

- [16] R. N. JONES & C. SANDORFY, dans A. WEISSERGER (édit.), Techn. Org. Chem. IX, 342, Interscience, New York 1956.
 [17] P. GAGNAUX & B. P. SUSZ, Helv. 41, 1322 (1958).
 [18] L. J. BELLAMY & R. L. WILLIAMS, Spectr. Act. 9, 341 (1957).
 [19] M. S. C. FLETT, J. chem. Soc. 1948, 1441.
 [20] O. A. OSUNOF & J. M. SEMENOVA, J. obšč. Chim. 33, 720 (1963).
 [21] R. B. PENLAND, S. MIZUSHIMA, C. CURRAN & J. V. QUAGLIANO, J. Amer. chem. Soc. 79, 1575 (1957); voir aussi R. RIVEST, Canad. J. Chemistry 40, 2234 (1962).
 [22] L. J. BELLAMY, The Infra-red Spectra of Complex Molecules, London & New York 1958, p. 255.
 [23] S. CALIFANO & R. MOCCIA, Gazz. chim. ital. 87, 805 (1957).

37. Etude des composés d'addition des acides de LEWIS XXI [1]¹). Constantes de HAMMETT et vibration carbonyle d'acétophénones *para*-substituées et de leurs composés d'addition avec ZnCl₂ et TiCl₄

par G. P. Rossetti et B. P. Susz

(29 XI 63)

1. Etude du phénomène de résonance entre les fréquences benzéniques et carbonyle perturbée. - La symétrie des molécules des acétophénones *para*-substituées et de leurs composés d'addition avec ZnCl₂ et TiCl₄ est probablement très basse, le seul élément de symétrie éventuellement présent étant le plan où se situe le noyau aromatique (groupe ponctuel C_s). Il est alors possible que les fréquences carbonyle et les fréquences benzéniques 8a et 8b (notation de WILSON) s'effectuent dans ce plan et appartiennent au même type A'. Dans les cétones, la fréquence carbonyle est suffisamment isolée pour qu'un couplage soit de faible importance. Dans les composés d'addition, en revanche, la fréquence carbonyle perturbée $\omega(\text{C}=\text{O}\rightarrow)$ est assez fortement abaissée pour venir se placer au voisinage des fréquences des liaisons benzéniques [1]. Un phénomène de résonance intervient alors et les valeurs mesurées, ainsi que les intensités des bandes, ne correspondent plus d'une manière simple aux constantes de force et aux variations de moment de dipôle des liaisons individuelles: une corrélation des fréquences observées en fonction de la structure moléculaire en est rendue difficile.

Pour tenter cependant d'obtenir des valeurs de la fréquence carbonyle perturbée des composés d'addition permettant des études comparatives, nous avons corrigé les valeurs expérimentales en utilisant la théorie de la perturbation des niveaux quasi-dégénérés [2], en admettant l'hypothèse évidemment approchée d'une énergie de couplage $W_{1,2} = W_{2,1}$, nulle entre les deux fréquences benzéniques 8a et 8b qui se trouvaient déjà en résonance dans les acétophénones de départ. Nous posons donc l'équation:

$$\begin{vmatrix} E_1^0 - E_i & 0 & W_{1,3} \\ 0 & E_2^0 - E_i & W_{2,3} \\ W_{1,3} & W_{2,3} & E_3^0 - E_i \end{vmatrix} = 0,$$

¹) Les chiffres entre crochets renvoient à la bibliographie, p. 307.

où $E_i = h\nu_i c$ est l'énergie des fréquences mesurées sur les spectres, E_1^0 et E_2^0 sont les énergies des vibrations benzéniques des acétophénonnes, E_3^0 , l'énergie de $\omega(\text{C}=\text{O} \rightarrow)$ corrigée, et $W_{1,3}$ et $W_{2,3}$, les énergies de couplage avec les fréquences benzéniques. En remplaçant successivement dans l'équation précédente E_i par les valeurs E_1 , E_2 et E_3 des fréquences en résonance, on obtient trois équations livrant les trois inconnues E_3^0 , $W_{1,3}$ et $W_{2,3}$. Ce système d'équations se résout en donnant la relation

$$E_1^0 + E_2^0 + E_3^0 = E_1 + E_2 + E_3,$$

qui est d'ailleurs évidente au point de vue énergétique, ainsi que les équations:

$$W_{1,3} = \sqrt{\frac{(E_1^0 - E_1)(E_1^0 - E_2)(E_1^0 - E_3)}{E_2^0 - E_1^0}}; \quad W_{2,3} = \sqrt{\frac{(E_1 - E_2^0)(E_2 - E_2^0)(E_3 - E_2^0)}{E_2^0 - E_1^0}}.$$

Tableau 1. Fréquences $\omega(\text{C}=\text{O} \rightarrow)$ corrigées des composés d'addition $\text{p-YPh}-\overset{\text{Me}}{\underset{|}{\text{C}}}=\text{O} \rightarrow \text{A}$

Cétone			A = ZnCl ₂					
état	$\omega(\text{C}=\text{O})$ (cm ⁻¹)	état	8a, 8b et $\omega(\text{C}=\text{O} \rightarrow)$ (cm ⁻¹)	$\omega(\text{C}=\text{O} \rightarrow)$ corr. (cm ⁻¹)	$\Delta\omega(\text{C}=\text{O})$ corr. (cm ⁻¹)	énergie de couplage (cm ⁻¹) $W_{1,3}$ $W_{2,3}$		
<i>p</i> -NO ₂ AcPh	solide 1691	—	—	—	—	—	—	
<i>p</i> -ClAcPh	solide 1675	solide	1562, 1588, 1630	1618	-57	24	8	
AcPh	solide 1675	solide	1572, 1591, 1630	1608	-67	15	25	
<i>p</i> -MeAcPh	solide 1672	solide	1563, 1597, 1623	1604	-68	19	14	
<i>p</i> -MeOAcPh	solide 1665	solide	1556, 1582, 1620	1580	-85	14	25	
<i>p</i> -NO ₂ AcPh	dsCH ₂ Cl ₂ 1696	b)	—	—	—	—	—	
<i>p</i> -ClAcPh	dsCH ₂ Cl ₂ 1687	b)	—	—	—	—	—	
<i>p</i> -MeAcPh	dsCH ₂ Cl ₂ 1682	b)	—	—	—	—	—	
<i>p</i> -MeOAcPh	dsCH ₂ Cl ₂ 1677	b)	—	—	—	—	—	
Cétone			A = TiCl ₄					
état	$\omega(\text{C}=\text{O})$ (cm ⁻¹)	état	8a, 8b et $\omega(\text{C}=\text{O} \rightarrow)$ (cm ⁻¹)	$\omega(\text{C}=\text{O} \rightarrow)$ corr. (cm ⁻¹)	$\Delta\omega(\text{C}=\text{O})$ corr. (cm ⁻¹)	énergie de couplage (cm ⁻¹) $W_{1,3}$ $W_{2,3}$		
<i>p</i> -NO ₂ AcPh	solide 1691	solide	1594, 1629	1613	-78	17	—	
<i>p</i> -ClAcPh	solide 1675	solide	1553, 1578, 1608	1577	-98	15	24	
AcPh	solide 1675	solide	1555, 1589, 1609	1568	-107	14	17	
<i>p</i> -MeAcPh	solide 1672	solide	1550, 1578, 1608	1557	-115	11	10	
<i>p</i> -MeOAcPh	solide 1665	solide	1516, 1570, 1602	—	-149a)	—	—	
<i>p</i> -NO ₂ AcPh	dsCH ₂ Cl ₂ 1696	dsCH ₂ Cl ₂	1602, 1642	1636	-60	14	—	
<i>p</i> -ClAcPh	dsCH ₂ Cl ₂ 1687	dsCH ₂ Cl ₂	1565, 1588, 1623	1608	-79	19	15	
<i>p</i> -MeAcPh	dsCH ₂ Cl ₂ 1682	dsCH ₂ Cl ₂	1562, 1593, 1622	1590	-92	18	17	
<i>p</i> -MeOAcPh	dsCH ₂ Cl ₂ 1677	dsCH ₂ Cl ₂	1544, 1584, 1616	1557	-120	12	23	

a) absence de résonance; b) se décomposent dans CH₂Cl₂.

Le résultat numérique de ces calculs, appliqué aux données du mémoire précédent [1], est présenté dans le tableau 1 et dans la figure 2. Dans la figure 1, nous reproduisons, à titre d'exemple, le spectre d'absorption de la *p*-ClAcPh solide et de ses composés d'addition avec ZnCl_2 et TiCl_4 .

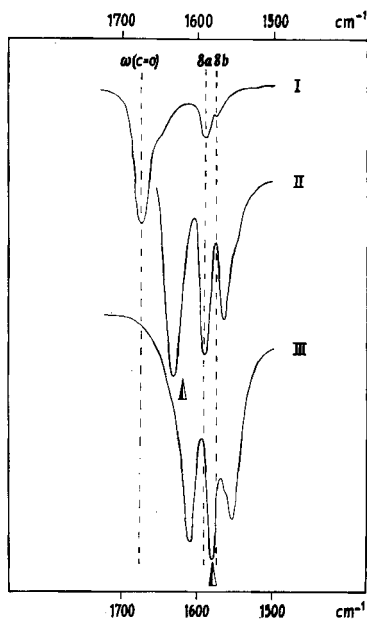


Fig. 1. Spectres d'absorption IR. de la *p*-ClAcPh solide et de ses composés d'addition avec ZnCl_2 et TiCl_4

I: *p*-ClAcPh solide; II: *p*-ClAcPh, ZnCl_2 ; III: *p*-ClAcPh, TiCl_4
La flèche indique $\omega(\text{C}=\text{O} \rightarrow)$ corrigée.

Lorsque la fréquence $\omega(\text{C}=\text{O} \rightarrow)$ corrigée se situe en dehors des fréquences benzéniques, elle est repoussée vers les nombres d'ondes supérieurs ou inférieurs tandis que les fréquences benzéniques se déplacent dans le sens inverse; lorsque la fréquence $\omega(\text{C}=\text{O} \rightarrow)$ corrigée se situe entre deux fréquences benzéniques, elle peut être quelque peu modifiée, mais les fréquences benzéniques s'écartent dans le spectre observé.

Les énergies de couplage $W_{1,3}$ et $W_{2,3}$ entre vibrations carbonyle et benzéniques sont relativement faibles et correspondent à 8–25 cm^{-1} . Il convient cependant de remarquer que les écarts entre les fréquences mesurées et les fréquences calculées sont parfois assez importants et peuvent atteindre 22 cm^{-1} . La théorie appliquée ne saurait donc être considérée comme entièrement satisfaisante.

Cependant, il est remarquable que les valeurs des fréquences carbonyle perturbées, ainsi corrigées, permettent une corrélation linéaire excellente en fonction de la nature des substituants en position *para* des acétophénone complexées, alors que les spectres présentent des difficultés d'interprétation. Aussi, dans la suite il ne sera question que des fréquences $\omega(\text{C}=\text{O} \rightarrow)$ corrigées.

Le phénomène de résonance n'apparaît pas pour les composés $2(p\text{-OHAcPh}), \text{ZnCl}_2$ et $p\text{-MeOAcPh}, \text{TiCl}_4$ (solide). Pour le premier, qui pourrait appartenir à un autre

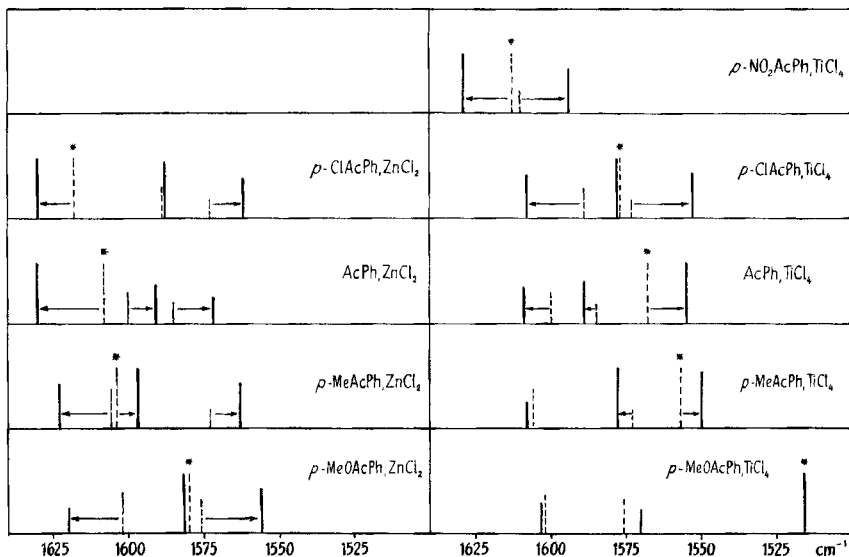
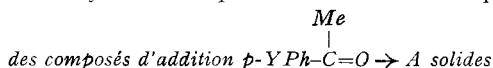


Fig. 2. Fréquences carbonyle et benzéniques en résonance dans les spectres d'absorption



traits pointillés: fréquences des cétones libres.

traits pleins: fréquences en résonance des composés d'addition.

*: $\omega(\text{C=O} \rightarrow)$ corrigée.

groupe ponctuel, seule une molécule où le groupe carbonyle et le noyau benzénique ne se situeraient pas sur le même plan semble expliquer l'absence de résonance. Quant au second, la fréquence $\omega(\text{C=O} \rightarrow)$ est si fortement abaissée ($\Delta\omega = -149 \text{ cm}^{-1}$) qu'elle se trouve trop éloignée des fréquences benzéniques pour qu'il puisse y avoir résonance; par contre, pour ce composé dissous dans CH_2Cl_2 , le relâchement de la liaison $\text{O} \rightarrow \text{A}$, provoqué par le dissolvant, permet à la fréquence $\omega(\text{C=O} \rightarrow)$ de résonner avec les fréquences benzéniques.

2. Corrélation entre fréquences carbonyles et constantes de HAMMETT. - La valeur de la fréquence carbonyle des acétophénone *para*-substituées et de leurs composés d'addition dépend de l'ensemble des forces intramoléculaires, mais surtout, pratiquement, de la constante de force de la liaison $\text{C}=\text{O}$. Cette constante est à son tour essentiellement fonction de la distribution de la densité électronique dans cette liaison, lorsque la fréquence correspondante est suffisamment isolée dans le spectre de vibration [3]. Les facteurs qui influencent principalement cette distribution sont alors les effets inductif et mésomérique.

La liaison carbonyle présente en effet un assez fort moment de dipôle de liaison, estimé à environ 2,5 D, et un moment aromatique de groupe d'environ 3,0 D, avec un déplacement de la charge vis-à-vis de la liaison covalente, dans la direction de l'atome d'oxygène. Par suite de l'introduction dans le noyau benzénique d'un substituant électrophile tel que $-\text{NO}_2$, le nuage électronique s'éloigne de l'oxygène du carbonyle: les électrons libres peuvent alors prendre davantage part à la liaison et l'on tend

quelque peu à passer de l'hybridation sp^2 à sp ; l'ordre de la liaison augmente, ainsi que la fréquence de vibration. En revanche, lorsqu'un substituant nucléophile, tel que $-NH_2$, est fixé sur le noyau benzénique, le nuage d'électrons de la double liaison tend à fuir au-delà de l'atome d'oxygène; l'ordre de la liaison s'abaisse.

Les substituants que nous avons étudiés présentent en général les deux effets inductif et mésomérique, et il en est de même du groupe acétyle. On peut donc s'attendre à des effets importants qui doivent se répercuter aussi bien sur les fréquences des composés d'addition que sur celles des cétones de départ. Il peut se produire, d'autre part, des effets de champ dipolaire et de liaisons hydrogène, qui seront discutés à propos de l'étude des spectres de solutions.

Beaucoup de travaux ont été effectués pour évaluer expérimentalement, de façon semi-quantitative, les effets inductif et mésomérique, et il semble que la propriété physicochimique la plus voisine de ces effets soit la réactivité. C'est le cas, en général, dans les réactions où un substituant est fixé au noyau aromatique [4].

C'est pourquoi les constantes de HAMMETT [5] paraissent pouvoir le mieux être mises en parallèle avec les modifications spectrales dont il est ici question. Beaucoup d'auteurs se sont intéressés à ce problème, et tout récemment THOMPSON [6] a rappelé l'existence de diverses corrélations entre fréquences de vibration et constantes de HAMMETT ou de TAFT.

Tableau 2. Fréquences carbonyle et constantes de Hammett des acétophénonnes para-substituées

Cétone	solide	dans CH_2Cl_2		dans C_6H_6	
	$\omega(C=O)$ (cm^{-1})	$\omega(C=O)$ (cm^{-1})	$\omega(C=O)$ (cm^{-1})	σ_p^+	σ_p
<i>p</i> - NH_2 AcPh	1647 a)	1667	1673	-1,3	
<i>p</i> -OHAcPh	1644 a), 1663	1675	1677	-0,92	
<i>p</i> -MeOAcPh	1665	1677	1682	-0,78	
<i>p</i> -MeAcPh	1672	1682	1687		-0,17
AcPh	1675	1686	1690		0,00
<i>p</i> -ClAcPh	1675	1687	1692		0,23
<i>p</i> - NO_2 AcPh	1691	1696	1701		0,78

a) composés avec liaisons hydrogène.

Tableau 3

Fréquences $\omega(C=O \rightarrow)$ corrigées et constantes de HAMMETT des composés d'addition $p-YPh-C(=O) \rightarrow A$

Cétone	$A = ZnCl_2$ (solide)	$A = TiCl_4$ (solide)	$A = TiCl_4$ (dans CH_2Cl_2)	σ_p^+	σ_p
	$\omega(C=O \rightarrow)_{corr.}$ (cm^{-1})	$\omega(C=O \rightarrow)_{corr.}$ (cm^{-1})	$\omega(C=O \rightarrow)_{corr.}$ (cm^{-1})		
<i>p</i> -MeOAcPh	1580	1516	1557	-0,78	
<i>p</i> -MeAcPh	1604	1557	1590		-0,17
AcPh	1608	1568	—		0,00
<i>p</i> -ClAcPh	1618	1577	1608		0,23
<i>p</i> - NO_2 AcPh	—	1613	1636		0,78

Lorsqu'il existe une interaction de résonance très marquée entre le groupe substituant et le centre de réaction (ici le groupe acétyle), les constantes σ_p de HAMMETT sont remplacées avec avantage par de nouvelles valeurs σ_p^- ou σ_p^+ , tenant compte de cet effet [7]. Pour les substituants fortement électron-donneurs qui renforcent l'effet de $-\text{COCH}_3$, nous utiliserons donc les constantes σ_p^+ .

La comparaison des fréquences carbonyle des acétophénones et de leurs composés d'addition avec σ_p et σ_p^+ est donnée dans les tableaux 2 et 3. Pour les cétones, on observe un bon accord avec les données de divers auteurs [8] [9].

Les droites de régression calculées au moyen de ces valeurs et portées dans la figure 3 sont les suivantes:

	fréquences (cm^{-1})	r	N	P
<i>p</i> -YAcPh dans C_6H_6 :	$\omega = 13 \sigma_p + 1690$	0,993	7	$< 1^0/_{00}$
<i>p</i> -YAcPh dans CH_2Cl_2 :	$\omega = 13 \sigma_p + 1685$	0,988	7	$< 1^0/_{00}$
<i>p</i> -YAcPh solides:	$\omega = 15 \sigma_p + 1676$	0,963	6	$5^0/_{00}$
<i>p</i> -YAcPh, ZnCl_2 solides:	$\omega = 37 \sigma_p + 1609$	0,998	4	$5^0/_{00}$
<i>p</i> -YAcPh, TiCl_4 dans CH_2Cl_2 :	$\omega = 50 \sigma_p + 1597$	0,999	4	$1^0/_{00}$
<i>p</i> -YAcPh, TiCl_4 solides:	$\omega = 61 \sigma_p + 1565$	0,998	5	$< 1^0/_{00}$

$$\text{La valeur des coefficients de corrélation } r = \frac{\Sigma(x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sqrt{\Sigma(x_i - \bar{x})^2 \Sigma(y_i - \bar{y})^2}}$$

(où i varie de 1 à N) montre que, dans tous les cas, on peut admettre la linéarité de la régression avec une limite de confiance toujours inférieure ou égale à $P = 5^0/_{00}$.

On trouve pour les composés solides:

cétone	cétone, ZnCl_2	cétone, TiCl_4
ω_0 1676	1609	1565 cm^{-1}
$d\omega/d\sigma_p$ 15	37	61 cm^{-1}

Il est tout d'abord intéressant de relever que l'effet des substituants en *para* varie dans le même sens dans les cétones et dans les composés d'addition, ce qui confirme bien que l'addition se produit toujours sur le groupe acétyle. Et, d'autre part, les composés d'addition des *p*-hydroxy- et *p*-amino-acétophénones, dont la nature est différente, n'obéissent pas à cette règle.

La valeur $d\omega/d\sigma_p$ augmente fortement avec la présence d'un accepteur et avec l'électronégativité de cet accepteur. On voit donc que, pour une même variation des effets inductif et mésomérique du substituant, l'influence de l'accepteur énergique sur la liaison carbonyle demeure plus forte. L'action de l'accepteur est plus faible pour une acétophénone portant un substituant fortement électron-accepteur ($-\text{NO}_2$) et devient forte pour une acétophénone portant un substituant électron-donneur ($-\text{OCH}_3$), comme le fait prévoir l'hypothèse d'une liaison de l'accepteur par fixation d'électrons libres de l'atome d'oxygène, mode de liaison qui produit un déplacement de charge de même sens – mais plus marqué – que celui provoqué par un substituant nucléophile en position *para*.

Une régression linéaire avec les constantes $\sigma^* \equiv \sigma_I$ de TAFT, mesurant l'effet inductif, ne pourrait s'établir qu'avec $P = 30\%$. Une régression linéaire avec les para-

mètres de résonance $\sigma_R \equiv \sigma_p - \sigma_I$, mesurant l'effet mésomérique, est également moins assurée qu'avec les constantes σ_p et σ_p^+ de HAMMETT ($P = 5^0/_{00}$ au lieu de $1^0/_{00}$). On voit donc que l'effet mésomérique doit jouer le principal rôle, mais que c'est bien l'ensemble des effets inductif et mésomérique qui assure une très bonne régression linéaire.

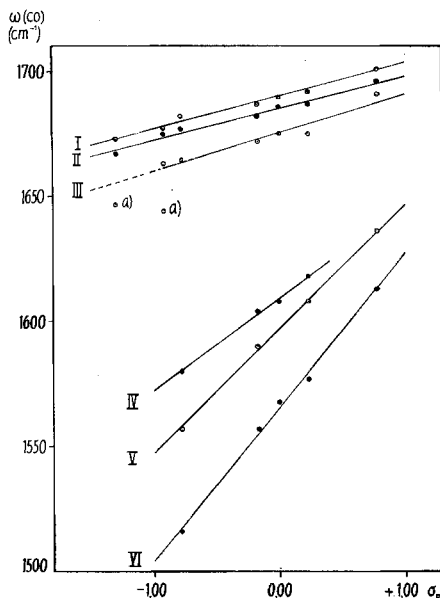


Fig. 3. Variation des fréquences carbonyle d'acétophénonnes para-substituées et de leurs composés d'addition 1:1 avec $ZnCl_2$ et $TiCl_4$ en fonction des constantes σ_p et σ_p^+ de HAMMETT

I *p*-YAcPh dans C_6H_6 ; II *p*-YAcPh dans CH_2Cl_2 ; III *p*-YAcPh solides; IV *p*-YAcPh, $ZnCl_2$ solides; V *p*-YAcPh, $TiCl_4$ dans CH_2Cl_2 ; VI *p*-YAcPh, $TiCl_4$ solides; a) *p*- NH_2 AcPh et *p*-OHAcPh forme I) [10] avec liaisons hydrogène.

Avec les deux substituants très électron-donneurs $-OH$ ($\sigma_p^- = -0,92$) et $-NH_2$ ($\sigma_p^- = -1,3$), la liaison de l'accepteur se produit autrement, et les composés formés échappent à notre régression linéaire.

En effet, $TiCl_4$ provoque sur l'hydroxydérivé un départ de HCl simultanément à la formation de la liaison dative, tandis que $ZnCl_2$ se lie avec deux molécules de cétone [10]. D'autre part, avec l'aminocétone, le pouvoir électron-donneur du substituant dépasse nettement le pouvoir électron-accepteur du groupe acétyle ($\sigma_p^- = 0,87$), et c'est directement sur l'azote de la fonction amine que se fixe $ZnCl_2$.

Quant à l'échec rencontré dans les essais de préparation du composé d'addition entre *p*- NO_2 AcPh et $ZnCl_2$, il s'explique si l'on se rappelle que les deux paires d'électrons libres de l'oxygène du carbonyle sont fortement retenues en présence du substituant très électron-accepteur et que $ZnCl_2$ est un acide de LEWIS relativement faible. D'ailleurs, le composé *p*- NO_2 AcPh, $TiCl_4$ est le moins stable de la série étudiée et se dissout avec décomposition partielle dans CH_2Cl_2 [1].

3. Variation de la fréquence carbonyle lors de la dissolution. - A l'état solide, la liaison carbonyle libre est influencée par des forces électrostatiques intermoléculaires

existant dans le réseau cristallin, qui modifient la constante diélectrique du milieu. Des forces d'attraction entre les dipôles individuels, tels que $\overset{+\delta}{\text{C}}=\overset{-\delta}{\text{O}}$, conduisent à de associations où chaque charge positive induit une petite charge négative additionnelle dans l'atome d'oxygène de la molécule voisine, de sorte que le caractère polaire est accentué; l'ordre de la liaison diminue par rapport à la valeur que nous avons mesurée à l'état gazeux (où la vibration est indépendante des influences d'autres molécules). En plus, les liaisons hydrogène avec le groupe carbonyle de la *p*-NH₂AcPh et de la *p*-OHAcPh (forme I) [10] déterminent un nouvel abaissement de $\omega(\text{C}=\text{O})$.

Dans un dissolvant polaire, l'abaissement de la fréquence $\omega(\text{C}=\text{O})$ vis-à-vis de celle du composé gazeux est déterminée principalement par la constante diélectrique du dissolvant [11]. Cependant, la relation de KIRKWOOD, BAUER & MAGAT [12], basée essentiellement sur un modèle simple de dipôle oscillant dans une cavité sphérique du diélectrique, s'est montrée inadéquate pour un milieu polaire. Les équations de BUCKINGHAM [13], tenant compte également de l'indice de réfraction du dissolvant, représentent une amélioration dans l'étude de la dissolution mais, comme l'ont montré CALDOW & THOMPSON [14], ne prennent pas en considération les interactions spécifiques entre dissous et dissolvant. Or, ces interactions l'emportent souvent sur les effets diélectriques; c'est pourquoi CALDOW & THOMPSON ont proposé d'introduire dans les équations de BUCKINGHAM la constante σ^* de TAFT du dissolvant.

Les fréquences carbonyle des solutions diluées (0,02M) d'acétophénonnes *para*-substituées présentent des élévations moyennes vis-à-vis des cétones solides, d'environ 9 cm⁻¹ (dans CH₂Cl₂) et 14 cm⁻¹ (dans C₆H₆) (voir tableau 2 et fig. 3). Les droites de régression pour ces solutions sont pratiquement parallèles ($d\omega/d\sigma_p = 13 \text{ cm}^{-1}$). Pour les cétones solides la pente est différente ($d\omega/d\sigma_p = 15 \text{ cm}^{-1}$), mais la différence est trop petite pour être significative.

En revanche, pour les solutions des composés d'addition avec TiCl₄ (0,02M dans CH₂Cl₂) l'élévation de la fréquence $\omega(\text{C}=\text{O} \rightarrow)$ vis-à-vis des composés solides est plus marquée et révèle une différence significative entre les pentes des deux droites de régression ($d\omega/d\sigma_p = 61 \text{ cm}^{-1}$ pour les solides et 50 cm⁻¹ pour les solutions). Ces élévations vont de 23 cm⁻¹ (*p*-nitrodérivé) à 41 cm⁻¹ (*p*-méthoxydérivé). A l'état dissous dans ce dissolvant polaire, les liaisons O→A sont donc relâchées, et cela d'autant plus que la perturbation due à l'accepteur est plus marquée. Et, d'autre part, cette interaction avec le dissolvant paraît ne plus dépendre seulement d'effets diélectriques, mais encore de la nature du substituant. Cet effet, qui montre de nouveau la variation de la densité de la charge électrique négative à travers la molécule, confirme, par voie différente, l'hypothèse de CALDOW & THOMPSON [14] sur les interactions spécifiques entre dissous et dissolvant.

On a montré dans le mémoire précédent [1] que les composés d'addition d'acétophénonnes *para*-substituées avec ZnCl₂ et TiCl₄ ne donnent pas de solutions benzéniques et que les mêmes composés d'addition avec ZnCl₂ se décomposent dans CH₂Cl₂.

4. Intensité des bandes carbonyle. - Les spectres d'absorption des composés d'addition des acétophénonnes *para*-substituées indiquent une intensité extrêmement forte du groupe de bandes en résonance contenant la bande carbonyle perturbée.

AUGDAHL & KLAEBOE [15] ont observé une corrélation linéaire de la variation de l'intensité intégrale de la bande carbonyle des aldéhydes vis-à-vis de la bande carbonyle

perturbée de leurs composés d'addition avec I_2 , ICl et IBr , en fonction de $\Delta\omega(C=O)$. MATEOS & coll. [16] ont montré que l'intensité intégrale des bandes carbonyle des dérivés *para*-substitués du benzaldéhyde varie linéairement avec les constantes σ_p de HAMMETT.

L'intensité des bandes carbonyle parturbées des composés d'addition d'acétophénonnes *para*-substituées (obtenue en soustrayant de l'intensité intégrale du groupe de bandes en résonance l'intensité intégrale des bandes benzéniques des cétones de départ) est 3 à 4 fois plus forte que celle des bandes carbonyle libres. D'autre part, la variation de l'intensité de la bande carbonyle est d'autant plus élevée que la perturbation est plus forte.

Cependant, nous n'avons pu observer de corrélation linéaire ni entre les constantes de HAMMETT et l'intensité intégrale de la bande carbonyle des cétones de départ, ce qui confirmerait les résultats obtenus par JONES & coll. [9], ni entre ces constantes et l'intensité intégrale de la bande carbonyle perturbée des composés d'addition.

Nous constatons donc, comme c'est le cas avec d'autres composés d'addition, que plus la liaison est perturbée, plus forte est la variation de moment de dipôle de la molécule au cours de la vibration.

Nous exprimons notre reconnaissance au Fonds FRÉDÉRIC FIRMENICH, géré par la SOCIÉTÉ ACADÉMIQUE DE GENÈVE, dont G. P. R. était boursier au moment des recherches présentées ici.

SUMMARY

The perturbed carbonyl frequencies of the solid adducts of *p*-substituted acetophenones with $ZnCl_2$ and $TiCl_4$ resonating with the 8a and 8b benzene frequencies have been corrected by means of the theory of perturbation of nearly-degenerated levels.

These corrected frequencies $\omega(C=O \rightarrow)$ form an excellent linear regression with the HAMMETT σ_p constants for the *para*-substituents $-NO_2$, $-Cl$, $-H$, $-Me$, $-OMe$. The carbonyl frequencies of the free ketones follow a similar correlation, with inclusion of the *para*-substituents $-OH$ and $-NH_2$. But the presence of an acceptor molecule, linked by a dative bond to the ligand organic molecule, causes an increase of $d\omega/d\sigma_p$, which is more important for the solid state and the strong $TiCl_4$ acceptor than for the solution in CH_2Cl_2 or for the less electronegative $ZnCl_2$.

Laboratoire de Chimie Physique,
Université de Genève

BIBLIOGRAPHIE

- [1] XX^o communication: G. P. ROSSETTI & B. P. SUSZ, *Helv.* 47, 289 (1964).
- [2] H. HERZBERG, *Molecular Spectra and Molecular Structure*, I, p. 282, van Nostrand Cy, 1950.
- [3] L. J. BELLAMY & R. J. PACE, *Spectr. Acta* 19, 1831 (1963).
- [4] L. J. BELLAMY, *The Infra-red Spectra of Complex Molecules*, London et New York 1958, p. 394.
- [5] J. HINE, *Physical Organic Chemistry*, MacGraw-Hill Book Cy New York 1962, p. 85; J. F. BUNNET, *Techn. Org. Chem.*, A. WEISSENBERGER édit., Interscience, New York, VI, p. 213 (1956).
- [6] H. W. THOMSON, *Chim. pure appl.* 7, 13 (1963).
- [7] R. W. TAFT, JR., *J. Amer. chem. Soc.* 79, 1045 (1957).

- [8] A. H. SOLOWAY & S. L. FRIESS, J. Amer. chem. Soc. **73**, 5000 (1951); M. SCROCCO & A. LIBERTI, *Ricerca sci.* **24**, 1687 (1954); N. FUSON, M. L. JOSIEN & E. M. SHELTON, J. Amer. chem. Soc. **76**, 2526 (1954).
- [9] R. N. JONES, W. F. FORBES & W. A. MUELLER, *Canad. J. Chemistry* **35**, 504 (1957).
- [10] J. GÖHRING, G. P. ROSSETTI & B. P. SUSZ, *Helv.* **46**, 2639 (1963).
- [11] H. E. HALLAM, *Unicam Spectrovision* n° 11, p. 1 (1961).
- [12] J. G. KIRKWOOD & R. T. EDWARDS, J. chem. Physics **5**, 14 (1937); E. BAUER & M. MAGAT, *J. Physique Radium* **9**, 319 (1938).
- [13] A. D. BUCKINGHAM, *Proc. Roy. Soc.* **248A**, 169 (1958).
- [14] G. L. CALDOW & H. W. THOMPSON, *Proc. Roy. Soc.* **254A**, 1 (1960).
- [15] E. AUGDAHL & P. KLAEBOE, *Acta chem. scand.* **16**, 1637, 1647 et 1655 (1962).
- [16] J. L. MATEOS, M. J. CERECER & R. CETINA, *Bol. Inst. quim. Univ. nacl. auton. Mex.* **12**, n° 2, 59 (1960).

38. Etudes sur les matières végétales volatiles. CXCIII [1]¹⁾

Stéréochimie conformationnelle des carvomenthols d'après leurs spectres d'absorption infrarouge et leurs spectres de résonance magnétique nucléaire

par Yves-René Naves

(18 XII 63)

La stéréochimie des carvomenthols établie par JOHNSTON & READ [2] et précisée par BOSE [3] en termes de conformation est la suivante, *e* et *a* exprimant respectivement les orientations équatoriale et axiale des substituants du noyau cyclohexanique en conformation chaise:

	F. des dinitro-3,5-benzoates optiquement actifs	CH ₃	OH	isopropyle
carvomenthols	106–107°	<i>e</i>	<i>e</i>	<i>e</i>
néocarvomenthols	129°	<i>e</i>	<i>a</i>	<i>e</i>
isocarvomenthols	111°	<i>a</i>	<i>e</i>	<i>e</i>
néoisocarvomenthols	71–72°	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>e</i>

La nomenclature a été calquée sur celle des menthols.

Etant donné que cette stéréochimie n'est pas généralement acceptée [4] [5] [6], ce qui est la source de confusions, notamment au sujet de la stéréochimie de *p*-menthénols-2 et de *p*-menthadiénols-2, nous avons jugé utile d'étudier les carvomenthols par spectrographies d'absorption infrarouge et de résonance magnétique nucléaire.

L'étude a porté sur le (–)-carvomenthol préparé par la réduction de la carvomenthone au moyen de l'hydrure de lithialuminium, sur le (+)-néocarvomenthol résultant de l'hydrogénation de la même cétone par le nickel de RANEY, et sur le (+)-isocarvomenthol obtenu par l'hydrogénation sur l'oxyde de platine du *cis-p*-menthadiène-1(7),8-ol-2 [7]. Ces produits ont été identifiés à ceux décrits par JOHNSTON & READ par la préparation des dinitro-3,5-benzoates.

¹⁾ Les chiffres entre crochets renvoient à la bibliographie, p. 311.