

SPECTRES ELECTRONIQUES DES BASES DE SCHIFF DU  
3-FORMYLGAIAZULENE AVEC DES ANILINES SUBSTITUEES  
ET DES CHLORHYDRATES CORRESPONDANTS.  
UNE APPLICATION DE LA GENERALISATION DE LA REGLE  
DE DEPLACEMENT DE PLATTNER.

R. Fuks\* et G. Chiurdoglu

Université Libre de Bruxelles, Service de Chimie Organique

Faculté des Sciences Appliquées, Laboratoire de Chimie

Alicyclique, Faculté des Sciences.

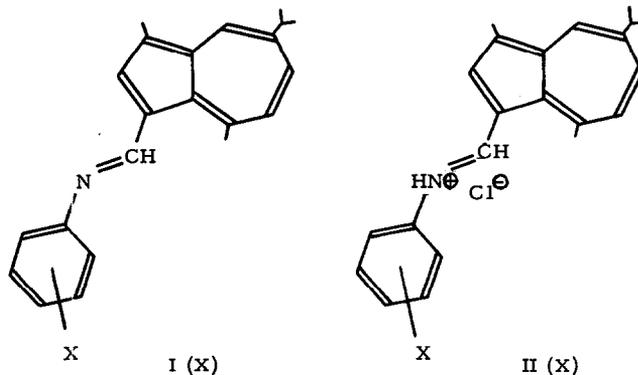
(Received 22 July 1963)

NOUS avons mentionné dans une communication précédente<sup>1, 2</sup>  
la mise au point d'une méthode générale et originale de préparation  
des sels de bases de Schiff et des bases de Schiff libres d'azulènes.  
La réaction a été notamment expérimentée lors de la préparation  
d'une série de 3-(N-phényliminométhyl)-gaiazulènes : I (X)  
substitués dans le noyau benzénique par un groupe X donneur ou  
capteur d'électrons et des chlorhydrates correspondants : II (X).

-----  
\* Adresse actuelle : Union Carbide European Research Associates,  
95 rue Gatti de Gamond, Bruxelles 18, Belgique.

<sup>1</sup> G. Chiurdoglu et R. Fuks, Ind. Chim. Belges 26, 1289 (1961).

<sup>2</sup> R. Fuks et G. Chiurdoglu, Ind. Chim. Belges 27, 541 (1962).  
(Symposium de l'I. U. P. A. C., Bruxelles, Juin 1962).



Une étude des spectres électroniques de ces deux séries de nouvelles substances a été réalisée. En voici les principaux résultats et conclusions.

#### A. Bases de Schiff I (X).

Les spectres d'absorption des bases de Schiff I (X) sont constitués de quatre bandes principales numérotées de BI à BIV et de deux bandes secondaires BIIIa et BIVa. Dans le cas du dérivé non substitué I (H), on observe les  $\lambda_{\max}$  suivantes (solvant : cyclohexane) : BI : 601 m $\mu$  ; BII : 410 m $\mu$  ; BIII : 320 m $\mu$  ; BIIIa : 290 m $\mu$  ; BIV : 251 m $\mu$  ; BIVa : 226 m $\mu$ . Nous avons indiqué dans le tableau 1 les déplacements  $\delta\nu_{\text{BI}}(X)$  et  $\delta\nu_{\text{BII}}(X)$  des bandes I et II des bases de Schiff substituées I (X) par rapport à la base de Schiff non substituée I (H).

1) Bande I : Concernant la bande I, le tableau 1 montre qu'un substituant donneur d'électrons provoque un déplacement bathochrome de la bande I et un substituant capteur d'électrons provoque un déplacement hypsochrome de cette bande. Il existe une relation linéaire entre ce déplacement  $\delta\nu_{\text{BI}}(X)$  et le  $\sigma_X$  de Hammett du substituant X.

Tableau 1.

Déplacement  $\delta\nu_{\text{BI}}(\text{X})$  et  $\delta\nu_{\text{BII}}(\text{X})$  des bandes I et II des bases de Schiff I (X) substituées, par rapport à la base de Schiff I (H).

X = substituant en o, m ou p dans le noyau benzénique

Solvant = cyclohexane

Longueur d'onde  $\lambda$  en  $\mu\text{m}$  ; nombre d'onde  $\nu$  en  $\text{cm}^{-1}$

$$\delta\nu_{\text{BI}}(\text{X}) = \nu_{\text{BI}}(\text{X}) - \nu_{\text{BI}}(\text{H})$$

$$\delta\nu_{\text{BII}}(\text{X}) = \nu_{\text{BII}}(\text{X}) - \nu_{\text{BII}}(\text{H})$$

X	Bande I			Bande II			$\sigma_{\text{X}}$
	$\lambda_{\text{BI}}(\text{X})$	$\nu_{\text{BI}}(\text{X})$	$\delta\nu_{\text{BI}}(\text{X})$	$\lambda_{\text{BII}}(\text{X})$	$\nu_{\text{BII}}(\text{X})$	$\delta\nu_{\text{BII}}(\text{X})$	
H	601	16.640	0	410	24.390	0	0,000
p-OCH <sub>3</sub>	609	16.420	-200	414	24.150	-240	-0,268
p-CH <sub>3</sub>	606	16.500	-140	412	24.270	-120	-0,170
p-Cl	597	16.750	+110	414	24.150	-240	+0,227
p-Br	597	16.750	+110	414	24.150	-240	+0,232
p-COCH <sub>3</sub>	592	16.890	+250	420	23.810	-580	+0,516
p-NO <sub>2</sub>	583	17.150	+510	434	23.040	-1350	+0,778
o-OH	605	16.530	-110	428	23.360	-1030	(-0,357)
o-OCH <sub>3</sub>	604	16.560	-80	407	24.570	+180	
o-CH <sub>3</sub>	604	16.560	-80	408	24.500	+110	
m-OH	601	16.640	0	410	24.390	0	-0,002
m-CH <sub>3</sub>	605	16.530	-110	410	24.390	0	-0,069

(Dans le cas des dérivés substitués en ortho I (o-X),  $\sigma_{o-X} = \sigma_{p-X}$ ).

La droite de régression calculée pour les 12 couples de valeurs est égale à :

$$\delta\nu_{BI}(X) = 0,7 + 561 \cdot \sigma_X \text{ en cm}^{-1} \quad (1)$$

L'écart type S = 55 cm<sup>-1</sup> (ca. 2 mμ).

En négligeant 0,7 dans l'équation (1), on est conduit à une relation linéaire (2) passant par l'origine, avec

$$\rho_{BI}(X) = +561 \text{ cm}^{-1} :$$

$$\delta\nu_{BI}(X) = \rho_{BI}(X) \cdot \sigma_X \quad (2)$$

Par analogie avec les calculs d'orbitales moléculaires effectués par Gerson et Heilbronner<sup>3</sup> sur le phénylazoazulène, l'équation (2) peut être déduite du mécanisme de ces transitions électroniques<sup>4, 5</sup> par un raisonnement théorique simple (voir à ce sujet réf. 6). Si on néglige en première approximation l'effet de conjugaison du substituant, le déplacement spectroscopique observé dépend de la grandeur variable de son effet inductif, effet mesuré ici par le  $\sigma_X$  de Hammett du substituant X dans le noyau benzénique.

Tout comme l'étude spectroscopique des phénylazoazulènes, l'équation (1) fournit une preuve expérimentale

-----  
<sup>3</sup> F. Gerson et E. Heilbronner, Helv. Chim. Acta, **41**, 2332 (1958).

<sup>4</sup> H. C. Longuet-Higgins et R. G. Sowden, J. Chem. Soc. **1952**, 1404.

<sup>5</sup> C. A. Coulson, Proc. Phys. Soc. (London) **A 65**, 933 (1952).

<sup>6</sup> F. Gerson et E. Heilbronner, Helv. Chim. Acta, **42**, 1877 (1959).

quantitative des déductions faites à partir de la généralisation de la règle de Plattner sur la base du modèle M. O.

2) Bande II : D'après le tableau 1, le déplacement  $\delta\nu_{\text{BII}}(\text{p-X})$  toujours bathochrome pour les dérivés I(p-X) et celui observé dans les autres cas permet de décrire la bande II des bases de Schiff I(X) comme une bande K dans la nomenclature de Burawoy<sup>7</sup>. On observe une relation linéaire entre la valeur du déplacement  $\delta\nu_{\text{BII}}(\text{p-X})$  et la valeur absolue du  $\sigma_{\text{X}}$  de Hammett du substituant pour tous les dérivés I(p-X). Le calcul par la méthode des moindres carrés pour les 7 couples de valeurs fournit la corrélation (3), l'écart type  $S = 126 \text{ cm}^{-1}$  (ca. 2  $m\mu$ ).

$$\delta\nu_{\text{BII}}(\text{X}) = 146 - 172 |\sigma_{\text{X}}| \text{ en cm}^{-1} \quad (3)$$

Comme sa position dépend fortement de changements tels, dans le système d'électrons  $\pi$ , qu'ils influencent la conjugaison, le faible déplacement hypsochrome dans les dérivés I(o-CH<sub>3</sub>) et I(o-OCH<sub>3</sub>) est attribué à un écart à la coplanarité entre le noyau phényle et le reste azulénique.

Le déplacement bathochrome anormalement important dans le cas du I(o-OH) ( $-1030 \text{ cm}^{-1}$ ) est attribué à un lien d'hydrogène intramoléculaire entre la paire d'électrons libres de l'atome d'azote et l'hydrogène de OH.

-----

<sup>7</sup> A. Burawoy, J. Chem. Soc. 1939, 1177.

Il découle de tous ces résultats que la bande I des dérivés I (X) doit donc être attribuée à la transition d'un électron  $\pi$  de l'orbitale  $E_9$  vers l'orbitale  $E_{10}$  et on peut supposer que l'électron excité reste localisé dans le noyau azulénique. La bande II doit être attribuée à la transition  $E_9 \rightarrow E_{11}$  et l'électron excité est délocalisé dans l'ensemble du système conjugué.

B. Chlorhydrates des bases de Schiff II (X).

Les chlorhydrates de ces bases de Schiff II (X) manifestent une instabilité en solution éthanolique. Un milieu plus acide (éthanol HCl n) rend ces solutions relativement plus stables. Elles sont plus stables lorsque X est donneur d'électrons que lorsqu'il est capteur d'électrons.

Nous publierons très prochainement la description détaillée de tous les spectres électroniques de ces bases de Schiff et de leur chlorhydrate correspondant, ainsi qu'une interprétation plus complète.