le Tableau 3. En vue de préciser le domaine d'application et la fiabilité de notre méthode de dosage, nous avons également calculé le

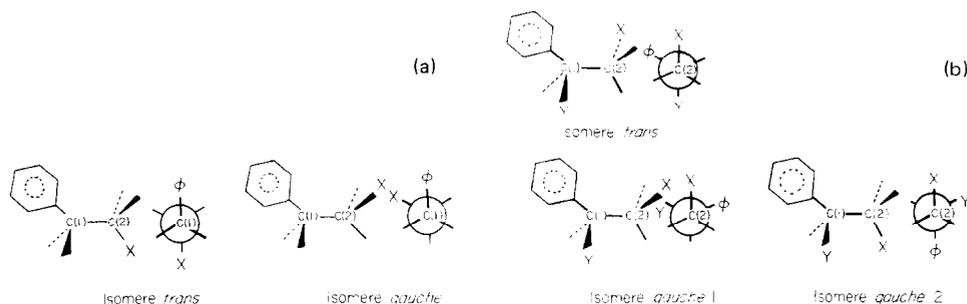


Fig. 1. (a) Phényl-1,halogéno-2 éthane, représentation des isomères de rotation. (b) Phényl-1,dihalogéno-1,2 éthane, représentation des isomères de rotation.

*Ces composés peuvent à priori exister sous deux formes *gauche*.

TABLEAU 2

Dérivés disubstitués du phényl-éthane: attribution des bandes d'absorption relevées entre 1390 et 1500 cm^{-1} ^a

Composés	Etat ^b phys.	Absorptions associées au noyau benzénique		Vibrations $\delta(\text{CH}_2)$ ^c	
				Is. <i>trans</i>	Is. <i>gauche</i>
$\phi\text{CHFCH}_2\text{Cl}$	E.D.	1496	1455	1441 (16)	1424 (52)
$\phi\text{CHClCH}_2\text{Cl}$	E.D.	1494	1455	1440 (25)	1427 (17)
	C	1494	1456	1440	—
$\phi\text{CHBrCH}_2\text{Cl}$	E.D.	1499	1457	1443 (25)	1429 (12)
	C	1498	1455	1440	—
$\phi\text{CHFCH}_2\text{Br}$	E.D.	1495	1454	1434 (12)	1418 (32)
$\phi\text{CHBrCH}_2\text{Br}$	E.D.	1497	1455	1434 (10)	1420 (7)
	C	1496	1454	1430	—
<i>p</i> -Cl $\phi\text{CHFCH}_2\text{Cl}$	E.D.	1495	1410	1443 (13)	1425 (46)
	C	1490	1402	—	1418
<i>p</i> -Br $\phi\text{CHFCH}_2\text{Cl}$	E.D.	1492	1403	1442 (16)	1424 (38)
<i>o</i> , <i>p</i> -Cl ₂ C ₆ H ₃ CHFCH ₂ Cl	E.D.	1466	1430 ep, f	1443 tf	1423 (60)
<i>o</i> , <i>p</i> -Cl ₂ C ₆ H ₃ COCHCl ₂	E.D.	1466	1431	—	—
<i>m</i> , <i>p</i> -Cl ₂ C ₆ H ₃ CHFCH ₂ Cl	E.D.	1475 ep	1469	1442 (19)	1423 (46)
<i>m</i> , <i>p</i> -Cl ₂ C ₆ H ₃ COCHCl ₂	E.D.		1468	—	—

^a ep = épaulement, f = faible; tf = très faible.

^b E.D. = état dissous (solvant CCl₄); C = cristal.

^c Les chiffres entre parenthèses indiquent le coefficient d'extinction molaire en $\text{l mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$.

pourcentage de ce même conformère pour différents dérivés halogénés de l'éthane et du propane, composés qui à l'état dissous se présentent sous des formes *trans* et *gauche*. Les spectres de ces dérivés ont été interprétés précédemment [1, 14] et les pourcentages de conformères en présence déterminés par différentes techniques [13, 15–17].

Les déterminations ont été effectuées à l'aide de doublets caractéristiques des vibrations de cisaillement $\delta(\text{CH}_2)$ (Tableau 2) en supposant que les coefficients d'extinction molaire apparents des bandes des différentes formes en présence sont identiques*. Les massifs d'absorption ont été résolus numériquement à l'aide du programme de Jones [18], chacune des composantes étant décrite par une fonction somme ou produit de fonctions de Gauss et de

*Il est intéressant de noter que cette hypothèse est compatible avec les données spectroscopiques relatives au tétrachloro-1,2,3,4 butane et au tribromo-1,2,3 propane. C'est ainsi que les spectres infrarouge des diastéréoisomères dl et méso du tétrachloro-1,2,3,4 butane présentent une bande d'absorption située respectivement à 1442 et 1428 cm^{-1} dont le rapport des coefficients d'extinction molaire est égal à 1,07. La première de ces absorptions correspond aux deux méthylènes soumis à l'influence de la liaison C—Cl en position *trans* tandis que la seconde est associée aux méthylènes influencés par deux liaisons C—Cl en position *gauche* [19, 20]. De même dans le cas du tribromo-1,2,3 propane qui comporte deux groupements méthylène dans des positions similaires, le rapport des coefficients d'extinction molaire est égal à 1,15 [2, 21].

TABLEAU 3

Dérivés halogénés de l'éthane, du propane et du phényl-éthane: pourcentage de forme *trans* à 25°C (solvant CCl₄)

Composés	Ce travail	Autres techniques	Ref.
1 ClCH ₂ CH ₂ Cl	55 ^a	54 ^b	12
2 BrCH ₂ CH ₂ Br	71 ^a	74 ^b	12
3 FCH ₂ CH ₂ Br	38	44	17
4 BrCH ₂ CHBrCH ₃	79	88	16
5 ClCH ₂ CHClCH ₃	69	66	15
		78	16
6 φCH ₂ CH ₂ OH	38	43	8
7 φCH ₂ CH ₂ F	33	28	8
		46	8
8 φCH ₂ CH ₂ Cl	55	65	9
		51	8
9 φCH ₂ CH ₂ Br	58	72	9
10 φCHClCH ₂ Cl	59	58	12
11 φCHBrCH ₂ Br	79	75	12
12 φCHBrCH ₂ Cl	69	—	
13 φCHFCH ₂ Br	24	20	13
14 φCHFCH ₂ Cl	19	17	13
15 <i>p</i> -ClφCHFCH ₂ Cl	18	20	13
16 <i>p</i> -BrφCHFCH ₂ Cl	25	23	13
17 <i>o</i> , <i>p</i> -Cl ₂ CHFCH ₂ Cl	5	8	13
18 <i>m</i> , <i>p</i> -Cl ₂ CHFCH ₂ Cl	18	21	13

^aSolvant cyclohexane.

^bSolvant n-hexane.

Cauchy. L'examen du Tableau 3 permet de constater que les pourcentages déterminés dans le cadre de cette hypothèse sont analogues à ceux que l'on peut obtenir par spectroscopie de R.M.N. [12, 13]*. Dans le cas du dérivé monochloré, le pourcentage de forme *trans* que nous avons déterminé est intermédiaire entre ceux trouvés par R.M.N. [8] et dipolemétrie [9].

Contrairement aux conclusions formulées par d'autres auteurs [22], il apparaît par ailleurs que l'introduction d'un substituant en position *meta* ou *para* n'a pratiquement aucune incidence sur les équilibres conformationnels. En revanche, la présence d'un substituant en *ortho* se traduit par un déplacement des équilibres en faveur des conformères *gauche*.

Etude théorique du phényl-1, chloro-2 éthane et phényl-1, fluoro-1, chloro-2 éthane

Les calculs des énergies moléculaires du phényl-1, chloro-2 éthane (composé 8) et du phényl-1, fluoro-1 chloro-2 éthane (composé 14) ont été ef-

*Notre méthode d'analyse ne nous permet pas de différencier les deux types de conformères *gauche* et par suite de déterminer leur pourcentage.

fectués par la méthode PCILO [23–25] en faisant varier les angles de torsion ϕ_1 et ϕ_2 (Fig. 2) par pas de 15° , les autres paramètres géométriques étant fixés. Les courbes d'iso-énergie (Fig. 2) tracées à l'aide du programme CARTOLAB [26] font apparaître l'existence de trois minima dans le cas du composé fluoré chloré et de deux minima (I et II)* pour la molécule chlorée (cf. Tableau 4).

Nous avons effectué, pour chacun de ces minima, une optimisation [27] de l'énergie totale de la molécule par rapport à certains des paramètres géométriques précisés sur la Fig. 3. Les résultats obtenus sont reportés dans le Tableau 5.

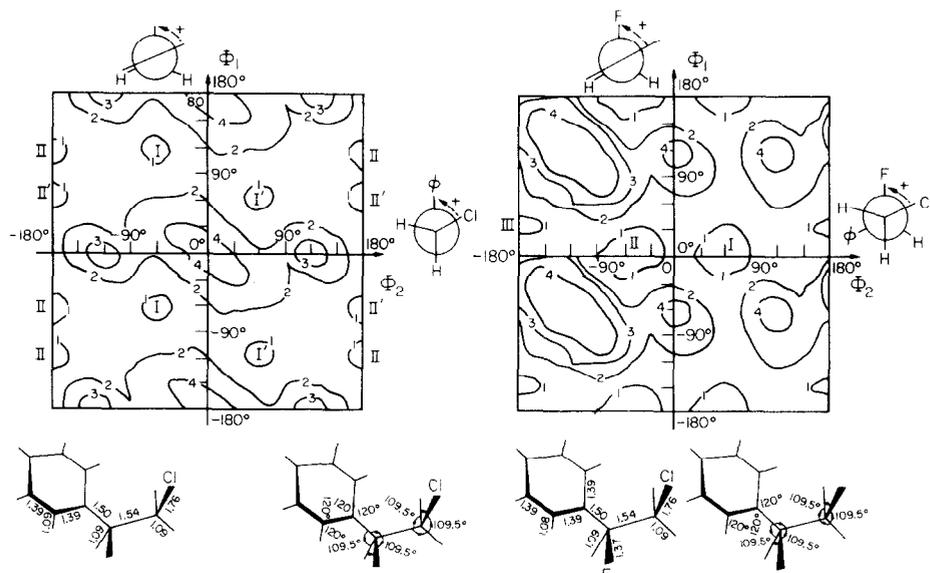


Fig. 2. (a) Phenyl-1, chloro-2 ethane, courbes d'iso-énergie calculées par la méthode PCILO et paramètres géométriques adoptés. Les conformères associés aux minima I et I' d'une part et II et II' d'autre part sont des énantiomères. (b) Phenyl-1, fluoro-1, chloro-2 ethane, courbes d'iso-énergie calculées par la méthode PCILO et paramètres géométriques adoptés.

TABLEAU 4

Valeurs des énergies et des angles dièdres associés aux minima des Figs. 1(a) et (b)

	Angle de torsion ($^\circ$)		Conformère	Energie (kcal mol $^{-1}$)	Extrémum
Composé 14	$\phi_1 = 0$	$\phi_2 = 60$	<i>gauche 2</i>	-67261,6	I
	$\phi_1 = 0$	$\phi_2 = -60$	<i>gauche 1</i>	-67261,9	II
	$\phi_1 = 30$	$\phi_2 = 180$	<i>trans</i>	-67260,6	III
Composé 8	$\phi_1 = 115$	$\phi_2 = -60$	<i>gauche</i>	-50327,2	I
	$\phi_1 = 115$	$\phi_2 = 180$	<i>trans</i>	-50326,9	II

*En fait les conformères associés aux minima I et II possèdent chacun un inverse optique de même énergie correspondant aux minima I' et II' [Fig. 2(a)].

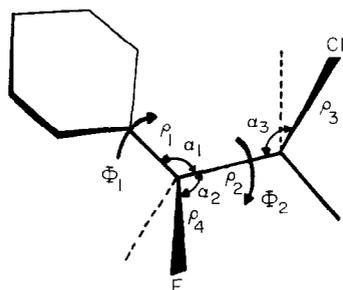


Fig. 3. Phényl-1,fluoro-1,chloro-2 éthane et phényl-1,chloro-2 éthane, paramètres géométriques optimisés.

TABLEAU 5

Valeurs des énergies moléculaires et des moments dipolaires associés aux isomères de rotation du phényl-1,fluoro-1,chloro-2 éthane et du phényl-1,chloro-2 éthane

Composés	Isomère	Géométrie ^a	Energie (kcal mol ⁻¹)	$\vec{\mu}$ (debye)	
Phényl-1,fluoro-1 chloro-2 éthane	<i>gauche 1</i>	$\left\{ \begin{array}{l} \phi_1 = 0 \\ l_1 = 1,490 \\ l_2 = 1,495 \\ l_3 = 1,695 \\ l_4 = 1,370 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \phi_2 = -59 \\ \alpha_1 = 112,9 \\ \alpha_2 = 108,7 \\ \alpha_3 = 113,1 \end{array} \right.$	-67268,6	2,9
	<i>gauche 2</i>	$\left\{ \begin{array}{l} \phi_1 = 0 \\ l_1 = 1,489 \\ l_2 = 1,495 \\ l_3 = 1,695 \\ l_4 = 1,373 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \phi_2 = 53 \\ \alpha_1 = 112,4 \\ \alpha_2 = 108,8 \\ \alpha_3 = 112,9 \end{array} \right.$	-67268,4	3,0
	<i>trans</i>	$\left\{ \begin{array}{l} \phi_1 = 20 \\ l_1 = 1,491 \\ l_2 = 1,496 \\ l_3 = 1,695 \\ l_4 = 1,373 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \phi_2 = 180 \\ \alpha_1 = 112,5 \\ \alpha_2 = 108,9 \\ \alpha_3 = 113,2 \end{array} \right.$	-67267,7	0,7
Phényl-1,chloro-2 éthane	<i>gauche</i>	$\left\{ \begin{array}{l} \phi_1 = 116 \\ l_1 = 1,488 \\ l_2 = 1,491 \\ l_3 = 1,697 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \phi_2 = -58 \\ \alpha_1 = 112,4 \\ \alpha_2 = 113,9 \end{array} \right.$	-50334,1	1,8
	<i>trans</i>	$\left\{ \begin{array}{l} \phi_1 = 112 \\ l_1 = 1,487 \\ l_2 = 1,492 \\ l_3 = 1,697 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \phi_2 = 180 \\ \alpha_1 = 111,3 \\ \alpha_2 = 114,0 \end{array} \right.$	-50333,9	1,5

^aLongueurs en Å, angles en degrés.

Notons tout d'abord que les deux conformères du dérivé monochloré ont des énergies et des polarités voisines ($\Delta E = 0,2$ kcal) et sont par conséquent susceptibles de coexister en proportions similaires à l'état dissous comme en témoignent les déterminations expérimentales (Tableau 3). Les moments

dipolaires calculés pour les conformères *trans* et *gauche* (1,5 D et 1,8 D) ont des valeurs voisines du moment expérimental (1,80 D). Il convient enfin de remarquer que dans les deux conformères, le groupe phényle et une des liaisons C—H sont pratiquement coplanaires, particularité structurale qui a été déjà mise en évidence dans le cas d'alkyl-benzènes [21] mais que l'absence de données expérimentales ne nous permet pas de vérifier présentement.

Les résultats obtenus pour le dérivé chloré-fluoré montrent que les deux conformères *gauche* ont des énergies voisines et sont par ailleurs plus stables que le conformère *trans*. L'examen du Tableau 5 permet de constater que ces données théoriques sont compatibles avec les déterminations effectuées pour le composé à l'état dissous. Dans les conformères *gauche*, la liaison C—F est dans le plan du groupe phényle* tandis que dans le cas du conformère *trans*, le noyau benzénique et le plan du groupe C—C—F font un angle voisin de 20°. Cette différence de structure est sans doute liée à une destabilisation du conformère *trans* lorsque la liaison C—F est dans le plan du noyau benzénique. Il apparaît en effet dans ce cas que la distance entre l'atome de chlore et l'un des hydrogènes du cycle (2,69 Å) est très inférieure à la somme des rayons de Van der Waals (3,00 Å). Notons enfin que le moment dipolaire mesuré dans le benzène (2,58 D) est assez voisin du moment calculé (2,75 D) à partir des valeurs théoriques reportées dans le Tableau 3 et des populations déterminées par R.M.N., soit *gauche* 1 (26%), *gauche* 2 (57%) et *trans* (17%).

CONCLUSION

De l'analyse des spectres infrarouge de quelques dérivés de l'éthane et du phényl-éthane, il ressort que l'étude du vibreur CH₂ permet d'obtenir des informations quantitatives sur des équilibres conformationnels. Il apparaît par ailleurs que l'interprétation théorique des données expérimentales par la méthode PCILO conduit à des résultats satisfaisants.

Origine des composés

Dérivés halogénés de l'éthane, du propane et du butane

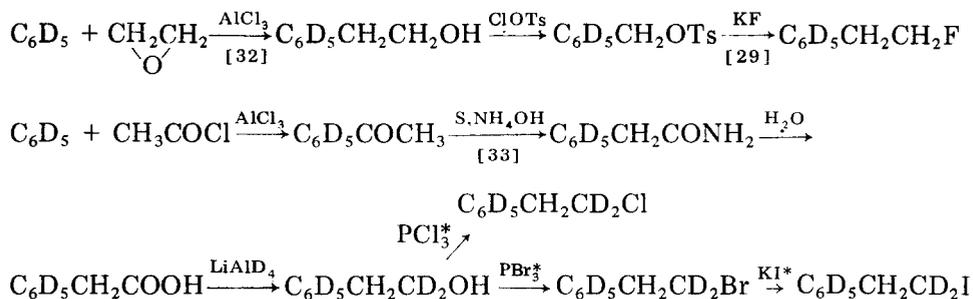
Les dichloro et dibromo-1,2 éthanes (Fluka), tribromo-1,2,3 propane (Merck) et tétrachloro-1,2,3,4 butane (K & K) ont été soigneusement purifiés par distillation. Le mode de préparation et les constantes physiques du fluoro-1, bromo-2 éthane ont été publiés antérieurement [1].

Dérivés monosubstitués du phényl-éthane

Le phényl-2 éthanol est un produit commercial (Fluka) dont la pureté a été contrôlée par chromatographie en phase gazeuse sur colonne Silicones S.E. 30. Les dérivés monohalogénés du phényl-éthane $\phi\text{CH}_2\text{CH}_2\text{X}$ (X = F, Cl, Br, I) ont été préparés suivant des procédés déjà décrits dans la littérature [29, 30—32].

*Un résultat similaire a été obtenu pour la molécule de fluorure de benzyle [28].

Les méthodes de préparation des dérivés deutérés du phényl éthane $C_6D_5-CH_2CH_2X$ et $C_6D_5-CH_2-CD_2X$ peuvent être schématisées de la façon suivante



Dérivés polyhalogénés du phényl-éthane

Les méthodes de préparation des dérivés $\phi CHBrCH_2Br$, $\phi CHBrCH_2Cl$ et $\phi CHClCH_2Cl$ ont été données dans différents mémoires [34, 35].

Le mode de préparation des dérivés du type $\phi CHFCH_2X$ ($X = Cl, Br$), $p-ClC_6H_4CHFCH_2Cl$, o, p - et $m, p-Cl_2C_6H_3CHFCH_2Cl$ a déjà été décrit par l'un d'entre-nous [4].

Dérivés halogénés de l'acétophénone

La dichloro α, α' dichloro-2,4 acétophénone est un produit commercial (K & K) purifié par distillation. La dichloro α, α' dichloro-3,4 acétophénone a été préparée à l'aide d'une méthode d'halogénéation mise au point par Kirmann et Coll. [36] : action du chlorure de sulfuryle sur les acétophénones disubstituées sur le noyau benzénique dissoutes dans le mélange dioxane-chlorure de méthylène. Après purification de la cétone par cristallisations répétées dans un mélange éther éthylique-éther de pétrole, on obtient des cristaux de chloro α, α' dichloro-3,4 acétophénone ($F = 64^\circ C$).

BIBLIOGRAPHIE

- 1 J. P. Lere-Porte, J. Petrissans et S. Gromb, J. Mol. Struct., 34 (1976) 5.
- 2 J. P. Lere-Porte, J. Petrissans et S. Gromb, J. Mol. Struct., 40 (1977) 159.
- 3 J. P. Lere-Porte, J. Galsomias, A. Bonniol et J. Petrissans, C.R. Acad. Sci. Paris, Ser. C, 285 (1977) 57.
- 4 Cl. Beguin, Cl. Charlon et C. M. Coulombeau, J. Fluorine Chem., 8 (1976) 531.
- 5 A. M. North, P. A. Pethrick et A. P. Wilson, Spectrochim. Acta, Part A, 30 (1974) 1317.
- 6 A. Bonniol, J. Galsomias et J. Petrissans, C.R. Acad. Sci. Paris, Ser. C, 288 (1979) 407.
- 7 C. Garrigou-Lagrange, N. Claverie, J. M. Lebas et M. L. Josien, J. Chim. Phys., 58 (1961) 559.
- 8 M. Bodot, A. Leray et L. Pujol, C.R. Acad. Sci. Paris, Ser. C, 265 (1967) 842.
- 9 M. Camail et D. Dans Dicko, C.R. Acad. Sci. Paris, Ser. C, 272 (1971) 1188.
- 10 W. F. Reynolds et D. J. Wood, Can. J. Chem., 47 (1969) 1295.
- 11 W. F. Reynolds et D. J. Wood, Can. J. Chem., 51 (1973) 2659.
- 12 E. I. Snyder, J. Am. Chem. Soc., 88 (1966) 1165.

*Méthode de préparation analogue à celle du dérivé non deutéré [29].

- 13 Cl. Charlon et G. Luu-Duc, en préparation.
- 14 J. P. Lere-Porte, Thèse, Université de Pau, 1974.
- 15 Y. Shahab et M. S. Saeed, *J. Mol. Struct.*, 40 (1977) 221.
- 16 J. Thørbjørnsrud, O. H. Ellestad, P. Klaboe et T. Torgriksen, *J. Mol. Struct.*, 15 (1973) 45.
- 17 R. J. Abraham et G. Gatti, *J. Chem. Soc. B*, (1969) 961.
- 18 R. V. Jones, *Computer Programs for Infrared Spectrophotometry*, Bulletin of the National Research Council of Canada, 1969, Vol. 12.
- 19 A. B. Dempster, K. Price et N. Sheppard, *Spectrochim. Acta*, Part A, 31 (1975) 331.
- 20 R. Abraham et J. R. Monasterios, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, (1975) 639.
- 21 L. Ernst et T. Schaefer, *Can. J. Chem.*, 51 (1973) 565.
- 22 G. K. Hamer, W. F. Reynolds et D. J. Wood, *Can. J. Chem.*, 49 (1971) 1755.
- 23 S. Diner, J. P. Malrieu, F. Jordan et M. Gilbert, *Theor. Chim. Acta*, 15 (1969) 100.
- 24 B. Pullman, *Quantum Mechanics of Molecular Conformation*, Wiley, London, 1976.
- 25 Program 220/221, QCPE, Indiana University, Bloomington, Indiana.
- 26 J. L. Mallet, CARTOLAB, Program de cartographie automatique, Université de Nancy, 1978.
- 27 A. Dargelos, D. Liotard et M. Chaillet, *Tetrahedron*, 28 (1972) 5595.
- 28 C. Beguin et E. Gout-Mallaret, *J. Fluorine Chem.*, 8 (1976) 279.
- 29 W. F. Edgell et L. Parts, *J. Am. Chem. Soc.*, 77 (1955) 4899.
- 30 A. I. Vogel, *A Text Book of Practical Organic Chemistry*, 3rd edn., Longmans, London, 1962 p. 238.
- 31 F. C. Withmore et M. A. Thorpe, *J. Am. Chem. Soc.*, 55 (1933) 782.
- 32 V. Grignard, *Traité de Chimie Organique*, Vol. 22, Masson, Paris, 1953, p. 1040.
- 33 M. Carmack et M. A. Spielman, *Organic Reactions*, Vol. 3, Wiley, London, 1949, p. 83.
- 34 A. I. Vogel, *A Text Book of Practical Organic Chemistry*, 3rd edn., Longmans, London, 1962, p. 900.
- 35 W. C. Bird, J. H. SurrIDGE et M. Buza, *J. Org. Chem.*, 36(15) (1971) 2088.
- 36 A. Kirmann, M. Vilkas et Dang-Quoc-Quan, *C.R. Acad. Sci. Paris, Ser. C*, 248 (1959) 418.