

112. Etude spectroscopique des complexes formés par les acides de Lewis. IV. Spectre d'absorption infrarouge des composés d'addition du chlorure d'aluminium avec les chlorures d'acétyle et de mésitoyle

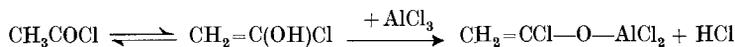
par Bernard P. Susz et Jean-Jacques Wuhrmann.

(27 IV 57)

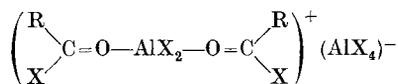
Lors des synthèses cétoniques selon *Friedel & Crafts*, on utilise une masse équimoléculaire d'acide de *Lewis* et d'halogénure d'acide et l'on admet en général qu'il se forme un composé d'addition qui doit son action à l'apparition d'ions carboxonium (RCO^+ ¹). Dans une note précédente²), nous avons montré que le spectre infrarouge de CH_3COF , BF_3 indique pour ce composé à l'état solide la structure d'un fluoroborate d'acétylium. Il était donc naturel d'étudier également les composés formés avec AlCl_3 par les chlorures d'acétyle et de mésitoyle, puisqu'ils apparaissent souvent sous forme ionisée dans les mécanismes proposés. *Fairbrother*³), par exemple, par l'emploi de Cl radioactif, et *Baddeley*⁴), par l'étude de l'échange de Cl et Br entre les halogénures de mésitoyle et d'aluminium, ont contribué à confirmer cette hypothèse. On admet donc généralement la réaction suivante:



*Illari*⁵), cependant, propose l'intervention d'un composé de constitution différente, formée par élimination d'une molécule de HCl:



Enfin, *Lebedev*⁶) suggère la présence d'un dimère ionisé selon:



Mais *Cooke, Susz & Herschmann*⁷), étudiant les spectres d'absorption infrarouge des composés d'addition de cétones aromatiques ou

¹) *H. Meerwein*, Liebigs Ann. Chem. **455**, 227 (1927); Ber. deutsch. chem. Ges. **61**, 1840 (1928); *W. Hückel*, Theor. Grundlagen der Org. Chemie, I, 8^e éd., Leipzig 1956, p. 697.

²) Helv. **40**, 722 (1957).

³) *Fr. Fairbrother*, J. chem. Soc. **1937**, 503 et **1941**, 293; Trans. Farad. Soc. **37**, 763 (1941).

⁴) *G. Baddeley & D. Voss*, J. chem. Soc. **1954**, 418; *G. Baddeley*, Quart. Rev. **8**, 355 (1954).

⁵) *G. Illari*, Gazz. chim. ital. **77**, 492 (1947).

⁶) *N. N. Lebedev*, Ž. obšč. Chim. **21**, 1788 (1951); Chem. Abstr. **46**, 6586 (1952).

⁷) *I. Cooke & B. P. Susz*, Helv. **37**, 1273 (1954); avec *Ch. Herschmann*, Helv. **37**, 1280 (1954).

d'halogénures de benzoyle avec les halogénures d'aluminium, ont postulé l'existence d'une liaison «carbonyle perturbée», notée $\text{>C=O} \rightarrow$ AlX_3 et caractérisée par l'abaissement à 1540 cm^{-1} environ de la fréquence de vibration de valence du groupe carbonyle.

Brown et coll.⁸⁾ ont suggéré récemment que la synthèse cétonique est une substitution nucléophile bimoléculaire. *Tedder*⁹⁾ et *Gore*⁹⁾ sont alors parvenus à l'idée que la substitution est le processus le plus habituel et que le mécanisme ionique intervient dans des cas spéciaux, tels que ceux d'un empêchement stérique. La détermination de la structure du complexe formé présente donc un intérêt certain.

Etude des spectres d'absorption infrarouge.

Chlorure d'acétyle (état liquide, ép. 25μ). Les valeurs que nous avons obtenues (tableau I, figure 1) sont en bon accord avec celles de *Rasmussen & Brattain*¹⁰⁾ (infrarouge) et de *Kohlrausch*¹¹⁾ et *Seewann-Albert*^{12a)} (effet *Raman*). Nous avons adopté les notations et les attributions de ce dernier auteur. Mais il faut retenir également la variante proposée par *Sheppard*^{12b)}, qui attribue les bandes 1094 et 1020 cm^{-1} au «wagging» et au «rocking» de $\text{C}-\text{CH}_3$ ($\delta_{5,6}$) et 950 cm^{-1} à la vibration de valence $\omega_4(\text{C}-\text{C})$. Il n'est probablement pas indiqué de chercher à localiser trop exactement les déplacements correspondants.

Chlorure de mésitoyle (état liquide, ép. 25μ). Nous donnons dans le tableau II et la figure 1 les fréquences de ce composé, dont le spectre infrarouge ne semble pas avoir fait l'objet d'une étude antérieure. Comme l'ont fait remarquer *Murray* et coll.¹³⁾ qui ont observé le spectre *Raman*, la fréquence associée à la vibration de valence de la liaison $\text{C}=\text{O}$ se rapproche des valeurs présentées par les systèmes non-conjugués, ce que ces auteurs interprètent par une perturbation de la résonance entre $\text{C}=\text{O}$ et le noyau benzénique, due aux groupes méthyle. En absorption infrarouge, cette fréquence nous apparaît doublée, comme c'est le cas pour le chlorure de benzoyle. Ce dédoublement est important pour l'interprétation du spectre du complexe étudié ici: son explication définitive n'a pas été trouvée. Cette bande pourrait être formée de $\omega(\text{C}=\text{O})$ vers 1775 cm^{-1} et d'un harmonique ou d'une combinaison vers 1790 cm^{-1} .

⁸⁾ *H. C. Brown* et coll., *J. Amer. chem. Soc.* **76**, 605 (1954); *Ind. Eng. Chem.* **65**, 1462 (1953).

⁹⁾ *J. M. Tedder*, *Chemistry & Ind.* **1954**, 630; *Ph. Gore*, *ibid.* 1358; *Chem. Rev.* **1955**, 229.

¹⁰⁾ *R. S. Rasmussen & R. R. Brattain*, *J. Amer. chem. Soc.* **71**, 1073 (1949).

¹¹⁾ *K. W. Kohlrausch*, *Ramanspektren*, Leipzig (1943).

^{12a)} *A. Seewann-Albert & L. Kahovec*, *Acta physica austriaca* **1947**, 352.

^{12b)} *N. Sheppard*, *Trans. Farad. Soc.* **45**, 693 (1949).

¹³⁾ *M. J. Murray, F. F. Cleveland & R. H. Saunders*, *J. Amer. chem. Soc.* **63**, 3121 (1941); **64**, 1181 (1942).

Chlorure d'aluminium (solide, disp. nujol). Dans la région spectrale examinée, soit entre 450 et 3500 cm^{-1} , nous n'avons observé qu'une bande large, s'étendant de 433 à 493 cm^{-1} , sans retrouver les fréquences données par *Klemperer*¹⁴⁾ pour la vapeur à 900°.

Composé d'addition des chlorures d'acétyle et d'aluminium (solide, disp. nujol et perfluorocarbure, préparé et étudié à -15°). La fréquence $\omega_2(\text{C}=\text{O})$ associée à la vibration de valence de la liaison carbonyle de CH_3COCl , située à 1802 cm^{-1} (FF), ainsi que son harmonique 3610, disparaissent complètement dans le spectre du complexe (tableau I, figure 1). Il en est de même pour la fréquence de vibration $\omega_1(\text{C}-\text{Cl})$, à 593 cm^{-1} .

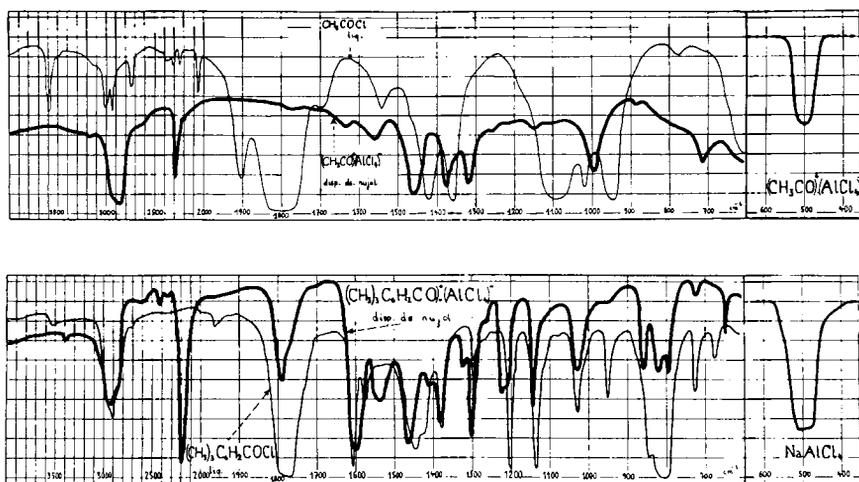


Fig. 1.

En revanche, nous observons une fréquence nouvelle 2305 cm^{-1} (FF). Comme nous l'avons proposé pour $\text{CH}_3\text{COF}, \text{BF}_3$ ²⁾, nous l'attribuons à la vibration carbonyle de l'ion acétylium. En effet, ici encore, nous ne trouvons pas de bandes suffisamment intenses pour cette attribution, soit dans le domaine caractéristique des liaisons $\text{C}=\text{O}$, soit dans la région du «carbonyle perturbé» ($\text{C}=\text{O}$), où 1693 et 1560 sont d'intensité plutôt faible.

Ce complexe doit donc être ionisé dans le sens donné à ce terme dans la note précédente²⁾. Les autres bandes caractéristiques de l'ion acétylium du spectre de $\text{CH}_3\text{COF}, \text{BF}_3$ se retrouvent en partie. Nous n'avons pu cependant séparer les fréquences dues au groupe méthyle. Nous attribuons également les bandes 1000 cm^{-1} à $\omega_4(\text{C}-\text{C})$, 719 à $2\omega_{5,6}$ et 1312 à $\omega_1 + \omega_{5,6}$.

¹⁴⁾ W. Klemperer, J. chem. Physics **24**, 353 (1956).

Tableau I.

Fréquences du chlorure d'acétyle et de son composé d'addition avec le chlorure d'aluminium.

CH ₃ COCl (liquide)			CH ₃ COCl,AlCl ₃ (solide, -15°)			
Kohrausch ¹¹⁾	Valeurs observées		Interprétation	Valeurs observées		Interprétation
Raman cm ⁻¹	IR. cm ⁻¹	± s ²)		IR. cm ⁻¹	± s ²)	
3016 F	3610 mf	—	1802 + 1802 = 3604	—	—	ν _{2,3} (CH ₃)
2991 m	3030 mf	4,3	ν _{2,3} (CH ₃)			
2937 FF	2959 mf	4,6	ν ₁ (CH ₃)	2950 m	—	ν ₁ (CH ₃)
2826 mf	2765 f	5,2	1802 + 950 = 2752	(large)		
	2329 ff	2,6				
	—					
	2259 ff	1,5		2305 FF	5,0	ω ₂ (C≡O)
	2069 mf	—	1422 + 593 = 2015	2200 sh		
	1906 mF	1,2	1359 + 593 = 1952			
1800 FF	1802 FF	—	ω ₂ (C=O)	—		
	1706 mf	2,8	1094 + 593 = 1687			
			1359 + 350 = 1709	1639 mf	1,5	ω(C=C) ?
				1560 m	—	ω(C≡O) ?
	1545 mf	2,6	950 + 593 = 1543			
			1094 + 436 = 1530			
1420 mF	1422 F	1,8	δ _{8,9} (CH ₃)	1485 m	—	δ _{8,9} (CH ₃) δ ₇ (CH ₃)
1360 mf	1359 F	1,9	δ ₇ (CH ₃)	(large)		
				1312 mF	1,0	1000 + 353 = 1353
				(double)		
				1154 f	1,5	
1099 m	1094 F	2,3	ω ₄ (C—C)			
1032 f	1020 F	1,7	δ _{5,6} (C—CH ₃)	1000 FF	2,5	ω ₄ (C—C)
955 m	950 F	5,0		(large)	893 f	
				844 ff	0,0	
	786 ff	3,5	436 + 350 = 786			
592 FF	593 F	—	ω ₁ (C—Cl)	719 mF	2,3	2. ω _{5,6} = 706
436 FF			ω ₃ (C—Cl)	—		
350 FF			ω ₅	500 F	—	ν _{7,8,9} (AlCl ₄) ⁻
240 f						

Vers 500 cm⁻¹, apparaît une bande nouvelle, large et intense: elle est probablement caractéristique de l'ion (AlCl₄)⁻, car le spectre de NaCl,AlCl₃ en dispersion dans le nujol nous a donné pour la même fré-

Tableau II.

Fréquences du chlorure de mésityle et de son composé d'addition avec le chlorure d'aluminium.

(CH ₃) ₃ C ₆ H ₂ COCl (liquide)			(CH ₃) ₃ C ₆ H ₂ COCl, AlCl ₃ (solide)			
Murray et coll. ¹³⁾	Valeurs observées		Interprétation	Valeurs observées	Interprétation	
Raman cm ⁻¹	IR. cm ⁻¹	± s ²⁾		IR. cm ⁻¹		
3032 (3)	3543 f	3,3	2. ν(C=O) = 3556	3390 ff		
3017 (3)						
2961 (1)						
2923 (10)						
	2908 mF	4,4	ν ₁ et ν _{2,3} (CH ₃)	(nujol)		
2864 (2)	2853 sh	3,3				
2739 (1)	2720 f	2,9				
	2600 ff	—				
	2400 ff	—			2425 f	
	2330 ff	—				
	—			2190 FF	ω (C≡O)	
	2020 ff	—				
	1962 f	3,0				
1792 (5b)	1778 FF (large)	—	ω (C=O)	1793 m		
1609 (8)	1605 F	0,5	ω (C—C) benzénique	1596 F	ω (C—C) benzénique	
	1576 m	1,1				
				1535 mF	ω (C—O) ?	
1477 (1)						
1448 (1)	1446 mF	—	δ _{8,9} (CH ₃)	(nujol)		
	1420 sh	—		1407 m		
1382 (5)	1378 mF		δ ₇ (CH ₃)	(nujol)		
				1321 mf		
1301 (6)	1298 m	1,0		1299 F		
	1279 sh	—		1262 sh		
	1247 ff	1,7				
				1222 m		
1204 (5)	1202 F	1,5		1209 m		
1141 (5)	1134 F	—		1143 mF		
	1082 ff	1,7				
	1029 mF	1,0		1026 m		
956 (2)	953 m	1,0		954 f		
	844 F	—		855 m		
817 (2b)				819 m		
	799 FF	—	ω (C—C)	792 m	ω (C—C)	
	728 m	1,7		721 f		
	678 mf	2,3		644 mf		
616 (3)	613 F	0,6	ω (C—Cl)	612 mf		
576 (8)				589 mf		
546 (4)	546 mF	—				
520 (4)						
				501 F	ν _{7,8,9} , (AlCl ₄) ⁻	
462 (6)	463 f	—		(large)		

quence une bande de même allure (figure 1). *Gerding & Houtgraaf*¹⁵) ont déterminé, par l'effet *Raman*, l'existence d'une bande large, située pour NaCl, AlCl_3 liquide à 575 et pour NOCl, AlCl_3 solide à 549 cm^{-1} , qu'ils attribuent à l'ion $(\text{AlCl}_4)^-$. La correspondance n'est pas excellente, mais il se peut que l'ion chloroaluminat soit plus ou moins déformé dans les divers complexes.

Composé d'addition des chlorures de mésitoyle et d'aluminium (solide en dispersion dans le nujol ou le perfluorocarbone, ou surfondu). De la bande d'absorption double et intense associée avec la vibration de valence ω ($\text{C}=\text{O}$), il ne demeure dans le complexe qu'une intensité moyenne vers 1793 cm^{-1} (tableau II, figure 1). Les remarques faites plus haut au sujet de cette fréquence permettent de conclure à la disparition de la liaison $\text{C}=\text{O}$ normale. Il en est de même pour la liaison $\text{C}-\text{Cl}$ (fréquence 613 cm^{-1}). En revanche, deux nouvelles bandes intenses, 2190 (FF) et 500 (F, large), viennent, comme pour le complexe du chlorure d'acétyle, indiquer, la première la présence de l'ion mésitylium, la seconde celle de l'ion $(\text{AlCl}_4)^-$.

Remarques sur quelques fréquences du domaine des liaisons doubles. Les trois complexes étudiés dans cette note et dans la précédente²⁾ présentent une fréquence d'intensité moyenne ou faible vers $1560-1590 \text{ cm}^{-1}$. Bien que l'un des composés de départ (le fluorure d'acétyle) possède déjà une fréquence dans la même région et que les possibilités de combinaisons soient nombreuses, ces bandes pourraient être dues à une petite fraction d'un complexe du type cétone- AlCl_3 , avec une liaison carbonyle perturbée par l'addition de Al sur l'une des paires d'électrons libres de l'atome d'oxygène de l'halogénure d'acide, ce qui provoque pour le chlorure de benzoyle un abaissement de fréquence de 223 cm^{-1} de $\omega(\text{C}-\text{O} \rightarrow \text{Al})$ par rapport à $\omega(\text{C}=\text{O})$ normale⁷⁾. Avec cette interprétation, l'abaissement correspondant serait de 300 cm^{-1} pour le complexe de CH_3COF , de 242 pour CH_3COCl ¹⁶⁾ et de 243 pour le chlorure de mésitoyle. Enfin, la présence de 1693 (mf) dans le spectre de $\text{CH}_3\text{COCl, AlCl}_3$ pourrait bien être due à une faible concentration d'un complexe du type signalé par *Illari*⁵⁾, de formule $\text{CH}_2=\text{CCl}-\text{O}-\text{AlCl}_2$ (voir partie expérimentale), car l'intensité de cette fréquence augmente un peu pour le composé d'addition préparé et étudié à la température ordinaire (27°): cette fréquence serait liée à la présence de la double liaison $\text{C}=\text{C}$ postulée dans ce complexe par *Illari*.

Complexes divers. Nous avons aussi examiné l'absorption infrarouge du composé préparé à partir de CH_3COF et de AlCl_3 ; une forte

¹⁵⁾ *H. Gerding & V. Houtgraaf*, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **72**, 21 (1953); *V. Houtgraaf*, Thèse, Amsterdam 1954.

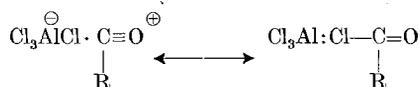
¹⁶⁾ Dans une note préliminaire (Arch. Sci. **9**, 82 (1956)), seul cet abaissement avait été pris en considération, le rôle de 2300 cm^{-1} n'ayant pas encore été interprété comme il a été indiqué plus haut.

bande est également présente à 2300 cm^{-1} . En revanche, l'examen du spectre du produit obtenu à partir de CH_3COF et de AlF_3 montre que ces corps ne réagissent pas pour donner un composé d'addition.

Interprétation des résultats.

Les complexes étudiés présentent une forte bande d'absorption dans la région $2200\text{--}2300\text{ cm}^{-1}$ et nous concluons à leur ionisation pour les raisons suivantes: $\text{CH}_3\text{COF}\cdot\text{BF}_3$ possède, à côté de celles des fluoborates alcalins, cette même fréquence²⁾, qui se compare aussi à l'une des bandes *Raman* de $\text{NOCl}\cdot\text{AlCl}_3$, trouvée par *Gerding & Houtgraaf*¹⁵⁾ à 2236 cm^{-1} et interprétée par ces auteurs comme caractéristique de la présence de $\text{N}\equiv\text{O}^{\oplus}$ dans l'une des structures limite du complexe formé par les chlorures de nitrosyle et d'aluminium, avec une élévation de 436 cm^{-1} par rapport à la valeur donnée par NOCl . Pour les composés d'addition faisant l'objet de la présente note, l'élévation correspondante est de 503 et de 425 cm^{-1} . D'autre part, la fréquence 500 cm^{-1} , attribuée à l'ion $(\text{AlCl}_4)^-$, est assez élargie.

Cet ensemble de faits suggère une formule de résonance du type de celle qui a été proposée antérieurement pour $\text{NOCl}\cdot\text{AlCl}_3$ ¹⁵⁾ et pour $\text{CH}_3\text{COF}\cdot\text{BF}_3$ ²⁾, soit



avec forte prépondérance de la structure limite ionisée dans l'état normal des complexes, qui peuvent donc être dénommés chloroaluminates d'acétylium et de mésitoylium.

La fréquence de vibration carbone-oxygène de l'ion mésitoylium est d'environ 115 cm^{-1} plus basse que celle de l'ion acétylium, ce qui peut être dû en partie (d'après un calcul simplifié) à la masse supérieure du radical, mais aussi à la présence des groupes méthyle nucléophiles, qui tendent à diminuer le caractère de triple liaison, c'est-à-dire le rôle de la structure ionique.

L'hypothèse d'*Ingold*¹⁷⁾ sur la structure ionisée des complexes d'acétylation et l'existence des sels d'acétylium est donc vérifiée ici pour l'état solide. En revanche, la formule proposée par *Lebedev*⁶⁾ ne pourrait expliquer la présence des fréquences élevées discutées ci-dessus. Et, d'autre part, la structure admise ici s'apparente avec l'une des structures limite étudiées par *Wheland*¹⁸⁾ pour les halogénures d'acide, soit $\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{O}^{\oplus}\text{X}^{\ominus}$, responsable peut-être, d'après cet auteur, des distances anormales carbone-oxygène (relativement faible) et carbone-halogène (relativement grande) dans ces composés.

¹⁷⁾ C. K. Ingold, Structure and Mechanism, in Org. Chemistry, New-York 1953, p. 295.

¹⁸⁾ G. W. Wheland, Resonance in Org. Chemistry New-York 1955, p. 177.

La synthèse cétonique selon *Friedel & Crafts* se déroule dans des conditions très différentes de celles de cette étude. Il était donc intéressant de voir si l'on peut mettre en évidence par spectroscopie un composé ionisé au cours de l'acétylation. Des essais effectués avec CH_3COCl et AlCl_3 dans le benzène (à 5°) et le toluène (à -16°) ont montré que même lorsque la prise contenait encore du chlorure d'acétyle, le reste s'était déjà combiné avec l'hydrocarbure pour donner les composés d'addition de l'acétophénone (étudié par *Cooke & Susz*⁷⁾) ou de la méthylacétophénone avec AlCl_3 ; les bandes caractéristiques de l'ion acétylium n'ont pas pu être mises en évidence.

L'ion $(\text{CH}_3\text{—C=O})^+$ traité d'après un modèle très approximatif, celui de la molécule triatomique linéaire, donne, avec les attributions proposées, les constantes de force 18,7 pour la liaison $(\text{C=O})^+$ et 6,6 pour C—C , en unités valant 10^5 dynes/cm. En utilisant la constante de force de déformation $H\varphi = 0,155$, calculée par *Crawford & Brinkley*¹⁹⁾ pour CH_3CN , isoélectronique vis-à-vis de l'ion acétylium, nous obtenons pour la fréquence de déformation $\omega_{5,6}$ de cet ion la valeur 353 cm^{-1} , utilisée à titre d'essai dans le tableau 1.

Partie expérimentale²⁰⁾.

L'appareillage a été décrit dans une note précédente²⁾. Les spectrophotomètres de *Perkin-Elmer* mod. 21 (optique de NaCl) et 12C (optiques de CaF_2 et de KBr) ont été concurremment utilisés; la cellule pour basse température est indispensable pour l'étude du chloroaluminat d'acétylium.

L'expression «à l'abri de l'humidité» signifie que les manipulations ont été effectuées dans une cage sèche (H_r inférieure à 5%) pour prévenir la décomposition rapide des composés d'addition par la vapeur d'eau atmosphérique.

Composés étudiés.

A. *Chloroaluminat de mésitylium* $(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2\text{COCl, AlCl}_3$. Cité en particulier par *Baddeley*⁴⁾, ce composé d'addition paraît être isolé ici pour la première fois.

Le chlorure de mésityle utilisé a été synthétisé à partir de mésitylène (*purum Fluka*), selon *Organic Syntheses*²¹⁾, par l'intermédiaire du bromomésitylène et de l'acide mésitoïque. La fraction retenue présentait les constantes suivantes: Eb. $115\text{--}116^\circ/15\text{ Torr}$; $n_D^{20} = 1,5283$. Le chlorure d'aluminium a été resublimé sous vide, et le CS_2 , purifié selon *Vogel*²²⁾ et *Pestemer*²³⁾. Distillé sur P_2O_5 , la fraction utilisée du CS_2 a passé entre 46 et 47° .

C'est dans un appareillage de verrerie rodée, desséché une nuit par P_2O_5 , puis chauffé par une lampe à rayonnement infrarouge pour éliminer toute trace d'humidité, que le complexe a été préparé. Le mélange de 75 ml CS_2 et de 6,2 g Al_2Cl_6 (finement pulvérisé «à l'abri de l'humidité») est agité par un dispositif magnétique. On ajoute goutte à goutte, en 1 heure, la masse équimoléculaire (soit 8,62 g) de chlorure de mésityle dissous dans 25 ml CS_2 . Deux couches liquides se séparent. Le ballon de réaction est refroidi à 0° et le complexe cristallise sous forme d'une masse brune. Le dissolvant est distillé sous vide. Le composé est alors traité, à l'abri de l'humidité, par 100 ml CS_2 , puis refroidi à -60° ; les cristaux formés sont séparés par filtration à l'abri de l'humidité. Cette opération est répétée, les dernières traces de CS_2 sont éliminées au vide, la température du complexe étant portée vers la fin de l'opération à 20° . On obtient ainsi une poudre beige.

¹⁹⁾ B. L. Crawford jr. & S. R. Brinkley jr., *J. chem. Physics* **9**, 69 (1941).

²⁰⁾ Pour un exposé détaillé, voir *J.-J. Wuhrmann*, Thèse n° 1260, Genève 1957, dont les présentes recherches constituent l'une des parties, et *Helv.* **40**, 722 (1957).

²¹⁾ *Organic Syntheses* **3**, 553 et 556; **11**, 24.

²²⁾ A. I. Vogel, *Textbook of pract. Org. Chem.*, London 1951, p. 173.

²³⁾ M. Pestemer, *Angew. Chem.* **63**, 118 (1951).

Le chlore a été dosé par potentiométrie²⁴). L'aluminium ne peut être facilement dosé par gravimétrie après hydrolyse, car au contact de l'eau il se forme de l'acide mésoïtoïque, qui précipite à pH = 7. La prise a donc été traitée dans une capsule par quelques ml H₂SO₄ conc., évaporée à sec et calcinée vers 1000°. Al₂O₃ résiduel est pesé.

C ₁₀ H ₁₁ OCl ₄ Al	Calculé Cl 44,88	Al 8,54%
	Trouvé ,, 45,0 ± 0,3	,, 8,7 ± 0,1%

A l'abri de l'humidité, il se conserve bien à une température voisine de 5°. Avec H₂O, il donne un fort dégagement de HCl, avec précipitation d'acide mésoïtoïque. A l'air humide, il se transforme également en cet acide: le spectre infrarouge du complexe décomposé de cette manière est en effet identique à celui de cet acide. En tube scellé, le composé d'addition fond à 39°.

B. *Chloroaluminate d'acétylium* CH₃COCl, AlCl₃. Préparé pour la première fois par *Boeseken*²⁵) sous forme d'une masse gommeuse jaune obtenue à -10°, il répondait à la composition CH₃COCl, AlCl₃. Par contre, opérant de manière analogue, mais à 27°, *Illari*²⁶) obtint, avec dégagement de HCl, une masse colorée et visqueuse à laquelle il attribue la formule CH₂ = CClO—AlCl₂. C'est la raison pour laquelle nous avons préparé le complexe à deux températures, à -15° (selon *Boeseken*) et à 27° (selon *Illari*). Le chlorure d'acétyle (*Siegfried, purum*) a été redistillé: la fraction utilisée a passé entre 49 et 50°.

1. *Préparation à -15°*. Dans l'appareil décrit et avec les précautions indiquées, on introduit 50 ml CS₂ et 10,9 g Al₂Cl₆. La température abaissée à -15°, on ajoute goutte à goutte la masse équimoléculaire (soit 6,4 g) de chlorure d'acétyle, dissous dans 10 ml CS₂, en 4 h., tout en agitant fortement. L'agitation est ensuite poursuivie durant 20 h. Le dissolvant et le chlorure d'acétyle qui n'a pas réagi sont distillés sous pression réduite, ramenée progressivement de 200 à 11 Torr, le ballon de réaction étant finalement porté à 0°. Enfin, pendant une dizaine de min., la pression est abaissée à 0,1 Torr. Le complexe se présente alors sous la forme d'une *poudre blanche* contenant encore quelques cristaux de Al₂Cl₆ et donnant à l'analyse un léger excès (d'environ 1%) de Cl et de Al par rapport à la quantité calculée pour la formule de *Boeseken*. Rendement 88%.

Nous avons alors procédé de manière analogue, mais en doublant la masse de CH₃COCl (12,8 g). L'aluminium a été dosé par la méthode gravimétrique classique²⁴) et le chlore par potentiométrie, après décomposition du complexe selon la technique suivante: la prise est placée, à l'abri de l'humidité, dans un ballon jaugé de 50 ml, obturé par un bouchon mince de polyéthylène, et pesée; après refroidissement à -78°, on introduit peu à peu de l'eau distillée au travers du bouchon au moyen d'une seringue. HCl produit est ainsi entièrement mis en solution.

C ₂ H ₃ OCl ₄ Al	Calculé Cl 67,0	Al 12,72%
	Trouvé ,, 66,7 ± 0,3	,, 12,8 ± 0,1%

La composition du complexe répond donc bien aux indications de *Boeseken*. Mais son aspect est très différent: nous obtenons un solide incolore. Il se conserve assez bien à l'abri de l'humidité vers 5°; des mesures de la pression de vapeur ont cependant montré qu'il se décompose lentement. A 0°, par exemple, après 10 jours, la pression de vapeur avait atteint 25 Torr; elle n'était pas encore stabilisée. Le complexe réagit violemment avec H₂O, en dégageant HCl. En tube scellé, il fond avec décomposition vers 65°. Il donne la synthèse cétonique selon *Friedel & Crafts*: avec le benzène, nous avons obtenu l'acétophénone avec un rendement de 62%, rapporté au complexe mis en réaction.

Comme pour les autres complexes, l'élimination du dissolvant CS₂ est vérifiée par l'absence de la bande d'absorption très intense de ce corps vers 1500 cm⁻¹.

2. *Préparation à 27°*. La même méthode a été suivie, la température de 27° et l'agitation étant maintenues pendant 6 jours. Le composé d'addition est une poudre blanc crème. A partir de masses équimoléculaires de CH₃COCl et AlCl₃, le rendement calculé par rapport à la formation d'un complexe de formule CH₃COCl, AlCl₃ est de 92%; il atteint

²⁴) G. Charlot & D. Bézier, Méthodes modernes d'analyse quantitative minérale, Paris 1949, p. 290 et 386.

²⁵) J. Boeseken, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **19**, 19 (1900); **20**, 102 (1911).

100% si l'on utilise un excès de 25% moléculaires de CH_3COCl . Le rendement pondéral devrait baisser de 17,3% s'il se dégageait une molécule de HCl au cours de la réaction. L'analyse a donné d'autre part un résultat répondant sensiblement à la formule globale du produit préparé à température plus basse:

$\text{C}_2\text{H}_3\text{OCl}_4\text{Al}$	Calculé Cl 67,0	Al 12,73%
	Trouvé „ 66,0 ± 0,7	„ 12,7 ± 0,1%
$\text{C}_2\text{H}_2\text{OCl}_3\text{Al}$	Calculé „ 60,7	„ 15,38%

S'il s'est produit un certain dégagement de HCl gazeux pendant la réaction, ce n'était pas dans la proportion indiquée par *Illari*. Nous ne voulons cependant pas exclure la possibilité de la formation d'une petite fraction de $\text{CH}_2=\text{CClO}-\text{AlCl}_2$, même à basse température, comme on l'a indiqué à propos de l'examen des spectres d'absorption. Ce complexe se décompose sans fusion, en tube scellé, à partir de 70° environ.

RÉSUMÉ.

Les auteurs décrivent la préparation des composés d'addition des chlorures d'acétyle et de mésoityle avec Al_2Cl_6 , obtenus sous forme de solides presque incolores dont le spectre infrarouge a été déterminé.

L'absence dans ces spectres des fréquences $\omega(\text{C}=\text{O})$ (1802 et 1775 cm^{-1}) et $\omega(\text{C}-\text{Cl})$ (593 et 613 cm^{-1}), ainsi que la présence d'une bande d'absorption nouvelle, intense (2305 et 2190 cm^{-1}) conduit à l'adoption pour ces composés d'une formule de résonance



avec forte contribution de la structure ionique.

Laboratoire de Chimie physique,
Université de Genève.

113. Die Glykoside der Samen von *Strophanthus Tholloni Franch.*

2. Mitteilung¹⁾²⁾.

Glykoside und Aglykone, 179. Mitteilung³⁾

von E. Weiss, O. Schindler und T. Reichstein.

(27. IV. 57.)

Kürzlich wurde mitgeteilt, dass die Samen von *Strophanthus Tholloni Franch.* als Glykoside zur Hauptsache ein Gemisch von „Sarmantosiden“ enthalten, wie sie auch in den leicht wasserlöslichen Anteilen der Glykoside verschiedener Formen von *Strophanthus sarmentosus* aufgefunden wurden. Solche Gemische sind sehr schwer trennbar. Wir beschreiben hier erstmals eine möglichst vollständige

¹⁾ Erste Mitteilung: *J. v. Euv, O. Schindler & T. Reichstein*, Helv. **38**, 987 (1955).

²⁾ Auszug aus Diss. *E. Weiss*, Basel 1957.

³⁾ 178. Mitt.: *Ch. Tamm, G. Volpp & G. Baumgartner*, *Experientia* **13**, 185 (1957).