

SUMMARY

The complexes of the anions of picolinic acid, 6-methyl-picolinic acid and dipicolinic acid with 15 metal cations have been studied by various methods. A new possibility of using a copper amalgam electrode (pCu-method) for the investigation of complexes of metals other than copper is described.

In spite of the low basicity of their anions the pyridine-carboxylic acids form metal complexes of a remarkably high stability. The possible reason for this fact is discussed.

Zürich, Laboratorium für Anorganische Chemie
der Eidg. Technischen Hochschule

53. Etude des composés d'addition des acides de LEWIS

X. Spectres infrarouges des composés formés par les chlorures d'acide avec le tétrachlorure de titane

par D. Cassimatis, P. Gagnaux et B. P. Susz

(7 XII 59)

Au cours de recherches antérieures, effectuées avec COOKE & HERSCHMANN¹⁾ et avec WUHRMANN²⁾, l'un de nous (B. S.) avait montré que les composés d'addition d'halogénures de benzoyle et d'aluminium, à l'état solide, présentent des spectres d'absorption infrarouge très différents de ceux du fluoborate d'acétylium ou des chloroaluminates d'acétylium et de mésoitylium. Ces derniers possèdent en effet, au voisinage de 2200–2300 cm⁻¹, une bande d'absorption caractéristique des ions carboxonium, tandis que les composés correspondants des chlorure et bromure de benzoyle avec AlCl₃ et AlBr₃ montrent un *abaissement* de la fréquence de vibration de valence accompagnant la présence du carbonyle, qui atteint une valeur proche de 1550 cm⁻¹. Cette valeur est celle que l'on peut attendre de la formation d'une liaison de coordination entre l'atome d'oxygène et l'atome du métal de l'accepteur électronique; l'abaissement est de l'ordre de grandeur observé pour la fréquence carbonyle des cétones unies à un acide de LEWIS (CHALANDON & SUSZ³⁾). De son côté, COOK⁴⁾ a récemment publié les résultats d'une étude du spectre infrarouge des mélanges des chlorures d'acétyle et d'aluminium. Cet auteur trouve soit des fréquences voisines de 2200–2300 cm⁻¹ (état liquide et solution dans le nitrobenzène), soit un abaissement de la fréquence carbonyle (état liquide et solution dans le chloroforme); il conclut à l'existence probable de plusieurs formes du composé d'addition. TEREININ et coll.⁵⁾ ont également cité des fréquences 2210 et 2315 cm⁻¹ indiquant pour CH₃COCl, AlCl₃ la présence d'une forme ionisée.

¹⁾ I. COOKE, B. SUSZ & CH. HERSCHMANN, *Helv.* **37**, 1280 (1954).

²⁾ B. P. SUSZ & J.-J. WUHRMANN, *Helv.* **40**, 972 (1957).

³⁾ B. P. SUSZ & P. CHALANDON, *Helv.* **41**, 697 et 1332 (1958).

⁴⁾ D. COOK, *Canad. J. Chemistry* **37**, 48 (1959).

⁵⁾ A. N. TEREININ, V. N. FILIMONOV & D. S. BISTROV, *Iszvestia Akad. Nauk SSSR, Sér. phys.* **22**, 1100 (1958).

Le problème posé est le suivant: dans quelles circonstances le composé d'addition halogénure d'acide + acide de LEWIS appartient-il au premier ou au second cas – c'est-à-dire, dans quelles circonstances avons-nous une élévation ou un abaissement de la fréquence liée à la liaison carbonyle? Pour contribuer à résoudre cette question, nous avons étudié l'absorption infrarouge encore inconnue, des composés d'addition $C_6H_5COCl, TiCl_4$, $(CH_3)_3-2,4,6-C_6H_2COCl, 2TiCl_4$ et $CH_3COCl, TiCl_4$, à l'état solide, et lorsque cela s'est révélé possible, liquide ou dissous. Le résultat est intéressant, car

Tableau 1. *Fréquences caractéristiques des composés d'addition de chlorures d'acides solides ou liquides, dans le domaine intéressant la liaison carbonyle*

Donneurs	C_6H_5COCl (liq.)		C_6H_5COBr (liq.)	$(CH_3)_3-2,4,6-C_6H_2$ $COCl$ (liq.)		CH_3COCl (liq.)			
ν (C=O)	1732 mF + 1775 F		1691 m + 1763 F	1785 FF		1802 FF			
Accepteurs	$AlCl_3$ (sol)	$TiCl_4$ (sol)	$AlBr_3$ (sol)	$AlCl_3$ (sol)	$2 TiCl_4$ (sol)	$AlCl_3$ (sol)	$AlCl_3^*$ (liq)	$TiCl_4$ (sol)	$TiCl_4$ (liq)
ν (C \equiv O) ⁺	–	–	–	2190 F	2190 F	2305 FF (2200 sh)	2307 F 2203 FF	–	2350mf 2195m
ν (C \equiv O) perturbée	1665 m 1560 LF	– 1573 F 1560 F	– 1540 F	– 1535 mF	–	1639 mf 1560 m	1637 FF 1567 F	1763 FF 1625 F	1715F 1615mF
*) Résultats publiés par COOK ⁴⁾ et TERENIN et coll. ⁵⁾ . Les autres valeurs proviennent, pour les composés de $AlCl_3$ et $AlBr_3$, de COOKE, HERSCHMANN & SUSZ ¹⁾ et WUHRMANN & SUSZ ²⁾ , le spectre de $C_6H_5COCl, AlCl_3$ ayant fait de notre part l'objet d'une nouvelle détermination.									

il prouve que $TiCl_4$, comme $AlCl_3$, peut s'unir de différentes manières, même à l'état solide, au groupe $COCl$ de divers chlorures d'acide, et cela sans doute, pour les dérivés aromatiques, en rapport avec leurs facteurs *i* de VAN 'T HOFF.

Le résultat de nos mesures, quant aux variations de la vibration de valence ν (C=O), est donné dans le tableau 1; il indique tantôt des composés ionisés et tantôt des composés à liaison de coordination entre $TiCl_4$ et le chlorure d'acide. La signification des fréquences enregistrées sera discutée à la suite de la partie expérimentale.

A. Partie expérimentale

1. Provenance et constantes physiques des produits de départ. – Chlorure d'acétyle: FLUKA, *puriss.*, pour analyse, Eb. 51–52°. Chlorure de benzoyle: FLUKA, *puriss.*, pour analyse, Eb. 75–77°/22 Torr. Chlorure de mésoïtoyle: préparé par J. J. WUHRMANN suivant Organic Syntheses⁶⁾, Eb. 115–116°/15 Torr. Tétrachlorure de titane: FLUKA, *purum*, redistillé sur tournure de cuivre, Eb. 132°. Benzène: SIEGFRIED, exempt de thiophène, purifié selon MECKE & ROSSWOG⁷⁾. Sulfure de carbone: purifié selon PESTEMER⁸⁾, fractionné deux fois sur P_2O_5 et desséché ensuite

⁶⁾ ORGANIC SYNTHESSES, Coll. Vol. 3, 553, 556.

⁷⁾ R. MECKE & K. ROSSWOG, Angew. Chem. 66, 75 (1954).

⁸⁾ M. PESTEMER, Angew. Chem. 63, 118 (1951).

24 h par distillation sur P_2O_5 dans l'appareil décrit par MECKE & ROSSWOG⁷). Nitrobenzène: FLUKA, séché sur P_2O_5 , puis fractionné deux fois sous pression réduite; $n_D^{20} = 1,5528$. Tétrachlorure de carbone: fractionné sur P_2O_5 , Eb. 76,8°. Isooctane: GIVAUDAN, *puriss.* pour spectroscopie, Eb. 116°.

2. Préparation des composés d'addition. – Ces composés sont tous très sensibles à l'action de l'humidité atmosphérique. Pour l'éviter, nous avons préparé, conservé et manipulé ces corps dans une cage à gants dont l'air est desséché par le silicagel. L'appareillage de verrerie rodée est séché avant son emploi, soit à l'aide d'une lampe infrarouge, soit sur P_2O_5 , soit enfin par séjour prolongé dans la cage à gants.

a) $C_6H_5COCl, TiCl_4$. La préparation de ce composé a été décrite tout d'abord par BERTRAND⁹), qui l'obtint par mélange direct des constituants (F. 63°). CULLINANE et coll.¹⁰) ont proposé l'emploi d'un dissolvant au cours même de la préparation: le sulfure de carbone; le point de fusion indiqué est F. 65°.

Conformément aux expériences favorables faites au cours de l'étude antérieure d'autres composés d'addition, nous avons tenté d'utiliser un dissolvant non-polaire au cours même de la préparation. Mais CS_2 provoque une addition de soufre qui se retrouve lors de l'analyse élémentaire du composé. Après divers essais avec $CHCl_3$, C_6H_6 , $C_6H_6-C_6H_{14}$ et par mélange direct avec un excès de $TiCl_4$, nous avons adopté CCl_4 comme dissolvant de préparation. Nous mélangeons donc, à la température ordinaire, une solution contenant 0,05 mole $TiCl_4$ dans 15 ml CCl_4 à une autre, contenant 0,05 mole C_6H_5COCl dans 15 ml CCl_4 ; une réaction se produit immédiatement, se manifestant par une coloration jaune et un important dégagement de chaleur. Au refroidissement, le composé d'addition se sépare en cristaux jaunes bien formés, qui sont filtrés à l'abri de l'humidité sur plaque frittée puis séchés sous pression réduite. Ils fondent à 63° et sont stables à température ordinaire en l'absence d'humidité. Par décomposition avec l'eau, ils donnent de l'acide benzoïque (vérification par spectrométrie IR.) et de l'oxyde de titane, en dégageant du gaz chlorhydrique. L'analyse élémentaire prouve que le composé d'addition possède bien la composition stœchiométrique indiquée:

$C_6H_5OCl_3Ti$	Calc.	C 25,4	H 1,5	Cl 53,7	Ti 14,5%
	Tr.	„ 25,5	„ 1,7	„ 53,2	„ 14,4%

b) $(CH_3)_3C-2,4,6-C_6H_2COCl, 2TiCl_4$. Ce composé nous paraît mentionné et décrit ici pour la première fois. Après divers essais, nous avons adopté comme dissolvant de préparation CCl_4 . Un mélange de 0,05 mole $TiCl_4$, de 0,05 mole de $(CH_3)_3C_6H_2COCl$ et 40 ml de CCl_4 est chauffé au bain-marie à 45°, puis abandonné 24 h à l'abri de l'humidité pour une lente cristallisation. Les cristaux jaune foncé sont filtrés et séchés sous pression réduite, F. 89–90°. Par décomposition avec l'eau, ils donnent de l'acide mésoïque (vérification par spectrométrie IR.) et de l'oxyde de titane, en dégageant du gaz chlorhydrique. L'analyse élémentaire montre que le composé d'addition possède bien une composition stœchiométrique très voisine de la formule admise:

$C_{10}H_{11}OCl_3Ti_2$	Calc.	C 21,3	H 2,0	Cl 56,8	Ti 17,0%
	Tr.	„ 22,6	„ 2,3	„ 56,1	„ 17,1%

c) $CH_3COCl, TiCl_4$. Ce composé a été préparé pour la première fois par BERTRAND⁹), par réaction directe de quantités équimoléculaires des chlorures d'acétyle et de titane, sous forme de cristaux octaédriques jaunes, F. 25–30°, dont la composition répondait à la formule 1:1, soit $CH_3COCl + TiCl_4$. Plus récemment, CULLINANE¹⁰) obtint le même corps en le préparant dans le sulfure de carbone, mais les plaquettes jaunes présentaient un point de fusion F. 19–20°.

Utilisant la méthode de BERTRAND, nous avons obtenu des cristaux jaunes, stables à l'abri de l'humidité et à une température inférieure au point de fusion, qui est de 19–20° en accord avec CULLINANE¹⁰) et avec le diagramme thermique $CH_3COCl + TiCl_4$ donné par SHELDON & TYREE¹¹). En vue de l'analyse ou de l'enregistrement des spectrogrammes, ces cristaux, fraîchement préparés, sont soumis quelques instants à l'action de la pression réduite au moment de

⁹) A. BERTRAND, Bull. Soc. chim. Paris [2] 33, 403 (1880).

¹⁰) N. M. CULLINANE, S. J. CHARD & D. M. LEYSHON, J. chem. Soc. 1952, 376, 4106.

¹¹) J. C. SHELDON & S. Y. TYREE, JR., J. Amer. chem. Soc. 81, 2290 (1959).

la cristallisation. Le composé d'addition fume à l'air humide et réagit violemment avec l'eau en dégageant du gaz chlorhydrique et laissant pour résidu solide TiO_2 .

$\text{C}_2\text{H}_3\text{OCl}_5\text{Ti}$ Calc. Cl 66,1 Ti 17,8% Tr. Cl 65,8 Ti 18,2%

B. Etude rétiographique de $(\text{CH}_3)_3\text{-2,4,6-C}_6\text{H}_2\text{COCl}_2\text{TiCl}_4$

L'analyse élémentaire indique que le composé étudié renferme 2 molécules TiCl_4 pour une seule de chlorure de mésitoyle. Cette composition, différant de celle des autres corps du même type étudiés jusqu'ici, nous a engagés à vérifier la nature cristalline de ce corps. Nous avons donc soumis un cristal, scellé à l'abri de l'humidité dans un tube de LINDEMANN, à la mesure du nombre de molécules par maille élémentaire, en utilisant pour le calcul la formule ci-dessus, soit $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{OCl}_9\text{Ti}_2$.

A l'aide d'un rétiographe de RIMSKY, nous avons étudié les strates $hk0$ et $hk1$ du réseau réciproque de ce cristal, qui ont donné des rétiogrammes conformes à une structure monocristalline et qui ont permis de déterminer pour la maille élémentaire les paramètres suivants:

$$\begin{array}{lll} a = 9,35 \text{ \AA} & \alpha = 117,3^\circ & \\ b = 8,80 \text{ \AA} & \beta = 122,5^\circ & \text{Volume V} = 1052 \text{ \AA}^3 \\ c = 18,1 \text{ \AA} & \gamma = 90,2^\circ & \end{array}$$

Le complexe cristallise donc dans le système triclinique; le groupe spatial est probablement P_1 (détermination par le test de HOWELLS, PHILLIPS & ROGERS).

La densité du solide, mesurée par la méthode pycnométrique dans l'iso-octane, où la solubilité est très faible ou inexistante (voir plus bas) vaut $d_4^{25} = 1,733 \text{ g/cm}^3$.

Le volume occupé par une molécule est donc: $V' = M/d \cdot N_{\text{Av}} = 526,5 \times 10^{24} / 1,733 \times 6,023 \cdot 10^{23} = 539 \text{ \AA}^3$.

En admettant deux molécules par maille élémentaire, on retrouve, avec la précision de 2,5%, le volume donné par diffractométrie, et la formule admise constitue bien le motif du réseau cristallin.

C. Appareillage et préparation des échantillons pour l'étude infrarouge

Les spectrophotomètres PERKIN-ELMER, mod. 21 (optique NaCl), et 12 C (optique NaCl), ont été concurremment utilisés. La cellule pour basse température, décrite par SUSZ & WUHRMANN²⁾ est indispensable pour l'étude du composé $\text{CH}_3\text{COCl}_2\text{TiCl}_4$.

L'expression «à l'abri de l'humidité» signifie que les préparations des échantillons ont été effectuées dans la cage sèche pour éviter l'action de l'humidité atmosphérique. Les composés d'addition étudiés ont été tout d'abord préparés à l'état solide, puis étudiés simplement pulvérisés, dispersés dans le nujol ou mis en solution dans des dissolvants appropriés.

Les valeurs indiquées pour les intensités sont relatives les unes aux autres dans un même spectrogramme, car il s'est montré difficile d'évaluer l'effet de la diffusion de la lumière.

Remarques importantes: a) Au cours de l'enregistrement des spectrogrammes, il arrive parfois que le NaCl des «fenêtres» réagisse avec les composés d'addition. C'est en particulier le cas pour $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}_2\text{AlCl}_3$, et la présence des deux bandes 1770 et 1710 cm^{-1} dans le spectre publié par COOKE, HERSCHMANN & SUSZ¹⁾ doit s'expliquer de cette manière, ainsi que nous l'avons vérifié. Ces deux bandes, qui n'avaient alors reçu aucune attribution particulière, ne se montrent plus avec l'emploi de fenêtres de fluorine ou de verre au sulfure d'arsenic¹²⁾. Les composés d'addition ont donc été étudiés aussi dans des cellules munies de fenêtres de fluorine ou de verre.

b) *Utilisation du nujol* comme agent de dispersion. Avec l'un des composés d'addition, soit $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}_2\text{TiCl}_4$, le nujol provoque une décomposition accompagnée de modifications caractéristiques du spectre d'absorption. Comme la technique des pastilles d'halogénures obtenues par

¹²⁾ Livré par JENAER GLASWERK SCHOTT & GEN., Mayence.

Tableau 2. *Spectre infrarouge du complexe C₆H₅COCl, TiCl₄*

C ₆ H ₅ COCl (liquide)		C ₆ H ₅ COCl, TiCl ₄ (solide)		
Valeurs observées, cm ⁻¹	Interprétation	Dispersion dans le nujol, cm ⁻¹	Solide sans nujol, cm ⁻¹ *	Interprétation
3500 ff 3080 f	2·1732 = 3504			
1773 FF 1732 mF 1619 ff	} ν (C=O)	1835 ff 1812 ff 1775 f	1773 iff	
1598 m } 1586 mf }		1615 F) 1590 F (**) 1573 F) 1553 F)	1615 1592 1573 1560	ν (C=O →)
1488 ff 1453 F	Φ w ₆ Φ w ₅	1468 (nujol) 1453 F	1453	
1395 ff ? 1343 fff 1318 f 1305 sb	Φ δ ₂ Φ δ ₁	1375 (nujol) 1320 f 1310 f	1400 1340 1313	
1245 sh 1203 FF	δ (PhCO)	1243 f 1225 f 1205 ff	1240 1223 1205	
1175 F	Φ δ ₃	1177 F 1164 ff	1180	
1098 ff 1075 ff 1025 ff 1000 f	Φ Φ Φ δ ₅ Φ w ₆	1095 ff 1023 ff 998 ff	1090 1070 1022 1000 ?	
934 ff 868 FF 773 F	ν (C-C) ? Φ γ ₁	915 F 868 f 775 mF 705 mF	913 865 774 705	
681 mF 668 FF 645 mF		670 mF 650 mf	670 650	

*) Il est difficile de donner une valeur à l'intensité de ces bandes, étant donné que la prise du spectre solide en poudre est très difficile. Lors de la pulvérisation, même faite à froid, il y a décomposition du complexe.

**) Groupe de bandes en résonance.

Tableau 3. *Spectre infrarouge du complexe (CH₃)₃-2,4,6-C₆H₂COCl, 2TiCl₄*

(CH ₃) ₃ -2,4,6-C ₆ H ₂ COCl (liquide)		(CH ₃) ₃ -2,4,6-C ₆ H ₂ COCl, 2TiCl ₄ (solide)				
Valeurs observées, cm ⁻¹	Interprétation	Dispersion dans le nujol, cm ⁻¹	Dispersion dans l'hexachlorobutadiène, cm ⁻¹	Solution dans C ₆ H ₆	Solution dans C ₆ H ₅ NO ₂	Interprétation
3543 f 2910 F	2 · 1785 = 3570 (CH ₃) ν ₂₃ et ν ₁	—				
2860 sh 2720 f 2600 ff 2400 ff 2330 fff		Nujol			2840 sh 2720 m	2650 F
2020 ff 1785 FFL (1685 ff)	ν (C=O)	2330 fff 2170 FF	2165 F	2190 ± 5	2195 FF	ν (C≡O) ⁺
1610 F 1580 m		1785 f	1785 f	1775 FF		
1450 mF 1425 sh	δ ₈₉ (CH ₃)	1590	Obscurcissement par le dispersif	1610 mF 1580 m		
1380 mF		δ ₇ (CH ₃)		Nujol 1320 sh 1295 mF	1450 F	
1300 m 1279 ff 1250 ff				1340 F		
1202 F		1220 mf 1203 mf		1282 m		
1136 F 1085 ff 1031 mF		1138 mF		1202 m		
955 m 850 m 815 FFL	ν (C-C)	1015 mF				
730 m 678 m		950 fsh 850 mF 819 ff 782 mF 718 m 680 f 640 m			Obscurcissement par le dissolvant	Obscurcissement par le dissolvant

pression ne peut être utilisée avec ces corps, il a été nécessaire d'étudier également la poudre cristalline sans dispersif, ce qui ne permet d'obtenir que des spectres de vérification médiocres, ou encore de travailler avec le nujol très rapidement, pour diminuer l'importance de la décomposition, qui n'est pas instantanée.

c) Dans le cas du chlorotitanate de mésitylium, un effet CHRISTIANSEN très marqué affecte en particulier la bande 2190 cm⁻¹, assez intense par elle-même, dont le nombre d'onde exact est donné par le spectrogramme de poudre obtenu sans dispersif.

D. Remarques sur les spectres des composés d'addition et sur leur existence en solution

a) $C_6H_5COCl, TiCl_4$. La bande double très intense située à 1732–1773 cm^{-1} a presque entièrement disparu dans les spectrogrammes du composé d'addition, et la faible absorption vers 1775 cm^{-1} doit être attribuée à une légère décomposition au cours de l'étude spectrographique ou à une bande harmonique présente dans le doublet, comme on l'a souvent admis. En revanche, on observe un groupe de 4 bandes intenses, présentant peut-être un effet de résonance favorisé par la symétrie très basse de ces composés (C_1 ou C_s), entre des fréquences benzéniques et une fréquence nouvelle que nous situons vers 1553 cm^{-1} . Cette dernière valeur sera celle que nous attribuerons à la liaison perturbée de valence $\nu(C \equiv O \rightarrow)$ présente ici comme pour des composés correspondants des chlorure et bromure d'aluminium. L'élévation correspondante de 1203 cm^{-1} FF à 1225 cm^{-1} FF est également une caractéristique observée dans des spectres des cétones ou du chlorure de benzoyle combinés à un accepteur électronique par une liaison de coordination.

Nous n'avons pas obtenu de spectre de ce composé en solution. Il est en effet insoluble ou très peu soluble dans CS_2 , $CHCl_3$ et C_6H_6 . Dans l'iso-octane, l'iodure de méthylène ou le cyanure de méthyle, il se décompose en redonnant le spectre du chlorure de benzoyle; dans le nitrobenzène le composé d'addition donne un trouble persistant et le spectre infrarouge est modifié.

b) $(CH_3)_3-2,4,6-C_6H_2COCl, 2TiCl_4$. Nous avons étudié le spectre d'absorption infrarouge de ce composé en dispersion dans le nujol, le perfluorocarbène, l'hexachlorobutadiène, à l'état de poudre cristalline, ainsi qu'en solution dans des dissolvants appropriés, les meilleurs résultats ayant été obtenus avec le nujol. Le caractère essentiel de la modification présentée par le spectre infrarouge du composé d'addition vis-à-vis de celui de chlorure de mésitoyle est l'intensité particulièrement faible présentée par la fréquence $\nu(C=O)$ à 1785 cm^{-1} , et l'apparition d'une nouvelle bande, intense, vers 2165 cm^{-1} .

Comme pour les autres composés analogues étudiées par Susz et coll., nous attribuons cette nouvelle bande à la vibration de valence du groupe carbonyle de l'ion mésitoylum. Nous admettons donc que le composé d'addition est de nature «ionique». Nous entendons par là que ce composé tend à former une paire d'ions ou que la structure limite ionique est prépondérante dans une description de l'état électronique du composé par la méthode de la liaison de valence. Ainsi s'explique, comme COOK l'a également relevé, le déplacement si considérable de 400 cm^{-1} observé par rapport à la fréquence $\nu(C=O)$ du chlorure d'acide, alors que WUHRMANN & SUSZ ont indiqué des déplacements de 460 cm^{-1} pour le fluoborate d'acétylium et de 500 cm^{-1} pour le chloroaluminate d'acétylium.

De même que pour ces dérivés, il reste dans le domaine de la liaison carbonyle une faible bande 1785 cm^{-1} du composé d'addition, ce que WUHRMANN & SUSZ avaient attribué pour le chloroaluminate de mésitoylum à la présence d'une bande double dans le spectre du chlorure d'acide lui-même. En effet, la bande d'absorption $\nu(C=O)$ du chlorure de mésitoyle est large et asymétrique, présentant un pic maximum vers 1785 cm^{-1} avec un épaulement vers 1775 cm^{-1} . Il paraît cependant difficile de se prononcer ici sur la signification de la bande très faible 1785 cm^{-1} qui persiste dans

le composé d'addition: déplacement de 1775 cm^{-1} ou présence d'une certaine quantité de chlorure d'acide non-complexé par décomposition au cours des manipulations?

Dans un ballon soigneusement desséché et contenant le dissolvant préalablement purifié, des solutions du composé d'addition ont été préparées à *partir de l'état solide*, que nous savons former un composé défini grâce à l'analyse élémentaire et à l'étude rétigraphique. Les échantillons ont été prélevés rapidement et introduits à l'abri de l'humidité dans la cellule de mesure, puis examinés au spectrographe infrarouge, soit sans compensation, soit en compensant avec une cellule identique remplie de dissolvant.

Solution dans l'iso-octane. La solution, de couleur jaune pâle, ne présente plus les bandes caractéristiques du composé d'addition. En compensation avec le dissolvant, aucune bande n'apparaît, ce qui permet de penser que la solubilité est très faible ou inexistante.

Solution dans le benzène. Le composé d'addition est soluble dans le benzène mais les fréquences du chlorure de mésitoyle sont beaucoup plus intenses que celles du corps dissous: l'intensité faible de 2195 cm^{-1} indique une faible concentration du composé «ionique», en équilibre avec les chlorures de mésitoyle et de titane.

Solution dans le tétrachlorure de carbone. La solubilité est très faible, indiquée par une coloration légèrement jaune. Mais seule l'absorption caractéristique $\nu(\text{C}=\text{O})$ du chlorure de mésitoyle apparaît, à l'exclusion de toute bande vers 2200 cm^{-1} , caractéristique du composé ionique. Il en est de même dans CS_2 et CH_3CN .

Solution dans le chloroforme. La bande caractéristique du complexe ionique est absente, un faible dégagement gazeux se produit, une coloration jaune assez forte indique une certaine solubilité, mais il y a très vraisemblablement une réaction avec le dissolvant.

Solution dans le nitrobenzène. Insoluble dans l'iodure de méthylène et l'hexachlorobutadiène, le composé d'addition ne se montre nettement soluble que dans le nitrobenzène. Le spectre infrarouge a été pris à l'aide des cellules en verre d'épaisseur de $500\ \mu$, avec compensation: il présente la bande caractéristique 2195 cm^{-1} avec *une très forte intensité*. Nous avons ici la certitude de l'existence de l'ion mésitylium en solution dans $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$, dissolvant à forte constante diélectrique. Nous estimons trouver une confirmation de la structure attribuée à ce composé, dans la différence de comportement des dissolvants cités plus haut avec celui du nitrobenzène.

c) $\text{CH}_3\text{COCl}, \text{TiCl}_4$. Ce composé sera étudié dans une note qui paraîtra ultérieurement: le tableau 1 donne des résultats préliminaires de son étude.

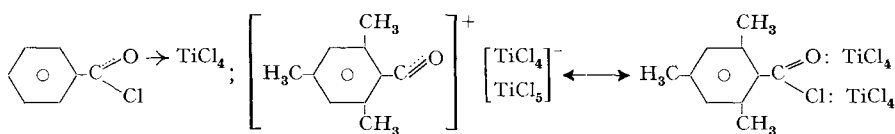
Le complexe solide, étudié à environ -30° , ne donne aucune apparence de forme ionique, mais présente des fréquences dans la région des doubles liaisons qui pourraient s'expliquer par une liaison de coordination. En revanche, le composé, prélevé sous forme de beaux cristaux jaune-orangé et liquéfié vers 25° , puis abandonné un ou deux jours à température ordinaire, donne tout d'abord un spectre sans caractéristiques spéciales; plusieurs bandes apparaissent ensuite dans le domaine des liaisons triples (tableau 1), avec des valeurs voisines de celles qui ont été trouvées et discutées par COOK, sur un mélange formé d'ailleurs dans des conditions différentes et avec l'accepteur AlCl_3 . Cependant nos spectres demandent une étude complémentaire car leur enregistrement est très difficile, étant donné la réactivité du chlorure d'acétyle et du composé d'addition.

E. Conclusion

Le présent travail a donc permis de retrouver dans le cas d'un second composé d'addition solide du chlorure de mésitoyle avec un accepteur électronique, une fréquence carbonyle de valeur comparable à celle de l'oxyde de carbone ou des métaux-carbonyles. Cette fréquence est conservée en solution dans un dissolvant de forte constante diélectrique, le nitrobenzène. Le composé est donc le chlorotitanate de mésitoylum, à structure ionique.

En revanche, dans le cas du composé d'addition correspondant du chlorure de benzoyle avec TiCl_4 , c'est une structure avec liaison de coordination qui existe à l'état cristallin, prouvée par l'abaissement du nombre d'ondes de la vibration de valence du groupe carbonyle, comme il avait été trouvé antérieurement avec AlCl_3 et AlBr_3 . Le composé est pratiquement insoluble ou décomposé dans les dissolvants utilisés.

Nous proposons les diagrammes suivants pour représenter la structure moléculaire de ces composés d'addition:

Chlorure de benzoyle- TiCl_4

Chlorotitanate de mésitoylum

avec forte prépondérance de la structure limite ionique pour le dérivé mésitoïque.

La différence de structure s'accompagne de différences de réactivité chimique qui sont bien connues. Par exemple, le facteur i de VAN 'T HOFF de l'acide benzoïque est égal à 2, tandis que celui de l'acide mésitoïque est de 4, valeurs données par TREFFERS & HAMMETT¹³⁾ et GILLESPIE¹⁴⁾. INGOLD¹⁵⁾ relève que l'acide mésitoïque est converti entièrement par l'acide sulfurique en ions mésitoylum, tandis que l'acide benzoïque dans les mêmes conditions donne une réaction différente. Enfin, dans les réactions qui intéressent les composés mésitoïques, on fait souvent appel¹⁶⁾ à des mécanismes réactionnels qui postulent un «effet stérique». Il est dès lors intéressant de constater la différence importante et caractéristique que présentent les spectres de vibration des composés d'addition étudiés jusqu'à présent des deux chlorures d'acides benzoïque et mésitoïque.

Quant aux composés du chlorure d'acétyle, qu'a également étudiés COOK⁴⁾, le tableau 1 montre que la situation est plus compliquée, et qu'il y a plusieurs structures possibles, comme cet auteur l'a indiqué expressément. Les composés du chlorure d'acétyle avec TiCl_4 feront l'objet d'un prochain mémoire.

Les auteurs remercient le FONDS NATIONAL SUISSE DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE, la partie rétiographique du travail ayant été effectuée à l'aide d'un appareillage mis par lui à la disposition du laboratoire.

¹³⁾ H. P. TREFFERS & L. P. HAMMETT, *J. Amer. chem. Soc.* **59**, 1708 (1937).

¹⁴⁾ R. J. GILLESPIE, *J. chem. Soc.* **1930**, 2997.

¹⁵⁾ C. K. INGOLD, *Structure and Mechanism in Organic Chemistry*, Cornell, Ithaca, 1953, p. 296.

¹⁶⁾ G. W. WHELAND, *Advanced Organic Chemistry*, Wiley & Sons, New York 1949.

RÉSUMÉ

Les auteurs ont préparé les composés d'addition des chlorures de benzoyle, de mésoityle et d'acétyle avec $TiCl_4$ et étudié leurs spectres d'absorption infrarouge, qui prouvent des différences de structure entre ces corps. L'étude rétiographique du chlorotitanate de mésoitylium a confirmé l'existence à l'état solide d'une espèce chimique définie.

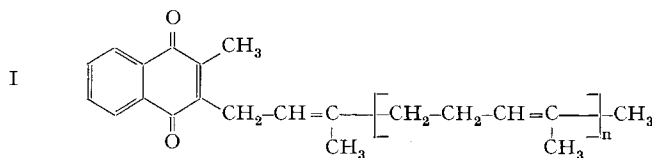
Laboratoire de chimie physique de l'Université de Genève

54. Die Struktur einer Vitamin-K₂-Verbindung aus Tuberkelbazillen und die Synthese höherer Isoprenologe der Vitamin-K₂-Reihe

von H. NOLL, R. RÜEGG, U. GLOOR, G. RYSER und O. ISLER

(7. XII. 59)

1949 isolierten SNOW *et al.*¹⁾ aus dem Unverseifbaren von Tuberkelbazillen ein öliges Chinon mit Vitamin-K-ähnlichem UV.-Absorptionsspektrum. Ferner zeigte SNOW²⁾ später, dass diese Verbindung eine ungesättigte Seitenkette in 3-Stellung des Naphtochinonringes besass und offenbar ein höheres Isoprenolog von DOISY'S Vitamin K₂, Smp. 54°, aus faulemdem Fischmehl³⁾, darstellte. 1958 bestätigte NOLL⁴⁾ diese Vermutung, indem er die Verbindung in Form gelber Kristalle, Smp. 58–59°, rein darstellte und ihre K₂-Struktur durch IR.-spektroskopische Untersuchungen bewies. Etwa gleichzeitig gelang ISLER *et al.*⁵⁾ die Totalsynthese der Verbindungen der Vitamin-K₂-Reihe mit Seitenketten von 5–35 C-Atomen, sowie die Identifizierung



von DOISY'S Verbindung (Smp. 54°) als Vitamin K₂₍₃₅₎ (I, n = 6) und eines niedrigen Isoprenologen aus den Mutterlaugen (Smp. 50°) als Vitamin K₂₍₃₀₎ (I, n = 5). Der direkte Vergleich der synthetischen Verbindungen der Vitamin-K₂-Reihe mit NOLL'S

¹⁾ J. FRANCIS, J. MADINAVEITIA, H. M. MAC TURC & G. A. SNOW, *Nature* 163, 365 (1949).

²⁾ G. A. SNOW, Résumé des communications, 2e Congrès International de Biochimie, Paris, 95 (1952).

³⁾ R. W. MCKEE, S. B. BINKLEY, S. A. THAYER, D. W. MACCORQUODALE & E. A. DOISY, *J. biol. Chemistry* 137, 327 (1939).

⁴⁾ H. NOLL, *J. biol. Chemistry* 232, 919 (1958).

⁵⁾ O. ISLER, R. RÜEGG, L. H. CHOPARD-DIT-JEAN, A. WINTERSTEIN & O. WISS, *Helv.* 41, 786 (1958).