

ETUDE DES VIBRATIONS DE "CISAILLEMENT" $\delta(\text{CH}_2)$ DES GROUPEMENTS METHYLENE DE DERIVES HALOGENES DE LA CYCLOHEXANONE ET DE LA TERTIOBUTYL-4 CYCLOHEXANONE—II DÉRIVÉS α -FLUORÉS ET DÉRIVÉS γ -HALOGÉNÉS

J. PETRISSANS, C. GRIMAUD 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 23 October 1970; Received in the UK for publication 3 November 1970)

Résumé—Les spectres de vibration de quelques dérivés halogénés de la cyclohexanone et de la tertio-butyl-4 cyclohexanone sont interprétés, pour la région $1400\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$, à partir des attributions déjà proposées pour les vibrations de "cisaillement" $\delta(\text{CH}_2)$ des groupements méthylène.

Abstract—The vibrational spectra between 1400 and 1500 cm^{-1} of some halogenated derivatives of cyclohexanone and t-butyl-4-cyclohexanone have been interpreted from assignments already proposed for bending modes of the CH_2 groups.

INTRODUCTION

POURSUIVANT l'étude des vibrations de "cisaillement" $\delta(\text{CH}_2)$ des groupements méthylène,¹ nous nous proposons d'analyser dans ce mémoire les spectres de cyclohexanones halogénées récemment synthétisées :

(a) cis et trans fluoro-2 tertio-butyl-4 cyclohexanones, (b) fluoro-2 et cis difluoro-2,6 cyclohexanones, (c) trichloro-2,2,4 et trichloro-2,4,6 cyclohexanones, (d) halogéno-4 cyclohexanones ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$).

L'existence d'un équilibre entre les formes axiale et équatoriale de la fluoro-2 cyclohexanone²⁻⁴ ou des halogéno-4 cyclohexanones^{5,6} se traduit par une surabondance de fréquences qui rend l'interprétation des données expérimentales très délicate. L'étude de ces composés a été cependant facilitée par l'analyse des spectres des dérivés α -fluorés de la tertio-butyl-4 cyclohexanone et des trichlorocyclohexanones,* composés qui constituent des modèles rigides de référence pour les cyclohexanones substituées respectivement en α et γ .

Par ailleurs, en raison des analogies de structure entre les molécules, il est très vraisemblable que certaines des conclusions formulées lors de l'étude des dérivés α -halogénés ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) de la cyclohexanone et de la tertio-butyl-4 cyclohexanone s'appliquent également aux molécules examinées présentement. Les résultats antérieurs¹ permettent donc d'effectuer les prévisions suivantes: (a) aux groupes CH_2 en α (positions 2 et 6) doivent correspondre deux bandes d'absorption situées vers 1420 et 1430 cm^{-1} . Pour les dérivés ne possédant qu'un groupe CH_2 en α du carbonyle,

* L'étude structurale de ces deux composés⁷ a permis de montrer que l'atome de chlore porté par le carbone en γ est en position équatoriale dans la trichloro-2,2,4 cyclohexanone et en position axiale dans la trichloro-2,4,6 cyclohexanone. Dans ce dernier composé, les deux atomes de chlore situés de part et d'autre du groupement $\text{C}=\text{O}$ sont en position équatoriale.

il ne doit subsister qu'une bande aux environs de 1426 cm^{-1} . (b) aux groupes CH_2 en β (positions 3 et 5) sont associées deux bandes dont les positions varient selon que les substituants halogénés placés en α du groupement $\text{C}=\text{O}$ sont en position équatoriale (1 ou 2 halogènes équatoriaux: 1462 et 1448 cm^{-1}) ou axiale (1 halogène axial: 1458 et 1434 cm^{-1} , 2 halogènes axiaux: 1450 et 1433 cm^{-1}). Dans ce dernier cas, l'absorption de plus basse fréquence (1433 ou 1434 cm^{-1}) peut être utilisée pour caractériser une substitution axiale*. (c) au groupe CH_2 en γ (position 4) doit correspondre une bande d'absorption située vers 1451 cm^{-1} , éventuellement confondue avec la bande de plus basse fréquence du doublet associé aux CH_2 en β .

I Analyse des spectres des dérivés α -fluorés de la tertio-butyl-4 cyclohexanone et de la cyclohexanone

cis et *trans* Fluoro-2 tertio-butyl-4 cyclohexanone. Entre 1350 et 1500 cm^{-1} , les spectres des *cis* et *trans* fluoro-2 tertio-butyl-4 cyclohexanones (Tableau I) présentent des bandes d'absorption correspondant aux vibrations $\delta(\text{CH}_3)$ du groupe $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ainsi qu'aux vibrations de "cisaillement" $\delta(\text{CH}_2)$ des groupements CH_2 .¹

Les quatre bandes à 1479 ± 1 , 1470 ± 1 , 1396 ± 1 et $1368 \pm 1\text{ cm}^{-1}$ (partie I_a et I_c du Tableau I) se retrouvent aux mêmes positions que pour les dérivés chlorés et bromés de la cyclohexanone 4-tertio-butylée précédemment étudiés¹ où elles correspondaient aux vibrations $\delta(\text{CH}_3)$ des groupements méthyle du groupe $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$. Ces bandes sont d'ailleurs absentes des spectres des dérivés halogénés de la cyclohexanone ne possédant pas de groupe tertio-butyle en γ .

De même, par analogie avec les attributions proposées antérieurement, il est possible de préciser l'origine des bandes situées entre 1400 et 1465 cm^{-1} (partie I_b du Tableau I). Les doublets 1462 – 1451 (isomère *cis*) et 1456 – 1429 (isomère *trans*) sont attribuables aux vibrations $\delta(\text{CH}_2)$ des groupes méthylène placés en β (positions 3 et 5).

Comme dans le cas des dérivés chlorés et bromés, il apparaît qu'un atome de fluor placé en position équatoriale (isomère *cis*) n'a aucune influence sur les vibrations $\delta(\text{CH}_2)$ des groupements CH_2 en β : les fréquences des deux bandes du doublet 1462 – 1451 sont en effet très voisines de celles relevées dans le spectre de la tertio-butyl-4 cyclohexanone (1463 et 1450 cm^{-1}). De même, on constate que la présence d'un atome de fluor en position axiale (isomère *trans*) se traduit par un déplacement des deux bandes de la tertio-butyl-4 cyclohexanone, l'abaissement de fréquence observé pour la bande à 1450 cm^{-1} (21 cm^{-1}) étant nettement plus important que celui de la bande à 1463 cm^{-1} (7 cm^{-1}).

La vibration $\delta(\text{CH}_2)_\alpha$ du groupement méthylène voisin de la fonction cétonique est attendue vers 1426 cm^{-1} . Dans le cas de l'isomère *cis*, il lui correspond la bande située à 1429 cm^{-1} . Pour l'isomère *trans*, il ne subsiste aucune bande attribuable à cette vibration. On est donc conduit à admettre que l'absorption à 1429 cm^{-1} résulte de la superposition de la bande de plus basse fréquence du doublet caractéristique des méthylènes en β et de la bande associée à la vibration $\delta(\text{CH}_2)_\alpha$ du groupe CH_2 situé en α de la fonction cétonique. Il apparaît alors que lorsque les dérivés α -fluorés possèdent encore un groupe CH_2 en α du groupement carbonyle, la bande à 1429 cm^{-1} ne peut plus être considérée comme caractéristique de la présence d'un atome d'halogène en position axiale ainsi qu'elle l'était pour les dérivés chlorés et

* Reisse *et al.*⁸ ont montré que cette bande correspond à la vibration $\delta(\text{CH}_2)$ du groupe CH_2 placé en position 3.

bromés. Il semble que l'atome de fluor s'individualise assez sensiblement par rapport aux autres atomes d'halogène ($X = \text{Cl}, \text{Br}$) comme on pouvait s'y attendre du fait de son électronégativité plus grande. A cette remarque près, l'étude des dérivés fluorés généralise les résultats obtenus antérieurement.¹

Fluoro-2 cyclohexanone. Dans la région $1400\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$, le spectre de la fluoro-2 cyclohexanone présente deux bandes d'absorption à 1452 et 1431 cm^{-1} ainsi qu'une absorption de faible intensité située vers 1466 cm^{-1} apparemment formée de deux bandes (Tableau I).

TABLEAU I. FRÉQUENCES DES BANDES INFRAROUGES DES DÉRIVÉS α -FLUORÉS DE LA CYCLOHEXANONE ET DE LA TERTIIBUTYL-4 CYCLOHEXANONE ENTRE 1365 ET 1500 cm^{-1} (ETAT DISSOUS: SOLVANT CCl_4)

Composés	I_a		I_b			I_c	
Tertiobutyl-4* cyclohexanone	1480	1470	1463(36)	1450(44)	1431(47)	1420(44)	1395 1368
Fluoro-2 tertiobutyl-4 cyclohexanone	1480	1470	1462(ep)	1451(38)		1429(49)	1396 1368
isomère cis							
isomère trans	1478	1469	1456(27)		1429(61)		1395 1367
Cyclohexanone*	—		1463(20)	1449(75)	1430(40)	1421(40)	—
Fluoro-2 cyclohexanone	—		1466(19) ^b 1462(19)	1452(65)	1431(55)		—
cis Difluoro-2,6 cyclohexanone	—		1465(34)	1452(61)			—

* Fréquences extraites d'une précédente publication¹

^b Massif d'absorption assez large, apparemment formé de deux bandes

TABLEAU II

Origine	Fréquences prévues	Fréquences observées
CH_2 en β { isomère équatorial isomère axial	1462 1456	1466 1462 } [†]
CH_2 en γ isomères équatorial et axial	1451	1452
CH_2 en β isomère équatorial	1450	
CH_2 en β isomère axial CH_2 en α isomères équatorial et axial	1429	1431

[†] Absorption apparemment formée de deux bandes

A l'état dissous,* cette molécule existe sous les formes équatoriale et axiale, isomères respectivement assimilables aux cis et trans fluoro-2 tertio-butyl-4 cyclohexanones. Elle possède en outre un groupe CH_2 en γ dont la fréquence de vibration se situe vers 1451 cm^{-1} (cf. Introduction).

* Dans CCl_4 , la proportion de forme axiale est de: 38%.*

Si l'on tient compte de ces différentes remarques, on prévoit pour la fluoro-2 cyclohexanone les fréquences de vibration indiquées dans le tableau II où elles sont comparées aux fréquences observées.

On peut constater que les trois absorptions de la fluoro-2 cyclohexanone proviennent en fait de la superposition de bandes associées aux isomères axial et équatorial. Il n'existe donc aucune bande pouvant être considérée comme caractéristique de l'une des formes et, par suite, l'étude de cette région ne permet pas de déceler l'existence éventuelle d'un équilibre conformationnel.

cis Difluoro-2,6-cyclohexanone. A l'état dissous, la *cis* difluoro-2,6 cyclohexanone existe exclusivement sous la forme diéquatoriale.⁹

Les atomes de fluor placés en position équatoriale n'ayant aucune influence sur les fréquences des vibrations $\delta(\text{CH}_2)$, on doit observer, comme pour la tertiobutyl-4 cyclohexanone, deux bandes d'absorption situées vers 1463 et 1450 cm^{-1} correspondant aux vibrations des groupes CH_2 en β . En outre, la présence d'un groupement méthylène placé en γ doit se traduire par une bande d'absorption située vers 1451 cm^{-1} vraisemblablement confondue avec la bande de plus basse fréquence du doublet précité. L'examen du tableau I permet de constater que ces prévisions sont en bon accord avec les données expérimentales: le spectre de la cétone difluorée ne comporte en effet que deux bandes d'absorption situées à 1465 et 1452 cm^{-1} .

II Analyse des spectres des trichlorocyclohexanones et des halogéno-4 cyclohexanones

Trichloro-2,2,4 (ax - eq - eq) cyclohexanone. Notons tout d'abord l'existence d'une bande d'absorption à 1423 cm^{-1} (Tableau III), caractéristique de la vibration $\delta(\text{CH}_2)_\alpha$ du groupement méthylène situé en α de la liaison $\text{C}=\text{O}$.

La molécule possédant un chlore axial en α du groupement carbonyle, on observe la présence de deux bandes à 1459 et 1434 cm^{-1} correspondant aux vibrations $\delta(\text{CH}_2)$ des groupes CH_2 en β . Ces deux fréquences étant par ailleurs identiques à celles relevées pour la dichloro-2,2 tertiobutyl-4 cyclohexanone (1458, 1433 cm^{-1}),¹ il apparaît qu'un atome d'halogène équatorial placé en γ n'a pas plus d'influence sur les fréquences des deux bandes associées aux vibrations $\delta(\text{CH}_2)$ des groupes CH_2 en β qu'un groupement tertiobutyle situé dans la même position.

Trichloro-2,4,6 (eq - ax - eq) cyclohexanone. Le spectre de la trichloro-2,4,6 cyclohexanone présente deux bandes d'absorption à 1449 et 1435 cm^{-1} (Tableau III) qui doivent être associées aux vibrations $\delta(\text{CH}_2)$ des groupements méthylène placés en β .

La logique de tous les résultats antérieurs (cf. paragraphes précédents et Ref 1) conduit à penser que l'introduction d'un halogène axial en γ doit provoquer un déplacement similaire (environ 17 cm^{-1}) des deux bandes de la cyclohexanone associées aux vibrations $\delta(\text{CH}_2)$ des groupes CH_2 en β . On attend donc deux bandes d'absorption situées vers 1446 et 1432 cm^{-1} , fréquences très voisines de celles relevées dans le spectre du composé.

Halogéno-4 cyclohexanones. Ces molécules possédant des groupements méthylène en α de la fonction cétonique, on attend deux bandes d'absorption vers 1420 et 1430 cm^{-1} . Les spectres de ces composés doivent également présenter quatre bandes d'absorption caractéristiques des vibrations $\delta(\text{CH}_2)$ des groupes CH_2 placés en β : l'existence d'un équilibre conformationnel entre les formes axiale et équatoriale^{5, 6} doit en effet se traduire par la présence de bandes d'absorption dont les fréquences

TABLEAU III. TRICHLOROCYCLOHEXANONES ET HALOGENO-4 CYCLOHEXANONES:
FRÉQUENCES DES BANDES D'ABSORPTION ENTRE 1400 ET 1465 cm^{-1}
(ÉTAT DISSOUS: SOLVANT CCl_4)

Composés	Fréquences		
Trichloro-2,2,4 (ax—eq—eq) cyclohexanone	1459(64)	1434(101)	1423(56)
Trichloro-2,4,6 (eq—ax—eq) cyclohexanone	1449(89)	1435(112)	
Chloro-4 cyclohexanone	1465(18)	1449-1437 (41) (80)	1430-1419 (ep) (48)
Bromo-4 cyclohexanone	1464(24)	1449-1435 (45) (97)	1430-1420 (ep) (53)
Iodo-4 cyclohexanone	1458(17)	1447-1434 (27) (56)	1429-1420 (ep) (37)

sont voisines de celles relevées pour la trichloro-2,4,6 cyclohexanone (1449-1435 cm^{-1}) et la tertio-butyl-4 cyclohexanone (1463-1450 cm^{-1}).

On attend donc six bandes d'absorption mais il est à prévoir que par suite du recouvrement des bandes attendues vers 1449 et 1450 cm^{-1} , les spectres d'absorption ne présentent que cinq absorptions. L'examen du tableau IV permet de constater que les données expérimentales confirment bien l'ensemble de ces prévisions.

TABLEAU IV

Origine	Fréquences prévues	Fréquences observées		
		Chloro-4 cyclohexanone	Bromo-4 cyclohexanone	Iodo-4 cyclohexanone
CH_2 en β	isomère équatorial	1465	1464	1458
	isomère axial			
CH_2 en β	isomère équatorial	1449	1449	1447
	isomère axial			
CH_2 en α (positions 2 et 6)	1435	1437	1435	1434
	{ 1430 1420	1430 1419	1430 1420	1429 1420

Notons par ailleurs que la présence dans les spectres des trois composés des bandes à 1462 ± 4 et $1435 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$ respectivement caractéristiques des formes équatoriale et axiale constitue une preuve supplémentaire de l'existence d'un équilibre conformationnel.

En conclusion, il semble que toutes les données expérimentales examinées au cours de cette étude s'interprètent sans difficulté dans le cadre des propositions formulées précédemment.¹

BIBLIOGRAPHIE

- ¹ J. Petrissans et J. Deschamps, *Tetrahedron* **26**, 2575 (1970)
- ² N. L. Allinger et H. M. Blatter, *J. Org. Chem.* **27**, 1523 (1962)
- ³ Yuh Hsu Pan et J. B. Stothers, *Canad. J. Chem.* **45**, 2943 (1967)
- ⁴ J. Cantacuzene et R. Jantzen, *Tetrahedron* **26**, 2429 (1970)

- ⁵ D. N. Kirk, *Tetrahedron Letters* 1727 (1969)
- ⁶ F. Loustalot, M. Loudet, S. Gromb, F. Metras et J. Petrisans, *Ibid.* 4195 (1970)
- ⁷ F. Loustalot, J. Petrisans, S. Gromb et F. Metras, *C.R. Acad. Sci, Paris*, 271, 1145 (1970)
- ⁸ J. Reisse, J. P. Bervelt, C. Cuvelier, R. Ottinger et P. Peters, *Tetrahedron* 26, 2563 (1970)
- ⁹ J. Cantacuzene et M. Atlani, *Ibid.* 26, 2447 (1970)
- ¹⁰ J. Cantacuzene et D. Ricard, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1587 (1967)
- ¹¹ E. L. Bennett et C. Niemann, *J. Am. Chem. Soc.* 74, 5076 (1952)
- ¹² Y. Takeoka, *Bull. Chem. Soc. Jap.* 35, 1371 (1962)

APPENDICE

Conditions expérimentales et origine des composés.

Les spectres infrarouges ont été enregistrés avec des spectrophotomètres Leitz et Perkin-Elmer 521.

Le tétrachlorure de carbone utilisé est un produit pour "spectrophotométrie" soigneusement desséché.

Le mode de préparation ainsi que les constantes physiques des cétones fluorées et des trichlorocyclohexanones sont précisés dans d'autres publications.^{4, 7, 10}

Les halogéno-4 cyclohexanones (X = Cl, Br, I) sont préparées par oxydation chromique des alcools correspondants^{11, 12} en milieu acétique.

Les chloro-4 et bromo-4 cyclohexanones sont extraites du milieu réactionnel avec de l'éther éthylique. Après lavage de la solution étherée, une distillation sous pression réduite permet d'isoler les cétones qui sont ensuite purifiées par l'intermédiaire de leur semi-carbazone.

Chloro-4 cyclohexanone: $n_D^{25} = 1.4867$. (Analyse: C_6H_9ClO calc: C, 54.40; H, 7.02; Cl, 26.79. Tr: C, 54.46; H, 7.10; Cl, 26.83%).

Bromo-4 cyclohexanone: $n_D^{25} = 1.5181$. (Analyse: C_6H_9BrO calc: C, 40.67; H, 5.08; Br, 45.19. Tr: C, 40.87; H, 5.02; Br, 45.09%).

L'iodo-4 cyclohexanone est extraite du mélange réactionnel avec du tétrachlorure de carbone. Après lavage de la solution ainsi obtenue et élimination du solvant à 0°, on recueille un résidu solide constitué par de l'iodo-4 cyclohexanone impure. La cétone est purifiée à basse température par cristallisations répétées dans le cyclohexane. On obtient ainsi des cristaux blancs qui se décomposent très rapidement si l'on ne prend soin de les conserver à froid et dans l'obscurité.

L'examen du spectre infrarouge de la cétone dissoute dans CCl_4 ne permet pas de déceler la présence d'iodo-4 cyclohexanol.

Nous exprimons nos plus vifs remerciements à Monsieur CANTACUZENE, Professeur à la Faculté des Sciences de Paris pour les échantillons des dérivés α -fluorés de la cyclohexanone et de la tertio-butyl-4 cyclohexanone qu'il nous a aimablement adressés et pour l'intérêt qu'il a porté à cette étude.