

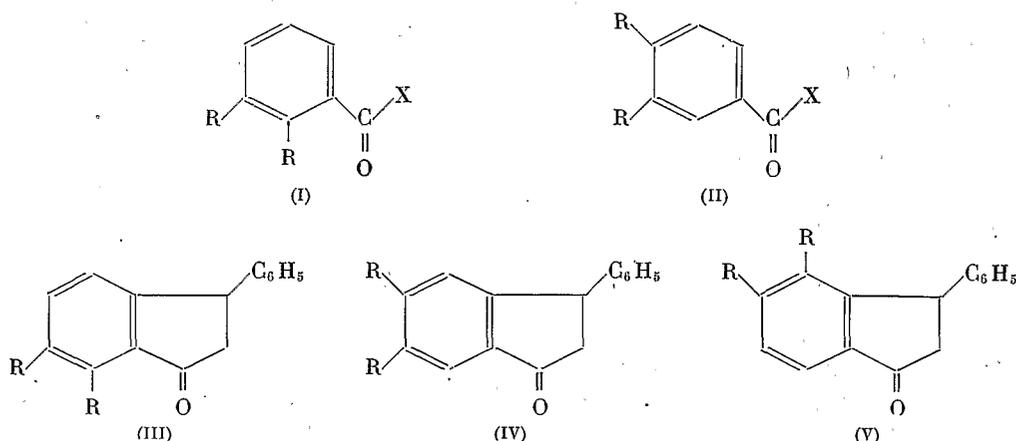
CHIMIE ORGANIQUE. — *Spectres ultraviolets de benzocyclènes présentant un carbonyle conjugué.* Note (\*) de MM. **ROBERT GRANGER**, **HENRI ORZALES**, **JEAN-CLAUDE FAVIER** et **ALAIN MURATELLE**, présentée par M. Marcel Delépine.

Les spectres d'absorption ultraviolets de composés dérivant de l'*o*-xylène, de l'indane, de la tétraline et du benzosubérène présentant tous un carbonyle conjugué avec le noyau aromatique, ont été comparés. Dans les acides, amides, esters et méthylcétones, le carbonyle subit l'influence stérique de la chaîne vicinale; dans les indanones, les spectres ne traduisent pas d'effet sensible d'inhibition stérique de résonance.

La présente Note a pour objet de préciser, grâce à l'analyse spectrale, l'influence d'une chaîne polyméthylénique formée par 3, 4 ou 5 atomes de carbone, sur le noyau benzénique de benzocyclènes et de comparer cet effet à celui de deux radicaux méthyles vicinaux.

Cette étude a été réalisée sur des composés dérivant de l'*o*-xylène ( $R=CH_3$ ), de l'indane [ $R, R=-(CH_2)_3-$ ], de la tétraline [ $R, R=-(CH_2)_4-$ ] et du benzosubérène [ $R, R=-(CH_2)_5-$ ] présentant un groupement carbonyle conjugué avec le noyau benzénique.

Certains de ces composés : acides, amides, esters, cétones nucléaires de formules (I) ou (II), présentent un groupement carbonyle, non contraint pouvant se plier, pour les dérivés (I), aux exigences stériques imposées par les substitutions voisines. Dans d'autres, qu'on peut considérer comme des dérivés de l'indanone [de formule (III), (IV) ou (V)], le groupement carbonyle, engagé dans un cycle pentagonal, ne peut subir que plus difficilement les effets des substitutions proches [formule (III)].



Les spectres ont été effectués sur des solutions dans l'alcool éthylique à 95° à la concentration de  $M. 10^{-4}$  à  $M. 10^{-5}$ . Seuls, les maximums d'absorption correspondant aux bandes K et B sont rapportés ci-après.

## A. — Acides, amides, esters, cétones.

R.	X.	F ou É (°C).	$\lambda$ (m $\mu$ ).	log $\epsilon$ .	$\lambda$ (m $\mu$ ).	log $\epsilon$ .	
(I).....	CH <sub>3</sub>	NH <sub>2</sub>	F 156	228 (*)	3,53	272	2,82
		OH	F 144	232	3,78	282	3,07
		OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	É <sub>6</sub> 112-114	233	3,85	282	3,11
		CH <sub>3</sub>	É <sub>16</sub> 120-122	244	3,81	286	3,05
(I).....	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -	NH <sub>2</sub>	F 173	231	3,83	282	3,27
		OH	F 153	234	3,97	288	3,40
		OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-	236	4,01	288	3,38 (1)
		NH <sub>2</sub>	F 183	232 (*)	3,55	275	2,95
(I).....	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -	OH	F 151	235	3,85	285	3,20
		OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	É <sub>6</sub> 136-137	237	3,88	285	3,21
		CH <sub>3</sub>	É <sub>3</sub> 120-121	248	3,86	293	3,11
		OH	F 107	232 (*)	3,58	281	3,06
(II).....	CH <sub>3</sub>	NH <sub>2</sub>	F 109	239	4,07	274	2,96
		OH	F 165	240	4,12	277	3,05
		OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	É <sub>13</sub> 127	242	4,16	277	3,09
		CH <sub>3</sub>	É <sub>13</sub> 131	256	4,15	285 (*)	3,28
(II).....	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -	NH <sub>2</sub>	F 143	241	4,02	277	3,21
		OH	F 183	242	4,09	278,5	3,25
		OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	É <sub>6</sub> 130-132	244	4,12	279	3,31
		CH <sub>3</sub>	É <sub>11</sub> 135-136	257	4,09	284,5 (*)	3,41
(II).....	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -	NH <sub>2</sub>	F 138	241	4,05	277,5	3,02
		OH	F 154	242	4,11	278,5	3,10
		OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	É <sub>4</sub> 145-146	244	4,14	280	3,12
		CH <sub>3</sub>	É <sub>4</sub> 134-136	258,5	4,16	288 (*)	3,33
(II).....	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> -	OH	F 178	243	4,39	278	3,48

40 000 cm<sup>-1</sup>,  $\epsilon = 15\ 200$  (2)

## B. — Indanones substituées.

R.	F (°C).	$\lambda$ (m $\mu$ ).	log $\epsilon$ .	$\lambda$ (m $\mu$ ).	log $\epsilon$ .	
(III).....	CH <sub>3</sub>	102	252	4,09	307	3,49
	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -	130	250-251	4,13	310	3,60
	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -	109	253,5	4,09	308-309	3,55
	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> -	85	253	4,13	309-310	3,58
(IV).....	CH <sub>3</sub>	122	256	4,19	301-302	3,58
	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -	120	257	4,16	304	3,72
	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -	103	259	4,19	305	3,61
	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> -	140	258	4,20	302	3,61
(V).....	CH <sub>3</sub>	81	259-260	4,17	289	3,43
	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -	86	259	4,15	298	3,56
	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -	102	261,5	4,18	295 (*)	3,42
	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> -	101	264	4,19	297 (*)	3,48

(\*) Point d'inflexion.

1. Les coefficients d'absorption pour la bande K des composés de structure (II), présentant la même fonction ont des valeurs très proches; seul, celui de l'acide benzosubérènegarboxylique-2 est nettement plus élevé. Par contre, ceux des composés de structure (I) traduisent l'influence stérique de la substitution voisine qui augmente suivant la séquence : indane, tétraline, *o*-xylène, benzosubérène. Ces résultats sont en accord avec des données antérieures (1).

2. Pour des composés de même structure, le coefficient d'absorption de la bande K diminue suivant la séquence : cétone, ester, acide, amide, pouvant, pour ces dernières, être réduit à un simple épaulement.

3. Le maximum de la bande K se situe toujours vers les plus faibles longueurs d'onde pour les indanones du type (III), et vers les plus grandes longueurs d'onde pour les indanones de type (V).

4. Dans les indanones (III), le spectre ne traduit pas d'effet sensible d'inhibition stérique de résonance.

5. Enfin, le coefficient d'absorption des bandes B est toujours le plus élevé pour les dérivés de l'indane, et le plus faible pour ceux de l'*o*-xylène.

(\*) Séance du 15 mai 1961.

(1) S. W. FENTON, A. E. DE WALD et R. T. ARNOLD, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 979.

(2) G. D. HEDDEN et W. G. BROWN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 1953, p. 3744.

(3) W. A. SWEENEY et W. M. SCHUBERT, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76, 1954, p. 4625.

(Laboratoire de Chimie organique, Faculté de Pharmacie, Montpellier.)

Extrait des *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*,  
t. 252, p. 3271-3273, séance du 24 mai 1961.

GAUTHIER-VILLARS & C<sup>ie</sup>,  
55, Quai des Grands-Augustins, Paris (6<sup>e</sup>),  
Éditeur-Imprimeur-Libraire.

159600

Imprimé en France.