

DETERMINATION DE LA CONFIGURATION DES O-HYDROXYBENZYL-2
CYCLOHEXANOLS PAR SPECTROGRAPHIE INFRAROUGE

Melle Michelle Moreau, MM. Rémi Longerey et Jacques Dreux
Ecole Supérieure de Chimie Industrielle, Laboratoire de Synthèse Organique
93, rue Pasteur, 69-Lyon 7e (France)

(Received 15 June 1965; in revised form 23 September 1965)

Dans une note précédente (1) nous avons signalé l'obtention des deux o-hydroxybenzyl-2 cyclohexanols (II) par diverses réductions de l'hydroxy-12 hexahydro-1, 2, 3, 4, 11, 12 xanthène (I). La stéréochimie de l'hémicétal (I) sera précisée ultérieurement. On isole par chromatographie sur colonne de silice les isomères (II a) F 123° et (II b) F 98° de l'o-hydroxybenzyl-2 cyclohexanol (II).

La spectrographie infrarouge a apporté la confirmation des configurations envisagées pour (II b) et (II a) par l'étude chimique. La détermination de la conformation de l'hydroxyle d'un cyclohexanol en spectrographie infrarouge fait appel soit à la vibration de valence $\nu_{\text{O-H}}$ dans le domaine de fréquence 3750-3150 cm^{-1} (fréquences des OH axiaux, supérieures à celles des OH équatoriaux), travaux de Cole et coll. (2, 3), soit à la vibration de valence $\nu_{\text{C-O}}$ correspondant à la liaison carbone-oxygène de l'hydroxyle, dans le domaine de fréquences 1100-900 cm^{-1} (960-1000 cm^{-1} pour les OH axiaux, 1000-1050 cm^{-1} pour les OH équatoriaux), travaux de Chiurdoglu et coll. (4, 5), Hüchel et coll. (6, 7).

L'examen de ces deux domaines de fréquences suivant la méthode de Chiurdoglu et Masschelein pour le second (5), a porté sur les o-hydroxybenzyl-2 cyclohexanols (II), les o-méthoxybenzyl-2 cyclohexanols (III), le benzylcyclohexane (IV), l'hexahydrobenzyl-2 phénol (V), les benzyl-2 cyclo-

hexanols (VI) et les hexahydrobenzyl-2 cyclohexanols (VII).

Les spectres infrarouge ont été effectués sur un spectrographe à réseaux Perkin-Elmer 125 (8).

Dans la région 1100-900 cm^{-1} , nous avons utilisé des cellules de 0,1 mm d'épaisseur à fenêtre de chlorure de sodium. Les solutions sont obtenues à partir de 100 mg de produit pour 1 cm^3 de solvant. Chaque composé a été étudié en solution dans l'acétone, le tétrachlorure de carbone, le sulfure de carbone et le chloroforme, sauf (III) qui n'a été étudié que dans le tétrachlorure de carbone. Les résultats et les attributions de configurations sont rassemblés dans le tableau I.

Le benzylcyclohexane (IV) nous a permis de constater l'absence de bandes importantes dans la région 1100-900 cm^{-1} , dues au seul squelette hydrocarboné. L'hexahydrobenzyl-2 phénol (V) montre qu'il n'y a pas perturbation de la région spectrale 1100-900 cm^{-1} par la vibration $\nu_{\text{C-O}}$ relative à la liaison carbone aromatique - oxygène phénolique. L'étude des couples cis-trans des benzyl-2 cyclohexanols (VI) et hexahydrobenzyl-2 cyclohexanols (VII), dont les configurations ont été établies par des méthodes chimiques permet de contrôler la méthode et de vérifier les attributions de structure. On observe ainsi une conformation équatoriale majoritaire pour le radical benzyle, correspondant à une conformation axiale des hydroxyles prépondérante chez les dérivés cis. Le passage des o-hydroxybenzyl-2 cyclohexanols (II) aux o-méthoxybenzyl-2 cyclohexanols (III) correspondants complète cette étude par suppression de l'hydroxyle phénolique et maintien de la stéréochimie du cyclohexanol.

Dans la région 3750-3150 cm^{-1} les fréquences ont été mesurées pour des concentrations de l'ordre de $2,5 \cdot 10^{-2}$ mole/litre dans le tétrachlorure de carbone sous une épaisseur de 2 mm, en assimilant les bandes d'absorption $\nu_{\text{O-H}}$ à des courbes de Lorentz, sur les bandes séparées graphiquement. Dans le cas de (III), nous avons utilisé des concentrations de l'ordre de $0,8 \cdot 10^{-2}$ mole/litre sous une épaisseur de 2 cm, dans des cellules à fenêtres de quartz. Les résultats sont rassemblés tableau II.

Les variations de fréquences observées dans ce domaine sont en accord avec les travaux de Cole (23), cependant il est nécessaire d'exa-

miner les deux isomères pour chaque composé, car les $\nu_{\text{O-H}}$ des hydroxy-les axiaux ou équatoriaux sont beaucoup trop voisins pour permettre une attribution de configuration sur un seul isomère.

Le cas des phénols-alcools (II) ne peut être traité avec certitude dans ce domaine, car la vibration $\nu_{\text{O-H}}$ cyclohexanolique apparaît comme un épaulement ou comme un léger maximum vers les hautes fréquences sur le flanc de la bande $\nu_{\text{O-H}}$ phénolique. Les dérivés méthoxy (III), montrent un abaissement des fréquences $\nu_{\text{O-H}}$ cyclohexanoliques, mais la bande de chélation est beaucoup plus intense que dans le cas de (II).

Les hexahydrobenzyl-2 cyclohexanols (VII) ont permis de vérifier si les dilutions utilisées sont suffisantes pour rompre toute liaison hydrogène intermoléculaire, en l'absence de liaison hydrogène intramoléculaire. Boyer et coll. (9) ont récemment étudié les isomères du benzyl-2 cyclohexanol (VI) dans ce domaine de fréquences. Ils attribuent un épaulement sur la bande $\nu_{\text{O-H}}$ vers les basses fréquences à une interaction électrons π aromatiques-hydroxyle, nous obtenons les mêmes spectres. Toutefois une courbe d'absorption analogue est observée dans le cas de l'hexahydrobenzyl-2 cyclohexanol (VII) où une telle interaction est impossible. Il semble que l'interprétation des bandes $\nu_{\text{O-H}}$ des composés de ce type soit délicate.

Signalons pour conclure que nous n'avons pas pu utiliser la spectrographie de R. M. N. pour déterminer la stéréochimie de ces composés, les déplacements chimiques des divers hydrogènes étant beaucoup trop voisins pour permettre des différenciations, encore moins pour des mesures de couplage.

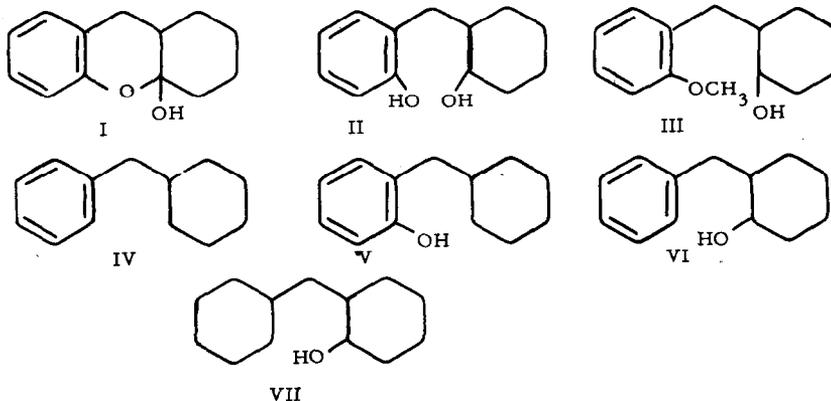


TABLEAU I.

Corps	Constantes	Config.	Fréquences ν_{C-O} cm ⁻¹ (ϵ)				OH
			Acét.	CCl ₄	CS ₂	CHCl ₃	
II a	F = 123°	cis	1053 (45,4)	1051 (35,6)	1051 (25,9)	1051 (25,1)	a
			976 (145,5)	973 (119,8)	972 (98,9)	973 (80,8)	
III a	Eb ₁ =134°	cis	-	975 (79,8)	-	-	a
VI a	Eb _{0,6} =109°	cis	1051 (49,2)	1051 (38,6)	1050 (54,7)	1050 (36,3)	a
			977 (152,6)	973 (112,9)	973 (153,8)	972 (91,2)	
VII a	Eb ₁₄ =150°	cis	979 (195,3)	977 (103,3)	976 (72,7)	976 (65,0)	
			966 (146,6)	962 (92,5)	961 (69,4)	960 (68,2)	
II b	F = 98°	trans	1055 (110,3)	1053 (83,7)	1053 (79,8)	1047 (64,5)	e
			1024 (106,8)	1019 (90)	1018 (88,8)	1019 (76,2)	e
III b	Eb ₁ =134°	trans	-	1030 (94,8)	-	-	e
VI b	F = 77°	trans	1063 (85,2)	1060 (103)	1059 (85,7)	1059 (77,8)	e
			1035 (69,8)	1032 (106)	1031 (90,7)	1030 (82,7)	e
			1028 (62,0)	1027 (108)	1026 (92,20)	1024 (92)	e
VII b	F = 62°	trans	1039 (80,7)	1036 (78,7)	1035 (80)	1031 (83,7)	e
			965 (37,4)	964 (33,3)	964 (34,5)	963 (39,4)	

Corps	Constantes	Config.	Fréquences ν_{C-O} cm^{-1} (ϵ)				OH
			Acét.	CCl_4	CS_2	CHCl_3	
V	F = 65-66°		1065 (26)	1064 (24,3)	1064 (23,1)	1064 (25,6)	
			1038 (37,8)	1038 (25,6)	1038 (27,1)	1037 (31,5)	
			964 (26,4)	961 (17,5)	960 (24,3)	961 (21,6)	
			936 (29,6)	936 (23,3)	934 (21,4)	936 (24,5)	

TABLEAU II.

Composés	Concentration mole/litre	ν_{O-H} cm^{-1}	Attribution OH	OH ₍₁₎
II a	$2,62 \cdot 10^{-2}$	3623	cyclohex.	a
		3606	phénol.	
III a	$0,75 \cdot 10^{-2}$	3617	cyclohex.	a
VI a	$2,75 \cdot 10^{-2}$	3626	cyclohex.	a
VII a	$2,63 \cdot 10^{-2}$	3625	cyclohex.	a
II b	$2,35 \cdot 10^{-2}$	3619	cyclohex.	é
		3600	phénol.	
III b	$0,82 \cdot 10^{-2}$	3611	cyclohex.	é
VI b	$2,67 \cdot 10^{-2}$	3622	cyclohex.	é
VII b	$2,81 \cdot 10^{-2}$	3622	cyclohex.	é
V	$2,94 \cdot 10^{-2}$	3608	phénol.	

(1) axial = a - équatorial = é

REFERENCES

1. R. Quagliaro, M. Moreau et J. Dreux, Compt. Rend., 257, 2843 (1963).
2. A. R. H. Cole et P. R. Jeffries, J. Chem. Soc., 4391 (1956).
3. A. R. H. Cole, P. R. Jeffries et G. T. A. Muller, J. Chem. Soc., 1222 (1959).
4. G. Chiurdoglu, A. Cardon et W. Masschelein, Bull. Soc. Chim. Belg., 68, 388 (1959).
5. G. Chiurdoglu et W. Masschelein, Bull. Soc. Chim. Belg., 70, 307 (1961).
6. W. Hückel et Y. Riad, Ann. Chem., 637, 33 (1960).
7. W. Hückel et J. Kurtz, Ann. Chem., 645, 194 (1961).
8. Le Spectrographe Perkin-Elmer 125 a été mis à notre disposition par M. Mathieu, Centre de Recherches sur la Catalyse, Lyon.
9. M. Boyer, MM. Claudon et J. Lemaire, Bull. Soc. Chim. France., 2152 (1964).