

LA CIS,CIS DICHLORO-2,6 TERTILOBUTYL-4 CYCLOHEXANONE : UN EXEMPLE DE
DÉDOUBLEMENT SPECTROSCOPIQUE (I.R.) D'ORIGINE NON CONFORMATIONNELLE.

Jean Cantacuzène*, Jean Petriassans* et Dang-Quoc-Quan*

*Laboratoire de Chimie de l'Ecole Normale Supérieure, 24 rue Lhomond, Paris 5.

•Laboratoire de Chimie Structurale, C.S.U.-Pau.

*Laboratoire de Chimie Organique -Centre de Recherches sur les Toxicités du CNRS.-Toulouse.

(Received 27 April 1967)

La cis dichloro-2,6 cyclohexanone présente en Infrarouge, dans la région des 1700 cm^{-1} un très net dédoublement de la bande d'absorption du carbonyle. L'un d'entre nous (1) avait pensé pouvoir tenir compte des deux fréquences observées (à 1751 cm^{-1} et 1787 cm^{-1} dans CCl_4) pour la discussion de l'équilibre conformationnel entre formes diaxiale et diéquatoriale.

Plus récemment, on a montré (2) que la deutération de la molécule précédente supprimait la bande d'absorption de plus forte fréquence; cette expérience, a moins d'un bouleversement complet de l'équilibre conformationnel sous l'influence du deutérium, permettait de remettre en cause l'origine conformationnelle de la bande de forte fréquence (1787 cm^{-1}) rencontrée dans la molécule hydrogénée.

Nous avons préparé la cis,cis dichloro-2,6 tertibutyl-4 cyclohexanone (X) et l'étude physico-chimique de cette molécule rigide permet de confirmer définitivement l'origine non conformationnelle (2) des dédoublements observés en Infrarouge pour des composés de ce type. En effet le spectre I.R. de ce composé révèle, à côté de la bande principale d'absorption à 1757 cm^{-1} , l'existence d'une bande de faible intensité à fréquence plus élevée (1796 cm^{-1}).

Preuves de la structure de X. (X) s'obtient de deux façons différentes : soit comme résidu de l'action du chlore sur la tertibutyl-4 cyclohexanone (O) dans l'acide acétique (3), soit comme produit de l'action de SO_2Cl_2 sur (O) dissous dans un mélange dioxane-chlorure de méthylène (4), le produit principal étant, dans ce cas, le dérivé gem dichloré de (O). Une autre méthode de chloruration, selon laquelle on fait agir du chlore sur (O) dans l'eau, en présence de carbonate de calcium (5) a permis de préparer dans de bonnes conditions les dérivés α monochlorés cis (E), et trans (A); dans ce cas, le résidu est un autre produit (T) qui s'est révélé être le dérivé trichloré de (O), qui ne possède plus en α , et α' du groupe carbonyle qu'une hydrogène (axial). (T) s'obtient aussi comme résidu dans la 2^e méthode (action de SO_2Cl_2).

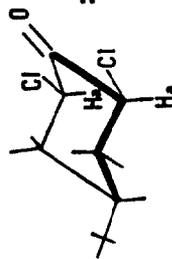
Etant en possession des composés monochlorés (A) et (E) qui ont en α du groupe C=O une liaison C-Cl respectivement axiale et équatoriale, nous avons pu montrer que le composé (X) possède en α du groupe carbonyle, d'une part deux liaisons C-Cl équatoriales (I.R.;U.V.) et d'autre part deux liaisons C-H axiales (R.M.N.). Cette détermination structurale est possible grâce aux règles assez nettes qui existent en spectroscopie du carbonyle, tant dans le domaine de l'Infrarouge (6) que dans celui de l'Ultraviolet (7) et qui permettent de déterminer l'orientation des substituants C-X par rapport à une liaison C=O située en α , du fait des déplacements de fréquences différents, que des orientations cissoïdes ou transoïdes du substituant, produisent sur le vibrateur et le chromophore C=O. De plus,

TABLEAU I : DONNÉES EXPÉRIMENTALES

	I.R. sol. CCl ₄ ν cm ⁻¹	U.V. sol. C ₆ H ₁₂ λ cm ⁻¹	R.M.N. sol. C ₆ H ₆ J en cps δ ppm (TMS=0)	Spectre I.R. de (X) dans CCl ₄
"O"	$\nu = 1721$ $\Delta\nu = 0$ $\epsilon = 800$	$\lambda = 292$ $\Delta\lambda = 0$ $\epsilon = 17$	Rien vers 4-5 ppm Pic du t. Bu (9 protons) fin vers 0,9 ppm ; référence d'intégration.	
"A"	$\nu = 1730$ $\Delta\nu = +9$ $\epsilon = 530$	$\lambda = 306$ $\Delta\lambda = +14$ $\epsilon = 49$	$J_{\text{Ha-H}_1} \neq J_{\text{He-H}_2}$ # 2 *	$C = 0,0047$ M/l Cell : 0,1 cm fente 325 μ à 1796 cm ⁻¹ 344 μ à 1757 cm ⁻¹
"E"	$\nu = 1741$ $\Delta\nu = +20$ $\epsilon = 600$	$\lambda = 286$ $\Delta\lambda = -6$ $\epsilon = 17$	$J_{\text{Ha-H}_1}$ # 12 $J_{\text{Ha-H}_2}$ # 5,5 *	
"X"	$\nu = 1757$ $\Delta\nu = +36$ $\epsilon = 280$ $\nu = 1796$ $\epsilon = 65$	$\lambda = 280^\circ$ $\Delta\lambda = -12$ $\epsilon = 17$	$J_{\text{Ha-H}_1}$ # 12 $\neq J_{\text{Ha-H}_2}$ # 5,5 intégration : 2	

CONCLUSION pour "X"

R.M.N. : 2 fois C-H ax. dans H-C-Cl
{ si ax.+ax. $\Delta\nu = +18$ non
{ si ax.+éq. $\Delta\nu = +29$ non
C-Cl { si éq.+éq. $\Delta\nu = +40$ oui
{ si ax.+ax. $\Delta\lambda = +28$ non
{ si ax.+éq. $\Delta\lambda = +8$
{ si éq.+éq. $\Delta\lambda = -12$ oui
U.V. : 2 fois C-Cl { si ax.+ax. $\mu \sim 4$ non
{ si ax.+éq. $\mu \sim 3,8$ non
 μ : 2 fois C-Cl { si éq.+éq. $\mu \sim 5$ D oui



(*) Le pic faible à 1796 cm⁻¹ existe quelle que soit la méthode de préparation de X; il ne varie pas d'intensité par recristallisation de X. Il ne s'agit donc pas d'une impureté.

(*) Une bande d'intensité variable existe en U.V. vers 245 m μ : son intensité diminue par recristallisation de X. Il s'agit vraisemblablement d'une cétone éthylénique conjuguée, présente à l'état de traces (à très grand).

(*) Expérience en accord avec (12)

la Résonance Magnétique Nucléaire du proton permet, surtout par la valeur des couplages J_{H-H} entre protons voisins, de déterminer si le proton du groupe Cl-C-H (vers 4-5 p.p.m. du T.M.S.) ressent l'existence des deux protons méthyléniques voisins de manière sensiblement équivalente (triplet; couplage faible) ou de façon nettement différente (deux doublets : quadruplet). Dans le premier cas, le proton étudié à 4-5 p.p.m. est équatorial, et dans le second cas il est axial.

De façon supplémentaire, l'analyse élémentaire (C,H,Cl) de (X) correspond bien à la formule $C_{10}H_{16}OCl_2$ et le moment dipolaire de (X) mesuré dans le benzène est élevé et correspond incontestablement à la plus polaire des dichloro-2,6 tertio-butyl-4 cyclohexanones.

Le Tableau I résume les preuves de structure de (X).

L'observation décrite dans la présente note, va donc nettement dans le sens de l'expérience de deutération de la dichlorocyclohexanone (2). Mais cet exemple "d'artefact" spectroscopique n'est pas isolé et d'autres expériences, de deutération également, dans le cas de la cyclopentanone par exemple (8) ont montré que des dédoublements du type précédent avaient été faussement interprétés. Il convient donc d'être extrêmement prudent, lorsqu'on rencontre de tels dédoublements de bandes ainsi que l'un d'entre nous l'a souligné à propos des monochloro et monobromocyclohexanones (9).

La même prudence se révèle nécessaire à propos des moments dipolaires : Le moment dipolaire mesuré pour (X) (4,84 D) est nettement plus faible que celui que l'on peut calculer a priori (5,07 D(1)) pour une cyclohexanone ayant deux liaisons C-Cl équatoriales (la cyclohexanone et la tertio-butyl-4 cyclohexanone ont sensiblement même valeur du moment dipolaire dans le benzène : 3,07 D et 3,08 D).

Cette méthode de dosage de deux conformères éventuellement en équilibre est donc hasardeuse, voire trompeuse (1); si l'on ne possède pas tous les composés rigides de référence; l'exemple de la monochlorocyclohexanone a lui aussi montré que des mesures expérimentalement correctes de moments dipolaires pouvaient conduire à des conclusions fausses (10), quant à la proportion relative des deux conformères en équilibre. Ainsi que l'a montré l'un d'entre nous (11), ces dépressions de moments dipolaires vont de pair avec les accroissements de fréquence $\nu_{C=O}$, et ont comme origine commune l'interaction par champ réciproque entre liaisons polaires et polarisables rapprochées et il convient donc de tenir le plus grand compte de ce type d'interactions, dans le calcul a priori d'un moment dipolaire.

RÉFÉRENCES

- (1) Dang-Quoc-Quan, *C.R. Acad. Sci.*, **252**, 2247 (1961).
- (2) J. Reisse, P.A. Peters, R. Ottinger, J.P. Bervelt et G. Chiurdoglu, *Tetrahedron Let.*, **23**, 2511, (1966).
- (3) N.L. Allinger, J. Allinger, L.A. Freiberg, R.F. Czaja et N.A. Le Bel, *J. Amer. chem. Soc.*, **82**, 5876, (1960).
- (4) A. Kirrmann, M. Vilkas et Dang-Quoc-Quan, *C.R. Acad. Sci.*, **248**, 418, (1959).
- (5) A. Kütz, K. Blendermann, E. Karpati et R. Rosenbuch, *Ann. der Chem.*, **400**, 47, (1913).
- (6) E.J. Corey et H.J. Burke, *J. Amer. chem. Soc.*, **77**, 5418, (1955).
- (7) D.H.R. Barton et R.C. Cookson, *Quart. Rev.*, **10**, 44, (1956).
- (8) C.L. Angell, P.J. Krueger, R. Lauzon, L.C. Leitch, K. Noack, R.J.D. Smith et R.N. Jones, *Spectrochim. Act.*, **926**, (1959).
- (9) M.T. Forel et J. Petrisans, *J. Chim. Phys.*, **625**, (1966).
- (10) W.D. Kumler et A.C. Huitric, *J. Amer. chem. Soc.*, **78**, 3369, (1956).
- (11) J. Cantacuzène, *J. Chim. Phys.*, **166**, (1962).
- (12) Y. Chen et R.J.W. Le Fèvre, *J. chem. Soc.*, **3700**, (1965).