

**297. Etude des composés d'addition des acides de LEWIS
XIX¹). Sur les composés formés par les 2- et 4-hydroxyacétophénones
avec TiCl_4 et ZnCl_2**

par J. Göhring, G. P. Rossetti et B. P. Susz

Dédié au Professeur TH. POSTERNAK à l'occasion de son 60^e anniversaire

(19 IX 63)

Introduction. – L'étude systématique des composés d'addition de TiCl_4 avec des acétophénones substituées nous a montré que le substituant hydroxyle se singularise en ce qu'il provoque la formation d'un composé de la forme R-O-TiCl_3 avec départ de HCl (cf. Ph-O-TiCl_3 ²). Le groupe $-\text{O-TiCl}_3$ peut fonctionner comme accepteur électronique vis-à-vis d'un groupe carbonyle appartenant soit à la même molécule (substitution en *ortho*), soit à une molécule voisine (substitution en *para*).

Il a paru d'autant plus intéressant d'étudier ces complexes que nous les avons également obtenus comme produits intermédiaires de la réaction de FRIES effectuée sur des acétates de phényle, et que le mécanisme de ce réarrangement, catalysé par des acides de LEWIS, n'est pas encore entièrement élucidé. Des recherches sur cette réaction sont en cours.

ZnCl_2 , qui n'est pas utilisé comme catalyseur dans la réaction de FRIES, n'a donné un composé d'addition qu'avec la *p*-hydroxyacétophénone. Sa composition est 1:2, sans départ de HCl .

Les spectres d'absorption infrarouge montrent des déplacements remarquables des fréquences liées à la présence des groupes carbonyle et hydroxyle, permettant une étude partielle de la structure de ces composés.

A. Partie expérimentale

1. Provenance et constantes physiques des produits utilisés:

p-hydroxyacétophénone: EASTMAN, *pract.*, recrist. dans C_6H_6 , F. 109°.

o-hydroxyacétophénone: FLUKA, *purum*, Eb. 90–95° sous 12 Torr.

hydroxy-2-méthyl-5-acétophénone: synthèse³), F. 50°.

acétate de *p*-tolyle: synthèse, Eb. 89–89,8° sous 10 Torr.

acétate de phényle: FLUKA, *pract.*

chlorure de zinc; MERCK, *puriss.*, séché sous vide à 150°.

tétrachlorure de titane: FLUKA, *purum*, Eb. 132–135°.

benzène: MERCK, *puriss.*, Eb. 80°.

dichloréthane: GIVAUDAN, redistillé sur P_2O_5 .

2. Préparation des composés. Les composés étudiés ne paraissent pas avoir été décrits jusqu'à présent. Comme ils sont sensibles à l'action de l'humidité atmosphérique, toutes les manipulations décrites ci-dessous ont été effectuées dans une cage à gants dont l'air est desséché par circulation forcée à travers une tour remplie de silicagel, et par du pentoxyde de phosphore contenu dans une

¹) XVIII^e communication: B. MORI, J. GÖHRING, D. CASSIMATIS & B. P. SUSZ, *Helv.* 45, 77 (1962).

²) G. P. IUCHINSKII & E. S. ALTMANN, *Z. anorg. allg. Chem.* 225, 321 (1935).

³) N. M. CULLINANE, B. F. R. EDWARDS & V. V. BAILEY-WOOD, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas* 79, 1174 (1960).

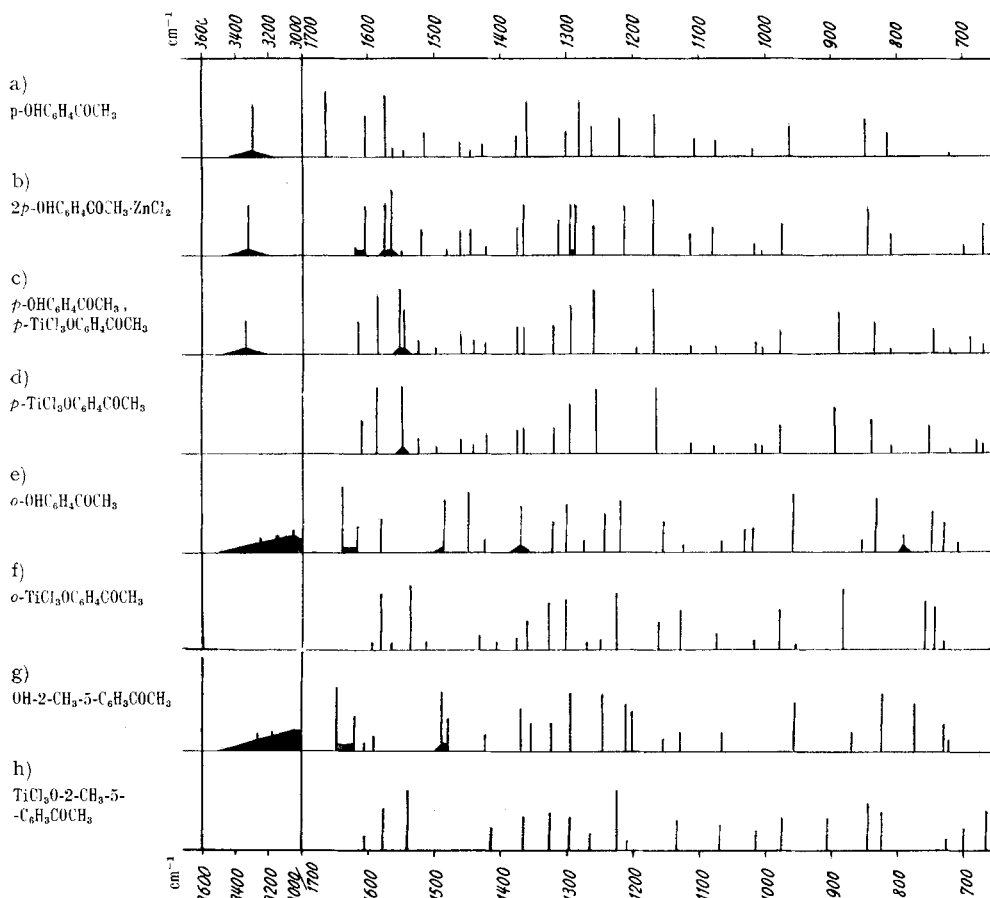
Tableau 1. *Caractéristiques des composés formés par les hydroxy-2 et -4-acétophénone avec ZnCl₂ ou TiCl₄*

Donneur	Accepteur	Composition	Préparation	Etat	Analyse élémentaire		
					C %	H %	Cl %
<i>p</i> -hydroxy-acétophénone	ZnCl ₂	b) 2 <i>p</i> -OHC ₆ H ₄ COCH ₃ ·ZnCl ₂	<i>T</i> = 45° dans C ₆ H ₆	cristaux légèrement colorés F. 163–165° décomp.	calc. 47,0 tr. 47,4	3,9 3,9	17,4 17,6
	TiCl ₄	c) <i>p</i> -OHC ₆ H ₄ COCH ₃ <i>p</i> -TiCl ₃ OC ₆ H ₄ COCH ₃	<i>T</i> = 0–20° dans C ₆ H ₆	cristaux rouge-écarlate décomp. dès 175°	calc. 45,2 tr. 45,3	3,5 3,8	25,0 23,5
		d) <i>p</i> -TiCl ₃ OC ₆ H ₄ COCH ₃	<i>T</i> = 50–60° dans C ₆ H ₆	cristaux rouge-écarlate décomp. dès 180°	calc. 33,2 tr. 35,2	2,4 2,8	36,8 34,3
		pas de composé obtenu					
<i>o</i> -hydroxy-acétophénone	ZnCl ₂						
	TiCl ₄	f) <i>o</i> -TiCl ₃ OC ₆ H ₄ COCH ₃	<i>T</i> = 60° dans C ₂ H ₄ Cl ₂	cristaux noirs F. 193–198°	calc. 33,2 tr. 32,9	2,4 3,0	36,8 34,3
			FRIES, <i>T</i> = 60° dans C ₂ H ₄ Cl ₂	cristaux noirs	calc. 33,2 tr. 32,0	2,4 3,2	36,8 29,0
hydroxy-2-méthyl-5-acétophénone	ZnCl ₂	pas de composé obtenu					
	TiCl ₄	h) TiCl ₃ O-2-CH ₃ -5-C ₆ H ₃ COCH ₃	<i>T</i> = 60° dans C ₂ H ₄ Cl ₂	cristaux noirs F. 230°	calc. 35,6 tr. 34,4	3,0 3,1	35,0 34,5
			FRIES, <i>T</i> = 60° dans C ₂ H ₄ Cl ₂	cristaux noirs F. 235°	calc. 35,6 tr. 35,0	3,0 3,0	35,0 34,7

capsule. L'appareillage en verrerie rodée est séché, avant son emploi, par séjour prolongé dans la cage à gants; il comprend un ballon à quatre cols muni d'un agitateur, d'un thermomètre, d'une ampoule à robinet et d'un réfrigérant à reflux relié à un tube avec CaCl_2 .

Nous introduisons dans le ballon environ 10 g d'hydroxyacétophénone (si possible en solution), une quantité équimoléculaire d'acide de LEWIS (une quantité demi-moléculaire pour la préparation des composés 1:2) et, au total, 100 ml de dissolvant (voir tableau 1). Ce mélange est agité plusieurs heures à la température indiquée. Le composé cristallin formé est filtré sur verre fritté, lavé avec le même dissolvant et séché sous pression réduite.

Les composés de l'*o*-hydroxyacétophénone et de la hydroxy-2-méthyl-5-acétophénone avec TiCl_4 ont d'autre part été préparés par des réarrangements de FRIES. A environ 5 g d'acétate de phényle ou d'acétate de *p*-tolyle dissous dans 50 ml de dichloréthane, on ajoute goutte à goutte une quantité bimoléculaire de TiCl_4 dissous dans 50 ml du même dissolvant. La solution est agitée et chauffée à 60° pendant 4 jours. Après refroidissement, le composé cristallin très foncé qui s'est formé est filtré sur verre fritté, lavé et séché sous pression réduite. Les mêmes réactions ont été réalisées dans le nitrobenzène par chauffage à 60° pendant 24 h. Cependant, seul le composé obtenu à partir de l'acétate de *p*-tolyle dans le dichloréthane a donné à l'analyse élémentaire des chiffres satisfaisants. Les autres composés obtenus, tout en donnant essentiellement les mêmes



Spectres d'absorption IR. des composés formés par les hydroxy-2- et hydroxy-4-acétophénone avec ZnCl_2 ou TiCl_4

spectres IR. que ceux préparés directement à partir des hydroxyacétophénones, contenaient des produits de décomposition ne s'éliminant pas par lavage. Les réactions effectuées dans CCl_4 n'ont donné que les composés d'addition des esters de départ.

Les composés étudiés se conservent bien à l'abri de l'humidité et à la température ordinaire. Ils sont insolubles dans C_6H_6 , $n\text{-C}_6\text{H}_{14}$, CS_2 , CCl_4 , CH_2Cl_2 et $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$. Par décomposition avec l'eau on retrouve l'hydroxyacétophénone (vérification par spectrométrie IR.). Cette hydrolyse est immédiate pour les composés avec ZnCl_2 , un peu plus lente pour les autres: la couleur foncée du composé de TiCl_4 et de la hydroxy-2-méthyl-5-acétophénone ne disparaît même que 1–2 min après addition d'eau.

Le tableau I résume les caractéristiques des composés étudiés. Les F. (corr.) ont été déterminés à l'aide de l'appareil selon TOTTOLI. Pour l'analyse du titane et du chlore, une prise est hydrolysée par une solution ammoniacale; le précipité est filtré, calciné à 950° et pesé comme TiO_2 , et le chlore est dosé dans le filtrat par argentométrie potentiométrique. Le zinc est dosé par complexométrie au moyen de noir d'ériochrome; le carbone et l'hydrogène par microanalyse de PREGL.

3. *Appareillage optique.* Les spectres d'absorption IR. (v. fig. 1) ont été enregistrés au moyen du spectrophotomètre PERKIN-ELMER 21 avec prisme de NaCl. Les composés, placés entre fenêtres de NaCl, étaient dispersés dans le nujol.

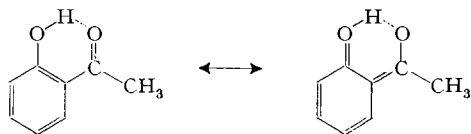
B. Interprétation des spectres d'absorption IR.

1. *Remarques préliminaires sur les hydroxy-2- et hydroxy-4-acétophénones.* Les hydroxyacétophénones possèdent normalement, à l'état solide, des liaisons hydrogène inter- ou intramoléculaires. Ainsi, pour la *p*-hydroxyacétophénone solide, les fréquences relativement basses de la bande carbonyle (1644 cm^{-1}) et de la large bande hydroxyle (environ 3100 cm^{-1}) s'expliquent par la liaison hydrogène du groupe hydroxyle avec l'oxygène du groupe carbonyle (forme I). Cependant, nous avons trouvé que dans la *p*-hydroxyacétophénone chauffée plusieurs heures à 80° puis refroidie, la fréquence carbonyle se situe à 1663 cm^{-1} , tandis que la bande due à la vibration du groupe hydroxyle s'élève à 3300 cm^{-1} et que sa largeur diminue (forme II, voir fig.). L'analyse élémentaire et les F. des deux formes sont identiques; par contre, l'examen aux rayons X par diagramme de poudre indique deux réseaux cristallins différents.

Le spectre de la *p*-hydroxyacétophénone dissoute dans le benzène montre une fréquence hydroxyle libre (3560 cm^{-1}) et une fréquence carbonyle plus élevée (1677 cm^{-1}). L'élévation de la fréquence carbonyle vis-à-vis de celle de la forme II est due essentiellement à la dissolution. Par contre, l'élévation importante de la fréquence hydroxyle nous conduit à faire les hypothèses suivantes pour la cétone solide. La *p*-hydroxyacétophénone peut posséder des liaisons intermoléculaires de natures différentes: l'une entre l'hydrogène du groupe hydroxyle et l'oxygène du groupe carbonyle, qui détermine l'abaissement de $\omega(\text{OH})$ et $\omega(\text{C}=\text{O})$ dans la forme I; l'autre entre l'hydrogène et l'oxygène de deux groupes hydroxyle, qui explique l'abaissement plus faible de $\omega(\text{OH})$ et la valeur plus élevée de $\omega(\text{C}=\text{O})$ libre dans la forme II. A l'appui de cette hypothèse, nous ferons remarquer que la fréquence carbonyle de la forme II obéit à la même relation en fonction des coefficients σ de HAMMETT ($\omega = a\sigma + b$) que celle d'autres dérivés *p*-substitués de l'acétophénone ne présentant pas de liaison intermoléculaire $\text{C}=\text{O}\dots\text{H}^4$.

⁴) Sujet d'une prochaine communication à paraître dans Helv.

Les spectres IR. des *o*-hydroxyacétophénones (fig.) indiquent une très forte liaison hydrogène intramoléculaire, probablement analogue à la « chélation conjuguée » proposée par RASMUSSEN et coll.⁵⁾ pour les β -dicétones énoliques. La formation d'un cycle à six atomes contribue à stabiliser cette structure qui pourrait être représentée par la résonance :



MARTIN⁶⁾ avait déjà signalé la large bande hydroxyle de l'*o*-hydroxyacétophénone, 2900–3500 cm^{-1} . Nos spectres montrent un étalement plus grand encore, 2500–3500 cm^{-1} .

A environ -20 cm^{-1} de la bande carbonyle des *o*-hydroxyacétophénones, située, comme on s'y attend, à une fréquence relativement basse, se trouve une deuxième bande, moins intense mais bien marquée (fig.). Nous pensons qu'elle est liée à la chélation conjuguée, car d'une part, elle disparaît en même temps que la bande carbonyle lors de la formation d'un composé d'addition, mais elle est présente d'autre part, dans d'autres substances de structure semblable, comme l'aldéhyde salicylique.

Les spectres d'absorption IR. des *o*-hydroxyacétophénones examinées ne sont pas essentiellement modifiés par dissolution et dilution dans un solvant non-polaire tel que CCl_4 .

2. *La vibration de valence OH.* L'une des modifications les plus remarquables des spectres d'absorption des composés d'addition formés à partir d'une quantité équimoléculaire de TiCl_4 vis-à-vis de ceux des cétones primitives concerne la disparition de la fréquence associée à la vibration de valence de la fonction hydroxyle.

Par contre, cette fréquence persiste dans le composé d'addition avec ZnCl_2 ($\nu(\text{OH}) = 3340 \text{ cm}^{-1}$). Dans le composé formé à partir d'une quantité demi-équimoléculaire de TiCl_4 , la bande hydroxyle apparaît à 3360 cm^{-1} ; elle est assez large et son intensité a quelque peu diminué. Il est intéressant de constater que dans ces deux derniers complexes l'emplacement de la bande hydroxyle montre qu'il existe toujours une liaison hydrogène intermoléculaire, ce qui semble confirmer notre hypothèse que cette liaison existe entre deux groupes hydroxyle dans la *p*-hydroxyacétophénone. Il serait en effet difficile d'admettre que l'oxygène du groupe carbonyle déjà sollicité par l'accepteur électronique fût lié également à l'hydrogène du groupe hydroxyle.

3. *La vibration de valence C=O.* Une autre modification essentielle des spectres des composés étudiés vis-à-vis de ceux des cétones primitives est la disparition de la fréquence carbonyle située autour de 1650 cm^{-1} (tableau 2). Par contre, nous observons une nouvelle fréquence de forte intensité, d'environ 1550 cm^{-1} . Nous attribuons cette fréquence à la vibration du groupe carbonyle perturbé par la formation d'une liaison dative avec l'accepteur électronique ZnCl_2 ou $-\text{TiCl}_3$, en admettant que cette addition provoque des déplacements intramoléculaires d'électrons, qui diminuent le caractère de double liaison du groupe $\text{C}=\text{O}$ et abaissent la fréquence de vibration, comme on

⁵⁾ R. S. RASMUSSEN, D. D. TUNNICLIFF & R. R. BRATTAIN, J. Amer. chem. Soc. 71, 1068 (1949).

⁶⁾ A. E. MARTIN, Nature 166, 474 (1950).

Tableau 2
Variations des fréquences caractéristiques lors de la formation des composés des hydroxy-2- et hydroxy-4-acétophénone avec $ZnCl_2$ ou $TiCl_4$ (cm^{-1})

	vibration hydroxyle cétoné composé $\Delta\omega$	vibration carbonyle cétoné composé $\Delta\omega$	fréquence «e» cétoné composé $\Delta\omega$	rocking méthyle cétoné composé $\Delta\omega$
b) $2p-OHC_6H_4COCH_3 \cdot ZnCl_2$	3300	+40	1278	+14
c) $p-OHC_6H_4COCH_3$	3340	+40	1278	+14
c) $p-TiCl_3OC_6H_4COCH_3$	3360	+60	1296	+18
d) $p-TiCl_3OC_6H_4COCH_3$	3300	-	1278	+18
f) $o-TiCl_3OC_6H_4COCH_3$	2500	-	1296	+19
	à 3500	-	-	961
h) $TiCl_3O-2-CH_3-5-C_6H_3COCH_3$	2500	-	-	958
	à 3500	-104	-	978
				+20

Tableau 3

Structures proposées pour les composés formés par les hydroxy-2- et hydroxy-4-acétophénone avec $ZnCl_2$ ou $TiCl_4$, et leurs fréquences caractéristiques (cm^{-1})

a)	$\omega(OH \cdots) = 3300$ $\omega(C-O) = 1663$ «e» = 1278 $r(CH_3) = 962$	c)	$\omega(OH \cdots) = 3360$ $\omega(C=O \rightarrow) = 1553$ et 1547? «e» = 1296 $r(CH_3) = 977$	e)	$\omega(OH \cdots) = 2500-3500$ $\omega(C=O \cdots) = 1640$ $r(CH_3) = 961$
b)	$\omega(OH \cdots) = 3340$ $\omega(C=O \rightarrow) = 1563$ «e» = 1292 $r(CH_3) = 975$	d)	$\omega(OH) = 1548$ $\omega(C=O \rightarrow) = 1296$ «e» = 977 $r(CH_3) =$	f)	$\omega(OH) = 1535$ $\omega(C=O \rightarrow) = 980$ $r(CH_3) = 1541$ 978

l'a montré pour un grand nombre de composés d'addition donneur-accepteur électroniques⁷⁾.

Mais si l'on compare ces abaissements de la fréquence carbonyle avec ceux obtenus par l'addition de $ZnCl_2$ ou de $TiCl_4$ à d'autres dérivés *p*-substitués de l'acétophénone⁴⁾, on remarque qu'ils sont du même ordre de grandeur pour les composés de $ZnCl_2$, mais sensiblement plus faibles pour ceux formés à partir de $TiCl_4$. Or, nous pensons que dans les composés étudiés ici, c'est le groupe $-O-TiCl_3$ qui agit comme acide de LEWIS. Nous devons donc admettre que son pouvoir accepteur est plus faible que celui de $TiCl_4$, et sensiblement égal à celui de $ZnCl_2$, puisque les abaissements de la fréquence carbonyle sont tout à fait comparables (tableau 2).

4. *La fréquence «e»*. La fréquence «e», située à 1278 cm^{-1} dans le spectre de la *p*-hydroxyacétophénone, est déplacée à $1288-1295\text{ cm}^{-1}$ dans celui du composé d'addition avec $ZnCl_2$ et à 1296 cm^{-1} dans ceux des composés formés avec $TiCl_4$.

Elle représente une vibration de valence Ph-X, qui varie avec la nature du substituant X sur le noyau benzénique⁸⁾. Dans notre cas, la fréquence «e», répondant au substituant acétyle, intéresse celle des vibrations de valence du groupe Ph-C-CH₃ qui correspond, dans la symétrie C_{2v}, à la vibration antisymétrique $\omega_a(C-C) = 1225\text{ cm}^{-1}$ de l'acétone de symétrie C_{2v}.

Nous avons souvent observé, ainsi que d'autres auteurs⁹⁾, que cette fréquence augmente lorsqu'un accepteur est fixé sur l'oxygène du groupe carbonyle. Nous pensons que le déplacement de cette fréquence est essentiellement de nature mécanique, car un calcul des fréquences de vibration d'un modèle soit de l'acétone¹⁰⁾, soit du benzoate de méthyle, auxquels on a ajouté une masse liée à l'oxygène du groupe carbonyle, fait apparaître une élévation de l'ordre de grandeur de 10 cm^{-1} , aucune constante de force n'ayant été modifiée dans la molécule primitive.

La situation est moins claire dans le cas des *o*-hydroxyacétophénones, le spectre des composés d'addition subissant plusieurs modifications importantes dans le domaine $1200-1300\text{ cm}^{-1}$.

5. *Le rocking du groupe méthyle*. Une autre modification importante des spectres d'absorption IR. des composés complexes, vis-à-vis de ceux des hydroxyacétophénones, est l'élévation de $13-20\text{ cm}^{-1}$ de la fréquence située vers 960 cm^{-1} et attribuée par GARRIGOU-LAGRANGE et coll.¹¹⁾ au rocking du groupe méthyle de l'acétophénone.

Si ce rocking s'accompagne d'une modification de la distance CO-CH₃, comme il est indiqué par exemple par JONES & SANDORFY¹²⁾, on comprend, pour les mêmes raisons que précédemment, que l'addition d'une masse à l'oxygène du groupe carbonyle se traduise par une modification de cette fréquence.

6. *Nouvelles fréquences*. Signalons enfin les nombreux changements et nouvelles bandes qui apparaissent dans les spectres d'absorption des composés formés à partir

⁷⁾ Cf. par exemple B. P. SUSZ, C. r. hebd. Séances Acad. Sci. 248, 2569 (1959).

⁸⁾ E. HERZ, K. W. F. KOHLRAUSCH & R. VOGEL, Sitzungsber. Akad. Wissenschaft. Wien 155, 200 (1946).

⁹⁾ A. TEREIN, W. FILIMONOW & D. BYSTROW, Z. Elektrochem. 62, 181 (1958).

¹⁰⁾ D. CASSIMATIS & B. P. SUSZ, Helv. 43, 852 (1960).

¹¹⁾ C. GARRIGOU-LAGRANGE, N. CLAVERIE, J. M. LEBAS & M. L. JOSIEN, J. Chim. phys. 58, 559 (1961).

¹²⁾ R. N. JONES & C. SANDORFY [A. WEISSBERGER (édit.)], Techn. Org. Chem. IX, 342, Interscience, New-York 1956.

de TiCl_4 dans le domaine $650\text{--}900\text{ cm}^{-1}$ (fig.). Le nombre des substances étudiées n'est pas suffisant pour que nous puissions relier la présence de ces nouvelles fréquences à celle du groupe $-\text{OTiCl}_3$.

Considérations finales. – L'interprétation donnée ci-dessus des fréquences observées nous suggère pour ces composés nouveaux les structures données dans le tableau 3. Elles s'accordent à la fois avec la composition chimique, les spectres d'absorption IR. et l'hypothèse d'un indice de coordination 4 pour le zinc et 6 pour le titane.

Nous suggérons également que les liaisons de coordination entre deux groupes $-\text{TiCl}_3$ peuvent se faire par des ponts $\text{Cl}\dots\text{Ti}$, comme l'ont montré BRÄNDEN & LINDQVIST¹³⁾ avec l'analyse aux rayons X pour la structure de $[\text{TiCl}_4(\text{POCl}_3)_2]_2$.

Nous exprimons notre reconnaissance au BATTELLE MEMORIAL INSTITUTE, de Genève, et au Fonds FRÉDÉRIC L'IRMENICH, géré par la SOCIÉTÉ ACADÉMIQUE DE GENÈVE, dont deux de nous (J. G. et G. P. R.) étaient boursiers au moment des recherches présentées ici.

SUMMARY

The preparation of complex compounds between ZnCl_2 or TiCl_4 and *p*-hydroxy-, *o*-hydroxy- and hydroxy-2-methyl-5-acetophenone is described. Some of these compounds have been isolated as intermediate complexes of FRIES rearrangements catalyzed by TiCl_4 . ZnCl_2 forms addition compounds whereas with TiCl_4 elimination of HCl occurs. The IR. absorption spectra are examined and probable structures proposed for the compounds. The electronic acceptor group $-\text{OTiCl}_3$ is found to be weaker than TiCl_4 and about as strong ZnCl_2 when dative bonds are formed.

Laboratoire de Chimie Physique
Université de Genève

¹³⁾ C. I. BRÄNDEN & I. LINDQVIST, Acta chem. scand. 14, 726 (1960).

298. Solvolyse von 2-(α -Chlorbenzyl)-chinuclidin. Zur Kenntnis der Heterocinchonin-Umlagerung

Chinuclidin-Reihe, 7. Mitteilung

von V. Braschler, C. A. Grob und A. Kaiser

(21. IX. 63)

Substitutionsreaktionen an C-9 von China-Alkaloiden (vgl. Formel 1) werden häufig von einer reversiblen Umlagerung begleitet, durch welche Derivate der sog. Hetero-Basen entstehen¹⁾. So erhielt RABE²⁾, der Entdecker dieser Umlagerung, bei der Behandlung von Hydrocinchonin (1a) mit Phosphorbromid neben dem normalen Bromid (1b) geringe Mengen eines isomeren Bromids, das er als 1-Aza-bicyclo[3,2,2]nonan-Derivat (2a) formulierte. Ferner soll der Heterocinchonin-

¹⁾ R. B. TURNER & R. B. WOODWARD, «The Alkaloids», herausgegeben von R. H. F. MANSKE & H. L. HOLMES, Bd. III, S. 1, New York 1953.

²⁾ P. RABE, Liebigs Ann. Chem. 561, 132 (1949).