

172. Sur l'absorption des semicarbazones des cétones terpéniques dans l'ultra-violet

par Yves-René Naves, Juan Alberto Retamar et Armando Italo Ricciardi

(27. VII. 1965)

On sait combien ont été utiles dans des déterminations de structures, les règles empiriques formulées par WOODWARD [1], perfectionnées par d'autres auteurs [2] [3], règles permettant de prédire ou d'interpréter, dans les cas de polyènes conjugués et de cétones éthyléniques conjuguées, la position du maximum de la bande d'absorption de haute intensité. Cette position est calculée d'après le degré de substitution du chromophore $>C=C-C=C<$ ou $>C=C-C=O$, avec une correction dans le cas où

$$\begin{array}{cccc} & | & | & \\ & | & | & \\ & | & | & \end{array}$$

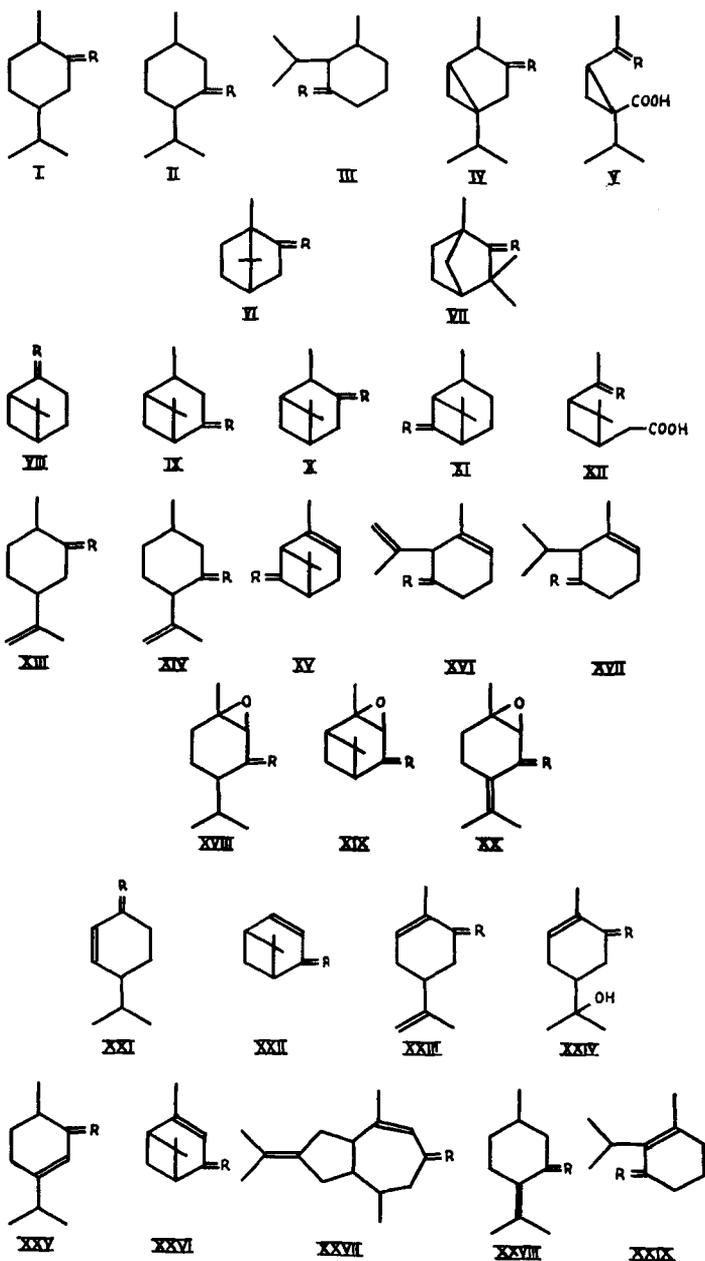
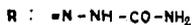
le solvant est autre que l'alcool.

On peut aussi considérer, plutôt que cette bande de transfert électronique (absorption K) des cétones éthyléniques conjuguées, celle de dérivés tels que les semicarbazones ou les dinitro-2,4-phénylhydrazones; l'absorption est déplacée vers le visible et elle est plus intense; la mesure peut être effectuée avec de plus petites quantités de substance. Les dinitrophénylhydrazones peuvent être aisément isolées et caractérisées, par exemple par chromatographie sur plaque ou sur papier, et l'on a établi, à leur sujet, des règles empiriques analogues à celles que nous venons d'évoquer [4].

Certains auteurs (p. ex. [5] [6]) semblent avoir été exagérément pessimistes lorsqu'ils ont noté que la bande K des semicarbazones des cétones éthyléniques conjuguées se place dans une région de longueurs d'onde étroite et se montre peu influencée sinon indépendante de la substitution dans le chromophore par un ou plusieurs groupes alcoyle ou tout autre groupe transparent. L'expérience que nous allons rapporter montre en effet qu'il est possible d'établir, même dans ce cas, des relations entre la position de la bande et certaines particularités du chromophore. Nous avons considéré non seulement des semicarbazones de cétones éthyléniques, mais encore des semicarbazones de cétones possédant en α un cycle d'oxyde d'éthylène.

On a, en effet, déjà considéré les effets bathochromique et hyperchromique de l'hyperconjugaison d'un tel cycle avec un carbonyle adjacent [7]. CROMWELL & GRAFF [8] en ont donné une explication basée sur une représentation, en projection plane, du recouvrement et des interactions de l'orbitale π du carbonyle avec les orbitales hybrides du cycle, à laquelle nous renvoyons. Dans une certaine mesure, les effets optiques sont semblables à ceux que développent les cétones α -insaturées.

Notre intérêt s'est porté tout particulièrement sur les semicarbazones parce qu'elles sont aisées à préparer et à isoler. Des isomérisations en cours de préparation ont rarement été signalées: tout au plus peut-on évoquer, au sujet de dérivés terpéniques, la production de la semicarbazone de l'isopipériténone à partir de la p -menthadiène-1,8-one-5 et celle, du même ordre, de la semicarbazone de la pipéritone à partir de la p -menthène-1-one-5 [9]. Par contre, et le fait est bien connu, les méthodes par les-



Semicarbazone de (-); λ_{max} (-); ϵ (-).

I: carvomenthone; 226,5; 13400 - II: menthone; 227,0; 11700; isomenthone; 226,5; 13900 - III: hexahydrocarquéjone F. 202-203°; 227,5; 16000 - IV: thuyone, α ; 230,0; 13800; β ; 230,0; 12200 - V: acide α -thuyacétonique; 234,0; 14500 - VI: camphre; 226,0; 15900 - VII: fenchone; 225,5; 12850 - VIII: nopinone; 225,0; 20200 - IX: *cis*-verbanone (isoverbanone); 226,0; 16500 -

X: *trans*-pinocamphone; isomère *a* [18]; 230,0; 12 300 – XI: chrysanthanone; 226,0; 12 450 – XII: acide pinonique; 227,0; 14 100 – XIII: *trans*-dihydrocarvone; 227,0; 13 800 – XIV: *cis*-isopulégone; 228,0; 12 700 – XV: chrysanthénone; 218,0; 14 600 – XVI: dihydrocarquéjone; 233,0; 13 500 – XVII: tétrahydrocarquéjone; 230,5; 20 800 – XVIII: époxymenthone F. 186,7°; 222,5 et 10 250; 242,0 et 11 400 – XIX: époxyverbanone F 215°; 225,0 et 12 700; 243 et 15 800 – XX: époxy-1,2-pulégone (lippione); 274,5; 11 900 – XXI: cryptone; 263,0; 24 100 – XXII: apoverbénone; 270,0; 24 150 – XXIII: carvone; 263,0; 23 100 – XXIV: hydroxycarvotanacétone; 262,5; 21 400; XXV: carvénone; 266,5; 29 000 – XXVI: verbénone; 275,5; 18 550 – XXVII: α -vétivone; 270,5; 33 500 – β -vétivone; 271,0; 31 200 – XXVIII: pulégone; 256; 10 800 – XXIX: isotétrahydrocarquéjone; 278,0; 31 000. Non figurée: pipéritone (α); 265; 25 000; (β) 271,0; 16 500.

quelles on obtient des dinitrophénylhydrazones, en présence d'un acide inorganique, sont souvent isomérisantes.

La littérature renferme déjà des relevés de mesures d'absorption effectuées sur des semicarbazones terpéniques [10] [11], tandis que ces mesures ont été englobées dans des relevés plus généraux par d'autres auteurs [3] [6] [12].

Examinons d'abord des semicarbazones de cétones saturées (I à XII). On a relevé que, d'une façon générale, elles présentent un maximum d'absorption entre 226 et 228 nm, avec ϵ compris entre 12 000 et 13 000. Les dérivés de la carvomenthone (I), de la menthone et de l'isomenthone (II) et de l'hexahydrocarquéjone (III) ne montrent pas de caractéristique singulière. Par contre les semicarbazones de thuyones développent un effet bathochromique déjà marqué, qu'on peut expliquer par l'hyperconjugaison du méthyle et par l'influence du cycle propanique dont on sait que les électrons d'insaturation possèdent dans une certaine mesure les caractères d'électrons π [13]. Il semble s'agir alors, et pour partie, d'une bande de transfert électronique non classique, la liaison se produisant, dans l'état excité, entre des atomes non liés dans l'état fondamental (transmission chromolatoire [14], transmission photodesmotique [11]).

La semicarbazone de l'acide thuyacétonique (V) présente une absorption très proche de celles, déjà décrites, des semicarbazones de la carone et de la β -dihydroumbellulone (λ_{max} 235,5 nm; $\epsilon = 13 500$) [15].

Les semicarbazones de la nopinone (VIII), de la *cis*-verbanone (IX) et de l'acide pinonique (XII) ne montrent pas de déplacement appréciable en longueur d'onde, mais l'absorption est nettement renforcée pour les deux premières. Celle de la semicarbazone de la chrysanthanone (XI) présente des valeurs normales. Par contre, le dérivé de la *trans*-pinocamphone (VI) développe un effet bathochromique analogue à celui des semicarbazones de thuyone; l'origine en est évidemment tout autre.

On a suggéré que le cycle butanique posséderait des propriétés auxochromes similaires – quoique moins intenses – à celles du cycle propanique [16], qui pourraient être renforcées par la *gem*-diméthylation par un effet de transmission analogue à celui reconnu au cycle propanique [17]. Nous n'en voyons pas d'effet sensible chez VIII, IX et XII.

Examinons maintenant le cas de semicarbazones de cétones éthyléniques non conjuguées. L'absorption des dérivés de la *trans*-dihydrocarvone (XIII) et de la *cis*-isopulégone (XIV), comparée à celle des semicarbazones de carvomenthone et des menthones ne révèle pas d'écart significatif, tandis que l'absorption du dérivé de la chrysanthénone (XV) montre par rapport à celle de la semicarbazone de la chrysanthanone un effet hypsochromique de 8 à 10 nm en même temps qu'un étalement de la

bande. On peut y voir une superposition d'absorptions dues à l'hyperconjugaison entre la double liaison et le cycle butanique, à la transition photodesmotique entre la double liaison et la liaison $>C=N-$, enfin à la transition relative à $C-N$. Quant aux semicarbazones de la dihydrocarquéjone (XVI) et de la tétrahydrocarquéjone (XVII), leurs absorptions illustrent des transitions photodesmotiques.

L'existence d'un élément époxyde proche du $>C=N-$ entraîne un dédoublement de l'absorption dans les semicarbazones de l'époxymenthone (XVIII) et de l'époxyverbanone (XIX). On peut supposer que l'interaction électrique entre le groupe époxy et le groupe $>C=N-$ dans l'état excité varie avec la conformation, l'effet inducteur du groupe époxy étant nul ou tout au moins très atténué dans l'un des conformères. On devrait donc considérer, en solutions alcooliques, des équilibres entre conformères. Toutefois, un essai de représentation des conformères serait d'une valeur douteuse, car il est possible que l'intervalle $C-C$ dans le chaînon époxydique soit considérablement réduit par rapport à l'intervalle $C-C$ normal, comme c'est le cas dans l'oxyde d'éthylène lui-même.

Ainsi qu'il est bien connu, l'existence d'un chaînon éthylénique en α crée un effet bathochromique marqué. On peut tenter, ainsi qu'on l'a fait pour les cétones, de distinguer les semicarbazones d'après les substitutions portées par le chaînon éthylénique.

La semicarbazone de l'apoverbénone (XXII) montre, par rapport à celle de la cryptone (XXI), un effet bathochromique marqué (7 nm). On peut l'attribuer à l'hyperconjugaison du cycle butanique.

Les semicarbazones, β de la pipéritone, de la verbénone (XXVI), des α - et β -vétivones (XXVII) développent des effets bathochromiques notables. L'ampleur du déplacement, dans le cas du dérivé de la verbénone, est sans doute justiciable de l'explication donnée au sujet de la semicarbazone d'apoverbénone. L'effet est moindre chez les dérivés de carvénone (XXV) et α de la pipéritone.

La semicarbazone de l'isotétrahydrocarquéjone (XXIX) montre l'influence de la multisubstitution du chromophore fondamental, α, β, β . Le dérivé de la pulégone (XXVIII) montre un effet bathochromique faible par rapport à la cétone (λ_{max} 252 nm, ϵ 6800). L'atome d'azote étant plus volumineux que celui de l'oxygène, la perte de planéité en structure *S cis* est accrue et ceci explique le déplacement de l'absorption vers les courtes longueurs d'onde (cfr [15]) et l'affaiblissement de l'absorption.

Avec le nombre très limité d'exemples donnés ici, on remarque que, si la substitution en α n'introduit pas d'effet bathochromique notable, il n'en est pas de même de la substitution β : l'effet est dans ce cas d'environ 7 nm et, avec des substitutions α et β (XXIX), il atteint 15 nm.

La semicarbazone de la lippione (époxy-1,2-pulégone) (XX) développe une absorption de 274,5 nm avec ϵ 11900. Le déplacement bathochromique est de 18,5 nm par rapport à la semicarbazone de pulégone; il est donc du même ordre que ceux constatés entre les dérivés de l'époxy-1,2-menthone et des menthones, entre les dérivés de l'époxyverbanone et de la verbanone. Il s'agit d'un cas caractéristique de conjugaison croisée.

Partie expérimentale. - Les mesures ont été effectuées sur des solutions alcooliques à l'aide d'appareils UNICAM SP 500. Leur précision est de l'ordre de 0,5 nm et, en intensité, de \pm 500.

SUMMARY

The UV. absorptions of semicarbazones of mono- and bicyclic terpene ketons are tabulated. It is possible to correlate structural features with characteristic displacements (shifts) or intensity changes of the absorption, in particular for the semicarbazones of unsaturated ketones and α -epoxy-ketones.

Laboratoires de Recherches de GIVAUDAN,
SOCIÉTÉ ANONYME,
1214 Vernier (Y.R.N.)

«Laboratorio Dr Fester»,
Departamento de Química Orgánica,
Facultad de Ingeniería Química,
Universidad Nacional del Litoral,
Santa Fe (Argentine)
(J.A.R. et A.I.R.)

BIBLIOGRAPHIE

- [1] R. B. WOODWARD, J. Amer. chem. Soc. *63*, 1123 (1941); *64*, 76 (1942).
 - [2] L. F. FIESER & M. FIESER, Natural Products Related to Phenanthrene, 3e éd., pp. 184, 198, Reinhold, New York 1949; Steroids, p. 15, Reinhold, New York 1959; W. F. FORBES & R. SHILTON, J. org. Chemistry *24*, 436 (1959); H. H. JAFFE & M. ORCHIN, Theory and Applications of UV Spectroscopy, p. 198, Wiley, New York 1961.
 - [3] A. I. SCOTT, Interpretation of UV Spectra of Natural Products, p. 211, Pergamon Press, Oxford 1964.
 - [4] R. HEILMANN, G. DE GAUDEMARIS & K. NOACK, Bull. Soc. chim. France *1954*, 997; R. JACQUIER & J. BRUN, *ibid.* *1955*, 1395.
 - [5] H. C. BARANY, E. A. BRAUDE & M. PIANKA, J. chem. Soc. *1949*, 1900.
 - [6] J. P. PHILLIPS, Spectra Structure Correlation, p. 78, Academic Press Inc., New York 1964; J. org. Chemistry *29*, 982 (1964); voy. ég. [3], p. 34.
 - [7] J. D. ROBERTS, W. BENNETT & R. ARMSTRONG, J. Amer. chem. Soc. *72*, 3331 (1958).
 - [8] N. H. CROMWELL & M. A. GRAFF, J. org. Chemistry *17*, 417 (1952).
 - [9] Y. R. NAVES, Bull. Soc. chim. France, *1967*, 1881.
 - [10] C. N. RAO, UV and Visible Spectroscopy. Chemical Applications, p. 31, Butterworths, Londres 1961.
 - [11] E. M. KOSOWER, W. D. CLOSSON, H. L. GOERING & J. C. GROSS, J. Amer. chem. Soc. *83*, 2013 (1961); voy. ég. [3], p. 75.
 - [12] G. A. FESTER, J. A. RETAMAR & A. I. RICCIARDI, Rev. Fac. Ing. Quím. Santa Fe, *26*, 96 (1957); *27*, 23 (1958).
 - [13] Modèle de SUGDEN pour le cyclopropane: S. SUGDEN, Nature *160*, 367 (1947); voy. ég. J. F. MUSIC & F. A. MARTAEN, J. Amer. chem. Soc. *72*, 5256 (1950); «Insaturation» du cyclopropane: A. D. WALSH, Trans. Faraday Soc. *45*, 179 (1949).
 - [14] E. A. BRAUDE, J. chem. Soc. *1949*, 1902.
 - [15] R. H. EASTMAN & S. K. FREEMAN, J. Amer. chem. Soc. *77*, 6643 (1955).
 - [16] J. J. WREN, J. chem. Soc. *1956*, 2208; G. BÜCHI & I. M. GOLDMAN, J. Amer. Chem. Soc. *79*, 4742 (1957).
 - [17] G. W. CANNON, A. A. SANTILLI & P. SHENIAN, J. Amer. chem. Soc. *81*, 1660 (1959).
 - [18] M. DELEPINE & M. BADOCHÉ, Ann. Chim. [12], *3*, 573, 583, 591 (1948).
-