

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

XIV. Spectre d'absorption infrarouge des composés

 $\text{CH}_3\text{COCl}, \text{TiCl}_4$ et $\text{C}_2\text{H}_5\text{COCl}, \text{TiCl}_4$ ¹⁾

par D. Cassimatis et B. P. Susz

(24 III 61)

Dans le cadre de recherches sur l'addition d'acides de LEWIS aux composés carbonylés, nous avons préparé et étudié les mélanges formés par les chlorures d'acétyle et de propionyle avec TiCl_4 . On peut en isoler des composés définis, cristallisés, de composition 1:1, extrêmement sensibles à l'action de l'humidité et de points de fusion relativement bas, mais détruits par fusion ou par dissolution. A l'état solide, leur fréquence de vibration de valence du groupe carbonyle est plus basse que celle des chlorures d'acide. Cet abaissement $-\Delta\omega(\text{C}=\text{O})$ est du même ordre de grandeur que celui présenté par $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}, \text{TiCl}_4$ ²⁾. Nous avons donc, avec ces chlorures d'acides aliphatiques, un cas différent de celui des composés du chlorure de mésitoyle: il n'y a pas de formation de paires d'ions, mais d'une liaison dative du type $(\text{C}=\text{O} \rightarrow)$ ¹⁾.

Cependant, la détermination du spectre d'absorption de ces composés présente des difficultés expérimentales et nous avons observé des variations de fréquences parfois inexplicables.

Après une centaine d'heures de repos, apparaissent dans les mélanges des bandes peu intenses 2195 cm^{-1} et 2350 cm^{-1} ³⁾, indiquant la présence, en faibles proportions, d'un composé ionisé. D. COOK⁴⁾ avait trouvé, pour les mélanges liquides $\text{CH}_3\text{COCl} + \text{AlCl}_3$, des fréquences très intenses dans la même région du spectre, attribuées par cet auteur à un composé ionique du type $[\text{CH}_3\text{CO}]^+[\text{AlCl}_4]^-$. Cependant, étant donné la faible intensité de ces bandes d'absorption, inexistantes pour le composé fraîchement préparé et que nous n'avons observées qu'après une centaine d'heures, nous ne pensons pas qu'il s'agisse dans notre cas du composé ionique $[\text{CH}_3\text{CO}]^+[\text{TiCl}_5]^-$, mais de produits formés lentement par des réactions secondaires. Notons encore que la masse de teinte foncée, en laquelle se transforme le composé d'addition après une centaine d'heures, est d'aspect comparable à celui décrit par CULLINANE et coll.⁵⁾ pour le mélange équimoléculaire $\text{CH}_3\text{COCl} + \text{TiCl}_4$ chauffé à 50° . On sait que le chlorure d'acétyle subit une condensation suivant la réaction⁶⁾ $3 \text{CH}_3\text{COCl} + \text{AlCl}_3 = \text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_2\text{COCl}, \text{AlCl}_3 + 2 \text{HCl}$, et nous pouvons admettre la formation de composés analogues avec TiCl_4 , comme l'ont mentionné GREENWOOD & WADE pour GaCl_3 ⁷⁾.

¹⁾ XIIIe communication: B.-P. SUSZ & D. CASSIMATIS, *Helv.* **44**, 395 (1961).

²⁾ D. CASSIMATIS, P. GAGNAUX & B.-P. SUSZ, *Helv.* **43**, 424 (1960).

³⁾ D. CASSIMATIS & B. P. SUSZ, *Helv.* **43**, 852 (1960).

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

⁵⁾ N. M. CULLINANE, A. G. EVANS & E. T. LLOYD, *J. chem. Soc.* **1956**, 2222.

⁶⁾ M. J. BOESEKEN, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas* **79**, 21 (1900); **20**, 102 (1901); M. COMBES, *C. r. hebd. Séances Acad. Sci.* **103**, 814 (1886).

⁷⁾ N. N. GREENWOOD & K. WADE, *J. chem. Soc.* **1956**, 1527.

Un calcul basé sur les fréquences observées de CH_3COCl et de $\text{CH}_3\text{COCl}, \text{TiCl}_4$ montre que la constante de force f_{CO} de la liaison carbonyle est fortement modifiée par l'addition de l'accepteur électronique, passant, avec les hypothèses simplificatrices admises, de 11,75 à 9,05 millidynes/Å, variation comparable à celle que nous avons précédemment calculée pour les composés acétone et acétone- TiCl_4 ⁸⁾. L'abaissement de fréquence correspondant est analogue, pour le spectre de vibration, à l'effet hypsochromique dû à divers substituants sur le spectre de transition électronique (voir³⁾ et ⁸⁾).

A. Partie expérimentale

1. *Préparation des composés d'addition.* Les composés d'addition ont été préparés par réaction directe de quantités équimoléculaires des constituants, en suivant la méthode qui a été donnée par BERTRAND pour $\text{CH}_3\text{COCl}, \text{TiCl}_4$ ⁹⁾. Nous avons aussi essayé la préparation selon CULLINANE et coll.¹⁰⁾, utilisant un dissolvant, CS_2 ou CCl_4 , mais il est alors difficile de séparer les composés d'addition avec une pureté suffisante. La réaction exothermique est suivie d'une cristallisation par refroidissement jusqu'à -5° , le mélange réactionnel se trouvant maintenu à l'abri de toute humidité dans une éprouvette rodée préalablement desséchée par séjour prolongé dans la cage à gants. Les composés ainsi préparés se présentent sous l'aspect de cristaux jaunes brillants, fumant à l'air humide, réagissant vivement avec H_2O en dégageant HCl et laissant un résidu solide contenant TiO_2 (vérification par IR.). A l'abri de l'humidité, ces cristaux sont stables à une température inférieure à leur point de fusion, soit F. $19-20^\circ$ pour $\text{CH}_3\text{COCl}, \text{TiCl}_4$ et F. $28-29,5^\circ$ pour $\text{C}_2\text{H}_5\text{COCl}, \text{TiCl}_4$.

L'analyse élémentaire montre qu'il s'agit bien de composés d'addition du type 1:1.

$\text{C}_2\text{H}_5\text{OCl}_2\text{Ti}$	Calc. Cl 66,1	Ti 17,8%	Tr. Cl 65,8	Ti 18,2%
$\text{C}_3\text{H}_5\text{OCl}_2\text{Ti}$	Calc. Cl 62,8	Ti 16,9%	Tr. Cl 60,2	Ti 16,5%

Tous nos essais pour obtenir des composés d'addition du type 1:2 ou 2:1 ont échoué.

Nous avons préparé le composé $\text{C}_2\text{H}_5\text{COCl}, \text{TiCl}_4$ pour déterminer si la présence d'un groupe méthyle nucléophile exerce une action sur l'addition de TiCl_4 . Nous avons également préparé les mélanges équimoléculaires liquides $\text{CH}_2\text{ClCOCl} + \text{TiCl}_4$ et $\text{CHCl}_2\text{COCl} + \text{TiCl}_4$ pour rechercher l'effet d'un substituant électrophile. Mais nous n'avons pu observer, à des températures inférieures à -35° , qu'une prise en masse, sans apparence de cristaux, et les spectres IR. des mélanges n'indiquent aucune variation valable vis-à-vis de ceux des chlorures de départ.

2. *Provenance et constantes physiques des produits de départ* (voir réf. ²⁾). Chlorure de propionyle: FLUKA, *purum*, redistillé, Eb. 80° . Chlorures de chloracétyle et de dichloracétyle: FLUKA, *purum*. Appareillage et préparation des échantillons pour l'étude infrarouge, voir réf. ²⁾.

B. Spectrophotométrie

1. CH_3COCl (liquide, cellule scellée, ép. 25μ ; film mince). Les valeurs que nous obtenons (tableau I) concordent avec celles d'autres auteurs: RASMUSSEN & BRATTAIN¹¹⁾, WUHRMANN & SUSZ¹²⁾, et en effet RAMAN: KOHLRAUSCH¹³⁾ et SEEWAN-ALBERT¹⁴⁾.

Cet examen spectroscopique a montré que le chlorure d'acétyle était exempt d'acide acétique, car les bandes d'absorption 1715 et 1300 cm^{-1} , caractéristiques de cet acide, sont absentes. Nous avons aussi examiné les changements des spectrogrammes lorsque le film de CH_3COCl , soumis

⁸⁾ J. ARCHAMBAULT & R. RIVEST, *Canad. J. Chemistry* **36**, 1461 (1958).

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⁾ R. S. RASMUSSEN & R. R. BRATTAIN, *J. Amer. chem. Soc.* **71**, 1073 (1949).

¹²⁾ B. P. SUSZ & J. J. WUHRMANN, *Helv.* **40**, 972 (1957).

¹³⁾ K. W. F. KOHLRAUSCH, *Ramanspektren*, Leipzig 1943.

¹⁴⁾ A. SEEWAN-ALBERT & L. KAHOVEC, *Acta physica austriaca* **1947**, 352.

à l'influence de l'humidité atmosphérique, se transforme en film de CH_3COOH , afin d'interpréter quelques faibles bandes ou épaulements qui apparaissent dans les spectrogrammes des composés d'addition.

Tableau I. *Spectre infrarouge du composé d'addition $\text{CH}_3\text{COCl}, \text{TiCl}_4$*

CH_3COCl (liquide)		$\text{CH}_3\text{COCl}, \text{TiCl}_4$ (solide à $\approx -20^\circ$)		
Valeurs observées cm^{-1}	Interprétation	Dispersion dans le nujol cm^{-1} *)	Solide sans nujol cm^{-1}	Interprétation
3620 mf	$1802 + 1802 = 3604$	3350 fL	3250fL	ν_1 (CH_3)
3030 mf	$\nu_{2,3}$ (CH_3)		2940 f	
2959 mf	ν_1 (CH_3)			
2765 f	$1802 + 950 = 2752$	Nujol		
2388 ff		2360 sh		
2320 ff				
2259 ff				
2060 mf	$1422 + 593 = 2015$			
1906 mF	$1360 + 593 = 1953$	1875 sh	1875 sh	
1802 FF	ω_2 (C=O)	1802 f	1750 sh	
1710 sh	$1094 + 593 = 1687$	1750 sh	1760 FF	ω_2 (C=O) (C≡O perturbé)
		1620 FL	1620 F	
1550 mf	$950 + 593 = 1543$	1555 sh	1550 sh	
1520 sh	$1094 + 436 = 1530$	1520 sh	1520 sh	
			1485 ff	
1422 F	$\delta_{8,9}$ (CH_3)	Nujol	1450 f	
1360 F	δ_7 (CH_3)	1418 sh	1418 F	
(1250 sh)		Nujol	1362 mF	
			(1250 sh)	
1094 F	ω_4 (C-C)	1145	1155 F	ω_4 (C-C)
1022 F	$\delta_{6,6}$ (C- CH_3)	1090	1113 mF	
950 F		1010	1020 mF	
		950	964 m	
		935 sh	935 f	
786 f	$436 + 350 = 786$	Nujol	699 f	

*) Il est difficile de toujours donner une valeur définie à l'intensité de ces bandes, étant donné que la prise du spectre solide à basse température est très difficile. Lors de la pulvérisation, même à froid et à l'abri de l'humidité, il y a une petite dissociation du composé d'addition.

2. $\text{CH}_3\text{COCl}, \text{TiCl}_4$ (état solide, pur et en dispersion dans le nujol, température environ -20° ; état liquide et solutions dans $\text{CS}_2, \text{CHCl}_3, \text{C}_6\text{H}_6$; tableau I). A l'état solide, en dispersion dans le nujol, la bande $\omega_2(\text{C}=\text{O})$ située à 1802 cm^{-1} ne présente plus qu'une intensité très faible. Par contre, deux nouvelles bandes apparaissent. L'une élargie, de forte intensité et présentant un maximum d'absorption à 1620 cm^{-1} , et la seconde, d'intensité très faible, à 1750 cm^{-1} . En l'absence de nujol, la bande $\omega_2(\text{C}=\text{O})$ 1802 cm^{-1} disparaît complètement; en revanche, les bandes nouvelles

1620 cm^{-1} et 1760 cm^{-1} sont également présentes, mais toutes deux avec forte intensité.

Nous attribuons la bande 1620 cm^{-1} à la vibration de valence $\nu(\text{C}=\text{O} \rightarrow)$ du carbonyle perturbé par addition de l'accepteur TiCl_4 sur l'atome d'oxygène. Cela correspond à un abaissement de la fréquence $\nu(\text{C}=\text{O})$ de 180 cm^{-1} , comparable aux abaissements déjà observés 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 $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}, \text{AlBr}_3$ ²⁾ ¹⁵⁾. Mais le spectre infrarouge de $\text{CH}_3\text{COCl}, \text{TiCl}_4$ est assez difficile à déterminer expérimentalement et nous avons parfois observé des variations de fréquences inexplicées. Nous pensons avoir éliminé toute réaction avec les parois des cellules de mesure et la présence d'impuretés dans les produits de départ. Quant à l'effet de l'humidité atmosphérique, malgré les précautions prises elle agit, mais lentement. On voit d'ailleurs que le composé d'addition ne supporte pas sans quelque décomposition la dispersion dans le nujol.

On pourrait se demander si la bande d'absorption 1620 cm^{-1} n'est pas due à une légère condensation de l'humidité atmosphérique sur l'extérieur des fenêtres de l'enveloppe évacuée contenant la cellule, due à la température à laquelle les spectrogrammes ont été enregistrés (-20°C). Mais, si des essais à blanc, c'est-à-dire sans composé d'addition entre les plaques de la cellule, ont bien montré une bande située à 1620 cm^{-1} , elle est d'intensité incomparablement plus faible que la bande présentée par le composé d'addition.

La fréquence 1760 cm^{-1} (avec nujol 1750 cm^{-1}) doit être aussi attribuée à la vibration de valence d'un groupe carbonyle perturbé. Nous sommes conduits à cette conclusion, tout d'abord parce que certaines préparations montrent à la fois la fréquence 1802 cm^{-1} du carbonyle libre et 1760 cm^{-1} ($\Delta\omega = -42 \text{ cm}^{-1}$). D'ailleurs, la même observation a été faite pour le composé d'addition $\text{CH}_3\text{COCl}, \text{AlCl}_3$ liquide où, à côté de la fréquence 1802 cm^{-1} , se trouve une bande 1775 cm^{-1} ($\Delta\omega = -27 \text{ cm}^{-1}$). Nous ne sommes pas en mesure d'en donner une interprétation définitive à cause de la multiplicité des facteurs qui peuvent intervenir. Cette bande 1760 cm^{-1} (1750 cm^{-1}) pourrait être due à l'existence soit d'une combinaison moléculaire $\text{CH}_3\text{COCl} \dots \text{TiCl}_4$ du type dipôle-dipôle induit ¹⁶⁾, comme cela a été proposé par BRIEGLEB & DELLE ¹⁷⁾ pour contribuer à expliquer l'un des deux types de liaison possible entre acide picrique et amines, soit à l'existence d'une liaison dative faible entre TiCl_4 et l'atome de chlore de CH_3COCl , sans qu'il y ait ionisation. Il se peut encore qu'il s'agisse d'une perturbation due à des interactions énergétiques entre les deux molécules, qui tiennent à la géométrie du réseau cristallin.

Les différences présentées par les spectres obtenus avec et sans nujol ne peuvent s'expliquer que par une décomposition, par le nujol, de cette deuxième forme du composé d'addition. Nous savons, par l'exemple de $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}, \text{TiCl}_4$, que le nujol est capable de produire de telles dissociations ²⁾. D'autre part, les modifications observées ne proviennent pas d'une interaction avec le NaCl des fenêtres de la cellule, car nous avons obtenu les mêmes modifications en utilisant des cellules fermées par des fenêtres de fluorine ou de verre au sulfure d'arsenic.

¹⁵⁾ I. COOKE, B. P. SUSZ & CH. HERSCHMANN, *Helv.* 37, 1280 (1954).

¹⁶⁾ H. ULICH et coll., *Z. physikal. Chem.* B17, 21 (1932).

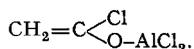
¹⁷⁾ G. BRIEGLEB & H. DELLE, *Z. Elektrochem.* 64, 347 (1960).

Une autre modification importante du spectre de $\text{CH}_3\text{COCl}, \text{TiCl}_4$ est l'élévation de la fréquence $\omega_4(\text{C}-\text{C})$, qui se déplace de 1094 cm^{-1} à 1145 cm^{-1} .

A l'état liquide, obtenu soit par fusion de cristaux du composé d'addition, soit par mélange équimoléculaire direct des constituants, les bandes caractéristiques 1620 cm^{-1} et 1760 cm^{-1} sont absentes, tandis que les fréquences du chlorure d'acétyle sont de nouveau présentes avec des valeurs et des intensités proches de celles de CH_3COCl pur.

Il en est de même pour les solutions dans les dissolvants non-polaires cités plus haut. Nous n'avons donc pas pu mettre en évidence l'existence du composé d'addition ni à l'état liquide ni en solution. Dans le dissolvant nitrobenzène, il se forme $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2, \text{TiCl}_4$, étudié déjà dans notre laboratoire¹⁸⁾, composé qui est donc plus stable que celui qui forme le chlorure d'acide.

Une autre hypothèse pourrait être aussi envisagée, selon laquelle la fréquence 1760 cm^{-1} correspondrait à la vibration $\nu(\text{C}=\text{C} \rightarrow)$ du carbonyle perturbé et la fréquence 1620 cm^{-1} à une double liaison $\text{C}=\text{C}$ d'un composé répondant à la formule proposée par ILLARI¹⁹⁾, du type



Mais cette hypothèse ne nous paraît pas convaincante, car si 1620 cm^{-1} est une valeur acceptable pour $(\text{C}=\text{C})$, celle de 1760 cm^{-1} est trop élevée pour une fréquence carbonyle perturbée par un acide de LEWIS de la force de TiCl_4 , comme l'ont prouvé les travaux de SUSZ et coll.²⁰⁾. En effet, en comparant les fréquences de valence $\nu(\text{C}=\text{O} \rightarrow)$ pour les paires de composés d'addition, chlorure de benzoyle-accepteur et acétophénone-accepteur (accepteur: TiCl_4 ou AlCl_3), on observe une forte augmentation de l'abaissement $\Delta\omega$ en passant de la cétone au chlorure d'acide. Or, avec la première hypothèse, le rapport des abaissements chlorure d'acétyle – TiCl_4 et acétone – TiCl_4 ($180/85 = 2,1$) est pratiquement égal à celui qui est présenté par la paire chlorure de benzoyle – TiCl_4 et acétophénone – TiCl_4 ($220/118 = 1,9$). A ce point de vue, la première hypothèse est plus plausible que la dernière citée. Ceci est encore confirmé par le cas d'un autre chlorure d'acide aliphatique que nous avons étudié, $\text{C}_2\text{H}_5\text{COCl}$.

En effet, le chlorure de propionyle liquide présente une bande d'absorption $\nu(\text{C}=\text{O})$ très intense et très large, $1780\text{--}1840 \text{ cm}^{-1}$, de structure compliquée, même en couche très mince (voir KOHLRAUSCH¹³⁾, fig. 103, p. 281). Le composé d'addition $\text{C}_2\text{H}_5\text{COCl}, \text{TiCl}_4$ solide présente une diminution de l'intensité de la fréquence caractéristique de la liaison $\nu(\text{C}=\text{O})$, compensée par l'apparition d'une seule nouvelle bande, intense, située à 1650 cm^{-1} , que nous attribuons de nouveau à la fréquence $\nu(\text{C}=\text{O} \rightarrow)$ du carbonyle perturbé. $\text{C}_2\text{H}_5\text{COCl}, \text{TiCl}_4$ n'existe pas à l'état liquide ou dissous dans CS_2 , CCl_4 , CHCl_3 et C_6H_6 ; dans $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$, il se forme le composé d'addition $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2, \text{TiCl}_4$.

¹⁸⁾ B. P. SUSZ, P. GAGNAUX & D. JANJIC, *Helv.* **41**, 1322 (1958).

¹⁹⁾ G. ILLARI, *Gazz. chim. ital.* **77**, 492 (1947).

²⁰⁾ B. P. SUSZ, *C. r. hebd. séances Acad. Sci.* **248**, 2596 (1959).

C. Constantes de forces du chlorure d'acétyle et de son composé d'addition avec l'accepteur TiCl_4 .

L'analyse du spectre de vibration par la méthode GF de WILSON²¹⁾, souvent utilisée pour l'étude de la structure moléculaire, conduit, lorsque le calcul numérique est possible, à la détermination des constantes de forces f_i à partir des fréquences observées. La valeur de ces constantes dépend de la fonction d'énergie potentielle adoptée. Dans les présents calculs, nous avons utilisé l'approximation des forces de valence préconisée par WILSON, c'est-à-dire une énergie potentielle V donnée par $2V = \sum_i f_i R_i^2$, où R_i représentent les variations des distances interatomiques ou des angles des liaisons. Nous n'introduisons pas de constantes d'interaction; la fréquence de valence $\nu(\text{C}=\text{O})$ étant relativement isolée dans le spectre, les valeurs relatives à cette vibration n'en seront que peu affectées (WILSON²¹⁾, p. 177).

Les molécules CH_3COCl et $\text{CH}_3\text{COCl}\cdot\text{TiCl}_4$ présentent, dans le cas le plus favorable, la symétrie $C_s = C_{1h}$; elles possèdent donc des vibrations fondamentales de deux types: A' (parallèles au plan des atomes COCl) et A'' (perpendiculaires à ce plan). L'objet de nos calculs est de comparer les constantes de force des vibrations A' de ces deux molécules, en faisant usage d'un modèle simplifié permettant de maintenir l'ordre du déterminant séculaire dans des limites raisonnables (au maximum 7). Les nouveaux résultats sont comparés à ceux des calculs publiés antérieurement, avec les mêmes approximations, pour CH_3COCH_3 et $\text{CH}_3\text{COCH}_3\cdot\text{TiCl}_4$.

Chlorure d'acétyle. La molécule CH_3COCl , dont les distances et les angles intramoléculaires ont été donnés par MARINO et coll.²²⁾ (tableau II), est assimilée à un modèle du type $\overset{\text{X}}{\text{C}}>\text{C}=\text{O}$ (symétrie $C_s = C_{1h}$), le groupe méthyle étant traité comme un point matériel de masse 15, ainsi qu'il a été proposé, par exemple, par MIYAZAWA²³⁾, et récemment par NAKAMOTO & MARTELL²⁴⁾. Un tel modèle possède $3n-6 = 6$ vibrations fondamentales, groupées en $n-1 = 3$ vibrations de valence (fréquences ν) et $2n-5 = 3$ vibrations de déformation (fréquences δ et γ). Le partage de ces vibrations entre les types A' et A'' est donné dans le tableau III; nous ne calculons que les fréquences du type A' .

Afin de calculer les constantes de force de ce modèle (figure, points 1, 2, 3, 4, et tableau II), nous avons établi l'équation séculaire $|\mathbf{GF} - \mathbf{E}\lambda| = 0$ selon la méthode de WILSON, en utilisant l'énergie potentielle

$$2V = \sum_i F_i R_i = fR_1^2 + \varphi R_2^2 + \phi R_3^2 + dR_4^2 + \delta R_5^2 + K(R_4 + R_5)^2 \\ = fR_1^2 + \varphi R_2^2 + \phi R_3^2 + (d+K)R_4^2 + (\delta+K)R_5^2 + 2KR_4R_5,$$

où R_i sont les coordonnées internes:

$$R_1 = \Delta r_1 \quad R_2 = \Delta r_2 \quad R_3 = \Delta r_3 \\ R_4 = \Delta \theta_1 \quad R_5 = \Delta \theta_2 \quad R_6 = \Delta(\alpha + \beta) = -(R_4 + R_5).$$

Les coefficients non-nuls de la matrice \mathbf{F} d'énergie potentielle sont alors:

$$F_{11} = f \quad F_{22} = \varphi \quad F_{33} = \phi \\ F_{44} = (d+K) \quad F_{45} = F_{54} = K \quad F_{55} = (\delta+K).$$

²¹⁾ E. B. WILSON, JR., J. C. DECUS & P. C. CROSS, *Molecular Vibrations - The Theory of Infrared and Raman Vibrational Spectra*, McGraw-Hill Book Company, Inc., New York 1955.

²²⁾ YONEZO MARINO et coll., voir *Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions*, The Chemical Society, London 1958.

²³⁾ TATSUO MIYAZAWA, *J. chem. Soc. Japan* 74, 95 (1953).

²⁴⁾ KAZUO NAKAMOTO & A. E. MARTELL, *J. chem. Physics* 32, 588 (1960).

La matrice **B**, qui transforme les coordonnées cartésiennes x_i en coordonnées internes $R_i = \sum_j B_{ij} x_j$, est alors ($\varrho_i = 1/r_i$):

$$\begin{array}{l}
 R_1 \\
 R_2 \\
 R_3 \\
 R_4 \\
 R_5
 \end{array}
 \left|
 \begin{array}{cccccccc}
 z_1 & z_2 & z_3 & z_4 & y_1 & y_2 & y_3 & y_4 \\
 -\cos\alpha & \cos\alpha & 0 & 0 & -\sin\alpha & \sin\alpha & 0 & 0 \\
 0 & \cos\beta & -\cos\beta & 0 & 0 & -\sin\beta & \sin\beta & 0 \\
 0 & -1 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 \frac{-\sin\alpha}{r_1} & \frac{\sin\alpha}{r_1} & 0 & 0 & \frac{\cos\alpha}{r_1} & \frac{-\cos\alpha}{r_1} & \frac{1}{r_3} & 0 & \frac{1}{r_3} \\
 0 & \frac{\sin\beta}{r_2} & \frac{-\sin\beta}{r_2} & 0 & 0 & \frac{\cos\beta}{r_2} & \frac{1}{r_3} & \frac{-\cos\beta}{r_2} & \frac{-1}{r_3}
 \end{array}
 \right|$$

Les éléments de la matrice symétrique $G_{kl} = \sum_i \mu_j B_{kl} B_{ij}$ deviennent ($\mu_j = 1/m_j$):

$$\begin{array}{ll}
 G_{11} = \mu_1 + \mu_2 & G_{33} = \mu_2 + \mu_4 \\
 G_{12} = \mu_2 \cos(\alpha + \beta) & G_{34} = -\mu_2 \varrho_1 \sin\alpha \\
 G_{13} = -\mu_2 \cos\alpha & G_{35} = -\mu_2 \varrho_2 \sin\beta \\
 G_{14} = -\mu_2 \varrho_3 \sin\alpha & G_{44} = \varrho_1^2 (\mu_1 + \mu_2) + \varrho_2^2 (\mu_2 + \mu_4) + 2 \mu_2 \varrho_1 \varrho_3 \cos\alpha \\
 G_{15} = \mu_2 \varrho_2 \sin(\alpha + \beta) + \mu_2 \varrho_3 \sin\alpha & G_{45} = -\mu_2 \varrho_1 \varrho_2 \cos(\alpha + \beta) - \mu_2 \varrho_1 \varrho_3 \cos\alpha \\
 G_{22} = \mu_2 + \mu_3 & \quad \quad \quad -\mu_2 \varrho_2 \varrho_3 \cos\beta - \varrho_3^2 (\mu_2 + \mu_4) \\
 G_{23} = -\mu_2 \cos\beta & G_{55} = \varrho_2^2 (\mu_2 + \mu_3) + \varrho_3^2 (\mu_2 + \mu_4) + 2 \mu_2 \varrho_2 \varrho_3 \cos\beta \\
 G_{24} = \mu_2 \varrho_1 \sin(\alpha + \beta) + \mu_2 \varrho_3 \sin\beta & \\
 G_{25} = -\mu_2 \varrho_3 \sin\beta &
 \end{array}$$

D'où l'équation séculaire $|\mathbf{GF} - \mathbf{E}\lambda| = 0$.

$$\left|
 \begin{array}{ccccc}
 G_{11}f - \lambda & G_{12}\varphi & G_{13}\phi & G_{14}(d + K) + G_{15}K & G_{14}K + G_{15}(d + K) \\
 G_{21}f & G_{22}\varphi - \lambda & G_{23}\phi & G_{24}(d + K) + G_{25}K & G_{24}K + G_{25}(d + K) \\
 G_{31}f & G_{32}\varphi & G_{33}\phi - \lambda & G_{34}(d + K) + G_{35}K & G_{34}K + G_{35}(d + K) \\
 G_{41}f & G_{42}\varphi & G_{43}\phi & G_{44}(d + K) + G_{45}K - \lambda & G_{44}K + G_{45}(d + K) \\
 G_{51}f & G_{52}\varphi & G_{53}\phi & G_{54}(d + K) + G_{55}K & G_{54}K + G_{55}(d + K) - \lambda
 \end{array}
 \right| = 0$$

Tableau II. Caractéristiques des modèles $(\text{CH}_3)\text{-COCl}$ et $(\text{CH}_3)\text{-COCl-(TiCl}_4)$

Distances interatomiques	Constantes de force ($\times 10^5$ dyn/cm)	$(\text{CH}_3)\text{-COCl}$	$(\text{CH}_3)\text{-COCl-(TiCl}_4)$
		$r_1(\text{C-C}) = 1,50$	$f(\text{C-C})$
$r_2(\text{C-Cl}) = 1,77$	$\varphi(\text{C-Cl})$	2,80	2,80
$r_3(\text{C=O}) = 1,22$	$\phi(\text{C=O})$	11,75	9,05
$r_4(\text{O-Ti}) = 1,90$	$F(\text{O-Ti})$	—	2,75
Angles des liaisons	$10^{-11} \frac{\text{dyn} \cdot \text{cm}}{\text{radian}}$		
$\alpha + \beta = 110^\circ$	$K(\text{CCCl})$	0,70	0,70
$\theta_2 = 123^\circ$	$\delta(\text{ClCO})$	0,65	0,65
$\theta_1 = 127^\circ$	$d(\text{OCC})$	0,55	0,55
$\theta = 120^\circ$	$D(\text{COTi})$	—	0,60

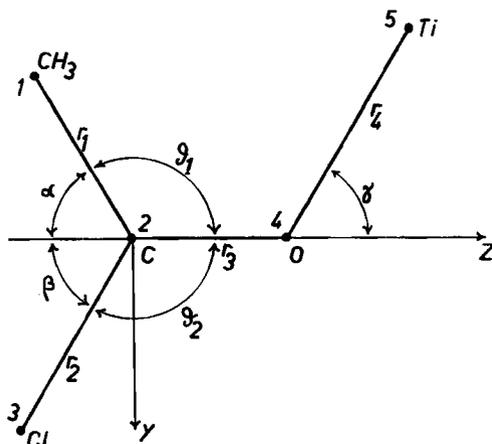
Les calculs ont consisté en une suite d'approximations, partant d'un ensemble de constantes de force obtenu par comparaison avec celles de molécules de constitution voisine. Nous avons fait varier ces constantes de telle manière que l'équation séculaire ci-dessus, résolue exactement avec l'aide d'une calculatrice électronique, donne un ensemble de fréquences $\omega = \sqrt{\lambda/2\pi c} \text{ cm}^{-1}$ se rapprochant des valeurs expérimentales du tableau I, mais en recherchant avant tout l'accord entre $\omega(\text{C}=\text{O})$ expérimental et calculé. Nous avons ainsi obtenu un ensemble de constantes de force se rapportant au modèle choisi et représentant en fait une approximation des constantes de force de la molécule réelle. Le tableau IV groupe les résultats de ces calculs.

Tableau III. Nombre et répartition des fréquences fondamentales

Species	Eléments de symétrie		$(\text{CH}_3)\text{-COCl}$		$(\text{CH}_3)\text{-COCl-(TiCl}_4)$	
	E	σ_h				
A'	s	s	5	$\nu(\text{C}=\text{O}); \delta_1$ $\nu(\text{C}-\text{CH}_3); \delta_2$ $\nu(\text{C}-\text{Cl})$	7	$\nu(\text{C}=\text{O}); \delta_1$ $\nu(\text{C}-\text{CH}_3); \delta_2$ $\nu(\text{C}-\text{Cl}); \delta_3$ $\nu(\text{O}-\text{Ti})$
A''	s	a	1	γ	2	$\gamma_1; \gamma_2$

s = symétrique
a = antisymétrique
 ν = fréquence de valence

δ = fréquence de déformation dans le plan moléculaire σ_h
 γ = fréquence de déformation perpendiculaire au plan σ_h

Modèle simplifié de la molécule $\text{CH}_3\text{COCl, TiCl}_4$

Composé d'addition $\text{CH}_3\text{COCl, TiCl}_4$. Pour le composé d'addition, nous adoptons un modèle du type $\overset{\text{X}}{\text{Y}}\text{>C}=\text{O}-\text{A}$ en conservant la symétrie $\text{C}_s = \text{C}_{1h}$, tout en nous rendant compte du fait que cela n'est pas nécessairement conforme à la structure réelle, encore inconnue. A cause de l'électronégativité du chlore, nous admettons

d'autre part que l'atome métallique de l'accepteur $A = \text{TiCl}_4$ est situé dans le plan de symétrie et de telle manière que l'angle COA soit égal à 120° , dans la position de la figure. Un tel modèle présente $3n-6 = 9$ vibrations fondamentales, comprenant $n-1 = 4$ vibrations de valence et $2n-5 = 5$ vibrations de déformation (fréquences δ et γ). Ces fréquences se partagent en deux types (species A' et A'') selon les données du tableau III. Nous ne calculons, comme ci-dessus, que les vibrations de type A' .

En adoptant comme fonction potentielle :

$$2V = \sum_i f_i R_i^2 = fR_1^2 + \varphi R_2^2 + \phi R_3^2 + FR_4^2 + dR_5^2 + \delta R_6^2 + DR_7^2 + KR_8^2 \\ = fR_1^2 + \varphi R_2^2 + \phi R_3^2 + FR_4^2 + (d+K)R_5^2 + (\delta+K)R_6^2 + DR_7^2 + 2KR_5R_6,$$

où R_i sont les coordonnées internes :

$$R_1 = \Delta r_1 \quad R_3 = \Delta r_3 \quad R_5 = \Delta \theta_1 \quad R_7 = \Delta(180 - \gamma) = \Delta \Theta \\ R_2 = \Delta r_2 \quad R_4 = \Delta r_4 \quad R_6 = \Delta \theta_2 \quad R_8 = \Delta(\alpha + \beta) = -(R_5 + R_6),$$

les coefficients non-nuls de la matrice F sont :

$$F_{11} = f \quad F_{22} = \varphi \quad F_{33} = \phi \quad F_{44} = F \\ F_{55} = d+k \quad F_{56} = F_{65} = K \quad F_{66} = \delta+k \quad F_{77} = D.$$

La matrice B , qui transforme les coordonnées cartésiennes en coordonnées internes $R_i = \sum_j B_{ij} x_j$, est alors ($Q_i = 1/r_i$) :

	z_1	z_2	z_3	z_4	z_5	y_1	y_2	y_3	y_4	y_5
R_1	$-\cos\alpha$	$\cos\alpha$	0	0	0	$-\sin\alpha$	$\sin\alpha$	0	0	0
R_2	0	$\cos\beta$	$-\cos\beta$	0	0	0	$-\sin\beta$	$\sin\beta$	0	0
R_3	0	-1	0	1	0	0	0	0	0	0
R_4	0	0	0	$-\cos\gamma$	$\cos\gamma$	0	0	0	$\sin\gamma$	$-\sin\gamma$
R_5	$\frac{-\sin\alpha}{r_1}$	$\frac{\sin\alpha}{r_1}$	0	0	0	$\frac{\cos\alpha}{r_1}$	$\frac{-\cos\alpha}{r_1}$	$-\frac{1}{r_3}$	0	$\frac{1}{r_3}$
R_6	0	$\frac{\sin\beta}{r_2}$	$\frac{-\sin\beta}{r_2}$	0	0	0	$\frac{\cos\beta}{r_2} + \frac{1}{r_3}$	$\frac{-\cos\beta}{r_2}$	$\frac{-1}{r_3}$	0
R_7	0	0	0	$\frac{-\sin\gamma}{r_4}$	$\frac{\sin\gamma}{r_4}$	0	$\frac{1}{r_3}$	0	$\frac{-\cos\gamma}{r_4}$	$\frac{1}{r_3} \frac{\cos\gamma}{r_4}$

Les éléments de la matrice symétrique $G_{kl} = \sum_j \mu_j B_j B_{lj}$ deviennent ($\mu_j = 1/m_j$) :

$G_{11} = \mu_1 + \mu_2$	$G_{33} = \mu_2 + \mu_4$
$G_{12} = \mu_2 \cos(\alpha + \beta)$	$G_{34} = -\mu_4 \cos\gamma$
$G_{13} = -\mu_2 \cos\alpha$	$G_{35} = -\mu_2 \varrho_1 \sin\alpha$
$G_{14} = 0$	$G_{36} = -\mu_2 \varrho_2 \sin\beta$
$G_{15} = -\mu_2 \varrho_3 \sin\alpha$	$G_{37} = -\mu_4 \varrho_4 \sin\gamma$
$G_{16} = \mu_2 \varrho_2 \sin(\alpha + \beta) + \mu_2 \varrho_3 \sin\alpha$	$G_{44} = \mu_4 + \mu_5$
$G_{17} = \mu_2 \varrho_3 \sin\alpha$	$G_{45} = \mu_4 \varrho_3 \sin\gamma$
$G_{22} = \mu_2 + \mu_3$	$G_{46} = -\mu_4 \varrho_3 \sin\gamma$
$G_{23} = -\mu_2 \cos\beta$	$G_{47} = -\mu_4 \varrho_3 \sin\gamma$
$G_{24} = 0$	$G_{55} = \varrho_1^2 (\mu_1 + \mu_2) + 2\mu_2 \varrho_1 \varrho_3 \cos\alpha + \varrho_3^2 (\mu_2 + \mu_4)$
$G_{25} = \mu_2 \varrho_1 \sin(\alpha + \beta) + \mu_2 \varrho_3 \sin\beta$	$G_{56} = \mu_2 \varrho_1 \varrho_2 \cos(\alpha + \beta) - \mu_2 \varrho_1 \varrho_3 \cos\alpha - \mu_2 \varrho_2 \varrho_3 \cos\beta - \varrho_3^2 (\mu_2 + \mu_4)$
$G_{26} = -\mu_2 \varrho_3 \sin\beta$	$G_{57} = -\mu_2 \varrho_1 \varrho_3 \cos\alpha - (\mu_2 + \mu_4) \varrho_3^2 - \mu_4 \varrho_3 \varrho_4 \cos\gamma$
$G_{27} = -\mu_2 \varrho_3 \sin\beta$	$G_{66} = \varrho_2^2 (\mu_2 + \mu_3) + 2\mu_2 \varrho_2 \varrho_3 \cos\beta + \varrho_3^2 (\mu_2 + \mu_4)$
	$G_{67} = \varrho_3^2 (\mu_2 + \mu_4) + \mu_2 \varrho_2 \varrho_3 \cos\beta + \mu_4 \varrho_3 \varrho_4 \cos\gamma$
	$G_{77} = \varrho_3^2 (\mu_2 + \mu_4) + \varrho_4^2 (\mu_4 + \mu_5) + 2\mu_4 \varrho_3 \varrho_4 \cos\gamma$

D'où l'équation séculaire $|\mathbf{GF} - \mathbf{E}\lambda| = 0$.

$$\begin{vmatrix} G_{11}f - \lambda & G_{12}p & G_{13}\phi & G_{14}F & G_{15}(d+K) + G_{16}K & G_{15}K + G_{16}(\delta+K) & G_{17}D \\ G_{21}f & G_{22}p - \lambda & G_{23}\phi & G_{24}F & G_{25}(d+K) + G_{26}K & G_{25}K + G_{26}(\delta+K) & G_{27}D \\ G_{31}f & G_{32}p & G_{33}\phi - \lambda & G_{34}F & G_{35}(d+K) + G_{36}K & G_{35}K + G_{36}(\delta+K) & G_{37}D \\ G_{41}f & G_{42}p & G_{43}\phi & G_{44}F - \lambda & G_{45}(d+K) + G_{46}K & G_{45}K + G_{46}(\delta+K) & G_{47}D \\ G_{51}f & G_{52}p & G_{53}\phi & G_{54}F & G_{55}(d+K) + G_{56}K - \lambda & G_{55}K + G_{56}(\delta+K) & G_{57}D \\ G_{61}f & G_{62}p & G_{63}\phi & G_{64}F & G_{65}(d+K) + G_{66}K & G_{65}K + G_{66}(\delta+K) - \lambda & G_{67}D \\ G_{71}f & G_{72}p & G_{73}\phi & G_{74}F & G_{75}(d+K) + G_{76}K & G_{75}K + G_{76}(\delta+K) & G_{77}D - \lambda \end{vmatrix} = 0$$

Les distances admises r_1, r_2, r_3 et les masses m_1, m_2, m_3, m_4 sont les mêmes que pour le calcul précédent concernant CH_3COCl . La distance r_4 adoptée est de 1,90 Å, pour les raisons indiquées dans le cas de $\text{CH}_3\text{COCH}_3, \text{TiCl}_4$ ³⁾. Quant à la masse m_5 (fig.), nous nous sommes demandé s'il convenait de lui attribuer la masse de Ti seul ou de la molécule TiCl_4 . Lors des calculs préliminaires, il s'est avéré que l'emploi pour m_5 de la masse de Ti ou de celle de la molécule TiCl_4 conduit à des résultats presque identiques pour les fréquences fondamentales de valence $\omega_2(\text{C}=\text{O})$ et $\omega_4(\text{C}-\text{C})$, qui nous intéressent particulièrement ici. Avec l'ensemble des constantes de force trouvées pour CH_3COCl (tableau II) et en prenant $F(\text{O}-\text{Ti}) = 2,75$ et $D(\text{COTi}) = 0,60$ Å, on a calculé par exemple:

$$\begin{array}{rcc} & m_5 = 47,90(\text{Ti}) & m_5 = 189,73(\text{TiCl}_4) \\ \omega_2(\text{C}=\text{O}) & 1810,1 & 1809,9 \text{ cm}^{-1} \\ \omega_4(\text{C}-\text{C}) & 1138,9 & 1138,4 \text{ cm}^{-1} \\ \omega_1(\text{C}-\text{Cl}) & \left. \vphantom{\omega_1(\text{C}-\text{Cl})} \right\} & \\ \omega(\text{O}-\text{Ti}) & 666 \text{ et } 665 & 665 \text{ et } 627 \text{ cm}^{-1} \end{array}$$

Nous avons donc effectué les calculs en adoptant pour m_5 la masse de Ti. Quant aux constantes de force, dont nous ne possédons pas les valeurs exactes, nous avons adopté celles du calcul précédent relatif au chlorure d'acétyle, auxquelles s'ajoutent $f_{\text{O}-\text{Ti}}$ et f_{COA} . En l'absence de données, nous avons adopté les mêmes valeurs que pour $\text{CH}_3\text{COCH}_3, \text{TiCl}_4$, soit $f_{\text{O}-\text{Ti}} = F = 2,75 \cdot 10^5$ dyn/cm et $f_{\text{COA}} = D = 0,60 \cdot 10^{-11}$ dyn · cm/radian. La valeur de la constante $\phi = f_{\text{C}\cdots\text{O}}$ de la liaison carbonyle per-

Tableau IV. Valeurs des fréquences fondamentales observées et calculées

CH_3COCl		$\text{CH}_3\text{COCl}, \text{TiCl}_4$			
Fréquences (cm^{-1})		Fréquences (cm^{-1}) (1re hypothèse)		Fréquences (cm^{-1}) (2e hypothèse)	
Calculées	Observées	Calculées	Observées	Calculées	Observées
1801	1802	1621	1620	1762	1760
1110	1094	1134	1145	1138	1155
634	592	658	—	665	—
		666	—	666	—
356	436	318	—	318	—
309	350	249	—	250	—
		133	—	133	—

turbée C=O a été alors obtenue par résolution de l'équation séculaire avec des approximations successives sur ϕ . En effet, si l'on admet pour le composé d'addition la même constante de force $f_{C=O}$ que pour le chlorure d'acétyle, on obtient, par le calcul, une fréquence légèrement supérieure à celle du carbonyle du chlorure d'acétyle non complexé, aussi bien avec $m_s = Ti$ qu'avec $m_s = TiCl_4$ (voir ci-dessus). Cela étant en contradiction avec le spectre infrarouge, qui nous montre une fréquence abaissée, nous sommes conduits à la conclusion que les deux constantes doivent être différentes. Nous avons donc fait varier $f_{C=O}$ afin d'avoir une concordance suffisante entre les fréquences calculées et observées.

1^{re} hypothèse: $\nu(C=O \rightarrow) = 1620 \text{ cm}^{-1}$. Les résultats des calculs sont groupés dans le tableau IV; nous trouvons $f_{C=O \rightarrow TiCl_4} = 9,05 \text{ m dyn/\AA}$. La comparaison des valeurs ainsi calculées pour CH_3COCl et $CH_3COCl, TiCl_4$ avec celles que nous avons obtenues pour CH_3COCH_3 et $CH_3COCH_3, TiCl_4$, permet de conclure:

a) La constante de force $f_{C=O} = \phi$ varie d'une manière très appréciable lors du remplacement d'un groupe méthyle attaché à l'atome de carbone par un atome de chlore fortement électrophile.

	$CH_3-CO-CH_3$	$CH_3-CO-Cl$
$\nu(C=O)$ expérimentale	1712	1802 cm^{-1}
$\nu(C=O)$ calculé	1713	1801 cm^{-1}
$\phi(C=O)$	10,35	11,75 m dyn/\AA

D'ailleurs le rapport des deux fréquences calculées 1801/1713 est pratiquement égal à la racine carrée du rapport des constantes de force $\sqrt{11,75/10,35}$.

b) De même, la fréquence du groupe carbonyle perturbé des composés d'addition ne dépend que peu de la masse de l'accepteur, mais essentiellement de la perturbation électronique qui modifie la constante de force. En effet

$$\frac{\omega(C=O)}{\omega(C=O)} : \sqrt{\frac{f_{C=O}}{f_{C=O}}} = \frac{1801}{1620} : \sqrt{\frac{11,75}{9,05}} = 0,97 \approx \frac{1713}{1625} : \sqrt{\frac{10,35}{8,66}} = 0,96$$

c) Mais on voit surtout que l'effet de l'addition de l'accepteur ne se borne pas à une modification de la fréquence carbonyle par simple effet mécanique, mais abaisse la constante de force, qui se rapproche ainsi de celle d'une liaison C-O simple.

En faisant usage de la relation de GORDY²⁵⁾:

$$\phi = 1,67N \left(\frac{X_C X_O}{r_{CO}^2} \right)^{3/4} + 0,30 \text{ m dyn/\AA}$$

Tableau V. Ordre de la liaison C=O (hypothèse 1)

Composé	$f_{C=O}$ (m dyn/\AA)	Ordre de la liaison C=O	
		X_i (PAULING)	X_i' (GORDY)
CH_3COCl	11,75	1,79	1,67
$CH_3COCl, TiCl_4$	9,05	1,42	1,32
Différences	2,70	0,37	0,35

²⁵⁾ W. GORDY, J. chem. Physics 14, 305 (1946).

on calcule que l'ordre N de cette liaison s'abaisse d'environ 0,35 (tableau V), tandis que l'abaissement correspondant était d'environ 0,20 pour $\text{CH}_3\text{COCH}_3, \text{TiCl}_4$ (tableau V, $X_i =$ électronégativités).

La diminution de l'ordre de la liaison est égale à 21%, et celle de la constante de force, à 23%.

La coordination a donc bien eu pour effet de modifier d'une manière significative la répartition électronique de la liaison carbonyle par suite de l'effet donneur de l'atome d'oxygène.

2^e hypothèse: $\nu(\text{C}=\text{O}) = 1760 \text{ cm}^{-1}$. Nous avons effectué les calculs en adoptant les mêmes constantes de force que pour la première hypothèse, sauf pour la liaison $\text{C}=\text{O}$ perturbée. Par une suite d'approximations portant sur la valeur de cette constante de force $\phi = f_{\text{C}=\text{O}}$, nous sommes parvenus à retrouver pratiquement les mêmes fréquences que dans notre première hypothèse (tableau IV), mais à la valeur $\nu(\text{C}=\text{O}) \rightarrow = 1762 \text{ cm}^{-1}$, correspond alors $\phi = f_{\text{C}=\text{O}} = 10,05 \text{ mdyn/\AA}$.

Lorsqu'on utilise la relation de GORDY, l'ordre de la liaison $\text{C}=\text{O}$ perturbée n'est que de 6% inférieur à celui de la liaison $\text{C}=\text{O}$ dans CH_3COCl (tableau VI).

Tableau VI. Ordre de la liaison $\text{C}=\text{O}$ (hypothèse 2)

Composé	$f_{\text{C}=\text{O}}$ (mdyn/\AA)	Ordre de la liaison $\text{C}=\text{O}$	
		X_i (PAULING)	X_i (GORDY)
CH_3COCl	11,75	1,79	1,67
$\text{CH}_3\text{COCl}, \text{TiCl}_4$	11,05	1,69	1,57
Différences	0,70	0,10	0,10

Cette diminution est bien inférieure à celle de 17% observée pour $\text{CH}_3\text{COCH}_3, \text{TiCl}_4$, ce qui nous paraît apporter un argument supplémentaire en faveur de la première hypothèse, discutée plus haut.

Nous remercions très vivement M. J. P. IMHOF (calculateur électronique de la Faculté des Sciences), qui a établi la programmation et grâce à qui les valeurs numériques des tableaux II et IV ont pu être calculées sur l'ordinateur du CERN. Nous exprimons également notre reconnaissance à la Direction du CERN qui a aimablement autorisé l'emploi de l'ordinateur. Notre gratitude s'adresse en outre au BATELLE MEMORIAL INSTITUTE, INTERNATIONAL DIVISION, Genève, pour l'octroi d'une bourse de recherches à l'un des auteurs (D. C.).

SUMMARY

The addition compound (1:1 type) of acetyl chloride and titanium tetrachloride has been prepared in a solid state. The study of its infrared absorption spectrum shows a characteristic lowering of the $\text{C}=\text{O}$ frequency, due to the fixation of the electron acceptor on the oxygen atom of the carbonyl group. The existence of two infrared absorption bands in the region of the disturbed carbonyl group leads the authors to the hypothesis that a double possibility exists for the fixation of the acceptor on its oxygen atom.

The calculation of the force constants by the GF method of WILSON has been made by the use of simplified models of C_2 symmetry with four masses (CH_3COCl) and five masses ($\text{CH}_3\text{COCl}, \text{TiCl}_4$), the methyl group and the electron acceptor being treated as material points of mass 15.0 and 47.9, respectively.

As a result of these calculations the authors consider that the character of the double bond of the carbonyl bond is strongly diminished by the dative addition of the LEWIS acid. In fact, the force constant $f_{C=O}$ changes from 11.75 mdyn/Å for the carbonyl group of CH_3COCl to 9.05 mdyn/Å for the disturbed carbonyl group of $CH_3COCl, TiCl_4$. If it is admitted that this difference between the two values is characteristic of the perturbation undergone by the carbonyl group, the order of the C=O bond is lowered by about 21%, a value comparable to that of 17% found for $CH_3COCH_3, TiCl_4$.

Laboratoire de Chimie physique de l'Université de Genève

112. Zur Kenntnis der 2,3-Dimercapto-bernsteinsäuren

von M. Gerecke, E. A. H. Friedheim¹⁾ und A. Bossi²⁾

(25. III. 61)

Vor einiger Zeit hat einer von uns (E.A.H.F.) eine neue Antimon(III)-dimercapto-bernsteinsäure-Verbindung entwickelt, die sich bei der weit verbreiteten Tropenkrankheit Bilharziosis oder Schistosomiasis unter der Bezeichnung «TWSb» als gut verträgliches und sehr wirksames Chemotherapeutikum klinisch bewährt hat³⁾ 4).

Zu seiner Herstellung dient die 2,3-Dimercaptobernsteinsäure von OWEN & SULTANBAWA vom Smp. 190–192°⁵⁾, die durch Kondensation von Acetylendicarbonsäure mit zwei Mol. Thioessigsäure und nachträglicher Verseifung erhalten wird. Zwecks Darstellung in technischem Maßstab war es notwendig, diese Synthese zu überarbeiten. Da sich von der 2,3-Dimercaptobernsteinsäure, in Analogie zur Weinsäure, eine *meso*- und eine *rac*-Form ableiten, schien es gleichzeitig von Interesse, die Konfiguration der OWEN'schen Dicarbonsäure zu bestimmen⁶⁾.

Bei der Addition von Thioessigsäure an Acetylendicarbonsäure wird unter den von uns gewählten Bedingungen ein Gemisch erhalten, das aus nahezu gleichen Anteilen zweier stereo-isomerer 2,3-Bis-(acetylthio)-bernsteinsäuren (Ia und Ib) besteht. Es lässt sich durch Umkristallisieren aus Essigester leicht auftrennen. Wie später gezeigt wird, handelt es sich beim schwerer löslichen und höher schmelzenden Isomeren Ia um die *meso*-2,3-Bis-(acetylthio)-bernsteinsäure.

1) Gegenwärtige Adresse: Dr. ERNST A. H. FRIEDHEIM LABORATORY, 333 West 52nd Street, New York 19, N. Y.

2) Über diese Untersuchungen wurde an der Winterversammlung der Schweiz. Chem. Gesellschaft (27. Februar 1960 in Genf) auszugsweise berichtet. Vgl. Referat in der Zeitschrift *Chimia* 14, 174 (1960).

3) E. A. H. FRIEDHEIM, J. R. SILVA & A. V. MARTINS, *Amer. J. trop. Med. Hyg.* 3, 714 (1954). Vgl. auch den Übersichtsartikel von R. CAVIER in *Biol. méd.* 49, 201 (1960).

4) Auf Grund der vorliegenden Untersuchungen handelt es sich bei «TWSb» um das Kalium- (oder Magnesium-)salz eines (*meso*-2,3-Dimercaptobernsteinsäure)-antimon(III)-Komplexes.

5) N. L. OWEN & M. U. S. SULTANBAWA, *J. chem. Soc.* 1949, 3109.

6) A. AGREN & G. SCHWARZENBACH, *Helv.* 38, 1920 (1955), haben im Verlaufe von Studien über die Komplexbildung von IIIa mit Zink der OWEN'schen Dicarbonsäure die *rac*-Konfiguration zugeordnet.