

# ÉTUDES DES VIBRATIONS DE "CISAILLEMENT" $\delta(\text{CH}_2)$ DES GROUPEMENTS MÉTHYLÈNE DE DERIVÉS DE LA CYCLOHEXANONE ET DE LA TERTIOBUTYL-4 CYCLOHEXANONE

J. PETRISSANS\* et J. DESCHAMPS

Laboratoire de Chimie Structurale associé au C.N.R.S., Faculté des Sciences de Pau,  
B.P. : 290, 64-PAU, France

(Received in France 7 July 1969; Received in the UK for publication 13 August 1969)

**Résumé**—Les spectres de vibration de la cyclohexanone, de la tertiobutyl-4 cyclohexanone et de leurs dérivés  $\alpha$ -halogénés sont analysés pour la région spectrale comprise entre 1400 et 1500  $\text{cm}^{-1}$ . Une attribution des vibrations de "cisaillement"  $\delta(\text{CH}_2)$  des groupements méthylène de ces molécules est proposée.

**Abstract**—The vibrational spectra of cyclohexanone, t-butyl-4 cyclohexanone and some halogenated derivatives have been investigated between 1400 and 1500  $\text{cm}^{-1}$ . An assignment of bending modes of the  $\text{CH}_2$  groups is proposed.

## INTRODUCTION

DANS le cadre d'une étude d'ensemble des spectres de vibration de la cyclohexanone et de ses dérivés  $\alpha$ -halogénés,<sup>10,16</sup> nous avons effectué une analyse détaillée des spectres de ces composés pour la région spectrale comprise entre 1400 et 1500  $\text{cm}^{-1}$ , domaine de fréquences où se situent les vibrations de cisaillement  $\delta(\text{CH}_2)$  des groupements méthylène.

L'étude des vibrations  $\delta(\text{CH}_2)$  de la cyclohexanone a été abordée par Chiurdoglu *et al.*<sup>4,5,11,17</sup> puis reprise par Toussaint.<sup>21</sup> Les conclusions essentielles qui se dégagent de ces différents travaux sont les suivantes :

Par analogie avec les résultats obtenus pour les stéroïdes,<sup>13</sup> les vibrations  $\delta(\text{CH}_2)_a$  des groupements méthylène voisins de la fonction cétonique sont attendues vers 1420  $\text{cm}^{-1}$ . La présence de deux bandes à 1420 et 1430  $\text{cm}^{-1}$  serait due à l'existence d'une résonance de Fermi entre la vibration  $\delta(\text{CH}_2)_a$  commune aux deux groupements et l'harmonique d'une vibration<sup>†</sup> fondamentale située vers 730  $\text{cm}^{-1}$ .<sup>11</sup>

La bande à 1450  $\text{cm}^{-1}$  correspondrait aux vibrations  $\delta(\text{CH}_2)$  des groupements méthylène situés en position  $\beta$  et  $\gamma$ .<sup>21</sup> Notons que cette attribution supposerait l'absence de couplage entre les groupements méthylène et conduirait à admettre que les vibrations  $\delta(\text{CH}_2)$  sont peut sensibles à l'influence du carbonyle.

La bande de faible intensité située à 1463  $\text{cm}^{-1}$  peut être associée à une vibration harmonique ou de combinaison.<sup>21</sup>

Il apparaît donc que sur les quatre bandes observées vers 1450  $\text{cm}^{-1}$ , deux absorptions peuvent être associées aux vibrations  $\delta(\text{CH}_2)$  des groupements méthylène de la cyclohexanone et les deux autres à l'existence "d'artefacts" spectroscopiques.

\* Ce travail est extrait de la Thèse de Doctorat d'Etat de J. Petrisans (C.N.R.S. A.O. 2396)—Bordeaux Avril (1968).

† Il correspond sans doute à cette vibration la bande relevée à 748  $\text{cm}^{-1}$  dans le spectre de la cyclohexanone.

Il nous a semblé utile de reprendre un examen d'ensemble de tous les problèmes posés par les vibrations de cisaillement  $\delta(\text{CH}_2)$ , en y apportant les résultats expérimentaux concernant une dizaine de dérivés halogénés de la tertio-butyl-4 cyclohexanone.

L'étude des dérivés  $\alpha$ -halogénés présente a priori une difficulté lorsque la cyclohexanone ne porte pas de groupe tertio-butyle en position 4. L'existence d'une isomérisie de rotation peut en effet donner lieu à une surabondance de fréquences et par suite de la complexité des massifs d'absorption observés vers  $1450 \text{ cm}^{-1}$  rendre l'interprétation plus délicate.

Cette complexité est encore accrue, pour l'état solide, sans doute par des "effets de cristal", au point de rendre pratiquement inutilisables les documents expérimentaux. Signalons à ce sujet qu'une rédaction ambiguë dans une publication antérieure à laquelle a participé l'un de nous<sup>10</sup> et qui visait essentiellement à signaler cette difficulté propre à l'étude de l'état solide, est apparue à tort comme contredisant l'affirmation de Reisse et Chiurdoglu<sup>17</sup> concernant l'éventuelle disparition de la bande à  $1434 \text{ cm}^{-1}$ , pour la chloro-2-cyclohexanone. Au stade actuel de nos résultats portant sur divers dérivés chlorés en  $\alpha$ , il nous paraît impossible de proposer une explication des spectres concernant l'état solide.

L'analyse des spectres des dérivés halogénés de la tertio-butyl-4 cyclohexanone, composés qui de par leur constitution ne peuvent présenter d'ambiguïté conformationnelle, apparaissait donc souhaitable. Elle nécessite cependant l'identification préalable des bandes d'absorption propres aux vibrations de déformation  $\delta(\text{CH}_3)$  qui se situent dans le même domaine de fréquences. Cette identification s'étant avérée relativement aisée, il a été possible, à partir d'une analyse comparative entre les homologues ne différant que par le groupe tertio-butyle en position 4 de proposer une attribution pour les vibrations  $\delta(\text{CH}_2)$ .

Comme nous terminions la rédaction de ce mémoire, nous avons eu communication avant publication d'un article de Reisse,\* Chiurdoglu *et al.*<sup>18</sup> traitant des problèmes posés par l'attribution des vibrations de "cisaillement"  $\delta(\text{CH}_2)$  des groupements méthylène de cyclohexanones halogénées et deutériées. Les conclusions de ces auteurs rejoignent certaines des nôtres; nous les reprendrons au cours de la discussion.

#### *Analyse des spectres de la Tertio-butyl-4 cyclohexanone et de ses dérivés $\alpha$ -Halogénés*

##### *Identification des bandes correspondant aux vibrations de déformation $\delta(\text{CH}_3)$*

Les spectres de la cyclohexanone et de la tertio-butyl-4 cyclohexanone ont été reproduits sur la Fig. 1.

On peut constater que les quatre bandes d'absorption de la cyclohexanone se retrouvent sensiblement à la même fréquence dans le spectre de la tertio-butyl-4-cyclohexanone.

Les quatre bandes supplémentaires observées pour ce dernier composé à 1480, 1470, 1395,  $1368 \text{ cm}^{-1}$  et absentes des spectres des dérivés halogénés de la cyclohexanone, se retrouvent très fixes en position pour tous les dérivés halogénés de la cétone t-butylée (Tableau 1). Elles correspondent donc sans aucun doute aux vibrations

\* Nous remercions très vivement le Docteur Reisse pour cette communication avant publication.

$\delta(\text{CH}_3)$  des groupements méthyle du groupe  $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ . Notons par ailleurs que cette attribution rejoint celle proposée par Forel<sup>9</sup> pour diverses molécules méthylées.

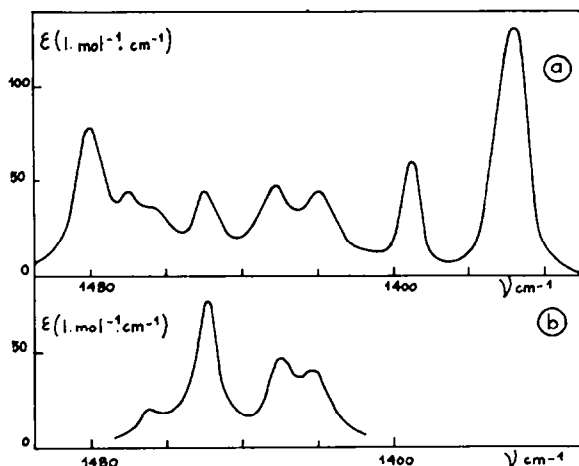


FIG. 1 Spectres infrarouges de la tertibutyl-4 cyclohexanone a et de la cyclohexanone b

#### Bandes provenant des vibrations de cisaillement $\delta(\text{CH}_2)$

Les quatre suites à  $1479 \pm 2$ ,  $1471 \pm 1$ ,  $1397 \pm 3$  et  $1370 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$  (parties  $I_A$  et  $I_C$  du Tableau 1) étant affectées aux vibrations  $\delta(\text{CH}_3)$ , il subsiste pour les différents composés plusieurs bandes d'absorption attribuables aux vibrations de déformation  $\delta(\text{CH}_2)$  (partie  $I_B$  du tableau).

L'examen du tableau  $I_B$  permet de faire les remarques suivantes: (a) seule la t-butyl-4 cyclohexanone possède 4 bandes d'absorption. (b) Parmi les différents dérivés  $\alpha$ -halogénés, seuls les composés ayant un groupement  $\text{CH}_2$  en  $\alpha$  du carbonyle présentent une bande à  $1427 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$ . On est donc conduit, en accord avec Reisse Chiurdoglu *et al.*<sup>18</sup> à affecter cette absorption à la vibration  $\delta(\text{CH}_2)_\alpha$ , attribution qui confirme et généralise celle déjà proposée par Jones<sup>13</sup> pour les stéroïdes. (c) Les dérivés halogénés peuvent être classés en trois familles:

Les composés de la première famille n'ont aucun atome d'halogène en position axiale (cétone  $\text{II}_b$ , IV, V); ils présentent deux bandes d'absorption à  $1461 \pm 2$  et  $1449 \pm 1 \text{ cm}^{-1}$ , fréquences qui correspondent en fait à celles de la t-butyl-4-cyclohexanone (cétone I), pour la même région. Il apparaît donc que les atomes d'halogène, placés en position équatoriale, n'ont pratiquement aucune influence sur les fréquences des deux bandes de la t-butyl-4-cyclohexanone situées à  $1450$  et  $1463 \text{ cm}^{-1}$ .

La seconde famille rassemble les dérivés possédant un seul atome d'halogène en position axiale (cétones  $\text{II}_b$ , III, VI). Elle se caractérise par l'existence de deux suites à  $1458 \pm 1$  et  $1434 \pm 1 \text{ cm}^{-1}$  qu'il semble raisonnable de faire correspondre aux deux suites de la première famille, c'est-à-dire au doublet  $1463\text{--}1450 \text{ cm}^{-1}$  de la t-butyl-4-cyclohexanone. On est donc conduit à admettre que l'introduction d'un atome d'halogène en position axiale se traduit par un déplacement des deux bandes du doublet de la t-butyl-4-cyclohexanone, l'abaissement de fréquence observé pour la bande à  $1450 \text{ cm}^{-1}$  (environ  $16 \text{ cm}^{-1}$ ) étant nettement plus important que celui de la bande à  $1463 \text{ cm}^{-1}$  (environ  $5 \text{ cm}^{-1}$ ).

TABLEAU 1. FRÉQUENCES DES BANDES INFRAROUGES DE LA TERTIOTIBUTYL-4 CYCLOHEXANONE ET DE SES DÉRIVÉS  $\alpha$ -HALOGÉNÉS ENTRE 1350 ET 1500  $\text{CM}^{-1}$ .  
(ÉTAT DISSOUS: SOLVANT  $\text{CCl}_4$ )

Composés	N° des composés	$I_A$	$I_B$	$I_C$
t-Butyl-4-cyclohexanone	I	1480	1470	1450 (44)
				1431 (47)
				1420 (44)
1368				
Chloro-2-t-butyl-4-cyclohexanone	II <sub>a</sub>	1480	1470	1457 (32)
				1433 (68)
1369				
cis	II <sub>b</sub>	1480	1471	1449 (48)
				1429 (47)
1369				
gem-Dichloro-2-t-butyl-4-cyclohexanone	III	1481	1471	1458 (43)
				1433 (83)
1369				
cis-cis-Dichloro-2-t-butyl-4-cyclohexanone	IV	1480	1471	1462 (37)
				1450 (43)
1371				
cis-cis-Dibromo-2-t-butyl-4-cyclohexanone	V	1478	1471	1448 (54)
				1399
1371				
cis-trans-cis-Trichloro-2,2,6-t-butyl-4-cyclohexanone	VI	1480	1472	1459 (33)
				1435 (41)
1372				
Tétrachloro-2,2,6-t-butyl-4-cyclohexanone	VII	1479	1470	1445 (50)
				1400
1371				
Tétrabromo-2,2,6-t-butyl-4-cyclohexanone	VIII	1479	1470	1445 (66)
				1400
1371				
Famille	I—aucun X en position axiale			
	II— 1 X en position axiale			II et III
	III— 2 X en position axiale			I
				III

Les chiffres ( ) indiquent le coefficient d'extinction molaire apparent des bandes.

— : non observée.

ep : épaulement.

Les composés de la troisième famille possèdent deux atomes d'halogène en position axiale (cétones VII et VIII). Pour chacun des dérivés, on observe deux bandes situées à 1445 et 1433  $\text{cm}^{-1}$  qui ont très vraisemblablement la même origine que les deux suites des première et seconde familles. On peut alors remarquer que, pour un composé possédant deux atomes d'halogène en position axiale, l'abaissement de fréquence observé par rapport au doublet de la t-butyl-4-cyclohexanone est sensiblement analogue pour les deux bandes (17 à 18  $\text{cm}^{-1}$ ).

Ces différentes remarques conduisent aux conclusions suivantes :

Nos résultats font apparaître une filiation très probable entre la bande à 1463  $\text{cm}^{-1}$  de la t-butyl-4-cyclohexanone et les suites à 1462 (1ère famille), 1458 (2ème famille) et 1445 (3ème famille). Dans le cas de la t-butyl-4-cyclohexanone, il semble donc que l'attribution éventuelle de la bande à 1463  $\text{cm}^{-1}$  à une vibration harmonique ou de combinaison proposée par Toussaint<sup>21</sup> pour la cyclohexanone ne puisse être retenue.

L'existence, pour les dérivés  $\alpha$ -halogénés de la t-butyl-4-cyclohexanone, d'une bande d'absorption située vers 1434  $\text{cm}^{-1}$  paraît caractériser la présence d'atomes d'halogène en position axiale, comme l'avaient proposé Reisse et Chiurdoglu à propos de la chloro-2 cyclohexanone.<sup>17</sup> Cette bande ne peut donc avoir la même origine que celle du spectre de la t-butyl-4-cyclohexanone située à 1431  $\text{cm}^{-1}$ . L'absence, dans les dérivés t-butylés en 4, d'un groupe méthylène en position 4 ne permet pas non plus de retenir son attribution initiale par Reisse et Chiurdoglu<sup>17</sup> au mouvement de cisaillement d'un tel groupement. Comme le montrent les résultats relatifs aux dérivés tétrahalogénés (3ème famille) cette bande fait partie d'un doublet-originellement situé à 1463–1450  $\text{cm}^{-1}$  pour le dérivé non substitué en  $\alpha$ , et évoluant jusqu'à 1445–1433  $\text{cm}^{-1}$  sous l'influence des halogènes axiaux, ayant pour origine les groupes méthylènes situés en position 3 et 5. Parallèlement à notre travail et par une voie différente, Reisse, Chiurdoglu *et al.*<sup>18</sup> parviennent à une proposition analogue, en attribuant cette bande au groupe  $\text{CH}_2$  en position 3.

Le doublet 1431–1420  $\text{cm}^{-1}$  de la t-butyl-4-cyclohexanone ne peut être alors associé qu'à la bande à  $1427 \pm 2$   $\text{cm}^{-1}$  des dérivés  $\alpha$ -halogénés possédant encore un  $\text{CH}_2$  en  $\alpha$  du carbonyle. On peut constater en outre que la fréquence à 1427  $\text{cm}^{-1}$  est intermédiaire entre les fréquences 1431 et 1420  $\text{cm}^{-1}$  de la t-butyl-4-cyclohexanone. Il n'est donc pas exclu qu'une résonance de Fermi, déjà envisagée par certains auteurs dans le cas de la cyclohexanone, puisse être éventuellement retenue pour expliquer l'existence du doublet de la t-butyl-4-cyclohexanone. On peut aussi envisager que les deux fréquences proviennent des deux groupes  $\text{CH}_2$  en  $\alpha$  par l'intermédiaire d'un couplage. Nous reviendrons sur ce point un peu plus loin après avoir constaté que le même doublet est présent pour la cyclohexanone non substituée.

#### *Analyse des Spectres des Dérivés $\alpha$ -Halogénés de la Cyclohexanone*

*Dérivés ne présentant pas d'isomérisation de rotation du type : forme axiale  $\rightleftharpoons$  forme équatoriale*

(a) *Dérivés gem (2,2) et trans (2,6) dihalogénés.* Notons tout d'abord l'existence, pour les dérivés gem, d'une bande d'absorption à  $1426 \pm 1$   $\text{cm}^{-1}$  caractéristique de la vibration  $\delta(\text{CH}_2)_\alpha$  du groupement méthylène situé en  $\alpha$  du carbonyle (Tableau 2 et Fig. 2).

Les isomères *gem* et *trans* ayant un seul atome d'halogène en position axiale, on observe bien pour ces composés la présence de deux bandes à  $1460 \pm 3$  et  $1434 \pm 1$   $\text{cm}^{-1}$ , fréquences très voisines de celles relevées pour les dérivés *t*-butylés de la seconde famille:  $1458$  et  $1434$   $\text{cm}^{-1}$ .

Il apparaît cependant une troisième bande à  $1449 \pm 2$   $\text{cm}^{-1}$ , absente dans les spectres des dérivés *t*-butylés, provenant par conséquent de la présence du groupement méthylène en position 4. Cette dernière attribution paraît d'ailleurs confirmée

TABLEAU 2. CYCLOHEXANONE ET DÉRIVÉS  $\alpha$ -HALOGÉNÉS NE PRÉSENTANT PAS D'ISOMÉRIE DE ROTATION: FRÉQUENCES DES BANDES D'ABSORPTION ET DES RAIES RAMAN ENTRE  $1400$  ET  $1465$   $\text{cm}^{-1}$

Composés		Fréquences			
Cyclohexanone	R <sup>1</sup>	1463 (2)		1451 (6)	1431 (3) 1422 (4)
	IR*	1463 (20)		1449 (75)	1430 (40) 1421 (40)
<i>gem</i> -Dichloro-2-2-cyclohexanone		1459 (27)	1450 (95)	1435 (68)	1427 (57)
<i>gem</i> -Dibromo-2-2-cyclohexanone		1462 (25)	1447 (76)	1433 (102)	1425 (70)
<i>trans</i> -Dichloro-2-6-cyclohexanone	IR*	1458 (39)	1449 (87)	1434 (62)	—
<i>trans</i> -Dibromo-2-6-cyclohexanone		1457 (39)	1450 (69)	1434 (92)	—
Tétrachloro-2-2-6-6-cyclohexanone		1443 (130)	1451 (90)	1433 (40)	—
Tétabromo-2-2-6-6-cyclohexanone		1440 (138)	1455 (28)	1432 (42)	—

\* Etat dissous: solvant  $\text{CCl}_4$ .

Les chiffres ( ) indiquent le coefficient d'extinction molaire apparent des bandes ou l'intensité des raies Raman.

par les résultats de Reisse, Chiurdoglu *et al.*<sup>18</sup> qui, pour la chloro-2-cyclohexanone totalement deutériée sauf précisément en position 4, obtiennent une bande à  $1451$   $\text{cm}^{-1}$ .

(b) *Dérivés tétrahalogénés.* Les dérivés tétrahalogénés de la cyclohexanone existent très vraisemblablement sous deux formes en équilibre<sup>16</sup> se traduisant par des doublements de bandes de squelette, mais apparemment sans effet dans la région spectrale examinée ici.

On peut constater qu'il est possible d'établir une corrélation entre les bandes à  $1441 \pm 2$  et  $1433 \pm 1$   $\text{cm}^{-1}$  de ces composés et celles des dérivés *t*-butylés de la troisième famille qui se situent à  $1445$  et  $1433$   $\text{cm}^{-1}$ . On observe en outre la présence d'une troisième bande à  $1453 \pm 2$   $\text{cm}^{-1}$  qui traduirait alors comme dans le cas précédent la présence du groupe  $\text{CH}_2$  en 4.

## Dérivés présentant une isomérisie de rotation

(a) *Chloro-2-et bromo-2-cyclohexanones*. On retrouve pour ces composés la bande d'absorption située entre  $1430$  et  $1420\text{ cm}^{-1}$ , provenant de la vibration  $\delta(\text{CH}_2)_a$  (Tableau 3 et Fig. 2).

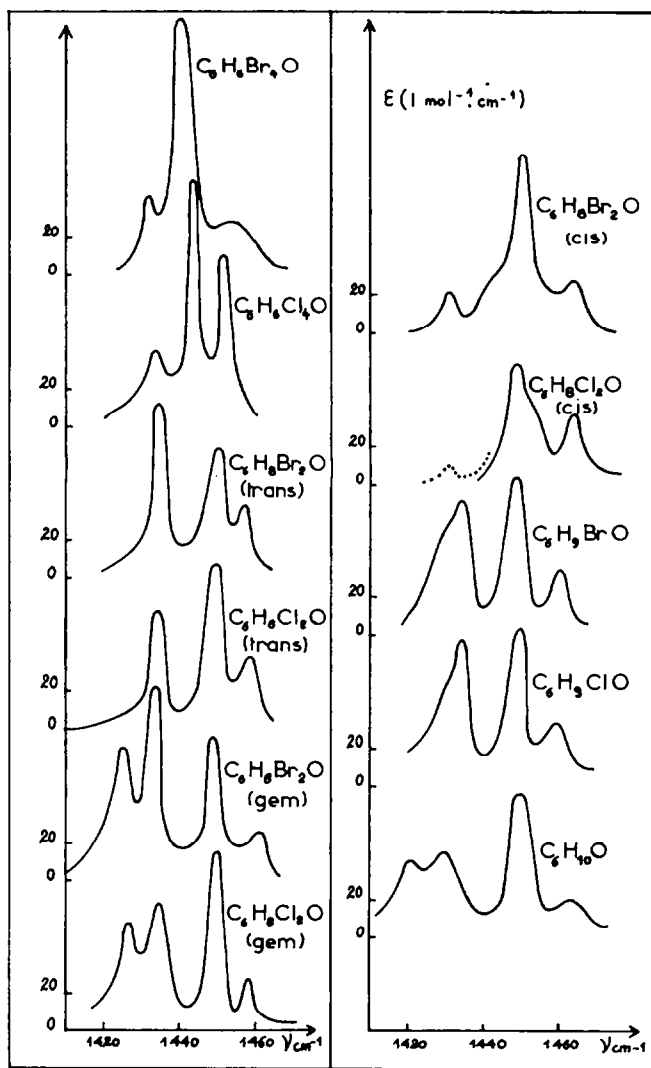


FIG. 2 Spectres infrarouges des dérivés halogénés de la cyclohexanone  
 ———  $\epsilon$       .....  $5\epsilon$

Les spectres de ces dérivés présentent trois autres bandes à  $1495 \pm 1$ ,  $1449 \pm 1$ , et  $1434\text{ cm}^{-1}$ . Les formes équatoriale et axiale des halogéno-2-cyclohexanones sont respectivement assimilables aux isomères *cis* ( $\text{II}_a$ ) et *trans* ( $\text{II}_b$ ) de la chloro-2-*t*-butyl-4-cyclohexanone. Elles possèdent en outre un groupe  $\text{CH}_2$  en position 4. Les discussions

TABLEAU 3. CYCLOHEXANONE ET DÉRIVÉS  $\alpha$ -HALOGÉNÉS PRÉSENTANT UNE ISOMÉRIE DE ROTATION: FRÉQUENCES DES BANDES D'ABSORPTION ENTRE 1400 ET 1465  $\text{cm}^{-1}$  (ÉTAT DISSOUS: SOLVANT  $\text{CCl}_4$ ).

Composés		Fréquences			
Cyclohexanone		1463 (20)	1449 (75)	1430 (40)	1421 (40)
Chloro-2-cyclohexanone	isomère axial	1459 (33)	1450 (81)	1434 (75)	1428 (ep)
	isomère équatorial				
Bromo-2-cyclohexanone	isomère axial	1460 (34)	1448 (80)	1434 (70)	1422 (ep)
	isomère équatorial				
<i>cis</i> -Dichloro-2-6-cyclohexanone	isomère diaxial		1452 (51)?-1448 (63)?	1431 (2)	—
	isomère diéquatorial	1463 (37)			
<i>cis</i> -Dibromo-2-6-cyclohexanone	isomère diaxial		1450 (95)?-1442 (ep)?	1431 (21)	—
	isomère diéquatorial	1463 (28)			

Les chiffres ( ) indiquent le coefficient d'extinction molaire apparent des bandes.  
ep = épaule.

TABLEAU 4. HALOGENO-2-CYCLOHEXANONES: FRÉQUENCES DES BANDES D'ABSORPTION ENTRE 1400 ET 1465  $\text{cm}^{-1}$

Origine	Fréquences prévues	Fréquences observées
Equatorial	1461	1459 $\pm$ 1
Axial	1457	
$\text{CH}_2$ en 4 (eq et ax)	1450	1449 $\pm$ 1
Equatorial	1449	
Axial	1434	1434



précédentes permettent donc de prévoir les fréquences indiquées dans le Tableau 4 où elles sont comparées aux fréquences observées :

Les absorptions relevées à  $1459 \pm 1$  et  $1449 \pm 1 \text{ cm}^{-1}$  proviennent sans doute de la superposition des bandes attendues vers  $1461$  et  $1457 \text{ cm}^{-1}$  et vers  $1450$  et  $1449 \text{ cm}^{-1}$ ; elles sont par conséquent communes aux deux isomères en équilibre. De même, on est conduit à envisager une superposition analogue pour la bande provenant du groupement  $\text{CH}_2$  placé en position 4 et la seconde bande associée à l'isomère équatorial. Par suite du recouvrement de ces différentes absorptions, il n'existe aucune bande pouvant être considérée comme caractéristique de la forme équatoriale. On ne peut donc déceler, dans cette région, la présence de cet isomère qui pourtant existe en proportion non négligeable.<sup>10, 14</sup>

En revanche, comme dans les dérivés t-butylés en 4, la bande à  $1434 \text{ cm}^{-1}$  est caractéristique de la présence d'un atome d'halogène en position axiale.

(b) *cis* Dichloro-2-6-et *cis* dibromo-2-6-cyclohexanones. Ces molécules possédant un groupement méthylène en position 4, on attend une bande d'absorption vers  $1450 \text{ cm}^{-1}$ . En outre, par suite de l'existence d'un équilibre conformationnel entre les formes diaxiale et diéquatoriale,<sup>15</sup> les spectres de ces composés devraient présenter 4 bandes à des fréquences voisines de celles relevées pour les dérivés tertio-butylés de la troisième famille ( $1445$ – $1433 \text{ cm}^{-1}$ ) et de la première famille ( $1461$ – $1449 \text{ cm}^{-1}$ ). On prévoit donc cinq absorptions dont les fréquences sont groupées dans le Tableau 5. Nous y avons joint les fréquences des bandes relevées dans les spectres des dérivés chloré et bromé.

TABLEAU 5. *cis*-DICHLORO-2-6 ET *cis* DIBROMO-2-6 CYCLOHEXANONES: FRÉQUENCES DES BANDES D'ABSORPTION ENTRE  $1400$  ET  $1465 \text{ cm}^{-1}$

Origine	Fréquences attendues	Fréquences observées	
		<i>cis</i> -Dichloro-2-6-cyclohexanone	<i>cis</i> -Dibromo-2-6-cyclohexanone
Diéquatorial	1461	1463	1463
$\text{CH}_2$ en 4	1450		
(diéq + diax)		1452 (ep)	1450
Diéquatorial	1449		
Diaxial	1445	1448	1442 (ep)
Diaxial	1433	1431	1431

Par suite du recouvrement prévisible des trois bandes d'absorption attendues entre  $1445$  et  $1450 \text{ cm}^{-1}$  et d'une modification toujours possible de leur position relative, il semble exclu de pouvoir préciser l'origine de la bande, accompagnée d'un épaulement, observée dans ce domaine de fréquences pour les deux composés. Seuls les maximums attendus vers  $1433$  et  $1461 \text{ cm}^{-1}$ , provenant respectivement des formes diaxiale et diéquatoriale peuvent donc permettre de déceler la présence éventuelle de ces différents isomères.

Les spectres des *cis*-dichloro-2-6-et *cis*-dibromo-2-6-cyclohexanones présentent effectivement deux bandes d'absorption à 1463 et 1431  $\text{cm}^{-1}$ , ce qui donne un argument de plus pour l'existence d'un équilibre conformationnel entre les formes diaxiale et diéquatoriale. En outre, l'augmentation de l'intensité de la bande à 1431  $\text{cm}^{-1}$ , lorsqu'on passe du dérivé chloré à son homologue bromé, laisse supposer que la proportion de forme diaxiale est plus importante pour ce dernier composé.

Ces résultats sont en tout point concordants avec ceux que nous avons obtenus lors de l'étude des équilibres conformationnels:<sup>15, 16</sup> *cis*-dichloro-2-6-cyclohexanone: environ 5% de forme diaxiale; *cis*-dibromo-2-6-cyclohexanone: environ 15% de forme diaxiale.

#### *Analyse des Spectres des Cétones non Halogènes*

Comme nous l'avons vu, les spectres de la cyclohexanone et de la tertiobutyl-4-cyclohexanone présentent quatre bandes d'absorption de fréquences très voisines (Tableau 6):

TABLEAU 6. CYCLOHEXANONE ET t-BUTYL-4-CYCLOHEXANONE: FRÉQUENCES DES BANDES D'ABSORPTION ENTRE 1400 ET 1465  $\text{cm}^{-1}$

Cyclohexanone	1463(20)	1449(75)	1430(40)	1421(40)
t-Butyl-4-cyclohexanone	1463(36)	1450(44)	1431(47)	1420(44)

Par ailleurs, l'ensemble des données spectroscopiques précédemment analysées nous a permis de constater:

L'existence pour tous les composés d'un couple de bandes correspondant au doublet 1463–1450  $\text{cm}^{-1}$  de la t-butyl-4-cyclohexanone.

La présence, dans les spectres des dérivés halogénés de la cyclohexanone, d'une bande supplémentaire située vers 1450  $\text{cm}^{-1}$ , attribuable au groupement méthylène en position 4. Notons cependant que cette bande ne s'individualise que lorsque le doublet précité se déplace (phénomène observé pour les dérivés possédant un ou deux atomes d'halogène en position axiale).

En ce qui concerne la cyclohexanone, il est donc très vraisemblable que l'absorption à 1449  $\text{cm}^{-1}$  provient de la superposition de la bande de plus basse fréquence du doublet attendu vers 1463–1450  $\text{cm}^{-1}$  et de la bande à 1450  $\text{cm}^{-1}$ , caractéristique de la présence d'un groupement méthylène en position 4. On peut également remarquer que, pour la tertiobutyl-4 cyclohexanone, la logique interne de cette analyse permet de prévoir, du fait de la disparition du groupement méthylène placé en position 4, une intensité plus faible pour la bande à 1450  $\text{cm}^{-1}$ . Les résultats obtenus confirment cette remarque.

L'existence, pour tous les composés, d'un couple de bandes identifiable au doublet 1463–1449  $\text{cm}^{-1}$  de la t-butyl-4-cyclohexanone conduit à faire correspondre ces deux absorptions aux vibrations  $\delta(\text{CH}_2)$  des groupements méthylène placés en position 3 et 5. Cette dernière attribution pose néanmoins un problème: elle suppose en effet l'existence d'un couplage entre les deux groupements méthylène.

Dans la mesure où l'on est conduit à envisager une telle éventualité, il est logique de supposer que le doublet 1420–1430  $\text{cm}^{-1}$  des cétones non halogénées peut également provenir d'un couplage entre les groupements  $\text{CH}_2$  placés en position 2 et 6, plutôt que d'une résonance de Fermi.<sup>11, 21</sup>

Notons aussi que l'introduction d'une atome d'halogène en  $\alpha$  du carbonyle doit alors nécessairement se traduire par la disparition d'une des bandes du doublet 1420–1430  $\text{cm}^{-1}$ , phénomène effectivement observé.

Ces différentes hypothèses semblent confirmées par le calcul des modes normaux de vibration de la cyclohexanone en cours au Laboratoire de Spectroscopie Infra-rouge de Bordeaux.<sup>20</sup> Les premiers résultats obtenus montrent en effet l'existence d'un couplage entre les groupements méthylène placés en  $\alpha$  du groupement carbonyle d'une part et ceux situés en  $\beta$  d'autre part. Nous nous proposons d'ailleurs d'entreprendre le calcul des modes normaux des dérivés substitués de la cyclohexanone.

### CONCLUSION

La comparaison des spectres de la cyclohexanone, de la *t*-butyl-4-cyclohexanone et de leurs dérivés halogénés a permis d'effectuer une analyse détaillée des vibrations de "cisaillement"  $\delta(\text{CH}_2)$ :

Aux groupes  $\text{CH}_2$  en  $\alpha$  (position 2 et 6) correspondent, dans le cas des cétones non halogénées, deux bandes d'absorption situées à  $1420 \pm 1$  et  $1430 \pm 1 \text{ cm}^{-1}$ . Pour les dérivés ne possédant qu'un groupe  $\text{CH}_2$  en  $\alpha$  du carbonyle, il ne subsiste qu'une bande, assez fixe en position aux environs de  $1426 \text{ cm}^{-1}$ .

Aux groupes  $\text{CH}_2$  en  $\beta$  (position 3 et 5) sont attribuables deux bandes dont les positions varient selon que les substituants halogénés sont en position équatoriale ( $1462 \pm 2$  et  $1448 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$ ) ou axiale ( $1450 \pm 9$  et  $1433 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$ ). Dans ce dernier cas, l'absorption de plus basse fréquence ( $1433 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$ ) peut être utilisée pour caractériser une substitution axiale.

Au groupe  $\text{CH}_2$  en  $\gamma$  (position 4) correspond une bande d'adsorption à  $1451 \pm 4 \text{ cm}^{-1}$  qui ne s'individualise que lorsque le doublet provenant des groupements placés en position 3–5 se déplace (substitution axiale).

### APPENDICE

*Conditions expérimentales.* Les solutions ont été examinées sous des épaisseurs comprises entre 0.2 et 50 mm.

Les spectres infrarouges ont été enregistrés avec un spectrophotomètre Perkin-Elmer 521.

*Origine et purification des composés.* Le tétrachlorure de carbone utilisé est un produit pour "spectrophotométrie" soigneusement desséché.

Le mode de préparation ainsi que les constantes physiques d'un certain nombre de composés ont été indiqués dans une précédente publication (15).

*cis-Chloro-2-et trans chloro-2-t-butyl-4-cyclohexanones.* Ces deux cétones nous été aimablement fournies par Cantacuzene (3).

*trans-Dichloro-2-6-cyclohexanone.* La *trans*-dichloro-2-6-cyclohexanone est préparée suivant les indications de Dang-Quoc-Quan.<sup>8</sup>  $n_D^{20} = 1.5040$ ;  $n_D^{20}$  (litt. 8) = 1.5042.

*trans-Dibromo-2-6-cyclohexanone.* La *trans*-dibromo-2-6-cyclohexanone est préparée selon la méthode décrite par Corey.<sup>6</sup>  $F = 35^\circ$ ;  $F$ (litt. 6) =  $35-36^\circ$ .

*cis-trans-cis-Trichloro-2-2-6-t-butyl-4-cyclohexanone.* Ce composé est obtenu par action du chlorure de sulfuryle sur la *t*-butyl-4-cyclohexanone dissoute dans le mélange dioxanne-chlorure de méthylène. Le produit de la réaction, purifié par distillation sous vide, sublimation et cristallisations dans l'éther de pétrole se présente sous forme de cristaux blancs ( $F = 103^\circ$ ). Analyse  $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{Cl}_3\text{O}$ . Calc: C, 46.60; H, 5.83; Cl, 41.35. Tr: C, 46.80; H, 5.98; Cl, 41.36%.

*Tétrachloro-2-2-6-6-cyclohexanone.* Ce composé est obtenu par action du chlore gazeux sur le cyclohexanol.<sup>12,19</sup> Le précipité de tétrachloro-2-2-6-6-cyclohexanone est purifié par cristallisations répétées dans le mélange éther-éther de pétrole.  $F = 83^\circ$ ,  $F$ (litt. 7-12) =  $83-84^\circ$ .

**Tétrabromo-2-2-6-6-cyclohexanone.** La tétrabromo-2-2-6-6-cyclohexanone est préparée selon la technique de Boudroux et Taboury.<sup>2</sup> On ajoute goutte à goutte du brome dissous dans  $\text{CCl}_4$  à une solution de cyclohexanone dans  $\text{CCl}_4$  maintenue à  $15^\circ$ .

Après lavage du précipité avec  $\text{CCl}_4$  et cristallisations successives dans l'éther et le tétrachlorure de carbone, on obtient des cristaux blancs:  $F = 122-123^\circ$ ;  $F(\text{litt. 2}) = 119-120^\circ$ .

**Tétrachloro-2-2-6-6-et tétrabromo-2-2-6-6-t-butyl-4-cyclohexanones.** Ces deux composés ont été préparés de la même manière que les dérivés tétrahalogénés de la cyclohexanone: action du chlore gazeux sur le t-butyl-4-cyclohexanol fondu et du brome dissous dans  $\text{CCl}_4$  sur une solution de t-butyl-4-cyclohexanone dans  $\text{CCl}_4$  maintenue à  $15^\circ$ . On obtient ainsi, après cristallisations dans l'éther de pétrole: la tétrachloro-2-2-6-6-t-butyl-4-cyclohexanone ( $F = 72-73^\circ$ ). (Analyse:  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{Cl}_4\text{O}$ . Calc: C, 41.13; H, 4.83; Cl, 48.56. Tr: C, 41.20; H, 4.94; Cl, 48.76%).

La tétrabromo-2-2-6-6-t-butyl-4-cyclohexanone ( $F = 119-120^\circ$ ). (Analyse:  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{Br}_4\text{O}$ . Calc: C, 25.53; H, 2.98; Br, 68.08; Tr: C, 25.94; H, 3.00; Br, 68.46%).

#### BIBLIOGRAPHIE

- <sup>1</sup> M. I. Batuev, A. Akhrem, A. V. Kamernistkii et A. D. Matveeva, *Dokl. Akad. Nauk. SSSR* **133**, 1077 (1960).
- <sup>2</sup> F. Boudroux et F. Taboury, *C.R. Acad. Sci., Paris* **154**, 1509 (1912).
- <sup>3</sup> J. Cantacuzène, J. Pétrissans et Dang-Quoc-Quan, *Tetrahedron Letters* No. 27, 2543 (1967).
- <sup>4</sup> G. Chiurdoglu, Th. Doehaerd et B. Tursch, *Bull. Soc. Chim.* 1322 (1960).
- <sup>5</sup> G. Chiurdoglu, J. C. Celotti et J. Reisse, *Tetrahedron Letters* No. 23, 1577 (1963).
- <sup>6</sup> E. J. Corey, *J. Am. Chem. Soc.* **75**, 3297 (1953).
- <sup>7</sup> E. J. Corey et H. J. Burke, *Ibid.* **77**, 5418 (1955).
- <sup>8</sup> Dang-Quoc-Quan, *C.R. Acad. Sci., Paris* **249**, 426 (1959).
- <sup>9</sup> M. T. Forel, Thèse Bordeaux (1962).
- <sup>10</sup> M. T. Forel et J. Pétrissans, *J. Chim. Phys.* **4**, 625 (1966).
- <sup>11</sup> G. Goldenberg, Thèse Université Libre de Bruxelles (1960).
- <sup>12</sup> O. Hassel et K. Lunde, *Acta Chem. Scand.* **4**, 200 (1950).
- <sup>13</sup> R. N. Jones et A. R. H. Cole, *J. Am. Chem. Soc.* **74**, 5648 (1952).
- <sup>14</sup> J. Pétrissans, R. Ravelojaona et J. Deschamps, *Bull. Soc. Chim.* 1249 (1967).
- <sup>15</sup> J. Pétrissans, S. Gromb et J. Deschamps, *Ibid.* 4381 (1967).
- <sup>16</sup> J. Pétrissans, Thèse Bordeaux (1968).
- <sup>17</sup> J. Reisse et G. Chiurdoglu, *Comm. Congrès de IUPAC Londres* (1963).
- <sup>18</sup> J. Reisse, J. P. Bervelt, C. Cuvelier, R. Ottinger, P. A. Peters et G. Chiurdoglu, *Tetrahedron*.
- <sup>19</sup> R. Riemschneider, *Monatsch* **85**, 417 (1954).
- <sup>20</sup> M. Rey-Lafon et M. T. Forel, Article en préparation.
- <sup>21</sup> A. Toussaint, Thèse Montpellier (1963).