

## 48. Etudes de composés d'addition des acides de LEWIS

XIII. Composés d'addition de chlorures de benzoyle orthosubstitués avec  $\text{TiCl}_4$  et  $\text{AlCl}_3$ <sup>1)</sup>

par Bernard-P. Susz et D. Cassimatis

(22 XII 60)

Lors de recherches antérieures, nous avons établi que les chlorures d'acide peuvent former avec divers accepteurs électroniques des composés d'addition à liaison tantôt dative et tantôt ionique<sup>2)</sup>. Plus récemment<sup>3)</sup>, nous avons étudié les spectres d'absorption infrarouge des composés formés par les chlorures de benzoyle et de mésoityle avec l'accepteur  $\text{TiCl}_4$ , pour établir dans quelles circonstances l'addition est du type datif ou du type ionique, ce qui revient à dire dans quelles circonstances cette addition provoque sur la fréquence de vibration de valence  $\nu(\text{C}=\text{O})$  un déplacement bathochrome ou hypsochrome.

Nous avons préparé maintenant les composés d'addition encore inconnus de  $\text{TiCl}_4$  et  $\text{AlCl}_3$  avec des chlorures de benzoyle orthosubstitués par des groupes méthyle. Les résultats de l'étude du spectre d'absorption infrarouge sont intéressants, en ce qu'ils présentent une cohérence très marquée et que la constitution de ces composés est influencée par le donneur comme par l'accepteur électroniques. L'introduction des groupes méthyle, en particulier, modifie progressivement les caractéristiques spectrales, donc le type de la liaison.

## A. Discussion de résultats

Si nous examinons l'ensemble des fréquences caractéristiques des composés d'addition étudiés à l'état solide (tableau 1), il apparaît deux classes de composés: les uns formés par une liaison dative, les autres par une liaison «ionique». L'appartenance du composé d'addition à l'une ou à l'autre de ces classes dépend autant des caractéristiques du donneur  $\text{RCOCl}$  que de celles de l'accepteur,  $\text{AlCl}_3$  ou  $\text{TiCl}_4$ . Pour les composés d'addition d'un même donneur,  $\text{CH}_3\text{COCl}$ , par exemple, l'accepteur électronique détermine la nature de la liaison; en effet,  $\text{CH}_3\text{COCl}, \text{AlCl}_3$  est un composé du type «ionique»<sup>2)</sup> et  $\text{CH}_3\text{COCl}, \text{TiCl}_4$  un composé du type datif. Le composé  $\text{CH}_3\text{COF}, \text{BF}_3$ , étudié par SUSZ & WUHRMANN<sup>2)</sup>, possède une structure «ionique»  $\text{CH}_3\text{CO}^+\text{BF}_4^-$ . Le rôle joué par l'accepteur électronique a été également mis en évidence par GREENWOOD et coll.<sup>4)</sup> par l'étude thermo-chimique et électrochimique des composés d'addition  $\text{CH}_3\text{COCl}, \text{BCl}_3$  et  $\text{CH}_3\text{COCl}, \text{GaCl}_3$ . En effet,  $\text{CH}_3\text{COCl}, \text{BCl}_3$  n'existe qu'à l'état solide et à basse température, sans qu'il soit ionisé, tandis que  $\text{CH}_3\text{COCl}, \text{GaCl}_3$  répond à la structure ionique  $\text{CH}_3\text{CO}^+\text{GaCl}_4^-$ . Ces faits sont en re-

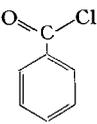
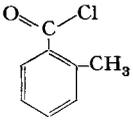
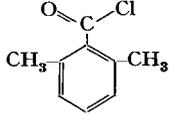
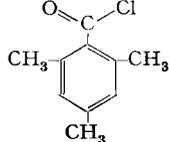
1) XII<sup>e</sup> communication: Helv. 43, 948 (1960).

2) B. P. SUSZ &amp; J.-J. WUHRMANN, Helv. 40, 972, 723 (1957).

3) D. CASSIMATIS, P. GAGNAUX &amp; B. P. SUSZ, Helv. 43, 424 (1960).

4) N. N. GREENWOOD & K. WADE, J. chem. Soc. 1956, 1527; N. N. GREENWOOD & P. G. PERKINS, *ibid.* 1960, 356.

Tableau I. *Fréquences  $\nu(C=O)$ ,  $\nu(C=O \rightarrow)$ ,  $\nu(C\equiv O)^+$  et benzéniques dans le domaine 1500–2500  $cm^{-1}$* 

Chlorures d'acides aromatiques (liquides)	$\nu(C=O)$ et benzéniques	Fréquences des composés d'addition (dispersion dans le nujol) avec l'accepteur		Interprétation
		TiCl <sub>4</sub>	AlCl <sub>3</sub>	
	1773 FF 1732 mF	(1:1) 1775 f  1615 } 1590 } F 1573 } 1553 }	(1:1)* —  1665 } 1605 } F 1585 } 1560 }	$\nu(C=O)$  $\nu(C=O \rightarrow)$ et noyau benzénique
	1770 FF 1730 F 1602 m 1568 m	(1:1) —  (1770 m) (1730 sh)  1602 } 1580 } F 1550 } 1505 }	(1:1) (2300 ff) 2200 F (1770) (1720 m)  1602 } 1585 } mF 1550 } 1525 }	$\nu(C\equiv O)^+$ $\nu(C=O)$  $\nu(C=O \rightarrow)$ et noyau benzénique
	1780 FF 1580 mF 1560 f	(1:2) 2250 ff 2185 F 1785 ff 1580 m 1560 ff	(1:1) 2260 mf 2190 F 1780 sh 1580 mF 1560 mf	$\nu(C\equiv O)^+$ $\nu(C=O)$ noyau benzénique
	1785 FF 1610 F 1580 m	(1:2) 2330 ff 2170 FF 1785 f 1590 m 1565 m	(1:1)* 2425 ff 2190 FF 1790 m 1596 F 1535 mF	$\nu(C\equiv O)^+$ $\nu(C=O)$ noyau benzénique
* Résultats de Susz et coll., le spectre de C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COCl, AlCl <sub>3</sub> ayant fait de notre part l'objet d'une nouvelle détermination.				

lation avec l'efficacité catalytique manifestée dans la réaction de FRIEDEL & CRAFTS par l'accepteur.

Par contre, pour les composés d'addition de C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>COCl avec AlCl<sub>3</sub> et TiCl<sub>4</sub>, l'étude spectrographique n'a permis de mettre en évidence que l'existence d'une liaison dative. Si GREENWOOD et coll.<sup>4)</sup> furent également amenés à admettre pour C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>COCl, BCl<sub>3</sub> une liaison dative, ils ont cependant conclu à l'existence d'une liaison ionique pour C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>COCl, GaCl<sub>3</sub>.

Dans nos composés d'addition avec l'accepteur TiCl<sub>4</sub>, on passe d'un composé du type 1:1 au type 1:2 dès que l'on a disubstitution en ortho par des groupes méthyle;

en même temps apparaît la fréquence intense  $2200\text{ cm}^{-1}$ , indiquant l'existence de l'ion carboxonium. Pour l'accepteur  $\text{AlCl}_3$ , les composés d'addition sont tous du type 1:1, et c'est déjà avec la monosubstitution en ortho que l'on passe du composé d'addition datif au type ionique.

La fonction  $-\text{COCl}$  attachée au groupe phényle est évidemment influencée lors de la substitution en ortho par des groupes méthyle. Doit-on attribuer les différences observées à l'effet stérique ou aux déplacements électroniques, à travers la molécule et vers la fonction  $-\text{COCl}$ , provoqués par les groupes  $-\text{CH}_3$ , ou, encore, les contributions de ces effets sont-elles d'importance comparable?

REMICK<sup>5)</sup> englobe dans «l'effet ortho» les influences de l'ensemble des facteurs liés à la géométrie de la molécule. Ces facteurs, malgré leur commune origine, présentent des caractères individuels qui permettent de les considérer comme des effets différents et, bien qu'il soit difficile de préciser leur contribution exacte à la constitution de nos composés d'addition, il nous paraît que l'un d'entre eux surtout doit être significatif. Il s'agit de l'empêchement stérique intramoléculaire limitant la planéité de la molécule, donc affectant la conjugaison des liaisons multiples. Cet effet semble se marquer déjà par une élévation de la fréquence de valence  $\nu(\text{C}=\text{O})$  des chlorures d'acide bisubstitués en ortho, par suite de la destruction de la configuration plane de la molécule.

L'existence d'une liaison ionique, dans les composés d'addition, peut être aussi attribuée à ce même facteur stérique intramoléculaire de l'effet ortho. La présence des groupes méthyle et l'encombrement qui en résulte favorisent la formation d'une liaison  $\text{C}\equiv\text{O}^+$  dans le complexe, rétablissant ainsi la planéité de la molécule et, par conséquent, la conjugaison. Un autre fait que l'on doit rappeler est l'existence de composés avec  $\text{TiCl}_4$  de deux types stoechiométriques: 1:1 et 1:2; ces derniers seuls sont ionisés. Il est intéressant de noter à ce propos que les effets  $-I$  et  $-M$  du groupe  $-\text{COCl}$  se combinent avec l'effet  $+I$  des groupes méthyle, pour appauvrir le cycle benzénique en charges négatives. Cet appauvrissement est d'autant plus marqué que le nombre de groupes méthyle augmente, d'où un afflux de charges négatives dirigées vers la fonction  $-\text{COCl}$ , qui en fait un puissant donneur d'électrons. On voit donc, dans ce cas, la possibilité pour  $-\text{COCl}$  de partager ses paires d'électrons libres avec deux molécules de  $\text{TiCl}_4$ . L'existence des orbitales  $d$  disponibles sur le métal central de  $\text{TiCl}_4$  peut faciliter la coordination avec les électrons libres de la fonction  $-\text{COCl}$  pour former des ions  $[\text{TiCl}_5, \text{TiCl}_4]^-$  ou  $2\text{TiCl}_4, \text{Cl}^-$ . L'existence de  $\text{TiCl}_5^-$  a été admise par BAAZ, GUTMANN & TALAAT<sup>6)</sup>.

La différence de structure s'accompagne de différences de réactivité chimique qui sont bien connues. Par exemple, le facteur  $i$  de VAN'T HOFF des acides  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$  et  $\text{CH}_3\text{-2-C}_6\text{H}_4\text{COOH}$  est égal à 2, tandis que ceux des acides  $(\text{CH}_3)_2\text{-2,6-C}_6\text{H}_3\text{COOH}$  et  $(\text{CH}_3)_3\text{-2,4,6-C}_6\text{H}_2\text{COOH}$  dans  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentré sont respectivement 3,5 et 4, valeurs données par TREFFERS & HAMMETT<sup>7)</sup> et discutés par GILLESPIE<sup>8)</sup>. INGOLD<sup>9)</sup>

<sup>5)</sup> A. E. REMICK, *Electronic Interpretations of Organic Chemistry*, Wiley & Sons, Inc., New York 1949.

<sup>6)</sup> M. BAAZ, V. GUTMANN & M. Y. A. TALAAT, *Mh. Chem.* 97, 548 (1960).

<sup>7)</sup> H. P. TREFFERS & L. P. HAMMETT, *J. Amer. chem. Soc.* 59, 1708 (1937).

<sup>8)</sup> R. J. GILLESPIE, *J. chem. Soc.* 1950, 2997.

<sup>9)</sup> C. K. INGOLD, *Structure and Mechanism in Organic Chemistry*, Cornell, Ithaca 1953, p. 296.

relève que l'acide mésoitoïque est entièrement converti par l'acide sulfurique en ions mésoitoylum, tandis que l'acide benzoïque, dans les mêmes conditions, donne une réaction différente. Enfin, dans les réactions qui intéressent les composés mésoitoïques, on fait souvent appel<sup>10)</sup> 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 de leurs composés d'addition par rapport à ceux de dérivés benzoïques.

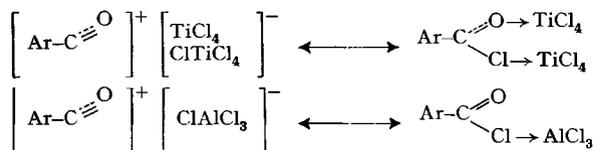
Le présent travail a permis de retrouver, dans le cas de quatre des composés d'addition solides formés par les chlorures d'acides aromatiques  $\text{CH}_3$ -2- $\text{C}_6\text{H}_4\text{COCl}$ ,  $(\text{CH}_3)_2$ -2,6- $\text{C}_6\text{H}_3\text{COCl}$  et  $(\text{CH}_3)_3$ -2,4,6- $\text{C}_6\text{H}_2\text{COCl}$  avec les accepteurs électroniques  $\text{TiCl}_4$  et  $\text{AlCl}_3$ , une fréquence carbonyle de valeur comparable à celle de l'oxyde de carbone ou des métaux carbonyles, comme SUSZ & WUHRMANN<sup>2)</sup> l'ont également relevé pour les composés d'addition  $\text{CH}_3\text{COCl}$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{COF}$ ,  $\text{BF}_3$  et  $(\text{CH}_3)_3$ -2,4,6- $\text{C}_6\text{H}_2\text{COCl}$ ,  $\text{AlCl}_3$ . Cette fréquence est le plus souvent conservée dans les dissolvants de forte constante diélectrique, en particulier  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ . Ces composés sont donc des chloraluminates ou chlorotitanates de carboxonium, à structure ionique. En revanche, dans le cas des composés d'addition des chlorures de benzoyle et d'ortho-toluyle avec  $\text{TiCl}_4$  ou  $\text{AlCl}_3$ , 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, tel qu'il avait été trouvé antérieurement avec  $\text{AlCl}_3$  et  $\text{AlBr}_3$ .

Nous proposons les diagrammes suivants pour représenter la structure moléculaire de ces composés d'addition, selon qu'ils présentent les fréquences  $\nu(\text{C}=\text{O} \rightarrow)$  ou  $\nu(\text{C}\equiv\text{O})^+$ :

Liaison dative



Liaison «ionique»



avec forte prédominance de la première forme limite dans la description de la structure.

## B. Partie expérimentale

*Provenance et constantes physiques des produits de départ.* (Voir <sup>3)</sup>). Chlorure de méthyl-2-benzoyle: préparé suivant Organic Syntheses<sup>11)</sup>, Eb. 95–96°/13 Torr. Chlorure de diméthyl-2,6-benzoyle: préparé par M. HÄRING<sup>12)</sup>, Eb. 90–91°/13 Torr.

*Préparation des composés d'addition.* Ces composés sont très sensibles à l'action de l'humidité atmosphérique. Pour l'éviter, et c'est là que réside la difficulté de cette préparation, nous utilisons une cage à gants dont l'air est desséché. Pour obtenir les composés de  $\text{TiCl}_4$ , nous mettons

<sup>10)</sup> G. W. WHELAND, *Advanced Organic Chemistry*, Wiley & Sons, New York 1949, p. 382.

<sup>11)</sup> Organic Syntheses, Coll. Vol. 3, 553, 556.

<sup>12)</sup> M. HÄRING, *Helv.* 43, 104 (1960). Nous tenons à remercier ici très vivement M. le Dr M. HÄRING (SIEGFRIED & Co., Zofingue) de l'aimable envoi d'un échantillon de ce produit.

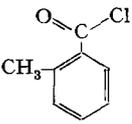
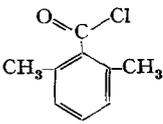
en présence deux solutions dans  $\text{CCl}_4$  contenant les masses stoechiométriques des deux constituants, selon la méthode décrite précédemment<sup>3)</sup>. La réaction, exothermique, est immédiate. Au refroidissement, le composé se sépare sous forme de cristaux jaunes, qui sont filtrés à l'abri de l'humidité sur plaque frittée, puis séchés sous pression réduite. Pour la préparation des composés de  $\text{AlCl}_3$ , nous avons suivi la méthode décrite par WUHRMANN & SUSZ<sup>2)</sup> lors de la synthèse de  $\text{MesCOCl}, \text{AlCl}_3$ .

A l'abri de l'humidité, tous ces composés d'addition se conservent bien à une température inférieure à leurs points de fusion. Ils fument à l'air humide et réagissent avec l'eau en dégageant de l'acide chlorhydrique et en laissant un résidu solide contenant l'acide correspondant et  $\text{TiO}_2$  ou  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

*Analyse élémentaire et F.* Le titane et l'aluminium ont été dosés sous forme d'oxydes par gravimétrie, le chlore, par potentiométrie (argentométrie), le carbone et l'hydrogène, par la méthode microanalytique de PREGL.

Les F., corrigés, ont été déterminés à l'aide de l'appareil selon TOTTOLI (BÜCHI & Co.).

Nous estimons que les résultats suivants montrent bien qu'il s'agit de composés définis, des types 1:1 ou 1:2.

Donneur	Composés d'addition avec										
	$\text{TiCl}_4$					$\text{AlCl}_3$					
	F.	C	H	Cl	Ti	F.	C	H	Cl	Al	
	70–71°	Calc. 27,9	2,0	51,5	13,9%	55–56°	Calc. 33,4	2,4	49,3	9,4%	
		Tr. 28,1	2,2	50,3	13,9%		Tr. 35,4	2,8	46,3	9,6%	
		Type 1:1					Type 1:1				
	72–73°	Calc. 19,7	1,7	58,2	17,5%	82–83°	Calc. 35,8	3,0	47,0	8,9%	
		Tr. 21,7	2,0	57,4	17,1%		Tr. 38,5	2,7	46,1	9,2%	
		Type 1:2					Type 1:1				

### C. Absorption infrarouge

a. –  $\text{CH}_3\text{-2-C}_6\text{H}_4\text{COCl}$ ,  $\text{TiCl}_4$  et  $\text{CH}_3\text{-2-C}_6\text{H}_4\text{COCl}$ ,  $\text{AlCl}_3$  (état solide en dispersion dans le nujol et solutions saturées dans  $\text{CS}_2$ ,  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{C}_6\text{H}_6$  et  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ ; tableau 2). Nous avons étudié tout d'abord le spectre d'absorption infrarouge de  $\text{CH}_3\text{-2-C}_6\text{H}_4\text{COCl}$  à l'état liquide, dans une cellule de  $25 \mu$ . A notre connaissance, ce spectre infrarouge n'a jamais été publié. L'absorption intense dans la région des doubles liaisons, vers  $1770\text{--}1730 \text{ cm}^{-1}$ , présente le dédoublement observé déjà dans le cas du chlorure de benzoyle. Ce dédoublement pourrait s'expliquer par l'existence d'une fréquence  $\nu(\text{C}=\text{O})$  à environ  $1770 \text{ cm}^{-1}$ , accompagnée vers  $1730 \text{ cm}^{-1}$  d'une harmonique ou d'une combinaison d'autres fondamentales, effets dont ALLEN et coll.<sup>13)</sup> ont prouvé récemment l'existence pour la cyclopentanone.

Le spectre d'absorption infrarouge du composé d'addition  $\text{CH}_3\text{-2-C}_6\text{H}_4\text{COCl}, \text{TiCl}_4$  présente des modifications remarquables vis-à-vis de celui de  $\text{CH}_3\text{-2-C}_6\text{H}_4\text{COCl}$ , d'ailleurs très analogues à celles qui ont été constatées déjà pour les composés d'addition de  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}$  avec  $\text{TiCl}_4$  et  $\text{AlCl}_3$  à l'égard du spectre du chlorure d'acide libre. Une diminution remarquable de l'intensité de la double liaison carbonyle  $\text{C}=\text{O}$  du chlorure d'o-toluylole tout d'abord, puisque la fréquence  $1730 \text{ cm}^{-1}$  n'est plus représentée

<sup>13)</sup> G. ALLEN, P. S. ELLINGTON & G. D. MEAKINS, J. chem. Soc. 1960, 1909.

Tableau 2. Spectres infrarouges des composés d'addition formés par  $\text{CH}_3\text{-2-C}_6\text{H}_4\text{COCl}$  avec  $\text{AlCl}_3$  et  $\text{TiCl}_4$ 

$\text{CH}_3\text{-2-C}_6\text{H}_4\text{COCl}$ (liquide)		$\text{CH}_3\text{-2-C}_6\text{H}_4\text{COCl, TiCl}_4$ (solide)	$\text{CH}_3\text{-2-C}_6\text{H}_4\text{COCl, AlCl}_3$ (solide)		
Valeurs observées, $\text{cm}^{-1}$	Inter-prétation	Dispersion dans le nujol, $\text{cm}^{-1}$	Inter-prétation		
3470 ff	$2 \cdot 1770 = 3540$ $\nu(\text{CH}_3)$	3600 f	Nujol		
3040 ff		(Nujol)			
2950 mf					
1980 ff	$\nu(\text{C}=\text{O})$	(1770 m) (1730 sh) 1680 fff	(1770 mf) (1720 mF)		
1950 f					
1770 FF					
1730 F					
1640 ff	noyau benzénique	1640 f	1650 f		
1602 m		1602 f	1602 f		
1568 m		1580 f 1540 F 1502 )	$\nu(\text{C}=\text{O} \rightarrow)$	$\nu(\text{C}=\text{O} \rightarrow)$	
					1550 m
					1525 f
1480 m	(Nujol)	(Nujol)	(Nujol)		
1460 mF					
1435 sh					
1385 m					
1297 f					
1285 m					
1206 mF					
1187 F					
1165 mf					
1122 mF					
1053 ff	$\nu(\text{C}-\text{C})$	895 sh 865 F 768 mF 735 mF 715 m 680 sh 665 sh 650 m	875 F 770 mF 735 mf 715 m 670 m 650 m		
1035 f					
955 sh					
865 FF					
768 F					
715 mF					
665 mF					
645 mF					

que par un faible épaulement et que la fréquence  $1770 \text{ cm}^{-1}$  prend une intensité beaucoup plus faible; nous attribuons ces faibles bandes à une légère décomposition du complexe au cours de la préparation des dispersions dans le nujol. En revanche, nous observons un groupe de 4 bandes intenses, situées dans la région des fréquences benzéniques ( $1602$  et  $1568 \text{ cm}^{-1}$ ), comprenant une nouvelle fréquence  $1550 \text{ cm}^{-1}$ .

Cette dernière valeur est celle que nous attribuons à la liaison perturbée de valence  $\nu(\text{C}=\text{O} \rightarrow)$ , présente ici comme pour les composés d'addition  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}$ ,  $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}$ ,  $\text{AlCl}_3$  et  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}$ ,  $\text{AlBr}_3$ .

Dans le spectre d'absorption infrarouge du composé d'addition  $\text{CH}_3\text{-2-C}_6\text{H}_4\text{COCl}$ ,  $\text{AlCl}_3$ , c'est par contre vers  $2200\text{ cm}^{-1}$  que se place l'apparition d'une nouvelle fréquence intense, accompagnée d'un faible épaulement vers  $2300\text{ cm}^{-1}$ . Comme nous le verrons par la suite, d'autres composés d'addition présentent cette particularité. Elle nous permet de conclure à la présence de l'ion carboxonium  $[\text{CH}_3\text{-2-C}_6\text{H}_4\text{CO}]^+$ , ion déjà proposé, pour la première fois, par SUSZ & WUHRMANN<sup>2)</sup> pour les composés d'addition  $\text{CH}_3\text{COCl}$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{COF}$ ,  $\text{BF}_3$  et  $(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2\text{COCl}$ ,  $\text{AlCl}_3$ , soit la structure « ionique »  $[\text{Ar-C}\equiv\text{O}]^+ [\text{AlCl}_4]^-$ .

Mais, à côté de cette modification essentielle, nous relevons l'existence d'un groupe de quatre fréquences dans la région des doubles liaisons benzéniques, groupe semblable à celui des composés d'addition du type liaison dative.

Nous pensons donc, comme nous l'avons fait pour les trois composés d'addition mentionnés plus haut, que ces bandes pourraient être dues à la présence, en faible proportion, d'un composé d'addition non-ionisé, avec une liaison carbonyle perturbée par l'addition de Al sur l'atome d'oxygène du chlorure d'acide, caractérisée par une fréquence  $\nu(\text{C}=\text{O} \rightarrow)$  présentant un abaissement de  $220\text{ cm}^{-1}$  par rapport à  $\nu(\text{C}=\text{O})$ .  $\text{CH}_3\text{-2-C}_6\text{H}_4\text{COCl}$ ,  $\text{AlCl}_3$  semble constituer parmi les composés étudiés le terme de transition entre les types de liaison dative et de liaison « ionique ». La possibilité d'une double structure a déjà été envisagée par SUSZ & WUHRMANN<sup>2)</sup> pour trois composés d'addition à l'état solide, puis proposée par COOK<sup>14)</sup> dans le cas de  $\text{CH}_3\text{COCl}$ ,  $\text{AlCl}_3$  à l'état liquide et retrouvée par nous dans le cas du composé  $\text{CH}_3\text{COCl}$ ,  $\text{TiCl}_4$  à l'état solide.

Les deux formes du composé d'addition seraient :



Les composés d'addition du chlorure de *o*-toluyle sont solubles dans  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CS}_2$ ,  $\text{CHCl}_3$  et  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ , mais avec décomposition, car ils redonnent le spectre de  $\text{CH}_3\text{-2-C}_6\text{H}_4\text{COCl}$ .

b. –  $(\text{CH}_3)_2\text{-2,6-C}_6\text{H}_3\text{COCl}$ ,  $2\text{TiCl}_4$  et  $(\text{CH}_3)_2\text{-2,6-C}_6\text{H}_3\text{COCl}$ ,  $\text{AlCl}_3$  (tableau 3). Nous donnons également les fréquences de  $(\text{CH}_3)_2\text{-2,6-C}_6\text{H}_3\text{COCl}$  (état liquide, ép.  $25\ \mu$ ), dont le spectre infrarouge ne semble pas avoir fait l'objet d'une étude antérieure; nous attribuons à la vibration du groupe carbonyle  $\nu(\text{C}=\text{O})$  la bande large  $1780\text{ cm}^{-1}$ , qui ne présente pas de dédoublement, comme c'était le cas pour  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}$  et  $\text{CH}_3\text{-2-C}_6\text{H}_4\text{COCl}$ , même en solution. A noter que la fréquence  $\nu(\text{C}=\text{O})$  de  $(\text{CH}_3)_2\text{-2,6-C}_6\text{H}_3\text{COCl}$  est d'environ  $10\text{ cm}^{-1}$  plus élevée que la plus élevée des fréquences de la double bande présentée dans cette région par les chlorures de benzoyle et d'*o*-toluyle. Nous attribuons ce fait à une restriction de la conjugaison entre la liaison carbonyle et le noyau benzénique, due à l'encombrement stérique par les groupes méthyle en ortho, comme l'ont remarqué SUSZ & WUHRMANN pour  $(\text{CH}_3)_3\text{-2,4,6-C}_6\text{H}_2\text{COCl}$ .

Le caractère essentiel de la modification présentée par le spectre infrarouge du composé d'addition vis-à-vis de celui du chlorure d'acide, réside dans l'intensité particulièrement faible présentée par la fréquence  $\nu(\text{C}=\text{O})$  vers  $1780\text{ cm}^{-1}$  et dans l'appa-

<sup>14)</sup> D. COOK, *Canad. J. Chemistry* **37**, 48 (1959).

Tableau 3. Spectres infrarouges des composés d'addition formés par  $(\text{CH}_3)_2\text{-2,6-C}_6\text{H}_3\text{COCl}$  avec  $\text{AlCl}_3$  et  $\text{TiCl}_4$ 

$(\text{CH}_3)_2\text{-2,6-C}_6\text{H}_3\text{COCl}$ (liquide)		$(\text{CH}_3)_2\text{-2,6-C}_6\text{H}_3\text{COCl}$ , $2\text{TiCl}_4$ (solide)		$(\text{CH}_3)_2\text{-2,6-C}_6\text{H}_3\text{COCl}$ , $\text{AlCl}_3$ (solide)	
Valeurs observées, $\text{cm}^{-1}$	Inter-prétation	Dispersion dans le nujol, $\text{cm}^{-1}$	Inter-prétation	Dispersion dans le nujol, $\text{cm}^{-1}$	Inter-prétation
3450 f	$2 \cdot 1780 = 3560$	(Nujol)		(Nujol)	$(\text{CH}_3)$
2935 f	$\nu(\text{CH}_3)$			2700	
2225 fff		2250 ff	$\nu(\text{C}\equiv\text{O})^+$	2260 mf	$\nu(\text{C}\equiv\text{O})^+$
2030 fff		2185 F		2190 F	
1950 f		(1785 f)	$\nu(\text{C}=\text{O})$	(1780 sh ?)	
1780 FF (1690 sh)	$\nu(\text{C}=\text{O})$			1580 m	1580 mF
1580 mF	noyau	1560 f, sh		1560 mf	
1560 f, sh	benzénique	1480 sh			
1465 F		(Nujol)		(Nujol)	
1420 m					
1385 mF		(Nujol)		(Nujol)	
1285 f		1300 sh		1300 mf	
1253 m		1253 m		1255 m	
1180 F		1185 m		1190 mF	
				1175 m	
1168 sh		1150 m		1160 sh	
1082 mF		1075 f		1075 m	
1030 mF		1020 sh		1020 m	
960 ff				965 sh	
880 sh				885 sh	
840 FF	$\nu(\text{C}-\text{C})$	850 F		850 mF	
		780 mF		790 mF	
767 mF		770 mF		770 f	
748 mF		750 m			
				720 mF	
698 F		705 m			
675 sh		665 sh			

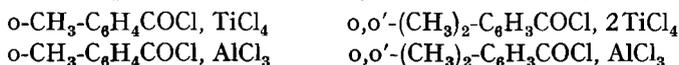
rition d'une nouvelle bande intense située à  $2180\text{ cm}^{-1}$ , à côté d'un épaulement ou d'une faible bande vers  $2250\text{ cm}^{-1}$ . Comme pour les autres composés analogues étudiés précédemment<sup>2)3)</sup>, nous attribuons cette nouvelle bande à la vibration de valence du groupe carbonyle de l'ion carboxonium  $[\text{Ar-C}\equiv\text{O}]^+$ . Nous admettons par là que ces composés forment une paire d'ions, ou que la structure limite ionique est prépondérante dans une description de l'état électronique des composés. Ces composés d'addition méritent les noms de chlorotitanate ou de chloraluminat d'ions carboxonium. Le composé  $(\text{CH}_3)_2\text{-2,6-C}_6\text{H}_3\text{COCl}$ ,  $\text{AlCl}_3$  existe en solution dans  $\text{C}_6\text{H}_6$  (peu soluble),  $\text{CHCl}_3$  et  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ ; il présente alors aussi deux bandes étroites et intenses

situées vers  $2200\text{ cm}^{-1}$  ( $2200\text{ cm}^{-1}$  dans  $\text{CHCl}_3$  et  $2185\text{ cm}^{-1}$  dans  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ ) et  $2260\text{ cm}^{-1}$ . La fréquence  $2200\text{ cm}^{-1}$  est toujours la plus intense, mais la fréquence  $2260\text{ cm}^{-1}$  devient beaucoup plus importante que dans l'état solide.

Ces fréquences peuvent être attribuées au caractère « ionique » pris par la liaison carbonyle. La présence de deux bandes importantes nous engage à conclure à la présence de deux formes ioniques, comme l'a déjà remarqué COOK<sup>14)</sup> dans le cas du composé liquide  $\text{CH}_3\text{COCl}$ ,  $\text{AlCl}_3$ . Si nous admettons l'hypothèse de cet auteur, la fréquence  $2260\text{ cm}^{-1}$ , intense en solution, correspondrait à l'ion carboxonium de la molécule dissociée. En revanche, la fréquence  $2200\text{ cm}^{-1}$ , intense à la fois dans le solide et dans la solution, correspondrait soit à une structure de paire d'ions soit à la présence d'un ion  $[\text{Ar-CO}]^+ \dots \text{AlCl}_3$ , de structure voisine de celle d'un ion proposé par DILTHEY<sup>15)</sup> pour expliquer le mécanisme de la synthèse cétonique de FRIEDEL & CRAFTS.

#### SUMMARY

The authors have prepared the following new addition compounds:



The infrared spectra of these compounds, together with those of some similar compounds, are reported and discussed.

The addition of the acceptor  $\text{TiCl}_4$  or  $\text{AlCl}_3$  induces two types of spectra with regard to the carbonyl frequency. This corresponds to two possible types of modification of the carbonyl stretching frequency, one with a bathochromic, the other with a hypsochromic effect. The former characterizes the dative bond  $\text{-C=O} \rightarrow \text{AlCl}_3$  (as in the case of ketone compounds), the latter characterizes the ionic bond  $[\text{Ar-CO}]^+[\text{AlCl}_4]^-$  as found previously for  $[\text{CH}_3\text{CO}]^+[\text{BF}_4]^-$ . Therefore, there are two possible structures of these compounds. The passage from the dative to the ionic bond is due, no doubt, to the steric effect of the methyl groups in ortho positions.

Laboratoire de chimie physique de l'Université de Genève

<sup>15)</sup> W. DILTHEY, Ber. deutsch. chem. Ges. 71, 1350 (1938).

## 49. Über Harnstoff- und Tetrahydroimidazol-Derivate von D-Glucosamin

von Ch. J. Morel

(3. I. 61)

In Weiterführung unserer Arbeiten über D-Glucosamin<sup>1)</sup> interessierten wir uns für Derivate, bei welchen der in 2-Stellung des Aminozuckers befindliche Stickstoff Teil eines substituierten Harnstoffes ist. Von MICHEEL & LENGSELD<sup>2)</sup> wurde die Umsetzung von 1,3,4,6-Tetra-O-acetyl- $\beta$ -D-glucosamin (I)<sup>3)</sup> mit Phenylisocyanat zum

<sup>1)</sup> Letzte Mitt.: Helv. 41, 1501 (1958).

<sup>2)</sup> F. MICHEEL & W. LENGSELD, Chem. Ber. 89, 1246 (1956).

<sup>3)</sup> M. BERGMANN & L. ZERVAS, Ber. deutsch. chem. Ges. 64B, 975 (1931).