

DÉTERMINATION DE LA STRUCTURE ANNEAU-CHAÎNE OUVERTE D'ACIDES ORTHO-CÉTONIQUES PAR SPECTROGRAPHIES INFRA-ROUGE ET ULTRA-VIOLETTE

par L. CHRISTIAENS et M. RENSON

SUMMARY

In a preceding note, we have described the synthesis and chemical properties of ortho ketonic aromatic acids, and of some of their derivatives.

We are discussing here the structure and the ring-chain tautomerism of these acids on the basis of their infra-red and ultra-violet spectra.

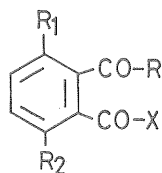
I. INTRODUCTION

Dans un travail précédent [1], nous avons décrit la synthèse et les propriétés chimiques d'acides cétoniques et de leurs dérivés.

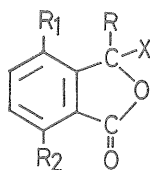
Nous allons étudier maintenant la structure de ces substances à la lumière des spectrographies infra-rouge et ultra-violettes.

2. SPECTROGRAPHIE I.R.

En principe, lorsqu'on examine le spectre infra-rouge d'un acide du type ortho-acyl ou aroyl benzoïque, on devrait pouvoir trancher le problème de sa structure sans aucune ambiguïté.



I



II

- a. X = — OH
- b. X = — Cl
- c. X = — OR₃
- d. X = R₄
- e. X = O — COCH₃
- f. X = O — COCH₃
- g. $\frac{X}{R} > C = H_2C$

En effet, la forme ouverte Ia doit montrer en pastille de KBr, une vibration carbonyle variant suivant le type de cétone de 1640-1650 cm⁻¹ (cétone diaromatique) à 1670 cm⁻¹ (cétone arylalipathique) et une vibration carboxyle située vers 1680-1700 cm⁻¹. De plus, cette forme ouverte doit avoir dans la région des hydroxyles une large absorption s'étalant de 2500 au-delà de 3000 cm⁻¹ et qui est caractéristique de tous les acides organiques en raison de leur association. Par contre, la forme cyclique IIa doit présenter théoriquement une seule vibration C = O due au car-

bonyle lactonique. Si cette lactone est tendue, on doit s'attendre à trouver sa vibration carbonyle nettement au-dessus de celle des esters aromatiques et donc aux environs de 1750-1760 cm^{-1} .

D'autre part, la forme cyclique doit également nous révéler un groupement hydroxyle : il s'agit d'un — OH du type alcoolique différent de l'hydroxyle acide de la forme Ia. Il doit donc en principe donner une bande — OH beaucoup plus fine située vers 3200-3300 cm^{-1} .

Par cette technique physicochimique, nous pourrions donc théoriquement avoir une information directe sur la structure de l'acide cétonique étudié. Malheureusement, il n'est pas toujours possible par simple lecture du spectre infra-rouge d'assigner avec certitude une structure ouverte ou cyclique à un acide cétonique. En effet, la présence simultanée (tautomérie) de ces deux formes risque de ne pas toujours être détectée.

Il peut se faire également, comme par exemple dans le cas d'un acide cétonique arylalipathique, que la vibration carbonyle qui se situe vers 1670-1690 cm^{-1} soit pratiquement confondue avec la vibration carboxyle. De plus, dans le cas où le cycle de la forme lactonique possède six atomes, l'absence presque complète de tension du cycle voit la fréquence du $\text{C} = \text{O}$ lactonique baisser et risque de la voir se rapprocher fortement des fréquences $\text{C} = \text{O}$ dues à la forme ouverte. Il faut donc aborder le problème avec prudence. Aussi, il nous a paru indispensable de rassembler le maximum d'informations relatives à la position des bandes principales de dérivés choisis de forme ouverte ou cyclique sûre des différents acides, de leur intensité relative et de leur reproductibilité dans une même classe de substances.

a) *Chlorure d'acide.*

Il nous a paru logique de commencer notre étude par l'examen du spectre du chlorure de chacun des acides étudiés. En effet, les positions des vibrations carbonyles dans ces chlorures sont suffisamment éloignées pour que l'on puisse déterminer leur structure sans aucune ambiguïté. Si le chlorure d'acide Ib est ouvert, on observera logiquement deux vibrations carbonyles situées, l'une vers 1780 cm^{-1} due à la fonction chlorure d'acide; l'autre vers 1640-1690 cm^{-1} révélatrice de la fonction cétone.

Dans un chlorure d'acide cyclique IIb, on ne doit observer qu'une seule fréquence $\text{C} = \text{O}$ qui devra être à priori située au-dessus de 1770 cm^{-1} pour un cycle à cinq atomes et de 1730 cm^{-1} pour une lactone à six atomes.

b) *Esters.*

Dans un ester ouvert, Ic, on doit observer en pastille de KBr une vibration carbonyle cétonique allant de 1640 cm^{-1} à 1690 cm^{-1} . Par contre, la fonction ester présente une absorption $\text{C} = \text{O}$ vers 1710-1720 cm^{-1} caractéristique des esters aromatiques.

L'ester cyclique IIc ne révèle qu'une seule bande carbonyle due au $\text{C} = \text{O}$ lactonique et qui se situe vers 1740 cm^{-1} pour le cycle lactonique à cinq atomes du type phtalide.

c) *Dicétones (Id).*

Afin d'accumuler les arguments spectroscopiques en faveur de l'un ou l'autre isomère dans la tautomérie des acides cétoniques, nous avons étudié également des lactones et des dicétones de la même famille, produits respectivement cycliques et

ouverts de l'action des organocadmiques sur les chlorures d'acide. Dans certains cas où le chlorure d'acide est normal, cette façon de procéder est la seule que nous ayons à notre disposition pour l'étude infra-rouge, puisque nous ne pouvons pas préparer l'ester cyclique [1].

d) *Acétates.*

L'étude du spectre infra-rouge du produit d'acétylation d'un acide cétonique permet également de déterminer sa structure. La substance Ie, anhydride résultant de l'action sur la forme ouverte, présentera toujours une vibration carbonyle cétonique vers 1640 à 1690 cm^{-1} et une double vibration anhydride vers 1730 et 1790 cm^{-1} . Par contre, l'acétate vrai II_f de la forme cyclique révélera deux fréquences carbonyles du type ester (souvent confondues) vers 1760 cm^{-1} . Enfin, le carbonyle de II_g produit de déhydrohalogénéation de II_b ($R = -\text{CH}_3$) se situera vers 1730-1760 cm^{-1} suivant la taille du cycle lactonique tandis que sa liaison double méthylénique absorbera vers 1640 cm^{-1} .

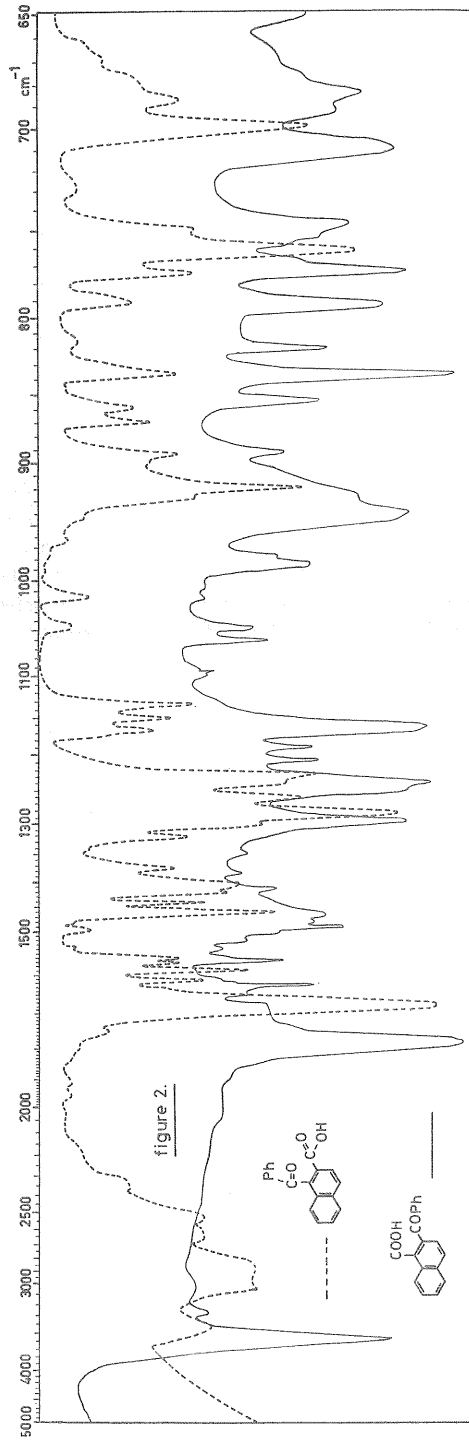
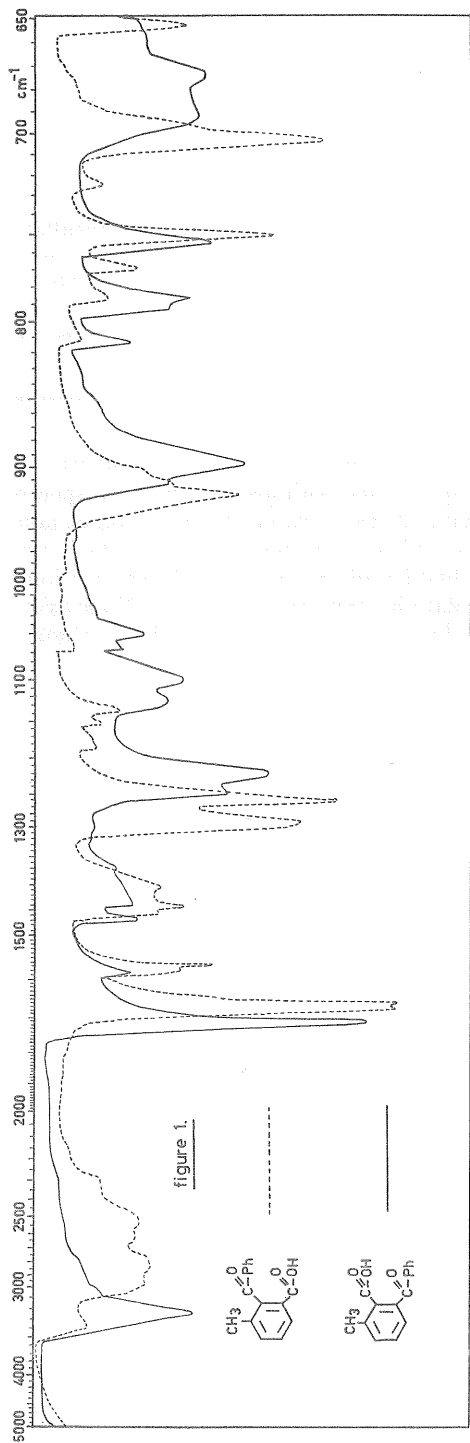
Après l'étude du spectre I.R. et la détermination de la structure ouverte ou cyclique de tous les dérivés d'un acide cétonique, nous étudions finalement le spectre infra-rouge de l'acide lui-même. Nous déterminons les positions d'absorption et nous les comparons avec celles des dérivés décrits plus haut. Signalons qu'il faut être très prudent dans ces attributions, car les bandes observées ne sont pas toujours bien distinctes. Les conclusions sont reprises dans les tableaux ci-dessous. Nous avons également repris sous forme de figures quelques spectres caractéristiques (figures 1 à 3).

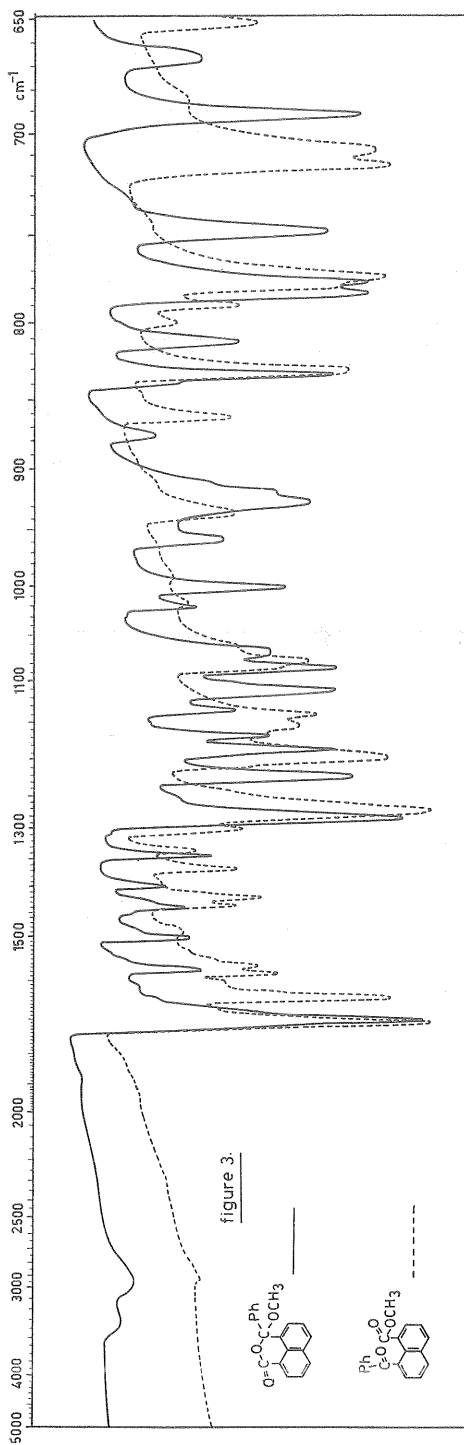
3. SPECTROGRAPHIE U.V.

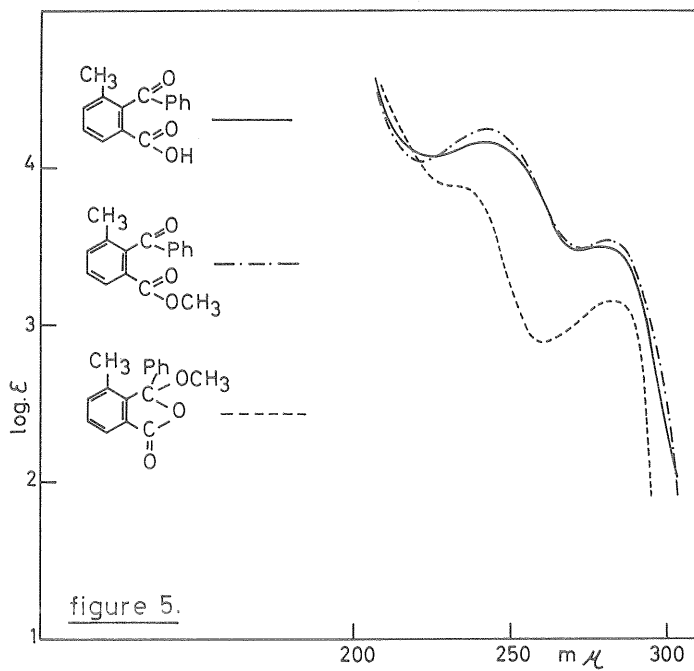
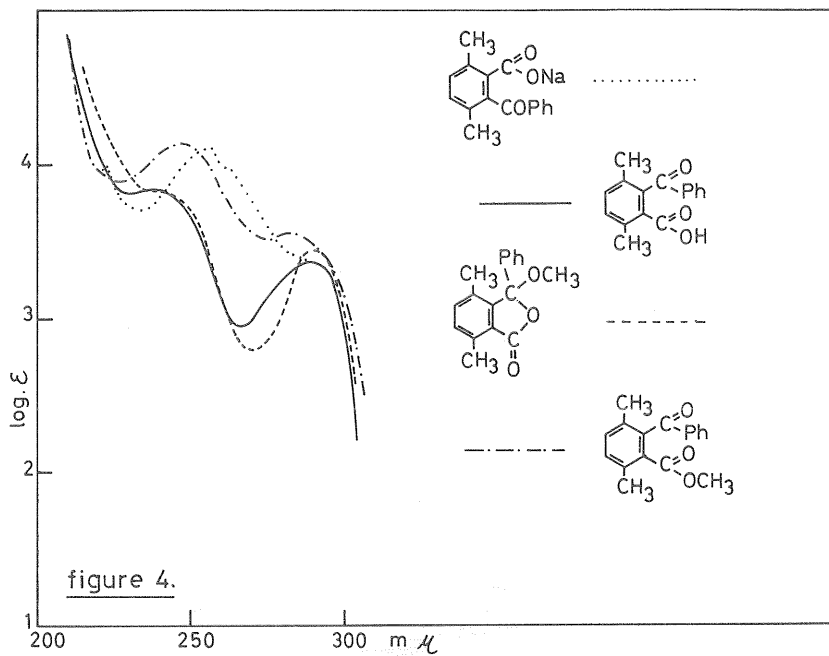
Ici aussi, nous avons conduit notre étude comparativement aux dérivés des acides cétoniques étudiés. Généralement, nous déterminons les spectres U.V. des deux formes ouverte et cyclique des esters méthyliques et de l'acide. Bien souvent, c'est l'allure générale du spectre qui nous donne la structure de l'acide plutôt que les positions des maxima d'absorption (voir figures 4, 5 et 6). Lorsque nous n'avons pas pu obtenir l'ester cyclique, nous utilisons la lactone correspondante. Afin de montrer que nous avons bien à faire à une tautomérie anneau-chaîne ouverte, nous avons déterminé également les spectres U.V. en solution basique. Les figures n° 4, 5 et 6 démontrent avec certitude l'évolution des structures vers la forme ouverte dans la soude aqueuse. A titre d'exemple, les figures données permettent de conclure directement que l'acide diméthyl-3,6 benzoyl benzoïque (fig. 4) est principalement de structure cyclique dans le solvant utilisé, que l'acide méthyl-3 benzoyl benzoïque (fig. 5) est principalement de structure ouverte, et que l'acide méthyl-6 benzoyl benzoïque (fig. 6) présente une structure intermédiaire. A la suite d'effets de solvants, nous avons pu montrer que la bande vers 250 nm correspond à une transition $\Pi \rightarrow \Pi^*$, la transition $n \rightarrow \Pi^*$ étant plus difficile à attribuer.

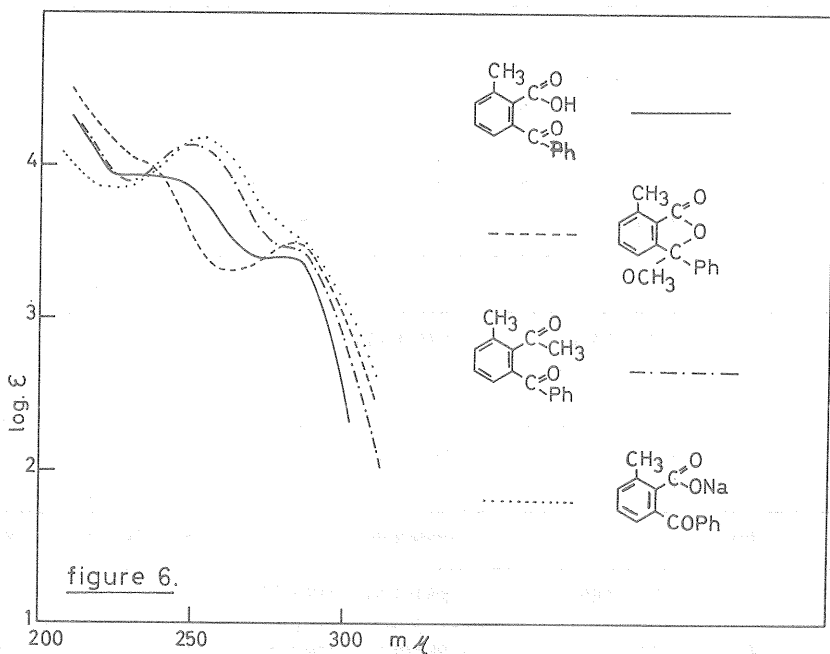
L'utilisation de solvant non polaire pour la prise des spectres n'est pas indiquée, car, à cause du déplacement hypochrome des bandes $\Pi \rightarrow \Pi^*$, on observe dans ce cas une forte similitude entre les spectres des dérivés ouverts et cycliques.

Il est nécessaire de signaler que si la spectrographie U.V. donne des résultats remarquables en série benzénique, lorsqu'on passe aux hydrocarbures polycondensés, la complexité des spectres est telle qu'il serait hasardeux de vouloir en déduire une structure avec certitude.









4. RÉSULTATS

Les résultats observés et les conclusions quant à la structure ouverte ou cyclique des acides cétoniques sont repris dans le tableau suivant. Pour simplifier le travail, nous reprendrons les mêmes symboles que ceux utilisés dans l'article [1] sur la synthèse des acides, auquel nous demandons au lecteur de faire référence.

LÉGENDE DU TABLEAU

Les structures des acides correspondant aux lettres sont données en [1].

C₁ ester ouvert

C₂ ester cyclique

B₁ anhydride mixte Ie

B₂ acétate cyclique II f

B₃ dérivé méthylénique II g

D₁ chlorure cyclique

D₂ chlorure ouvert

E₁ dicétone

E₂ lactone disubstituée

Structure proposée pour l'acide cétonique :

C sur la base d'arguments chimiques

I-R. sur la base des données infra-rouges

U-V. sur la base des spectres ultra-violettes

Globale — résultant de la comparaison des trois types de résultats

N acide cétonique ouvert

C acide cétonique cyclique

N C équilibre entre les deux formes

Acides	Dérivés	I-R en cm^{-1} — CCl_4 1. CHCl_3 2. KBr	U-V max. en μ ($\log \epsilon$)	Structure proposée			
				C	I-R	U-V	Globale
Fa	C ₁	1730 1707		N ↓ C	C		C(2)
	C ₂	1830					
Fb	C ₁	1730 1675	246(4,17)	N ↑ C		N	N ↑ C(2)
	C ₂	1770	281(3,06) 275(3,07)				
	Fb	1. 1695 1665 2. 1685 1660	245(4,15)				
Fc	Fc		259(3,64)	N	N		N(3)
Ga	C ₁	1717 1665	281(3,54) 243(4,24)	N ↑ C	N	N	N ↑ C
	C ₂	1760	284(3,14) 278(3,14) 231(3,90)				
	D ₁	1785					
	B ₂	1760					
	Ga	1. 1705 1680 2. 1685 1665	278(3,51) 243(4,18)				
Gb	D ₂	1785 1665		N	N	N	N
	C ₁	1730 1665	254(4,16)				
	C ₂	1760					
	Gb	1. 1710 1670 2. 1700 1660	256(4,04)				

Acides	Dérivés	I-R en cm^{-1} — CCl_2 1. CHCl_3 2. KBr	U-V max. en μ ($\log \epsilon$)	Structure proposée			
				C	I-R	U-V	Globale
Ha	D ₁	1775					
	C ₁	1730 1660	250(4,14)	N	N	N	N
	C ₂	1760	287(3,49) 281(3,49) 235(4,00)	↓	↓	↓	↓
	B ₂	1760					
	E ₂	(diphényl) 1740		↓	↓	↓	↓
	Ha	1. 1760 1710 2. 3235 1720	279(3,40) 236(3,94)				
Hb	D ₂	1785 1665					
	C ₁	1725 1645	254(4,16)	N	N	N	N
	Hb	1. 1720 1660 2. 1685 1640	266(4,00)				
Ia	D ₁	1780					
	C ₁	1720 1660	282(3,56) 247(4,14)	N	(n)	(n)	(n)
	C ₂	1745	291(3,44) 287(3,43) 241(3,82)	↓	↓	↓	↓
	E ₂	(diphényl) 1730					
	B ₂	1745		↓	↓	↓	↓
	Ia	1. 3300 1725 2. 3250 1710	291(3,36) 286(3,35) 239(3,84)				
Ib	D ₁	1775					
	C ₁	1720 1640	260(3,93)	N	N	N	N
	Ib	1. 1710 1670 2. 1675 1640	267(3,98)	↑ C			↓ (C)

Acides	Dérivés	I-R en cm^{-1} — CCl_2 1. CHCl_3 2. KBr	U-V max. en μ ($\log \epsilon$)	Structure proposée			
				C	I-R	U-V	Globale
Ja	D ₁	1790					
	C ₁	1725 1655	294(3,39) 246(4,40)	N	N	N	N
	C ₂	1760	298(3,71) 256(3,90) 222(4,36)	↓	↓	↓	↓
	E ₂	(diphényl) 1740					
	B ₂	1775		C	C	C	C
	Ja	1. 3400 1775 1705 1665 2. 3400 1730 1700 1645	303(3,51) 246(4,32)				
Jb	D ₂	1790 1665		N	N	N	N
	C ₁	1740 1665	239(4,45)	↑			↑
	C ₂	1755	298(3,66)	↓			↓
	Jb	2. 1695 1665	235(4,42)				
Ka	D ₁	1790					
	C ₁	1715 1655	289(3,66) 247(4,40)	N	C	N	(n)
	C ₂	1755	301(3,57) 250(3,79)	↓		↓	↓
	E ₂	1740					
	B ₂	1755		C		C	C
	Ka	2. 3400 1730	296(3,64) 248(4,21)				

Acides	Dérivés	I-R en cm^{-1} — CCl_2 1. CHCl_3 2. KBr	U-V max. en μ ($\log \epsilon$)	Structure proposée			
				C	I-R	U-V	Globale
Kb	D ₁	1790					
	C ₁	1740 1665	240(4,45)	N ↑ C	N	N	N ↑ (C)
	B ₂	1750					
	Kb	1. 1700 1650 2. 1680 1640	241(4,35)				
La	D ₁	1780					
	C ₁	1715	310(4,00)	N ↑ C	N	N	N ↑ (C)
	E ₂	-Ph- α naph. 1755					
	La	2. 1700 1645	308(3,92) 213(4,70)				
Lb	D ₁	1780					
	C ₁	1705	333(3,25) 283(4,07) 250(4,62) 221(4,51)	N ↑ C	N	N	N ↑ (C)
	C ₂	1755					
	Lb	1. 1690 1660 2. 1680 1645	338(3,22) 279(4,06) 244(4,61) 219(4,58)				
Lc	D ₁	1780		N ↑ C	N	N	N ↑ C
	Lc	1. 1700 1665 2. 1700 1645					
M	D ₁	1780					
	C ₁	1730 1660	308(3,84) 217(4,81)	N ↓ C	N	N	N ↑ ↓ C
	C ₂	1740	288(3,90) 223(4,79)				
	M	2. 1700 1655	303(3,86) 217(4,79)				

Acides	Dérivés	I-R en cm^{-1} — CCl_2 1. CHCl_3 2. KBr	U-V max. en μ ($\log \epsilon$)	Structure proposée			
				C	I-R	U-V	Glable
N	D ₁	1780		N ↓ C	C	N	N ↑ ↓ C
	C ₁	1725 1640	309(3,94) 244(4,25)				
	C ₂	1745	281(4,04) 221(4,87)				
	N	2. 3400 1715	294(3,92) 244(4,29)				
Oa	D ₁	1790 et 1620 due à B ₃		N ↓ C	N	—	N ↓ C
	C ₁	1720 1700					
	E ₂	non subst. 1750 diphényl 1750					
	B ₂	1770					
	Oa	2. 1700 1680					
Ob	D ₁	1785		N ↑ C	N	N	N ↑ (C)
	C ₁	1710 1650	333(3,27) 234(4,54)				
	C ₂	1760	327(3,00) 296(3,57) 286(3,70) 243(4,71)				
	Ob	1. 1690 1660 2. 1685 1665	333(3,19) 229(4,69)				
Oc	D ₁	1780 1665		N	N	—	N
	C ₁	1710 1650					
	Oc	2. 1685 1665					

Acides	Dérivés	I-R en cm^{-1} — CCl_2 1. CHCl_3 2. KBr	U-V max. en μ ($\log \epsilon$)	Structure proposée			
				C	I-R	U-V	Globale
Pa	C_1	1710 1660	337(3,17) 320(3,22) 282(3,94) 237(4,74)	$\begin{array}{c} \text{N} \\ \uparrow \\ \text{C} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{N} \\ \uparrow \\ \text{C} \end{array}$		$\begin{array}{c} \text{N} \\ \uparrow \\ \text{C} \end{array}$
	C_2	1740	331(3,26) 292(3,66) 282(3,77) 243(4,75)				
	E_2	diphényl 1750 — Ph, — H 1755					
	B_2	1770					
	Pa	1. 1690 1670 2. 1670	326(3,31) 317(3,32) 275(3,95) 229(4,80)				
Qa	C_1	1715 1655	290(3,96) 250(4,53) 217(4,71)	$\begin{array}{c} \text{N} \\ \downarrow \\ \text{C} \end{array}$	C	N	$\begin{array}{c} \text{N} \\ \downarrow \\ \text{C} \end{array}$
	E_2	non subst. 1730	318(3,54) 294(3,89) 210(4,63)				
	Qa	1. 3450 1750 2. 3600 1745	299(3,96) 241(4,59) 220(4,76)				
Sa	D_1	1760 1635 due à B_3		$\begin{array}{c} \text{N} \\ \downarrow \\ \text{C} \end{array}$	C		$\begin{array}{c} \text{N} \\ \downarrow \\ \text{C} \end{array}$
	C_1	1710 1665	294(3,90) 222(4,64)				
	C_2	1725	325(3,76) 309(3,85) 214(4,50)				
	E_2	non subst. 1700 diméthyle 1700					
	Sa	2. 3450 1690	306(3,45) 238(3,90)				

Acides	Dérivés	I-R en cm^{-1} — CCl_2 1. CHCl_3 2. KBr	U-V max. en μ ($\log \epsilon$)	Structure proposée			
				C	I-R	U-V	Globale
Sb	D ₁	1750		N ↑ C	C		N ↓ C
	C ₁	1710 1645	290(3,95) 247(4,20) 227(4,62)				
	C ₂	1700	322(3,83) 310(3,92) 238(4,35) 215(4,63)				
	E ₂	diphényl 1705					
	E ₁	diphényl 1640					
	Sb	1. 3210 1715 2. 3200 1680	305(3,70) 224(4,51)				
Sc	D ₂	1740 1640		N ↑ C	N		N ↑ C
	C ₁	1710 1640	303(3,96) 219(4,63)				
	Sc	2. 1685 1650	307(3,93) 256(4,05) 216(4,65)				
Sd	C ₁	1710 1655	282(3,95) 250(4,30) 227(4,76)	N ↓ C	C		N ↓ C
	Sd	2. 3200 1690	309(3,75) 250(4,21) 227(4,69)				
Tb	D ₂	1775 1680		N	N		N
	C ₁	1705 1670					
	E ₂	non subst. 1695 diméthyl 1680					
	E ₁	diméthyl 1680					
	Tb	2. 1675					

Acides	Dérivés	I-R en cm^{-1} — CCl_2 1. CHCl_3 2. KBr	U-V max. en μ ($\log \epsilon$)	Structure proposée			
				C	I-R	U-V	Globale
Tc	D ₂	1770 1655					
	C ₁	1700 1650	240(4,31)				
	E ₂	diphényl 1695	246(4,14)	N	N	N	N
	E ₁	diphényl 1650					
	Tc	1. 1690 1655 2. 1680 1650	243(4,32)				
Td	D ₂	1770 1655					
	C ₁	1700 1650		N	N	—	N
	Td	1. 1690 1655 2. 1685 1650					
Te	D ₂	1770 1650					
	C ₁	1695 1650		N	N	—	N
	Te	1. 1690 1665 2. 1690 1660					
Ua	Ua	1. 3250 1685		C	C	—	C

Comme nous l'avons dit au début de ce travail, les preuves chimiques [1] confrontées avec des arguments spectroscopiques nous ont permis d'attribuer une structure définitive aux acides cétoniques étudiés. Les conclusions auxquelles nous sommes arrivés montrent de façon éloquente que la structure des acides cétoniques dépend essentiellement des facteurs suivants :

- degré de conjugaison du carbonyle cétonique
- taille du cycle lactonique formé
- effets stériques.

Dans le travail suivant, nous allons essayer de dégager comment chacun de ces facteurs influence l'équilibre tautomère pour le déplacer vers l'une ou l'autre forme.

5. PARTIE EXPÉRIMENTALE

Les spectres I-R ont été déterminés à l'aide d'un spectrographe Perkin-Elmer, modèle 21.

Les spectres U-V ont été déterminés à l'aide d'un spectrophotomètre Unicam en solution dans l'éthanol; pour les sels d'acides, les spectres ont été déterminés en solution aqueuse.

BIBLIOGRAPHIE

- [¹] CHRISTIAENS L. et RENSON M., *Bull. Soc. Chim. Belges*, **78** (1969), 359.
- [²] RENSON M., *Bull. Soc. Chim. Belges*, **70** (1961), 77.
- [³] GOLDSTEIN-GOLAIRE et RENSON M., *Bull. Soc. Chim. Belges*, **71** (1962), 159.

*Université de Liège,
Faculté des Sciences
Laboratoire de Chimie Organique,
Institut de Chimie
Ibis, quai Roosevelt,
4000 Liège*