

SPECTRES IR, DANS LA REGION $\delta(\text{CH}_2)$, D'HALOGENOCYCLOHEXANONES ET DE LEURS ANALOGUES α, α' DEUTÉRIÉS IMPLICATIONS CONFORMATIONNELLES*

J. REISSE, J. P. BERVELT, C. CUVELIER, R. OTTINGER et PA. PETERS

Chimie Organique E.P., Université Libre de Bruxelles 50, av. F. D. Roosevelt—Bruxelles 5. Belgique

(Received in France 15 April 1969; Received in the UK for publication 19 June 1969)

Résumé—L'étude, en spectroscopie infrarouge, de la région de vibration $\delta(\text{CH}_2)$ d'une grande série de cyclohexanones et d'halogénocyclohexanones a permis notamment d'attribuer la bande située à $1433 \pm 3 \text{ cm}^{-1}$ (CCl_4) à la vibration du groupe CH_2 situé en position voisine d'un atome d'halogène axial. Cette attribution possède des implications conformationnelles, puisqu'il est possible d'effectuer l'analyse conformationnelle quantitative des 2-chloro-, 2-bromo-, *trans*-2-bromo-5-méthyl-, *cis*-2,6-dichloro- et *cis*-2,6-dibromo-cyclohexanones en se basant sur la mesure de l'intensité intégrée de cette absorption et en se référant à des molécules conformationnellement homogènes en tant que molécules "modèles".

Abstract—This work concerns the IR study of the methylene scissoring vibrations of a large series of cyclohexanones and halogenocyclohexanones. This study permits, more particularly, an assignment of the $1433 \pm 3 \text{ cm}^{-1}$ band (CCl_4) to the CH_2 group vicinal to the axial halogen(s). This assignment makes possible the quantitative conformational analysis of 2-chloro-, 2-bromo-, *trans*-2-bromo-5-methyl-, *cis*-2,6-dichloro- and *cis*-2,6-dibromo-cyclohexanones by measuring the integrated intensity of this absorption and using the *trans*-2,6- or 2,2-dihalogenocyclohexanones as standard molecules.

INTRODUCTION

DURANT ces dernières années, l'étude de la vibration de cisaillement du groupe CH_2 , vibration $\delta(\text{CH}_2)$, a fait l'objet de plusieurs travaux dans notre laboratoire.¹⁻⁴ Les vibrations $\delta(\text{CH}_2)$ présentent la caractéristique de n'être que très faiblement couplées.^{5,6} Cette conclusion se dégage notamment de travaux portant sur le cyclohexane.^{7,8}

En première approximation, on peut donc tenter d'attribuer une bande $\delta(\text{CH}_2)$ à la vibration de cisaillement d'un groupe CH_2 particulier. Cette démarche est d'ailleurs classique puisque l'on associe souvent la présence d'une bande $\delta(\text{CH}_2)$ vers 1420 cm^{-1} à l'existence dans la molécule d'un groupe CH_2 voisin d'une fonction carbonyle.⁵

Nous avons entrepris l'étude systématique de la région $\delta(\text{CH}_2)$ d'une grande série d'halogénocyclohexanones (Fig. 2 et 3) en vue de déceler d'éventuelles conséquences de l'isomérisation chaise—chaise inverse dans ce domaine spectral.

Les premiers résultats de cette étude ont été rendus publics en 1963.⁹ Ils consistaient essentiellement en l'observation d'une disparition d'une bande dans la région $\delta(\text{CH}_2)$ lors de la transition liquide \rightarrow solide et ce, tant pour la 2-chlorocyclohexanone et son homologue 2,6,6-tridéutérié, que pour la 2-bromocyclohexanone (Fig. 2). Nous extrayons la phrase suivante du résumé de la communication: "Comparison between spectra of 2-chlorocyclohexanone and 2-chloro-2,6,6-trideuteriocyclohexanone in

* Article précédent dans la même série: Réf. 12.

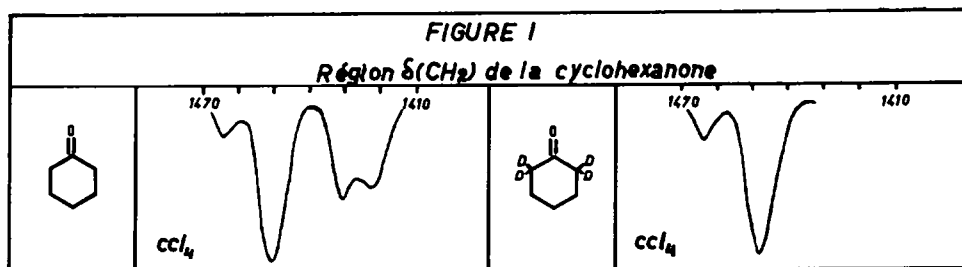
solution, liquid and solid phase indicates clearly that the 1432 cm^{-1} band belongs to the conformation with the chlorine atom in axial position."⁹

Parallèlement à nous, Forel et Petrisans^{10,11} puis Petrisans¹¹ ont également entrepris l'étude de la région spectrale $1400\text{--}1480\text{ cm}^{-1}$ d'une série d'halogénocyclohexanones. Leurs premiers résultats¹⁰ ne semblaient pas en accord avec les nôtres mais la poursuite du travail a conduit Petrisans¹¹ à reconnaître également l'appartenance de la bande $1433 \pm 3\text{ cm}^{-1}$ à la conformation axiale. Une attribution de cette bande à la vibration $\delta(\text{CH}_2)$ d'un groupe CH_2 particulier n'est toutefois pas retenue par Petrisans bien que les résultats obtenus par cet auteur¹¹ prouvent la non intervention du groupe $(\text{CH}_2)_4$ dans le mouvement vibratoire responsable de l'absorption considérée.

Depuis 1963, nous avons accumulé des preuves supplémentaires étayant notre première conclusion. Les résultats de ces travaux ont fait l'objet de plusieurs exposés.¹² L'ensemble des résultats actuellement en notre possession fait l'objet du présent article.

DISCUSSION DES RÉSULTATS

Cyclohexanone. En parfait accord avec des résultats obtenus antérieurement dans notre laboratoire,^{2,3} nous observons, dans la région spectrale $1400\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$, quatre bandes d'absorptions situées respectivement à 1464.0 , 1450.4 , 1430.1 et 1422.2 cm^{-1} (solvant CCl_4) (Fig. 1).



Dans la région proche de 1425 cm^{-1} on attend la bande caractéristique de la vibration $\delta(\text{CH}_2)$ des groupes CH_2 en position 2 et 6. Cette bande apparaît ici dédoublée car la deutériation en position 2 et 6 supprime effectivement deux absorptions (1430.1 et 1422.2 cm^{-1}). L'origine de ce dédoublement n'est pas claire. Toussaint,³ reprenant l'explication proposée par Goldenberg² évoque la possibilité d'une résonance de Fermi entre la vibration $\delta(\text{CH}_2)_a$ et la première harmonique du mode de rocking $\gamma(\text{CH}_2)$ situé vers 730 cm^{-1} . On peut remarquer que ce dédoublement de la bande $\delta(\text{CH}_2)_a$ se retrouve pour la 4-t-butylcyclohexanone (1431 et 1420 cm^{-1}) et la 3-t-butylcyclohexanone (1429 et 1422 cm^{-1}). Par ailleurs, dans le cas de la cyclohexanone, nous avons constaté l'existence de ce dédoublement, tant en phase liquide que solide, les intensités relatives des deux composantes du doublet étant très affectées par le changement d'état.

Rappelons ici une observation déjà ancienne⁴ qui concerne la similitude des effets de solvant ($\nu_{\text{CCl}_4} - \nu_{\text{CHBr}_3}$) observés sur l'une et l'autre composantes du doublet. Ce fait lui aussi est en parfait accord avec un dédoublement de la bande $\delta(\text{CH}_2)_a$.

2-Chlorocyclohexanone (I) et son homologue 2,6,6-trideutérié (II). 2-Bromocyclohexanone (V) et son homologue 2,6,6-trideutérié (VI). Ainsi que nous l'avons dit dans l'introduction, c'est l'étude de ces dérivés qui nous a permis dès 1963, de formuler l'hypothèse d'une différenciation d'une bande $\delta(\text{CH}_2)$, au moins, selon l'orientation axiale ou équatoriale de l'atome de chlore.

La comparaison de I et II dans la région $\delta(\text{CH}_2)$ prouve de manière non ambiguë que seul l'épaulement de plus basse fréquence, situé vers 1420 cm^{-1} , sur le flanc de la bande 1433.7 cm^{-1} est attribuable à la vibration $\delta(\text{CH}_2)_a$. La similitude qui existe dans cette région spectrale entre les spectres de la cyclohexanone et de la 2-chlorocyclohexanone est absolument fortuite. La comparaison entre le spectre de la cyclohexanone et celui de II prouve qu'il existe à 1433.7 cm^{-1} dans le spectre de II une bande sans équivalent dans le spectre de la cyclohexanone. Cette bande disparaît à l'état solide, tout comme la bande 1433.7 cm^{-1} de I. Nous avons répété maintes fois cette expérience et toujours nous avons observé cette disparition de bande. Nous ne voyons pas d'explication à l'observation opposée faite par Forel et Petrisans dans le cas de la 2-chlorocyclohexanone.¹⁰

La disparition de la bande située à $1433 \pm 3 \text{ cm}^{-1}$ (bande que nous appellerons dorénavant β) lors de la solidification conduit tout naturellement à attribuer cette bande à la conformation axiale qui n'existe pas en phase solide.¹³ Les bandes qui disparaissent lors de la cristallisation de la 2-chlorocyclohexanone sont celles qui voyaient leur intensité décroître lorsque l'on augmente la polarité du milieu, en particulier lors du passage solvant non polaire—liquide pur. La nature de la conformation qui existe seule au sein du réseau cristallin (conformation équatoriale) est absolument certaine et reconnue d'ailleurs par plusieurs auteurs.^{10, 13} En ce qui concerne la bande β qui donc appartient à la conformation axiale, son intensité diminue lors du passage $\text{CCl}_4\text{—CH}_2\text{Br}_2$ (le coefficient d'extinction calculé sur la base de la concentration analytique en dérivé I, passant de 65 à 40). Cette observation est en tout point conforme à ce qui a été dit précédemment puisque dans le solvant CH_2Br_2 , la concentration en conformation axiale est moindre que dans le CCl_4 .¹⁴

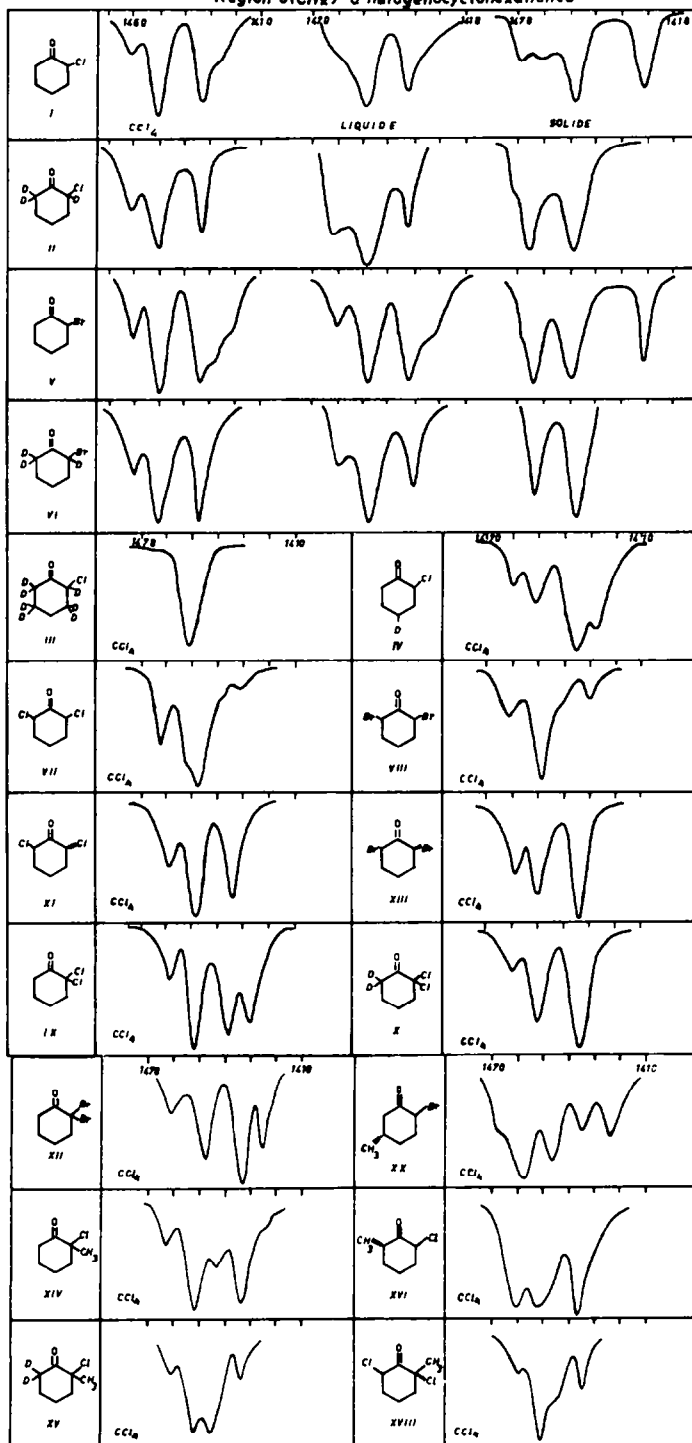
Le comportement décrit pour I et pour II se retrouve quasi identique au niveau de la 2-bromocyclohexanone (V) et de son homologue 2,6,6-trideutérié (VI). Ici à nouveau, la bande β disparaît en phase solide et voit son intensité diminuer lors du passage $\text{CCl}_4\text{—CH}_2\text{Br}_2$ (Fig. 2). Ce comportement confirme l'appartenance de la bande β à la conformation à halogène axial.

2,2-Dichlorocyclohexanone (IX) et son homologue 6,6-dideutérié (X), trans 2,6-dichlorocyclohexanone (XI), 2,2-dibromocyclohexanone (XII), trans 2,6-dibromocyclohexanone (XIII). Ces dérivés existent sous deux conformations de chiralité opposée, indiscernables par spectroscopie IR dans les conditions opératoires utilisées (solvant achiral). Nous décrirons donc ces dérivés comme conformationnellement homogènes. De plus, ils possèdent tous un halogène axial et tous présentent la bande β . Cette observation était l'attribution de la bande β à une conformation possédant un halogène axial.

La 2,2-dichlorocyclohexanone (IX) possède, en plus de la bande β , une bande α , due au groupe $(\text{CH}_2)_6$, située à 1426.7 cm^{-1} . Cette bande disparaît dans le spectre du dérivé dideutérié en position 6 (X) alors que la bande β subsiste.

Dans la région spectrale $1400\text{—}1500 \text{ cm}^{-1}$, le spectre de la 2,2-dichloro-6,6-dideutériocyclohexanone (X) est quasi identique à celui de la trans 2,6-dichlorocyclo-

FIGURE 2
Région $\delta(\text{CH}_2)$ d'halogénocyclohexanones



hexanone (XI). Ce comportement est normal dans le cadre de notre interprétation. Ces deux dérivés (X et XI) ne possèdent pas de groupe CH_2 voisin de la fonction $\text{C}=\text{O}$ (d'où pas de bande α) mais possèdent tous deux un atome de chlore axial (d'où une bande β). La 2,2-dibromocyclohexanone (XII) présente un spectre très semblable à celui de la 2,2-dichlorocyclohexanone (IX) et l'on observe une bande α et une bande β . Nous n'avons pas tenté la préparation du dérivé 6,6-didéutérié correspondant à XII.

Le spectre de la *trans* 2,6-dibromocyclohexanone (XIII) est très semblable, du moins en fréquences, au spectre de l'homologue chloré XI; on peut observer la présence d'une bande β (liée à l'existence d'un halogène axial) et l'absence d'une bande α (justifiable par l'absence de groupe CH_2 voisin de la fonction carbonyle).

Ces cinq dérivés conformationnellement homogènes (IX, X, XI, XII et XIII) présentent une faible variation d'intensité de la bande β lors du passage CCl_4 — CH_2Br_2 . La diminution observée (voir Tableau) est bien inférieure à celle précédemment décrite pour les dérivés I, II, V et VI conformationnellement inhomogènes. Cette observation peut s'expliquer aisément par un double effet de solvant dans le cas des dérivés I, II, V et VI. Le premier effet, que nous qualifierons d'intrinsèque est semblable, probablement, à celui observé sur les dérivés conformationnellement homogènes alors que le second, conformationnel, est lié à la variation de l'équilibre chaise—chaise inverse lors du changement de solvant.

Ainsi donc un ensemble de preuves milite en faveur de l'attribution de la bande β à la conformation possédant un atome d'halogène axial mais rien ne permet d'attribuer cette bande β à l'un des groupes CH_2 situés en position 3, 4 ou 5. Cette démarche pourrait d'ailleurs être sans objet si la notion de vibration localisée devait ne pas être applicable à la vibration responsable de la bande β .

Pour tenter de préciser ce point nous avons préparé un ensemble de dérivés selectivement deutériés et alkylés. Précédemment (9, 15) nous avons émis l'hypothèse que la bande β pouvait correspondre à la vibration $\delta(\text{CH}_2)_4$, tout en signalant l'absence de preuves définitives en faveur de cette attribution.

Attribution de la bande β à la vibration $\delta(\text{CH}_2)_3$ de la conformation à halogène axial

L'étude des dérivés III et IV a permis très aisément d'écarter la possibilité d'une correspondance entre bande β et vibration $\delta(\text{CH}_2)_4$. En effet, la bande β est présente dans IV qui pourtant ne possède pas de groupe CH_2 en position 4. De surcroît, le dérivé III, qui ne possède plus comme seul groupe CH_2 que le méthylène 4, présente une bande à 1450.8 cm^{-1} . Dans ces conditions, les seules attributions, qui demeurent possibles, sont celles qui font correspondre la bande soit à la vibration $\delta(\text{CH}_2)_3$ soit à la vibration $\delta(\text{CH}_2)_5$. L'étude de divers dérivés alkylés des 2-halogénocyclohexanones permet de lever cette dernière ambiguïté.

Signalons tout d'abord, que les spectres des *cis*-4-*t*-butyl-2-chloro (XXII) et *cis*-4-*t*-butyl-2-bromocyclohexanones (XXIV) ne possèdent pas de bande β , ce qui est normal dans le cadre de notre interprétation, puisque l'atome d'halogène est équatorial dans ces dérivés (Tableau 4).

En revanche, le dérivé *trans** XXIII présente une bande β . Cette observation est en parfait accord avec notre attribution antérieure puisque ce dérivé possède un atome

* Nous avons également préparé la *trans* 4-*t*-butyl-2-bromocyclohexanone et son homologue 2,6,6-tridéutérié. Le premier de ces dérivés présente une bande dédoublée à 1425.7 – $1430.9 \text{ (CCl}_4\text{)}$ qui résulte, selon nous, du recouvrement presque total des bandes α et β . Le composé deutérié présente une bande unique à 1432.3 cm^{-1} qui est indiscutablement la bande β .

d'halogène axial. Cette molécule porte un substituant en position 4 et cependant la bande β est présente. Ceci confirme, si besoin en était, que la bande β n'est pas due à la vibration $\delta(\text{CH}_2)_4$.

L'examen de ces dérivés alkylés prouve, de surcroît, que la présence d'un groupe alkyle sur la molécule ne modifie pas les fréquences des vibrations $\delta(\text{CH}_2)$. Dans ces conditions, il devenait intéressant d'étudier la trans-2-bromo-5-méthylcyclohexanone (XX) et son homologue 2,6,6-tridéutérié (XXI), composés que nous avons précédemment étudiés dans la région $\nu(\text{C}=\text{O})$, et pour lesquels le pourcentage de forme diaxiale a été évalué à 40% environ (CCl_4).¹⁶ Un tel pourcentage de conformation axiale doit se marquer dans le spectre IR des dérivés XX et XXI par l'apparition d'une bande β , pour autant que cette bande soit due à la vibration $\delta(\text{CH}_2)_3$. Une bande β d'intensité faible ($\epsilon = 24$) est effectivement observée à 1434.4 cm^{-1} (Fig. 2). Cette dernière expérience prouve la correspondance entre la bande β et la vibration $\delta(\text{CH}_2)_3$.

Dérivés halogénés de la 2-méthylcyclohexanone

Une fois mise en évidence l'existence d'une bande $\delta(\text{CH}_2)$ caractéristique d'un groupe CH_2 voisin d'un atome de chlore ou de brome axial, il était utile de vérifier la généralité de ce comportement. Pour ce faire, nous avons examiné six dérivés α -chlorés de la 2-méthylcyclohexanone (cfr. tableau).¹⁷

Ces dérivés peuvent être considérés, en première approximation, comme conformationnellement homogènes, la conformation à groupe méthyle équatorial étant toujours prépondérante à 90%, au moins.¹⁸

Les dérivés XIV, XV, XVI, XVII, XVIII et XIX (voir tableau 3), présentent tous la bande β , résultat attendu dans le cadre de l'interprétation spectroscopique proposée au cours de ce travail. En effet, tous ces dérivés possèdent un groupe CH_2 en α d'un atome d'halogène axial.

La généralité du phénomène de différenciation de la vibration $\delta(\text{CH}_2)$ caractéristique d'un groupe CH_2 voisin d'un atome d'halogène axial semble très grande puisque nous la retrouvons également dans certaines 2- et 9-halogéno-1-décalones.¹⁹ L'origine de cette différenciation demeure obscure et nous ne voulons formuler aucune hypothèse à ce propos.

Analyse conformationnelle quantitative via l'étude de la bande β

Ainsi donc, la bande β est caractéristique de la conformation axiale. Elle apparaît dans une région spectrale très accessible et n'est pas contaminée par d'autres absorptions, si l'on prend la précaution élémentaire de deutérier tous les dérivés possédant un méthylène libre en α du groupe carbonyle. De plus, les vibrations $\delta(\text{CH}_2)$ étant connues pour être peu couplées et ayant déjà permis des analyses quantitatives précises, par mesure de leurs intensités,⁵ il nous a semblé utile de tenter l'analyse conformationnelle quantitative des dérivés II, VI, VII et VIII via l'étude de l'intensité intégrée de la bande β . La contamination des absorptions α et β rend toute mesure précise d'intensité impossible sur les dérivés I et V.

La comparaison des valeurs d' ϵ de la bande β pour I et II d'une part, V et VI d'autre part permet d'ailleurs d'apprécier l'influence de cette contamination sur l'intensité maximum de l'absorption. Il en va de même, si l'on compare les valeurs d' ϵ de la bande β pour les dérivés IX et X.

L'analyse conformationnelle quantitative par examen de la bande β est basée sur l'application de la relation suivante :

$$A_{\text{xp}}^{\beta} = A_{\text{sp}}^{\beta} \cdot l \cdot C_{\text{a}} \quad (1)$$

où A_{xp}^{β} est l'intensité intégrée expérimentale de la bande β

A_{sp}^{β} est l'intensité intégrée spécifique de la bande β

l est l'épaisseur de la cellule

C_{a} est la concentration en conformation axiale.

La détermination de A_{sp}^{β} exige la mesure de A_{xp}^{β} dans le cas d'un dérivé pour lequel C_{a} est connu. Nous avons déterminé A_{sp}^{β} propre à la vibration $\delta(\text{CH}_2)$ d'un groupe CH_2 voisin d'un atome de chlore axial, par mesure de A_{xp}^{β} des dérivés X et XI, pour lesquels C_{a} est égal à la concentration analytique.

Les deux valeurs de $(A_{\text{sp}}^{\beta})_{\text{Cl}}$ obtenues sont respectivement de 392 et 397 $\text{cm}^{-2} \cdot \text{l} \cdot \text{mole}^{-1}$ selon que l'on étudie X ou XI. Cet accord est excellent et nous prenons pour $(A_{\text{sp}}^{\beta})_{\text{Cl}}$, la valeur moyenne soit 395 $\text{cm}^{-2} \cdot \text{l} \cdot \text{mole}^{-1}$. Par application de la relation (1) au cas de la 2-chlorocyclohexanone-2,6,6- d_3 (II) on obtient $C_{\text{a}} = 65\%$ (solvant CCl_4). Cette valeur est en accord satisfaisant avec les valeurs publiées dans la littérature²⁰ bien qu'elle semble légèrement trop faible.

En prenant la même valeur de $(A_{\text{sp}}^{\beta})_{\text{Cl}}$, nous avons déterminé la valeur de C_{a} pour la *cis*-2,6-dichlorocyclohexanone (VII) en tenant compte de ce que dans la conformation diaxiale, deux groupes CH_2 contribuent à la bande β . On obtient ainsi une valeur de C_{a} égale à 5%, résultat également en accord satisfaisant avec ceux publiés dans la littérature.²¹

La valeur de $(A_{\text{sp}}^{\beta})_{\text{Br}}$ a été obtenue par étude du dérivé XIII, conformationnellement homogène. L'application de l'équation (1) à la 2-bromocyclohexanone-2,6,6- d_3 (VI) donne $C_{\text{a}} = 80\%$. Ici à nouveau l'accord est bon avec d'autres valeurs publiées dans la littérature.^{20, 22}

De même, dans le cas de la *trans*-2-bromo-5-méthylcyclohexanone-2,6,6- d_3 (XXI) on trouve $C_{\text{a}} = 38\%$, valeur en bon accord avec celles obtenues par d'autres méthodes.¹⁶

Nous avons enfin appliqué la relation (1) à la *cis*-2,6-dibromocyclohexanone (VIII) en procédant comme dans le cas de VII, la valeur de $(A_{\text{sp}}^{\beta})_{\text{Br}}$ étant la même que celle utilisée pour l'analyse de VI. Dans le cas de VIII, C_{a} vaut 15% et à nouveau ce résultat semble raisonnable.

Ainsi donc, la bande β permet d'effectuer une analyse quantitative satisfaisante des 2-halogénocyclohexanones. Ce résultat est encourageant, compte tenu de la grande difficulté d'utiliser la spectroscopie IR à des fins d'analyse quantitative, que ce soit dans la région $\nu(\text{C}=\text{O})$,²³ dans la région des vibrations de squelette ou encore des vibrations $\nu(\text{C}-\text{Hal})$.²⁴ Ces difficultés sont toujours dues à la méconnaissance des valeurs vraies des intensités spécifiques et seule l'utilisation de composés "modèle", conformationnellement homogènes permet d'atteindre des valeurs d'intensité spécifique que l'on est amené à postuler identiques aux intensités spécifiques vraies. Pour que l'on puisse valablement utiliser des molécules "modèle", il faut que la vibration étudiée soit peu affectée par la substitution, et que donc, le concept de vibration de groupe lui soit très bien applicable. Il semble que la vibration $\delta(\text{CH}_2)$, mieux que la vibration $\nu(\text{C}=\text{O})$, ou $\nu(\text{C}-\text{Hal})$ satisfasse à cette condition.

Des études complémentaires sont nécessaires pour vérifier la généralité de ces conclusions, mais, dès à présent, il est certain que la valeur de $(A_{sp}^B)_{Cl}$, telle qu'elle a été précédemment déterminée par étude de X et XI, ne peut être appliquée à l'analyse quantitative du dérivé XV alors qu'elle semble applicable au cas du dérivé XVII.¹⁸

TABLE I

Dérivés	No.	Solvant*	ν	ϵ	ν_p	ϵ_p	ν_a	ϵ_a	
2-Chlorocyclohexanone	I	T	1460.5	22	1433.7	65		ép.	
		T	1449.4	74					
		B	1458.5	18	1432.2	40		2ép.	
		B	1448.4	72					
2-Chlorocyclohexanone- 2,6,6-d ₃	II	liquide pur solide	1462.1 1448.0 1465.9 1447.7		1432.4				
				T	1459.0	24	1433.7	37	
				T	1449.2	48			
				B	1461.5	20	1432.0	21	
		B	1457.5	19					
		B	1447.7	53					
2-Chlorocyclohexanone- 2,3,3,5,5,6,6-d ₇	III	T	1450.8	28					
2-Chlorocyclohexanone-4-d ₁	IV	T	1460.1	23	1435.0	58	1428.0	45	
		T	1451.2	41					
2-Bromocyclohexanone	V	T	1459.0	30	1433.2	70	1429	ép.	
		T	1448.4	79			1423	ép.	
		B	1458.0	24	1431.2	51		2ép.	
		B	1446.9	79					
2-Bromocyclohexanone-2,6,6-d ₃	VI	liquide pur solide	1458.1 1447.5 1462.8 1447.4		1430.4				
				T	1459.0	23	1432.7	48	
				T	1450.4	48			
		B	1457.5	24	1430.7	40			
		B	1448.4	54					
cis-2,6-Dichlorocyclohexanone	VII	T	1462.0	34	1430.7	5			
		T	1447.4	63					
		B	1460.0	32					
		B	1445.7	66					
cis-2,6-Dibromocyclohexanone	VIII	T	1461.5	23	1430.2	17			
		T	1448.9	77					
		B	1459.5	27	1429.0	11			
		B	1447.4	79					

TABLE I (cont.)

Dérivés	No.	Solvant*	ν	ϵ	ν_{β}	ϵ_{β}	ν_{α}	ϵ_{α}
2,2-Dichlorocyclohexanone	IX	T	1459.0	29	1435.3	70	1426.7	54
		T	1448.9	89				
		B	1457.0	28	1434.1	61	1424.2	48
		B	1447.7	77				
2,2-Dichlorocyclohexanone-6,6-d ₂	X	T	1459.5	24	1433.7	56		
		T	1450.5	46				
		B	1457.5	25	1432.2	53		
		B	1448.7	49				
<i>trans</i> -2,6-Dichlorocyclohexanone	XI	T	1458.5	36	1433.7	53		
		T	1448.4	73				
		B	1457.0	33	1432.2	51		
		B	1447.4	67				
2,2-Dibromocyclohexanone	XII	T	1461.3	22	1432.8	93	1424.8	63
		T	1447.6	71				
		F	1459.5	23	1431.3	81	1421.4	53
		B	1446.5	70				
<i>trans</i> -2,6-Dibromocyclohexanone	XIII	T	1458.2	40	1434.0	86		
		T	1450.1	64				
		B	1455.8	36	1432.2	75		
		B	1448.2	59				
2-Chloro-2-méthylcyclohexanone	XIV	T	1463.2	—	1433.1	75	1422.4	
		T	1452.1	—				
		T	1443.7	—				
		B	1462.0	—	1431.3	62	1419.6	
		B	1451.1	—				
		B	1442.7	—				
2-Chloro-2-méthylcyclohexanone-6,6-d ₂	XV	T	1460.5	—	1433.3	36		
		T	1452.5	—				
		T	1445.4	—				
		B	1459.9	—	1432.2	33		
		B	1450.9	—				
		B	1445.6	—				
<i>trans</i> -2-Chloro-6-méthylcyclohexanone	XVI	T	1457.0	—	1432.0	56		
		T	1448.0	—				
<i>trans</i> -2-chloro-6-méthylcyclohexanone-2,6-d ₂	XVII	T	1459.8	—	1436.8	52		
		T	1452.3	—				
		B	1458.2	—	1435.2	44		
		B	1450.1	—				
<i>trans</i> -2,6-Dichloro-2-méthylcyclohexanone	XVIII	T	1460.0	—	1434.7	40		
		T	1451.6	—				
		T	1445.0	ép.				
		B	1460.0	ép.	1433.1	37		
		B	1449.6	—				

TABLE I (cont.)

Dérivés	No.	Solvant*	ν	ε	ν_p	ε_p	ν_n	ε_n
<i>trans</i> -2,6-Dichloro-2-méthylcyclohexanone-6-d ₁	XIX	T	1462.5	—	1434.3	33		
		T	1449.1	—				
		B	1460.6	—	1433.0	33		
		B	1448.5	—				
<i>trans</i> -2-Bromo-5-méthylcyclohexanone	XX	T	1457.2	—	1434.4	26	1423.5	34
		T	1446.4	50				
<i>trans</i> -2-Bromo-5-méthylcyclohexanone-2,6,6-d ₃	XXI	T	1456.7	—	1434.4	20		
		T	1445.9	36				
<i>cis</i> -2-Chloro-4-t.butylcyclohexanone	XXII	T	1463.8	—			1429.0	37
		T	1449.8	40				
<i>trans</i> -2-Chloro-4-t.butylcyclohexanone	XXIII	T	1452.5	—	1435.0	—	1425	ép.
<i>cis</i> -2-Bromo-4-t.butylcyclohexanone	XXIV	T	1463.0	—			1428.8	39
		T	1449.1	40				

* T: tétrachlorure de carbone.

B: bromure de méthylène.

Note ajoutée lors de la correction du manuscrit.

Ce travail étant achevé, nous avons obtenu grâce à l'amabilité du Professeur H. Bodot et du Docteur L. L. Pizzala un échantillon de 2-chlorocyclohexanol-3,3,6,6-d₄. L'oxydation de ce composé par la méthode de Jones nous a fourni la 2-chlorocyclohexanone-3,3,6,6-d₄ (XXV). Les bandes α et β sont absentes, ce que confirme de manière univoque nos conclusions. En solvant CCl₄, seule subsiste une absorption principale ($\nu = 1449.2 \text{ cm}^{-1}$, $\varepsilon = 35$), flanquée d'un épaulement ($\nu = 1455.6 \text{ cm}^{-1}$).

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Les spectres IR ont été relevés sur un appareil Perkin Elmer 521. Les concentrations des solutions sont de l'ordre de 0.15 mole/litre. Les halogénocétone I, II, V à X, XIII à XXII ainsi que XXIV ont été préparées précédemment dans le laboratoire.^{19, 23}

Cyclohexanone-4-d₁. Ce dérivé a été préparé par réduction du 4-iodocyclohexanol par la poudre de zinc en milieu acide acétique deutérié (CH₃COOD).²³ suivie d'une oxydation par l'anhydride chromique, en présence d'acétone. La préparation du 4-iodocyclohexanol a été effectuée selon.^{26, 27} La réduction a été effectuée dans les conditions suivantes: 10 g de 4-iodocyclohexanol sont ajoutés à une suspension de 10 g de poudre de zinc dans 50 ml d'acide monodeutéroacétique. On porte prudemment à l'ébullition; celle-ci est maintenue pendant 1 heure. Le milieu réactionnel est ensuite dilué par une solution aqueuse de chlorure de sodium, extraite par l'éther, lavé à la soude, puis à l'eau, séché, concentré et traité par 2.5 g d'hydrure de lithium-aluminium. Après traitement usuel et distillation on obtient 7.2 g de cyclohexanol-4-d₁. L'alcool est ensuite oxydé par l'anhydride chromique en présence d'acétone.

La spectrométrie de masse indique les pourcentages de deutériation suivants: $d_0 = 26\%$, $d_1 = 68\%$, $d_2 = 6\%$.

Cyclohexanone-2,2,3,3,5,5,6,6-d₈. La cétone 3,3,5,5-d₄ a été préparée au départ de la 4-hydroxycyclohexanone d'après la méthode décrite par Seibl et Gauman.²⁸ La spectrométrie de masse indique les pourcentages de deutériation suivants: $d_2 = 3\%$, $d_3 = 15\%$, $d_4 = 81\%$. Cette cétone a ensuite été deutériée en α, α' du carbonyl par échange dans D₂O.

2-Chlorocyclohexanone-2,3,3,5,5,6,6-d₇ (III) et 2-chlorocyclohexanone-4-d₁ (IV). Les dérivés III et IV ont été préparés au départ des cétones parentes suivant la méthode utilisée pour la 2-chlorocyclohexanone.²³

Toutefois le dérivé III a été purifié par chromatographie en phase gazeuse préparative à l'aide d'un appareil Aerograph Autoprep 700 dans les conditions suivantes : colonne Carbowax 20M à 20 %, longueur : 2.1 m, température de colonne 125°, température de la tête d'injection 160°. La chromatographie en phase gazeuse analytique, dans les conditions utilisées précédemment,²³ indique la présence d'environ 3% d'impureté dans le dérivé IV.

Le dérivé III par contre apparaît comme pur en chromatographie gazeuse. Le spectre de RMN de III (relevé sur un Varian A60) indique un taux de deutération en les positions 2 et 6 supérieur à 95%.

trans-2,6-Dichlorocyclohexanone (XI). Ce dérivé a été préparé suivant la méthode décrite par Dang Quoc Quan.²⁹ F. 7-8° (litt.²⁹ 8°). La chromatographie gazeuse indique la présence d'environ 2% d'impuretés.

2,2-Dibromocyclohexanone (XII). Ce dérivé a été préparé suivant la méthode décrite par Corey.³⁰ F. 48.5° (litt.³⁰ 47.5°-49°).

trans-2-Chloro-4-t-butylcyclohexanone (XXIII). Ce dérivé a été préparé par action du chlore sur la cétone en solution dans le tétrachlorure de carbone. L'isomère trans a été isolé et purifié par distillation fractionnée.³¹

L'identification et l'estimation de la pureté de ce produit a été effectuée par RMN.

RÉFÉRENCES

- ¹ G. Chiurdoglu, Th. Doehaerd et B. Tursch, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1322 (1960).
- ² C. Goldenberg, Thèse, Bruxelles (1960).
- ³ A. Toussaint, Thèse, Montpellier (1963).
- ⁴ G. Chiurdoglu, J. C. Celotti et J. Reisse, *Tetrahedron Letters* 1577 (1963).
- ⁵ R. N. Jones et C. Sandorfy, *Technique of Organic Chemistry* (Ed. A. Weissberger) Vol. IX. Interscience, New York (1956).
- ⁶ R. N. Jones, B. Nollin et A. H. R. Cole, *J. Am. Chem. Soc.* 74, 5662 (1952).
- ⁷ H. Takahashi, T. Shinamouchi, K. Fukushima et T. Miyazawa, *J. Mol. Spect.* 13, 43 (1964).
- ⁸ M. Larnaudie, Thèse, Paris (1953).
- ⁹ J. Reisse et G. Chiurdoglu, XIX *International Congress of Pure and Applied Chemistry Abstract A*, p. 145. Londres (1963).
- ¹⁰ M. T. Forel et J. Petrisans, *J. Chim. Phys.* 625 (1966).
- ¹¹ J. Petrisans, Thèse, Bordeaux (1968).
- ¹² Centre d'Etude Nucléaire de Grenoble, 10 juin (1966); Faculté des Sciences de Montpellier, 15 avril.
- ¹³ K. Kozima et Y. Yamanouchi, *J. Am. Chem. Soc.* 81, 4159 (1959).
- ¹⁴ J. P. Bervelt, Thèse en cours.
- ¹⁵ J. Reisse, Thèse, Bruxelles (1964).
- ¹⁶ N. L. Allinger, J. Allinger, L. E. Geller et C. Djerassi, *J. Org. Chem.* 25, 6 (1960).
- ¹⁷ P. A. Peters, R. Ottinger, J. Reisse et G. Chiurdoglu, *Bull. Soc. Chim. Belg.* 77, 407 (1968).
- ¹⁸ P. A. Peters, Thèse en cours
- ¹⁹ C. Cuvelier, Thèse en cours
- ²⁰ E. L. Eliel, N. L. Allinger, S. J. Angyal et G. A. Morrison, *Conformational Analysis*. Wiley, New York (1965).
- ²¹ Dang Qhoc Quan, *C.R. Acad. Sci., Paris* 252, 2247 (1961).
- ²² E. W. Garbisch, *J. Am. Chem. Soc.* 86, 1780 (1964).
- ²³ J. P. Bervelt, R. Ottinger, P. A. Peters, J. Reisse et G. Chiurdoglu, *Spectrochim. Acta* 24A, 1411 (1968).
- ²⁴ J. Petrisans, R. Ravelojaona et J. Deschamp, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1249 (1967).
- ²⁵ C. G. Macdonald, J. S. Shanon et G. Sugowdz, *Tetrahedron Letters* 807 (1963).
- ²⁶ N. A. Nelson et G. A. Mortimer, *J. Org. Chem.* 22, 1146 (1957).
- ²⁷ L. N. Oweh et P. A. Robins, *J. Chem. Soc.* 320 (1949).
- ²⁸ J. Seibl et T. Gauman, *Monatsh* 95, 166 (1964).
- ²⁹ Dang Quoc Quan, *Etude chimique et physicochimique des α -dichlorocyclohexanones*, no. N.T. 120. Publications Scientifiques et Techniques du Ministère de l'Air Paris XV^e.
- ³⁰ E. J. Corey, *J. Am. Chem. Soc.* 75, 3297 (1953).
- ³¹ N. L. Allinger, J. Allinger, L. A. Freiberg, R. F. Czaja et N. A. LeBel, *Ibid.* 82, 5876 (1960).