

Säure wurde über ihr Bariumsalz gereinigt⁷⁾ und zweimal aus Aceton-Chloroform-Petroläther-Gemisch umkristallisiert. Die erhaltene Verbindung liess sich mit (-)-Camphoronsäure identifizieren: Smp. 162–163°, $[\alpha]_D^{25} = -33,7^\circ$, $c = 1,263\%$, in Methanol. Das IR.-Spektrum war mit dem der (-)-Camphoronsäure völlig gleich.

c-Pentanolcarbonsäure II: Die Säure wurde mehrmals aus Benzol-Petroläther umkristallisiert; sie stimmte in ihren Eigenschaften mit *trans*-Camphoronsäure überein.

$C_9H_{16}O_3$ (172,23) Ber. C 62,76 H 9,36% Gef. C 62,78 H 9,35%

Smp. 248–250°; Literaturangabe⁵⁾: 249–250°. Optische Aktivität: $[\alpha]_D^{25} = -11,5^\circ$, $c = 1,483\%$, in Methanol (keine Literaturangabe).

Eine Oxydation mit Chromsäure lieferte – ausgehend von 100 mg *c*-Pentanolcarbonsäure II – 74 mg rohe Camphoronsäure, die über das Bariumsalz gereinigt und aus Aceton-Chloroform-Petroläther kristallisiert wurde. Smp. 162–163°; $[\alpha]_D^{25} = -32,5^\circ$, $c = 2,74\%$, in Methanol. Das IR.-Spektrum war mit dem der (-)-Camphoronsäure völlig gleich.

ZUSAMMENFASSUNG

Bei der Diazotierung der α -Campheramidsäure wurde (neben ungesättigten Säuren) ein Gemisch von *cis*- und *trans*-Camphoronsäure erhalten, das nach besonderer Methode in die beiden reinen Komponenten getrennt worden ist.

Organisch-Chemisches Institut der Universität Zürich

⁷⁾ H. FAIGLE & P. KARRER, Helv. 44, 1904 (1961).

11. Etude des composés d'addition des acides de LEWIS XVIII¹⁾. Préparation d'esters à partir de composés d'addition des chlorures de benzoyle et de mésoityle avec des acides de LEWIS; spectre infrarouge des composés formés par $TiCl_4$ avec les esters méthyliques d'acides méthylbenzoïques

par B. Mori, J. Göhring, D. Cassimatis et B. P. Susz

(17 XI 61)

I. Introduction

Il a été depuis longtemps reconnu qu'il est difficile d'estérifier certains acides benzoïques substitués en les traitant par un alcool en présence d'un acide minéral. Ainsi V. MEYER²⁾ n'obtint que des traces d'ester en chauffant à reflux pendant 3 heures l'acide mésoïtique, le méthanol et HCl; HUFFORD & NOYES³⁾ n'estérifièrent l'acide diméthyl-2,6-benzoïque qu'avec un rendement de 3% après 4 heures d'ébullition à reflux avec le méthanol et HCl, et avec un rendement de 5,5% après 64 heures d'ébullition à reflux avec l'alcool isoamylique et H_2SO_4 .

Désigné sous le terme d'empêchement stérique, ce phénomène se présente essentiellement pour les acides benzoïques di-*ortho*-substitués. Les chlorures de ces acides manifestent une tendance analogue: de nombreux auteurs ont montré qu'ils résistent

¹⁾ XVII^e communication: G. OULEVEY & B. P. Susz, Helv. 44, 1425 (1961).

²⁾ BEILSTEIN, 4^e éd., IX, 553.

³⁾ R. HUFFORD & W. NOYES, J. Amer. chem. Soc. 43, 993 (1921).

bien à l'hydrolyse⁴), et COHEN⁵) constata que leur réaction avec les alcools est considérablement gênée. Notons cependant le rendement en ester de 79%, obtenu par COHEN & SCHNEIDER⁵) en traitant le chlorure de mésitoyle par l'alcool *t*-butylique en présence de pyridine pendant 24 heures.

Il existe plusieurs méthodes pour préparer avec un bon rendement l'ester méthylique des acides présentant un encombrement stérique. On peut les traiter par le diazométhane ou par H₂SO₄ 100% en présence de méthanol, chauffer leurs sels d'argent avec l'iodure de méthyle ou encore effectuer la pyrolyse du sel de tétraméthylammonium⁶). Ces méthodes ne conviennent toutefois plus dès qu'il s'agit de la préparation d'un ester autre que méthylique.

Le principe de la réaction décrite dans ce travail n'est pas nouveau, puisqu'elle fut utilisée par COMBES⁷) qui obtint un mélange d'acétate, d'acétylacétate et de diacétylacétate d'éthyle en traitant par l'éthanol le composé d'addition chlorure d'acétyle + AlCl₃, puis en décomposant par l'eau le produit de réaction. HILL⁸) a d'autre part montré que l'on peut estérifier divers acides aliphatiques et aromatiques avec des éthanol ou des phénols trihalogénés, dans des conditions simples et avec de bons rendements, en présence d'halogénures minéraux, ajoutés en quantités relativement faibles (20 à 30%).

En partant des chlorures d'acides aromatiques, on doit obtenir comme unique produit de réaction l'ester correspondant au chlorure d'acide de départ. Les travaux de Susz et coll.⁹) ayant prouvé qu'à l'état solide les composés d'addition d'acides benzoïques avec des accepteurs électroniques sont plus stables que ceux du chlorure d'acétyle, il apparaissait possible que l'estérification de chlorures de benzoyle *ortho*-diméthylés devienne beaucoup plus rapide en présence d'acides de LEWIS.

A l'aide de la spectroscopie infrarouge, on a montré que les composés d'addition solides du chlorure de benzoyle possèdent une liaison dative C—O → Me, tandis que ceux du chlorure de mésitoyle sont de nature ionique⁹). Une comparaison des possibilités d'estérification des deux chlorures, en présence d'halogénures métalliques et de méthanol ou de triméthylcarbinol, pouvait donc présenter un certain intérêt, d'autant plus que COOK¹⁰) a indiqué la présence de complexes ionisés dans le mélange liquide CH₃COCl—AlCl₃ utilisé par COMBES.

L'expérience a tout d'abord montré qu'à partir des chlorures de benzoyle et de mésitoyle, on obtient les réactions suivantes (accepteurs AlCl₃ et TiCl₄).

L'existence des composés d'addition des esters a été prouvée par l'étude de leurs spectres infrarouges (v. 3^e partie).

L'objet de ce travail étant de montrer l'intérêt pratique de ces réactions pour la chimie préparative, en étudiant les conditions d'application et les rendements, nous

⁴) H. L. GOERING, T. RUBIN & M. S. NEWMAN, J. Amer. chem. Soc. 76, 787 (1954).

⁵) J. B. COHEN, J. chem. Soc. 89, 1482 (1906); S. COHEN & A. SCHNEIDER, J. Amer. chem. Soc. 63, 3383 (1941).

⁶) R. FUSAN, J. CORSE & E. HORNIG, J. Amer. chem. Soc. 61, 1290 (1939).

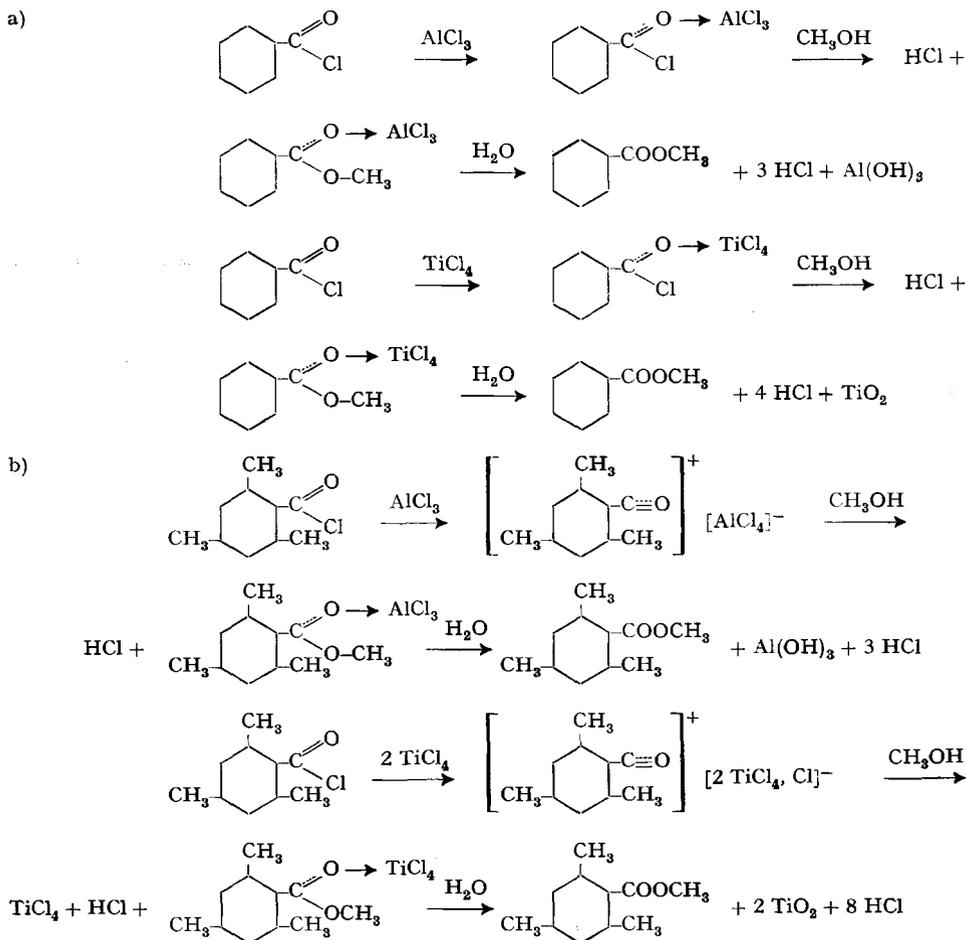
⁷) A. COMBES, C. r. hebd. Séances Acad. Sci. 103, 814 (1886); J. chem. Soc. Abstr. 62, 127 (1887).

⁸) M. E. HILL, J. Amer. chem. Soc. 76, 2329 (1954).

⁹) B. P. SUSZ & J. J. WUHRMANN, Helv. 40, 721 (1957); B. P. SUSZ & D. CASSIMATIS, Helv. 44, 395 (1961).

¹⁰) D. COOK, Canad. J. Chemistry 37, 48 (1959).

avons volontairement écarté des précautions absolues de siccité et de pureté des produits de départ.



II. Partie expérimentale

1. *Produits de départ.* – Chlorure de titane: FLUKA, *purum*, Eb. 136°. – Chlorure d'aluminium anhydre: FLUKA, *pract.* – Méthanol anhydre: séché selon VOGEL¹¹⁾. – Tétrachlorure de carbone: séché sur CaCl₂ et contrôlé par spectrophotométrie IR. pour l'absence d'absorption dans les régions de 3000 cm⁻¹ (groupes OH) et de 1700 cm⁻¹ (groupes carbonyle). – Ether anhydre: préparé selon VOGEL¹²⁾. – Chlorure de benzoyle: FLUKA, *puriss.* – Chlorure de mésitoyle: préparé au laboratoire selon Organic Syntheses¹³⁾, Eb. 112–115°/14 Torr.

2. *Dosage et identification des produits de réaction.* – La spectrophotométrie infrarouge a été utilisée pour le contrôle qualitatif et quantitatif des essais. Cette méthode possède le très grand avantage de permettre notamment la détermination du rendement en ester sans en imposer la

¹¹⁾ A. VOGEL, Practical Organic Chemistry, 3^e éd., p. 169.

¹²⁾ A. VOGEL, Practical Organic Chemistry, 3^e éd., p. 163.

¹³⁾ Organic Syntheses 2, 95; 3, 553, 556.

séparation préalable, ce qui donne le rendement vrai de la réaction. En effet, les bandes d'absorption dues aux groupes carbonyle des acides, de leurs chlorures et des esters sont bien séparées :

solutions dans CCl_4	$\omega(\text{C}=\text{O})$ (en cm^{-1})
acide benzoïque	1690
chlorure de benzoyle	1775 et 1735
benzoate de méthyle	1725
acide mésoitoïque	1685
chlorure de mésoitoyle	1787
mésitoate de méthyle	1725

Par conséquent, on peut non seulement doser l'ester formé, mais encore vérifier la présence, dans la solution, du produit de départ (chlorure d'acide) ou de décomposition (acide). Précisons encore que le spectre infrarouge du chlorure de mésoitoyle pur n'a pas varié pendant plusieurs semaines de conservation; il n'a jamais révélé la bande d'absorption caractéristique de l'acide mésoitoïque.

Benzoate de méthyle. La loi de BEER est respectée, en solution dans CCl_4 , entre 0,04 M et 0,20 M, comme on le vérifie en utilisant la méthode de la ligne de base, avec des densités optiques D comprises entre 0,2 et 0,6, pour $\omega = 1725 \text{ cm}^{-1}$. - Coefficient d'extinction moléculaire: $\epsilon = D/(c \cdot l) = 689 \pm 9 \text{ l} \cdot \text{mole}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, pour une fente du spectromètre correspondant à un intervalle de 2 cm^{-1} .

Mésitoate de méthyle. La loi de BEER est également vérifiée, dans les mêmes conditions, entre 0,05 M et 0,20 M et les densités optiques 0,1 et 0,5, pour $\omega = 1725 \text{ cm}^{-1}$. - Coefficient d'extinction moléculaire: $\epsilon = 522 \pm 8 \text{ l} \cdot \text{mole}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.

3. *Marche d'une expérience* (préparation du mésoitoate de méthyle). - Le composé de départ est tout d'abord formé par addition lente au mélange de 20,3 g (0,157 mole) AlCl_3 et 50 ml CCl_4 , chauffé à reflux, d'une solution de 21,5 g (0,118 mole) de chlorure de mésoitoyle dans 50 ml CCl_4 . Après 5 min d'agitation, puis interruption du chauffage, on ajoute goutte à goutte une solution de 40 ml (env. 1 mole) CH_3OH anhydre dans 50 ml CCl_4 . La réaction est très vive, avec dégagement de HCl , qui est absorbé. Il se forme un précipité blanc, devenant de plus en plus visqueux. Après 10 min d'agitation, la suspension encore chaude est hydrolysée par de la glace finement pilée. Après brassage vigoureux, la couche aqueuse est séparée, puis extraite deux fois avec 20 ml CCl_4 ; les solutions dans CCl_4 sont réunies et lavées deux fois avec une solution aqueuse de Na_2CO_3 5%, puis avec de l'eau, enfin séchées une nuit sur CaCl_2 . Après filtration, CaCl_2 est encore épuisé par quelques ml CCl_4 . On obtient ainsi environ 200 ml de solution dont l'analyse spectrométrique quantitative dans les conditions précisées ci-dessus ($\omega(\text{C}=\text{O}) = 1725 \text{ cm}^{-1}$) indique un rendement d'ester de 93,5%.

Tableau 1. *Estérification par le méthanol de composés d'addition*

	Excès MCl_n (% moléc.)	Durée de réaction (min)	Durée d'hydrolyse (min)	Rendement en ester (%)
Chlorure de Benzoyle- AlCl_3 . .	0	30	15	83
	30	30	15	89
Chlorure de Mésoitoyle- AlCl_3 . .	10	30	15	81
	30	10	15	93
Chlorure de Benzoyle- TiCl_4 . .	30	10	15	64
	25	30	15	78
Chlorure de Mésoitoyle-2 TiCl_4 .	20	60	30	78
	10	10	10	88

Après séparation de CCl_4 par distillation sous pression réduite, le mésoitoate de méthyle est distillé sous 13 Torr (Eb. 119-121°); $n_D^{20} = 1,5093$. - Avec l'emploi de TiCl_4 , la technique est analogue, mais le chauffage initial est inutile.

4. *Estérification par le méthanol à l'aide de divers complexes.* – Le tableau 1 donne le résultat d'un certain nombre d'essais, en précisant les conditions expérimentales. L'excès de l'acide de Lewis MCl_n est compté en % moléculaires vis-à-vis de la masse théoriquement nécessaire pour former le composé d'addition 1:1 ou 1:2 (voir 1^{re} partie).

5. *Estérification par le triméthylcarbinol.* – Tous nos essais d'application de la méthode précédente à l'estérification des acides benzoïque et mésitoïque par le triméthylcarbinol en présence de Al_2Cl_6 ou de $TiCl_4$ ont échoué. Il ne s'est formé tout au plus que des traces d'esters. Une hydrolyse finale alcaline ou l'abaissement de la température à 0° pendant une durée de 24 h n'ont eu aucun effet, bien que cette dernière condition eût permis d'effectuer d'autres réactions catalysées par Al_2Cl_6 ¹⁴⁾.

Aussi bien le méthanol que le triméthylcarbinol forment des composés avec les accepteurs électroniques précités, souvent avec élimination vive de HCl¹⁵⁾. La différence de comportement des deux alcools doit donc être recherchée ailleurs que dans des réactions intermédiaires telles que celles qui ont été considérées par HILL⁸⁾ pour l'estérification des éthanols trihalogénés, qui réagissent même en présence d'une masse réduite d'accepteur. Les vitesses de réaction avec Al_2Cl_6 ou $TiCl_4$ des alcools étudiés ici ne présentent aucune analogie avec leur capacité d'estérification, comme nous l'avons vérifié. Il reste donc à mettre au compte de l'encombrement stérique particulièrement marqué, présenté par le triméthylcarbinol, son indifférence vis-à-vis des composés d'addition des chlorures d'acides; l'effet nucléophile du groupe butyle tertiaire ne favorise pas, d'autre part, la formation subséquente du complexe de l'ester.

6. *Conclusion.* – Le procédé de synthèse d'esters indiqué par COMBES et HILL⁷⁾⁸⁾ s'est montré applicable au cas des benzoate et mésitoate de méthyle, mais inopérant pour celui des esters du triméthylcarbinol.

Au cours de ces réactions, aucune différence de comportement ne s'est marquée entre les composés d'addition formés par $AlCl_3$ ou $TiCl_4$ avec les chlorures d'acide étudiés. Il apparaît donc clairement que, dans les conditions expérimentales adoptées, en présence du dissolvant CCl_4 , la différence marquée de structure à l'état solide entre les composés d'addition benzoylé et mésitoylé ne joue aucun rôle.

III. Spectre IR. des composés d'addition des esters

Dans une note précédente¹⁶⁾, nous avons étudié le spectre infrarouge du composé $C_6H_5CO_2CH_3$, $TiCl_4$ et montré que la liaison entre le donneur et l'accepteur électroniques est coordinative, apportant à la vibration du groupe carbonyle une perturbation caractéristique.

Diverses recherches ont été effectuées dans le même domaine pour des esters aliphatiques¹⁷⁾¹⁸⁾¹⁹⁾, conduisant à une conclusion semblable. Nous avons maintenant

¹⁴⁾ Cf. p. ex. J. F. NORRIS & B. M. STURGIS, J. Amer. chem. Soc. 67, 1413 (1939).

¹⁵⁾ Cf. p. ex. J. S. JEANINGS, W. WARDLAW & W. J. R. WAY, J. chem. Soc. 1936, 637; G. PERRIER & I. POUGET, Bull. Soc. chim. France [3] 25, 551 (1901).

¹⁶⁾ B. MORI, D. CASSIMATIS & B. SUSZ, Arch. Sci. 13, 4 (1960).

¹⁷⁾ Voir en particulier: O. A. OSINOV, YOU. A. LEYSENKO, Ž. obšč. Chim. 30, 3866 (1960); T. N. SOUMAROKOVA, YOU. NEVSKAYA & E. YARMOUCHAMEDOV, *ibid.* 30, 1705 (1960); A. DEMBITSKII, T. SUMAROKOVA & M. I. USANOVICH, Chem. Abstr. 55, 17342 (1961); M. ZACKRISSON & I. LINDQVIST, *ibid.* 55, 19478 (1961); YOU. B. KLETENIK & O. A. OSINOV, Ž. obšč. Chim. 37, 710 (1961).

¹⁸⁾ A. TEREININ, V. FILIMONOV & D. BYSTROV, *Isvestia Akad. Nauk SSSR. Sér. phys.* 22, 1100 (1958); D. BYSTROV, V. FILIMONOV & A. TEREININ, Proc. Symp. of the Chemistry of Coordination Compounds, Agra, II, p. 128 (1959); D. BYSTROV & N. FILIMONOV, Dokl. Akad. SSSR. 137, 338 (1960).

¹⁹⁾ M. E. LAPPERT, J. chem. Soc. 1967, 817.

étendu nos recherches aux trois composés: $\text{CH}_3\text{-2-C}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{CH}_3$, TiCl_4 ; $(\text{CH}_3)_2\text{-2,6-C}_6\text{H}_3\text{CO}_2\text{CH}_3$, TiCl_4 ; $(\text{CH}_3)_3\text{-2,4,6-C}_6\text{H}_2\text{CO}_2\text{CH}_3$, TiCl_4 .

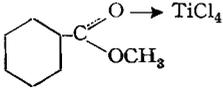
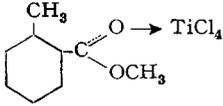
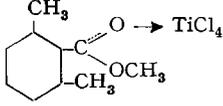
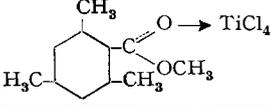
Cette série de composés d'addition, dont aucun ne semble déjà décrit, paraît utile pour déterminer si la présence de groupes méthyle, dont le caractère nucléophile et l'encombrement stérique marqué sont bien connus, modifie la nature de la liaison donneur-accepteur, comme c'est le cas pour les composés correspondants des chlorures d'acide⁹⁾, qui présentent la composition stœchiométrique 1:2 et une bande d'absorption caractéristique (2200 cm^{-1}) lorsque des ions acylium $(\text{RCO})^+$ sont formés. Et récemment LADENHEIM & BENDER²⁰⁾ ont conclu à la présence d'un ion acylium dans la solution de mésoitane de méthyle dans H_2SO_4 100%, en accord avec NEWMAN²¹⁾, qui avait signalé un facteur i de van 't Hoff supérieur à 3 pour la solution de l'acide diméthyl-2,6-benzoïque.

Dans le cas des esters benzoïques complexés avec TiCl_4 , nous n'avons cependant pas trouvé de preuve de cette ionisation. TiCl_4 n'est pas un acide assez fort vis-à-vis des esters benzoïques pour produire une scission de la molécule avec formation d'un ion acylium.

Préparation des composés. Nous avons utilisé la méthode décrite plus haut (p. 80), en introduisant une masse unimoléculaire de méthanol vis-à-vis du chlorure d'acide. Le composé d'addition, séparé par refroidissement de la solution chloroformique, est filtré et séché sous vide, toutes les opérations étant effectuées dans une cage, à l'abri de l'humidité.

Analyse élémentaire. Le carbone et l'hydrogène ont été dosés par microanalyse, le titane, par gravimétrie et le chlore, par potentiométrie. Les composés sont tous du type 1:1 (Tableau 2).

Tableau 2. *Analyse élémentaire des composés d'addition*

Composé	Etat	F.	C%	H%	Cl%	Ti%
	cristaux jaunes	150°	Calc. 29,5 Tr. 29,6	2,5 2,6	44,4 41,8	15,0 14,8
	cristaux jaunes	102°	Calc. 31,8 Tr. 31,6	2,9 3,1	41,7 41,0	14,1 14,2
	cristaux orangés	116°	Calc. 34,0 Tr. 34,1	3,4 3,5	40,1 39,8	13,5 13,7
	cristaux orangé foncé	105°	Calc. 35,9 Tr. 35,8	3,8 4,0	38,6 38,0	13,2 13,0

Absorption infrarouge. – Dans le tableau 3 sont reportées les bandes d'absorption les plus caractéristiques des esters étudiés et de leurs composés d'addition 1:1 avec TiCl_4 . Ces derniers étant solides, nous les avons dispersés dans le nujol.

²⁰⁾ H. LADENHEIM & M. L. BENDER, J. Amer. chem. Soc. 82, 1895 (1960).

²¹⁾ M. S. NEWMAN, J. Amer. chem. Soc. 63, 2431 (1941); 64, 2324 (1942).

Dans tous les spectrogrammes des composées d'addition, la fréquence de valence $\omega(\text{C}=\text{O})$ n'est plus qu'une bande de très faible intensité, due à la décomposition d'une fraction minime de l'échantillon au cours de la mesure. Une fréquence carbonyle nouvelle, perturbée, $\omega(\text{C}=\text{O}\rightarrow)$, située vers 1560 cm^{-1} , intense et élargie, est régulièrement présente, au voisinage des fréquences benzéniques $\omega(\phi)$ avec lesquelles

Tableau 3. *Fréquences d'absorption caractéristiques de composés d'addition* (cm^{-1})
(Spectromètre PERKIN-ELMER, mod. 21, optique NaCl)

	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{CH}_3$	$\text{CH}_3\text{-2-C}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{CH}_3$	$(\text{CH}_3)_2\text{-2,6-C}_6\text{H}_3\text{CO}_2\text{CH}_3$	$(\text{CH}_3)_3\text{-2,4,6-C}_6\text{H}_2\text{CO}_2\text{CH}_3$
$\omega(\text{C}=\text{O})$	1720 FF	1725 FF	1720 FF	1730 FF
$\omega(\phi)$	1605 mf	1605 mf	1605 mf	1615 mf
	1585 f	1580 f	1580 f	1590 f
$\omega(\phi\text{-C-O})$	1280 FF	1255 FF	1265 FF	1265 FF
$\omega(\text{O-CH}_3)$	1111 F	1082 F	1078 F	1085 F
	ester-TiCl ₄	ester-TiCl ₄	ester-TiCl ₄	ester-TiCl ₄
$\omega(\phi)$	1625 F		1605 F	1610 F
	1610 F	1610 F	—	1585 FF
	1595 FF	1585 FF		
$\omega(\text{C}=\text{O}\rightarrow)$	1565 F	1560 F	1550 F	1560 F
$\omega(\phi\text{-C-O})$	1335 F	1340 F	1330 F	1330 F
$\omega(\text{O-CH}_3)$	1080 F	1075 F	1075 F	1080 F

elle entre probablement parfois en résonance (la symétrie maximum est C_s et ces fréquences appartiennent au type de vibration A').

L'abaissement de fréquence $\Delta\omega = \omega(\text{C}=\text{O d'ester}) - \omega(\text{C}=\text{O}\rightarrow)$ est ici d'environ 155 cm^{-1} . Les composés d'addition des cétones (CHALANDON, LACHAVANNE, CASSIMATIS²²⁾) et des esters aliphatiques (TERENIN et coll.¹⁸⁾, LAPPERT¹⁹⁾) présentent un abaissement semblable et du même ordre de grandeur. De cette variation de la fréquence de vibration du groupe carbonyle, nous concluons à la formation d'une liaison de coordination entre l'atome d'oxygène du groupe donneur $\text{C}=\text{O}$ et l'atome du métal de l'accepteur. La structure proposée est donc celle qui est indiquée dans la 1^{re} colonne du tableau 2.

La fréquence notée $\omega(\phi\text{-C-O})$, attribuée, selon BELLAMY²³⁾, pour les esters aliphatiques, à la présence de la liaison C-O , est probablement, comme l'ont noté FRANCIS²⁴⁾ et TERENIN¹⁸⁾, liée à la vibration antisymétrique de valence de l'ensemble C-C-C des cétones et C-C-O des esters. Comme TERENIN et coll., FRANCIS, et nous-mêmes²²⁾ l'avons indiqué, on observe une élévation de cette fréquence avec la formation d'une liaison carbonyle perturbée $\text{C}=\text{O}$. On observe d'ailleurs aussi ce phénomène pour une substitution nucléophile en para sur l'acétophénone, substitution qui produit en outre un abaissement marqué de $\omega(\text{C}=\text{O})$. Un calcul récent sur un modèle simplifié de $\text{CH}_3\text{COCH}_3, \text{TiCl}_4$ a permis de montrer que la formation

²²⁾ B. P. SUSZ & P. CHALANDON, *Helv.* 41, 1332 (1958); B. P. SUSZ & A. LACHAVANNE, *Helv.* 41, 634 (1958); D. CASSIMATIS & B. P. SUSZ, *Helv.* 43, 852 (1960).

²³⁾ L. J. BELLAMY, *The infrared Spectra of complex Molecules*, Methuen, 2^e ed. (1958), p. 191.

²⁴⁾ S. A. FRANCIS, *J. chem. Physics* 7, 942 (1951).

de la liaison dative $C=O \rightarrow TiCl_4$ doit bien se traduire par une augmentation de la fréquence 1225 cm^{-1} de l'acétone (CASSIMATIS²²).

Nos résultats actuels prouvent l'existence de composés stœchiométriques des benzoates de méthyle avec $TiCl_4$. Ils montrent aussi qu'il n'est pas permis d'interpréter par la formation d'une double liaison $C=C$ la fréquence nouvelle des composés d'addition des esters vers $1550\text{--}1620\text{ cm}^{-1}$, puisque cette hypothèse ne saurait être admise pour les esters benzoïques. Ces résultats prouvent également qu'il n'est pas possible d'envisager pour ces composés à l'état solide une structure ionisée, telle que celle que l'on a signalée plus haut pour $[(CH_3)_3C_6H_2CO]^+ [2 TiCl_4, Cl]^-$, puisque la fréquence caractéristique des ions acylium (2200 cm^{-1}) est ici absente.

Nous exprimons notre reconnaissance au BATTELLE MEMORIAL INSTITUTE, de Genève, dont l'un de nous (D. C.) était boursier au moment des présentes recherches. Nous remercions M. le Dr M. HÄRING (SIEGFRIED & Co., Zofingue) de l'aimable remise d'un échantillon de $(CH_3)_2\text{-}2,6\text{-}C_6H_4\text{-COCl}$. Enfin, nous tenons à remercier M. le Dr P. GAGNAUX de ses conseils expérimentés.

SUMMARY

The authors have prepared the following compounds: $C_6H_5COOCH_3, TiCl_4$; $2\text{-}CH_3\text{-}C_6H_4COOCH_3, TiCl_4$; $2,6\text{-}(CH_3)_2\text{-}C_6H_3COOCH_3, TiCl_4$; $2,4,6\text{-}(CH_3)_3\text{-}C_6H_2COOCH_3, TiCl_4$.

The infrared spectra of these complexes show a lowering of the $\omega(C=O)$ stretching frequency by some 155 cm^{-1} and an increase in the antisymmetrical frequency $\omega(\phi\text{-}C\text{-}O)$ (relative to the free ligands). This is consistent with a coordination bonding between the donor metal atom and the oxygen atom of the aromatic ester as acceptor (part III).

The methods of synthesis of $C_6H_5COOCH_3$ and of sterically hindered $2,4,6\text{-}(CH_3)_3\text{-}C_6H_2COOCH_3$ are discussed (part I), and a preparation of these compounds from methanol and $C_6H_5COCl, TiCl_4$ or $[(CH_3)_3C_6H_2CO]^+ [2 TiCl_4, Cl]^-$ is described. The yield was high in both esterifications.

Attempts to prepare *t*-butyl-benzoate and *t*-butylmesitoate by the same method have failed.

Laboratoire de Chimie Physique, Université de Genève

12. Ultraviolett-Absorptionsspektren von Isoprenverbindungen im nahen SCHUMANN-Gebiet

von C. v. Planta

(18. XI. 61)

Es ist bekannt, dass das Elektronensystem der isolierten Doppelbindung im SCHUMANN-Gebiet absorbiert. Der $\partial^2\pi^2 - \partial^2\pi\pi^*$ -Übergang von Äthylen gibt Anlass zu einer starken Absorptionsbande bei 1600 \AA^1). Die Substitution der Äthylenbindung hat eine mit steigendem Substitutionsgrade grössere Verschiebung gegen längere Wellenlängen zur Folge²⁾.

¹⁾ R. S. MULLIKEN, Rev. mod. Physics 14, 265 (1942).

²⁾ D. W. TURNER, J. chem. Soc. 1959, 30.