

- [22] W. FEITKNECHT & G. FISCHER, *Helv.* 19, 448 (1936).  
 [23] G. KELLER, *Diss. Univ. Bern*, 1948.  
 [24] E. RIBI, *Diss. Univ. Bern*, 1948.  
 [25] A. F. ROGERS, *Bull. geol. Soc. America* 60, 1944 (1949).  
 [26] DANA's System of Mineralogy, 7th Ed. Vol. II, 73, Wiley & Sons, 1951.  
 [27] W. FEITKNECHT & A. COLLET, *Helv.* 22, 1428 (1939); A. COLLET, *Diss. Univ. Bern*, 1939.  
 [28] W. FEITKNECHT & A. COLLET, *Helv.* 22, 1444 (1939).  
 [29] W. FEITKNECHT & F. HELD, *Helv.* 27, 1480 (1944).  
 [30] L. WALTER-LÉVY, *C. r. hebd. Séances Acad. Sci.* 204, 1943 (1937).  
 [31] L. WALTER-LÉVY & P. M. DE WOLFF, *C. r. hebd. Séances Acad. Sci.* 229, 1077, 1232 (1949);  
 P. M. DE WOLFF & L. WALTER-LÉVY, *Acta crystallogr.* 6, 40 (1953).  
 [32] L. WALTER-LÉVY & Y. BIANCO, *C. r. hebd. Séances Acad. Sci.* 232, 513 (1951).  
 [33] P. M. DE WOLFF & D. KORTLAND, *Appl. Sci. Res.* [B] 3, 400 (1953).  
 [34] L. H. AHRENS, *Geochim. cosmochim. Acta* 2, 155 (1952).  
 [35] L. PAULING, *The Nature of the Chemical Bond*, 2nd Ed., Cornell Univ. Press, 1960.  
 [36] W. NOWACKI & J. N. SILVERMAN, *Z. Kristallogr.* 115, 21 (1961).

### 36. Etude des composés d'addition des acides de LEWIS XX [1]<sup>1)</sup>. Composés d'addition de dérivés *para*-substitués de l'acétophénone avec $ZnCl_2$ et $TiCl_4$

par G. P. Rossetti et B. P. Susz

dédié au Professeur D. MONNIER à l'occasion de son 60<sup>e</sup> anniversaire

(29 XI 63)

**Introduction.** – La propriété des cétones consistant à former des composés cristallins avec différents halogénures métalliques est bien connue depuis longtemps [2].

L'étude des composés d'addition de l'acétophénone et de ses dérivés substitués, avec  $HgCl_2$ , a permis à PAOLONI & MARINI-BETTOLO d'établir que seul le groupe carbonyle de la cétone était responsable de la formation du composé d'addition [3]. Ces auteurs, ainsi que SUSZ & coll. [4] et TERENCE & coll. [5], ont mis en évidence un abaissement de la fréquence carbonyle des cétones, provoqué par des déplacements intramoléculaires de charges négatives vers l'accepteur électronique.

Une contribution importante à la connaissance de ces composés a été apportée par STRUCHOV & coll. [6] qui ont déterminé, par diffraction aux rayons X, la structure des composés d'addition de la coumarine avec  $HgCl_2$  et  $HgBr_2$ . Ils ont montré que la liaison du complexe s'établit entre l'oxygène du carbonyle et l'atome de mercure, tandis que la longueur de la liaison C=O augmente. L'allongement de cette liaison doit être accompagné d'une modification de la distribution électronique, qui provoque une diminution de la constante de force et un abaissement de la fréquence carbonyle.

D'autre part, divers auteurs [7] ont démontré que la fréquence carbonyle de l'acétophénone et de ses dérivés *para*-substitués varie régulièrement avec la nature électronique du substituant.

<sup>1)</sup> Les chiffres entre crochet renvoient à la bibliographie, p. 298.

L'objet de la présente recherche est la préparation et l'étude des composés d'addition de l'acétophénone et de ses dérivés *para*-substitués avec  $ZnCl_2$  et  $TiCl_4$ , dans l'espoir de relier les variations du spectre d'absorption IR. avec la nature du substituant et de l'accepteur électronique.

## A. Partie expérimentale

### 1. Produits utilisés

- p*-nitroacétophénone (*p*-NO<sub>2</sub>AcPh): FLUKA, *purum*, recryst. dans C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, F. 81–82°.  
*p*-chloracétophénone (*p*-ClAcPh): EASTMAN, *pract.*, redistillé, Eb. 114–115°/16 Torr.  
*p*-méthylacétophénone (*p*-MeAcPh): SCHUCHARDT, redistillé, Eb. 105–106°/16 Torr.  
*p*-méthoxyacétophénone (*p*-MeOAcPh): FLUKA, *purum*, recryst. dans CCl<sub>4</sub>, F. 38–39°.  
*p*-hydroxyacétophénone (*p*-OHAcPh): EASTMAN, *pract.*, recryst. dans C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, F. 109°.  
*p*-aminoacétophénone (*p*-NH<sub>2</sub>AcPh): MERCK, *puriss.*, F. 107°.  
chlorure de zinc: MERCK, *puriss.*, séché sous vide à 150°.  
tétrachlorure de titane: FLUKA, *purum*, Eb. 132–135°.  
tétrachlorure de carbone: MERCK, *puriss.*, redistillé sur P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Eb. 77°.  
benzène: MERCK, *puriss.*, Eb. 80°.  
sulfure de carbone: MERCK, *puriss.*, Eb. 46–46,5°.  
hexane: MERCK, *puriss.*, pour spectroscopie, Eb. 69°.  
chlorure de méthylène: FLUKA, *puriss.*, redistillé sur P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Eb. 39–40°.

**2. Préparation des composés d'addition.** – Hormis ceux que forment la *p*-méthylacétophénone et la *p*-méthoxyacétophénone avec  $TiCl_4$ , obtenus par CULLINANE & coll. [8] à partir de solutions dans le toluène, les composés étudiés ne semblent pas avoir été décrits jusqu'à été présent. Ils ont tous la composition stoechiométrique 1:1.

Ils ont été préparés dans un appareillage de verre rodé composé d'un ballon à 4 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<sub>2</sub>. Le dissolvant utilisé est mentionné dans chaque cas. Ce sont des produits très sensibles à l'humidité, qui les décompose avec libération du composant organique (vérification par spectrophotométrie IR.); les composés contenant  $TiCl_4$  dégagent en outre du gaz chlorhydrique.

Analyse élémentaire: carbone et hydrogène selon PREGL<sup>2)</sup>, titane par gravimétrie, chlore par argentométrie potentiométrique.

Les manipulations 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 capsule. L'appareillage de verre rodé est séché avant son emploi par un séjour prolongé dans cette cage.

Les F. (corr.) ont été déterminés à l'aide de l'appareil selon TOTTOLI, en tubes scellés.

*p*-NO<sub>2</sub>AcPh et ZnCl<sub>2</sub>. Aucun composé d'addition n'a pu être obtenu, malgré des essais faits avec plusieurs dissolvants (CCl<sub>4</sub>, CS<sub>2</sub> et C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>) et à différentes températures.

*p*-ClAcPh, ZnCl<sub>2</sub>. Nous introduisons 12,3 g de ZnCl<sub>2</sub> (0,090 mole) et 60 ml de CCl<sub>4</sub> dans le ballon, dans lequel nous faisons couler goutte à goutte, au moyen de l'ampoule à robinet, une solution contenant la quantité équivalente de *p*-ClAcPh dans 40 ml de CCl<sub>4</sub>. Ce mélange est chauffé à 45° pendant 10 h. Le précipité blanc cristallin formé après refroidissement est filtré à l'abri de l'humidité, lavé 3 fois par 30 ml de CCl<sub>4</sub>, puis séché sous pression réduite. Poudre cristalline blanche, hygroscopique, mais se conservant bien à l'abri de l'humidité et à la température ordinaire. F. 116–117°. Insoluble dans CCl<sub>4</sub>, CS<sub>2</sub> et hexane; décomposé par C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> et CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> avec libération de *p*-ClAcPh.

C <sub>8</sub> H <sub>7</sub> OCl <sub>3</sub> Zn	Calc.	C 33,0	H 2,4	Cl ionisable 24,4%
	Tr.	„ 31,9	„ 2,3	„ „ 25,1%

<sup>2)</sup> Le dosage du carbone et de l'hydrogène a été effectué par le Dr K. EDER que nous tenons à remercier ici.

*p-MeAcPh, ZnCl<sub>2</sub>* (préparé dans CCl<sub>4</sub> selon la méthode décrite plus haut). Poudre cristalline blanche, hygroscopique, F. 126°. Insoluble dans CCl<sub>4</sub>, CS<sub>2</sub>, benzène et hexane; décomposé dans CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> avec libération de *p-MeAcPh*.

C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>OCl<sub>2</sub>Zn Calc. C 40,0 H 3,7 Cl 26,2% Tr. C 39,2 H 3,7 Cl 26,4%

*p-MeOAcPh, ZnCl<sub>2</sub>* (préparé comme le produit précédent). Solide blanc cristallin, hygroscopique, F. 111–113°. Insoluble dans CCl<sub>4</sub>, CS<sub>2</sub>, benzène et hexane; décomposé dans CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> avec libération de *p-MeOAcPh*.

C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>Zn Calc. C 37,7 H 3,5 Cl 24,8% Tr. C 35,7 H 3,3 Cl 26,3%

*p-NH<sub>2</sub>AcPh, ZnCl<sub>2</sub>* (préparé dans le benzène selon le procédé décrit). Poudre jaune-pâle cristalline, hygroscopique, F. 155–156° (formation d'un liquide rouge). Insoluble dans CCl<sub>4</sub>, CS<sub>2</sub>, hexane, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> et CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>ONCl<sub>2</sub>Zn Calc. C 35,4 H 3,3 Cl 26,1% Tr. C 34,7 H 3,2 Cl 27,0%

*p-NO<sub>2</sub>AcPh, TiCl<sub>4</sub>*. Nous introduisons 10,0 g de *p-NO<sub>2</sub>AcPh* (0,061 mole) et 40 ml de CS<sub>2</sub> dans le ballon, dans lequel nous faisons couler goutte à goutte, au moyen de l'ampoule à robinet, sous agitation constante, une solution contenant la quantité équivalente de TiCl<sub>4</sub> dans 60 ml de CS<sub>2</sub>; durée de l'opération environ 30 min. Comme la réaction est exothermique, nous refroidissons avec un bain de glace de manière que la température ne dépasse pas 20°. La suspension jaune qui s'est formée est agitée encore 2 h. La poudre cristalline est alors filtrée à l'abri de l'humidité, lavée 3 fois par 30 ml de CS<sub>2</sub> et séchée sous pression réduite. Poudre cristalline jaune-clair, hygroscopique, mais se conservant bien à l'abri de l'humidité et à la température ordinaire. Pas de F. net (décomposé dès 103°). Insoluble dans CS<sub>2</sub>, CCl<sub>4</sub>, benzène et hexane; soluble avec décomposition partielle dans CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>O<sub>3</sub>NCl<sub>4</sub>Ti Calc. C 27,1 H 2,0 Cl 40,0 Ti 13,5%  
Tr. „ 28,6 „ 1,9 „ 38,7 „ 13,7%

*p-ClAcPh, TiCl<sub>4</sub>* (préparé dans CCl<sub>4</sub> selon la méthode décrite au paragraphe précédent). Poudre cristalline jaune, hygroscopique, F. 112° (formation d'un liquide rouge). Insoluble dans CCl<sub>4</sub>, CS<sub>2</sub>, benzène et hexane; soluble dans CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>OCl<sub>5</sub>Ti Calc. C 27,9 H 2,0 Cl ionisable 41,2 Ti 13,9%  
Tr. „ 27,4 „ 1,8 „ „ 40,7 „ 13,9%

*p-MeAcPh, TiCl<sub>4</sub>* et *p-MeOAcPh, TiCl<sub>4</sub>*. Ces composés, déjà obtenus par CULLINANE & coll. [8] à partir de solutions dans le toluène, ont été préparés par nous selon le procédé utilisé pour la synthèse de *p-ClAcPh, TiCl<sub>4</sub>*.

*p-MeAcPh, TiCl<sub>4</sub>*. Poudre cristalline jaune-or, décomposée dès 122°. Insoluble dans CCl<sub>4</sub>, CS<sub>2</sub>, benzène et hexane, soluble dans CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>OCl<sub>4</sub>Ti Calc. C 33,4 H 3,1 Cl 43,8 Ti 14,8%  
Tr. „ 31,8 „ 2,7 „ 42,6 „ 14,7%

*p-MeOAcPh, TiCl<sub>4</sub>*. Poudre cristalline rouge écarlate, F. 131° (formation d'un liquide foncé après noircissement progressif dès 115°). Insoluble dans CCl<sub>4</sub>, CS<sub>2</sub>, benzène et hexane, soluble dans CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>Ti Calc. C 31,8 H 3,0 Cl 41,7 Ti 14,1%  
Tr. „ 30,9 „ 2,8 „ 41,0 „ 14,1%

*p-NH<sub>2</sub>AcPh et TiCl<sub>4</sub>*. Nous n'avons pu isoler un composé d'addition défini. A partir de solutions dans CCl<sub>4</sub> ou C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, on obtient un composé solide brun qui se décompose à l'humidité en dégageant HCl et qui fournit avec l'eau une solution rouge. En alcalinisant légèrement cette solution, on retrouve la *p-NH<sub>2</sub>AcPh* (vérification par spectrophotométrie IR.).

Composés d'addition de l'acétophénone et de la *p-OHAcPh* avec ZnCl<sub>2</sub> et TiCl<sub>4</sub>: voir [1] [9] [10].

**3. Appareillage optique.** – Les spectres d'absorption IR. ont été enregistrés au moyen du spectrophotomètre PERKIN-ELMER 21 avec prisme de NaCl. Les composés solides, placés entre fenêtres de NaCl, étaient dispersés dans le nujol. *p-ClAcPh*, *p-MeAcPh* et acétophénone ont été examinés à l'état solide dans une cellule pour basse température. Pour les solutions dans C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> et

$\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , les concentrations étaient de 0,005–0,020M, et les épaisseurs des cellules, de 0,5 et 1,0 mm; l'absorption propre du dissolvant était compensée par une deuxième cellule de même épaisseur contenant le dissolvant pur. Le remplissage des cellules ainsi que la dispersion dans le nujol ont été effectués dans la cage sèche.

Il n'a pas été observé de réaction entre  $\text{NaCl}$  ou le nujol et les composés d'addition.

### B. Description et interprétation des spectres d'absorption IR.

La figure donne l'ensemble des fréquences d'absorption IR. mesurées pour nos acétophénones et leurs composés d'addition (état solide) dans l'intervalle 650–3600  $\text{cm}^{-1}$ .

**1. Composés d'addition du type  $(p\text{-Y-C}_6\text{H}_4)(\text{CH}_3)\text{C=O}\rightarrow\text{A}$ . – a) Etude de la vibration de valence  $\text{C=O}$ .** La différence la plus remarquable entre les spectres d'absorption IR. des acétophénones et de leurs composés d'addition est la modification de fréquence que subit invariablement la bande d'absorption associée à la présence du groupe carbonyle (1665–1691  $\text{cm}^{-1}$ ) ainsi que son harmonique, éventuellement présente vers 3350  $\text{cm}^{-1}$ . Un abaissement de cette fréquence (ou, si l'on préfère, son remplacement par une nouvelle bande d'absorption) est observé pour les composés d'addition de l'acétophénone et de ses dérivés *para*-substitués par les groupes  $-\text{NO}_2$ ,  $-\text{Cl}$ ,  $-\text{CH}_3$  et  $-\text{OCH}_3$ .

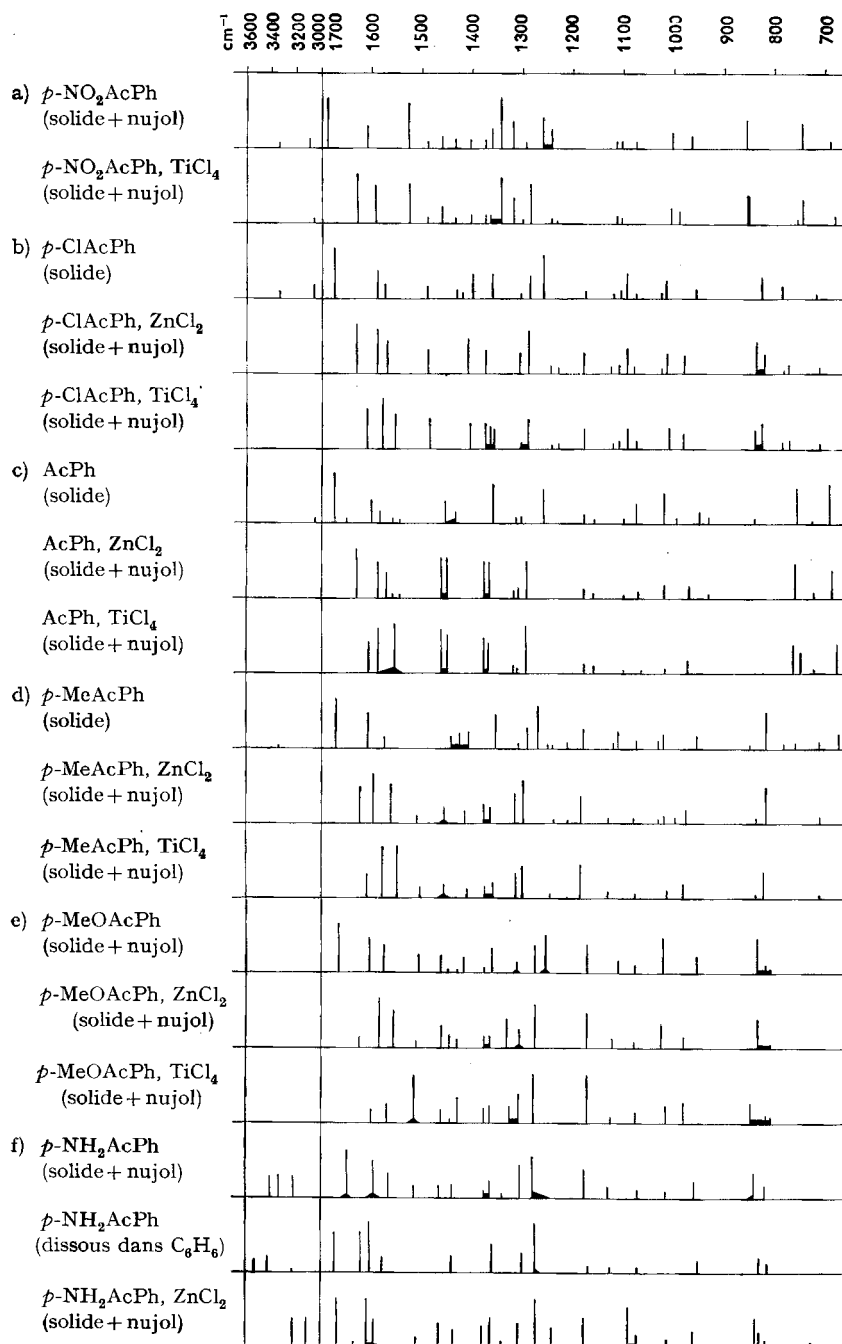
La nouvelle fréquence, désignée dans la suite comme vibration de valence du carbonyle perturbé  $\omega(\text{C=O}\rightarrow)$ , se situe à 1582–1630  $\text{cm}^{-1}$  pour la coordination avec  $\text{ZnCl}_2$  et à 1516–1629  $\text{cm}^{-1}$  pour la coordination avec  $\text{TiCl}_4$  (tableau 1).

Nous admettons donc que l'addition de l'accepteur électronique se fait sur l'atome d'oxygène du groupe carbonyle par une liaison dative, ce qui détermine des déplacements intramoléculaires de charges négatives vers cet atome; dans le cas des acétophénones ces déplacements diminuent le caractère de double liaison du groupe  $\text{C=O}$  et en abaissent la fréquence.

Tableau 1. Fréquence carbonyle (en  $\text{cm}^{-1}$ ) des acétophénones *para*-substituées et de leurs composés d'addition avec  $\text{ZnCl}_2$  et  $\text{TiCl}_4$  (état solide)

Substituant	A = $\text{ZnCl}_2$			A = $\text{TiCl}_4$	
	$\omega(\text{C=O})$	$\omega(\text{C=O}\rightarrow)$	$\Delta\omega$	$\omega(\text{C=O}\rightarrow)$	$\Delta\omega$
$-\text{NO}_2$	1691 <i>F</i>	—	—	1629 <i>FF</i>	– 62
$-\text{Cl}$	1675 <i>FF</i>	1630 <i>FF</i>	– 45	1578 <i>FF</i>	– 97
$-\text{H}$	1675 <i>FF</i>	1630 <i>FF</i>	– 45	1555 <i>FF</i>	– 120
$-\text{CH}_3$	1672 <i>FF</i>	1597 <i>FF</i>	– 75	1550 <i>FF</i>	– 122
$-\text{OCH}_3$	1665 <i>F</i>	1582 <i>FF</i>	– 83	1516 <i>FF</i>	– 149

b) Etude des fréquences benzéniques 8a et 8b. Une autre modification importante des spectres d'absorption des composés d'addition vis-à-vis de ceux des acétophénones primitives est le déplacement des fréquences 8a et 8b (notation de WILSON) situées vers 1600  $\text{cm}^{-1}$ , ainsi que la variation de leurs intensités. Il existe, en effet, entre les fréquences carbonyle perturbée et benzéniques un phénomène de résonance favorisé par la symétrie très basse de ces composés ( $C_s$  au maximum) permettant à ces fréquences d'appartenir au même type de symétrie ( $A'$ ). Dans une prochaine note, nous donnerons de plus amples détails à ce sujet. Nous nous contenterons ici de faire re-



*Fréquences d'absorption IR. de composés d'addition 1:1  
de dérivés para-substitués de l'acétophénone*

marquer que lorsque la fréquence  $\omega$  ( $C=O \rightarrow$ ) est située entre les fréquences benzéniques, celles-ci s'écartent, tandis que, si la fréquence  $\omega$  ( $C=O \rightarrow$ ) vient se placer au voisinage des fréquences benzéniques, celles-ci sont repoussées vers des nombres d'ondes supérieurs ou inférieurs. Dans les composés d'addition, l'intensité des fréquences benzéniques est en général notablement plus élevée que dans les acétophénone de départ, ceci d'autant plus que ces fréquences se situent plus près de la fréquence  $\omega$  ( $C=O \rightarrow$ ).

c) *Etude des fréquences  $e$  et  $e'$* . Les bandes  $e$  et  $e'$  représentent, selon KOHLRAUSCH & coll. [11], les vibrations de valence causées par le remplacement de deux atomes d'hydrogène du noyau benzénique par deux groupes substituants. Cette notation  $e$  et  $e'$  est adoptée par divers auteurs, en particulier GARRIGOU-LAGRANGE & coll. [12], qui ont analysé le spectre de l'acétophénone. Dans notre cas, la ligne  $e$  correspondra au substituant acétyle, tandis que la ligne  $e'$  se rapportera au deuxième substituant, variable ici, soit, allant du plus électron-accepteur au plus électron-donneur:  $-\text{NO}_2$ ,  $-\text{Cl}$ ,  $-\text{CH}_3$  et  $-\text{OCH}_3$ .

Nous observons alors que le nombre d'ondes de la bande  $e$  augmente régulièrement de 22–36  $\text{cm}^{-1}$  dans les spectres d'absorption des composés d'addition (tableau 2). Une constatation semblable a été faite à diverses reprises pour des composés d'addition de cétones [3] [4] [5], d'esters [13] et de chlorures d'acides [14].

Tableau 2. *Variation de la fréquence  $e$  (en  $\text{cm}^{-1}$ ) dans les composés d'addition formés par les acétophénonnes para-substituées avec  $\text{ZnCl}_2$  et  $\text{TiCl}_4$  (état solide)*

Substituant		A = $\text{ZnCl}_2$	A = $\text{TiCl}_4$
	$e$	$\Delta e$	$\Delta e$
$-\text{NO}_2$	1262 <i>F</i>	—	+ 22
$-\text{Cl}$	1264 <i>F</i>	+ 26	+ 24
$-\text{H}$	1260 <i>F</i>	+ 32	+ 36
$-\text{CH}_3$	1271 <i>F</i>	+ 27	+ 27
$-\text{OCH}_3$	1274 <i>F</i>	+ 31	+ 32

Nous pensons que le déplacement de cette fréquence est essentiellement de nature mécanique, car un calcul des fréquences de vibration d'un modèle simplifié, soit de l'acétone [14], soit du benzoate de méthyle, auxquels on ajoute une masse liée à l'oxygène du groupe carbonyle, fait apparaître une élévation de l'ordre de grandeur de 10  $\text{cm}^{-1}$ , alors qu'aucune constante de force n'a été modifiée dans la molécule primitive.

Quant à la bande  $e'$ , elle n'est pas modifiée dans les spectres des composés d'addition de  $p\text{-NO}_2\text{AcPh}$  (855  $\text{cm}^{-1}$ ),  $p\text{-ClAcPh}$  (1092  $\text{cm}^{-1}$ ) et  $p\text{-MeAcPh}$  (1210  $\text{cm}^{-1}$ ). Pour  $p\text{-MeOAcPh}$  et ses composés d'addition, l'intervalle du spectre intéressant les fréquences  $e$  et  $e'$  se présente ainsi (figure p. 292):

$p\text{-MeOAcPh}$	1255 <i>FF</i>	1274 <i>F</i>	1308 <i>M</i>
$p\text{-MeOAcPh, ZnCl}_2$	1273 <i>FF</i>	1305 <i>M</i>	1330 <i>MF</i>
$p\text{-MeOAcPh, TiCl}_4$	1275 <i>FF</i>	1306 <i>F</i>	1326 <i>M</i>

FOREL & coll. [15] ont observé que les deux vibrations de valence du groupe méthoxy de l'anisole sont fortement couplées avec les vibrations du noyau benzénique, ce qui donne les vibrations d'ensemble: 445, 785, 1247 et 1303  $\text{cm}^{-1}$ . Nous pourrions

donc admettre que les fréquences 1255 et 1308  $\text{cm}^{-1}$  de la *p*-MeOAcPh soient reliées aux vibrations de valence du groupe Ph-O-Me, tandis que la fréquence  $\epsilon$  se situe à 1274  $\text{cm}^{-1}$ . Nous constatons alors que l'ensemble des fréquences s'élève.

d) *Etude du balancement du groupe méthyle.* Une autre modification des spectres d'absorption des composés d'addition vis-à-vis de ceux des acétophénonnes est l'élévation de 20–27  $\text{cm}^{-1}$  de la fréquence  $\nu$  située vers 960  $\text{cm}^{-1}$  et attribuée au balancement (rocking) du groupe méthyle de l'acétophénone [15] (tableau 3).

Comme ce balancement s'accompagne d'une modification de la distance CO-CH<sub>3</sub> [16], 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.

Tableau 3. Variation de la fréquence  $\nu(\text{CH}_3)$  dans les composés d'addition formés par les acétophénonnes para-substituées avec  $\text{ZnCl}_2$  et  $\text{TiCl}_4$  (état solide)

Substituant		A = $\text{ZnCl}_2$	A = $\text{TiCl}_4$
	$\nu(\text{CH}_3)$	$\Delta\nu(\text{CH}_3)$	$\Delta\nu(\text{CH}_3)$
-NO <sub>2</sub>	963 f	—	+ 24
-Cl	955 f	+ 26	+ 26
-H	950 f	+ 20	+ 23
-CH <sub>3</sub>	950 f	+ 25	+ 27
-OCH <sub>3</sub>	952 f	+ 26	+ 25

f) *Etude des vibrations de valence du groupe NO<sub>2</sub>.* Les deux bandes très intenses  $\omega_s(\text{NO}_2) = 1346 \text{ cm}^{-1}$  et  $\omega_a(\text{NO}_2) = 1527 \text{ cm}^{-1}$  présentes dans le spectre d'absorption de la *p*-NO<sub>2</sub>AcPh ne sont pas modifiées par l'addition de l'accepteur électronique. Donc, contrairement au cas des composés aromatiques  $\text{RNO}_2 \rightarrow \text{A}$ , où  $\omega_s(\text{NO}_2)$  est abaissée d'environ 80  $\text{cm}^{-1}$  [17], l'addition sur l'oxygène du carbonyle ne modifie pas les fréquences reliées au groupe nitro, ce qui confirme qu'il n'y a pas d'addition sur ce groupe.

2. **Composé d'addition AcPhNH<sub>2</sub>  $\rightarrow$  ZnCl<sub>2</sub>.** - a) *Remarques préliminaires sur la p-NH<sub>2</sub>AcPh.* Le spectre d'absorption IR. de la *p*-NH<sub>2</sub>AcPh dissoute dans le benzène présente deux fréquences intenses,  $\omega_s = 3420 \text{ cm}^{-1}$  et  $\omega_a = 3515 \text{ cm}^{-1}$ , qui correspondent aux vibrations symétrique et antisymétrique du groupe amino libre. Elles obéissent bien à la règle empirique de BELLAMY & WILLIAMS [18]:  $\omega_s = 345,53 + 0,876 \omega_a = 3425 \text{ cm}^{-1}$ .

La valeur élevée de la vibration de valence du groupe carbonyle, très intense et située à 1673  $\text{cm}^{-1}$ , confirme d'autre part l'absence de liaisons hydrogène.

Le spectre d'absorption de la *p*-NH<sub>2</sub>AcPh solide est plus difficile à interpréter. En effet, il présente trois fréquences de forte intensité dans le domaine des liaisons N-H, soit à 3230, 3325 et 3395  $\text{cm}^{-1}$ . Les deux fréquences supérieures obéissent à la relation de BELLAMY & WILLIAMS et correspondent ainsi à un groupe NH<sub>2</sub> symétrique avec liaison hydrogène. La présence d'une troisième fréquence, qui dans le composé dissous ne se manifeste que par un faible épaulement, est signalée également, par exemple, pour la  $\beta$ -naphtylamine et pour l'amino-2-anthraquinone solides [19] [20]. Elle est interprétée par FLETT [19] par l'existence de deux formes moléculaires distinctes.

La fréquence carbonyle du solide est abaissée à  $1647\text{ cm}^{-1}$ , avec un déplacement de  $26\text{ cm}^{-1}$  vis-à-vis de la solution. Le changement d'état pourrait être responsable de cet abaissement. Cependant, l'effet du dissolvant sur la fréquence carbonyle nous paraît un peu fort pour n'être dû qu'à l'influence de la constante diélectrique de l'état solide, car nous avons constaté que l'abaissement attribuable au changement d'état n'est que d'environ  $14\text{ cm}^{-1}$  pour les autres acétophénones. Aussi, nous estimons que la  $p\text{-NH}_2\text{AcPh}$  à l'état solide possède des liaisons intermoléculaires entre l'oxygène du carbonyle et les hydrogènes du groupe  $\text{NH}_2$ .

b) *Etude de la fonction carbonyle.* La différence la plus remarquable entre les spectres d'absorption respectivement du composé d'addition de la  $p\text{-NH}_2\text{AcPh}$  et des autres composés d'addition étudiés ici est l'élévation à  $1669\text{ cm}^{-1}$  de la fréquence carbonyle  $1647\text{ cm}^{-1}$  de la  $p\text{-NH}_2\text{AcPh}$  solide, soit une augmentation de fréquence de  $22\text{ cm}^{-1}$ .

Nous ne pouvons dire si le groupe carbonyle du composé d'addition possède ou non des liaisons hydrogène. En tenant compte d'un effet normal de dissolution dans le benzène de  $14\text{ cm}^{-1}$ , qui porterait pour la cétone solide la fréquence carbonyle libre à  $1659\text{ cm}^{-1}$ , l'élévation serait encore de  $10\text{ cm}^{-1}$ . Dans tous les cas, on constate donc des déplacements inverses de ceux obtenus avec les composés d'addition des acétophénones décrits ci-dessus.

PENLAND & coll. [21], en étudiant les composés d'addition de l'urée avec les halogénures métalliques, admettent que la coordination peut se produire sur l'atome d'oxygène ( $\text{Pt}^{\text{II}}$  et  $\text{Pd}^{\text{II}}$ ), lorsque les fréquences de la liaison NH varient peu, mais qu'elle se fait sur l'atome d'azote ( $\text{Fe}^{\text{III}}$  et  $\text{Cr}^{\text{III}}$ ) lorsque la fréquence carbonyle est relevée.

Nous faisons ici une hypothèse de même nature et admettons que l'addition de l'accepteur se produit sur l'azote du groupe amino et provoque ainsi des déplacements intramoléculaires de charges négatives vers l'azote du donneur, qui vont contribuer à augmenter l'ordre de la liaison carbonyle, grâce aux modifications de charge des deux paires d'électrons libres de l'oxygène, mais à diminuer celui des liaisons NH par une modification de l'hybridation des électrons de l'azote, se rapprochant davantage de  $sp^3$ .

c) *Etude de la vibration de valence du groupe  $\text{NH}_2$ .* Notre interprétation est confirmée par une autre modification importante du spectre d'absorption du composé d'addition vis-à-vis de celui de la  $p\text{-NH}_2\text{AcPh}$  solide, soit le déplacement à  $3110$  et  $3230\text{ cm}^{-1}$  des fréquences  $\omega_s(\text{NH}\dots) = 3325\text{ cm}^{-1}$  et  $\omega_a(\text{NH}\dots) = 3395\text{ cm}^{-1}$ . Les fréquences nouvelles, intenses, présentent avec la règle de BELLAMY & WILLIAMS un écart d'environ  $60\text{ cm}^{-1}$ , ce qui laisse supposer une certaine asymétrie des deux liaisons N-H. Nous admettons donc que l'accepteur  $\text{ZnCl}_2$  a été fixé à l'atome d'azote par une liaison dative.

Dans un travail récent, OSUNOF & SEMENOVA [20] ont trouvé pour le composé d'addition  $3(\beta\text{-naphtylamine})\text{InCl}_3$  des déplacements de vibrations de valence NH comparables aux nôtres, les fréquences nouvelles étant situées à environ  $3140$  et  $3220\text{ cm}^{-1}$ . La troisième fréquence a également disparu de ces spectres.

d) *Etude de la région  $1600\text{ cm}^{-1}$ .* Confrontant le spectre d'absorption du composé d'addition avec celui de la  $p\text{-NH}_2\text{AcPh}$  solide, on constate un dédoublement de la bande large et très intense située vers  $1595\text{ cm}^{-1}$ . Nous pensons que cette bande



résulte de la superposition de la fréquence benzénique 8a et de celle qui représente la déformation interne du groupe amino.

En effet, dans le spectre d'absorption de la *p*-NH<sub>2</sub>AcPh dissoute dans le benzène, on observe deux fréquences intenses à 1602 et 1624 cm<sup>-1</sup>, dont la deuxième correspond, d'après les données de la littérature [22], à δ(NH<sub>2</sub>); en particulier, CALIFANO & MOCCIA [23] attribuent la fréquence 1618–1631 cm<sup>-1</sup> des dérivés *p*-substitués de l'aniline à la déformation du groupe amino.

Le dédoublement observé pourrait donc être expliqué d'une part par l'abaissement à 1594 cm<sup>-1</sup> de la fréquence δ(NH<sub>2</sub>) à la suite de l'addition de ZnCl<sub>2</sub>, d'autre part par la légère élévation à 1608 cm<sup>-1</sup> de 8a à la suite de la diminution du phénomène de résonance entre les fréquences 8a et ω(C=O), cette dernière s'étant élevée.

*e) Etude des fréquences e et e'*. D'après KOHLRAUSCH & coll. [11], les fréquences *e* et *e'* situées toutes deux vers 1275 cm<sup>-1</sup> représentent, la première ω(Ph-COMe) et la deuxième ω(Ph-NH<sub>2</sub>). Dans le spectre d'absorption de la *p*-NH<sub>2</sub>AcPh, on observe, en effet, une fréquence très intense, à 1274 cm<sup>-1</sup> (en solution benzénique) et 1279 cm<sup>-1</sup> (solide). Par contre, le spectre d'absorption du composé d'addition montre une fréquence de très forte intensité située à 1273 cm<sup>-1</sup> ainsi qu'une seconde assez intense vers 1238 cm<sup>-1</sup>. Nous attribuons la première fréquence à la bande *e* et la seconde à une bande *e'*, qui se serait ainsi abaissée d'environ 40 cm<sup>-1</sup>. Ce déplacement est de l'ordre de grandeur observé déjà pour le composé d'addition entre aniline et InCl<sub>3</sub>, soit 49 cm<sup>-1</sup> [20].

Contrairement aux observations faites pour les autres composés d'addition d'acétophénone, on constate ici une variation de la fréquence *e'* tandis que la fréquence *e* n'est presque pas modifiée, ce qui confirme l'hypothèse d'une coordination avec l'azote du groupe amino.

*f) Etude du balancement du groupe CH<sub>3</sub>*. Ici également, contrairement aux autres composés d'addition d'acétophénone, la fréquence 960 cm<sup>-1</sup>, attribuée au balancement du groupe méthyle, ne subit pas de modification.

### C. Conclusions

1. L'abaissement de la fréquence de la liaison carbonyle observé pour les composés d'addition de l'acétophénone et de ses dérivés *para*-substitués provient de l'addition de l'accepteur sur l'atome d'oxygène par une liaison dative de ce dernier. Cet abaissement est d'autant plus important que l'on passe d'un substituant plus électron-accepteur à un plus électron-donneur, soit pour la série -NO<sub>2</sub>, -Cl, -H, -CH<sub>3</sub> et -OCH<sub>3</sub>. Cet abaissement est aussi beaucoup plus marqué pour l'accepteur TiCl<sub>4</sub>, activateur efficace de diverses réactions, que pour ZnCl<sub>2</sub>.

2. Avec le substituant -OH, plus électron-donneur que les substituants précédents, on pourrait s'attendre à un abaissement plus fort de la fréquence carbonyle. Cela semble être le cas pour le composé d'addition avec ZnCl<sub>2</sub> (Δω = -100 cm<sup>-1</sup>), bien que la comparaison soit rendue difficile par la composition différente de ce complexe (2:1). Par contre, avec TiCl<sub>4</sub> on ne peut faire de comparaison, car ce corps réagit avec dégagement de HCl et formation d'une liaison Ti-O, et c'est le groupe -TiCl<sub>3</sub> qui agit comme accepteur [1].

3. Le substituant -NH<sub>2</sub>, le électron-donneur nucléophile des substituants étudiés, se différencie par une élévation de la fréquence carbonyle pour le composé d'addition.

L'addition de l'accepteur se produit alors par une liaison dative de l'azote donneur du groupe amino, ce qui se marque par un abaissement important des vibrations de valence NH.

Nous exprimons notre reconnaissance au FONDS FRÉDÉRIC FIRMENICH, géré par la SOCIÉTÉ ACADÉMIQUE DE GENÈVE, dont G. P. R. était boursier au moment des recherches présentées ici.

#### SUMMARY

The adducts of acetophenones, *p*-substituted by  $-\text{NO}_2$ ,  $-\text{Cl}$ ,  $-\text{CH}_3$ ,  $-\text{OCH}_3$  and  $-\text{NH}_2$ , with the electronic acceptors  $\text{ZnCl}_2$  and  $\text{TiCl}_4$  have been prepared and the IR. absorption spectra of the solid products studied.

With the exception of the adducts derived from *p*- $\text{NH}_2\text{AcPh}$ , they show all a characteristic lowering of the  $\omega(\text{C}=\text{O})$  frequency and a less marked elevation of the  $\epsilon$  frequency representing the  $\omega(\text{Ph}-\text{COMe})$  vibration. These frequency variations show that the acceptor is added by a dative bond of the carbonyl oxygen donor.

The *p*- $\text{NH}_2\text{AcPh}, \text{ZnCl}_2$  adduct shows an important lowering of the frequency associated with the vibrations of the amino group, as well as an elevation of the carbonyl frequency. The  $\epsilon$  frequency is not modified, whereas the  $\epsilon'$  frequency of the  $\omega(\text{Ph}-\text{NH}_2)$  vibration is lowered. These changes denote a coordination of the acceptor with the nitrogen of the amino group.

Laboratoire de Chimie Physique,  
Université de Genève

#### BIBLIOGRAPHIE

- [1] XIX<sup>e</sup> communication: J. GÖHRING, G. P. ROSSETTI & B. P. SUSZ, *Helv.* **46**, 2639 (1963).
- [2] F. LANDOLPH, *C. r. hebdom. Séances Acad. Sci.* **86**, 1463 (1878); J. VOLHARD, *Liebigs Ann. Chem.* **267**, 185 (1892); A. ROSENHEIM & W. STELLMANN, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **34**, 3380 (1901); B. N. MENSCHUTKIN, *J. Chim. phys.* **9**, 538 (1911).
- [3] L. PAOLONI & G. B. MARINI-BETTOLO, XV<sup>e</sup> Congrès international de chimie, Lisbonne 1956; *Rend. Ist. super. Sanità* **22**, 813 (1959); *Gazz. chim. ital.* **89**, 1972 (1959).
- [4] B. P. SUSZ & I. COOKE, *Helv.* **37**, 1273 (1954); A. M. VUAGNAT & B. P. SUSZ, *Arch. Sci.* **9**, 325 (1956); B. P. SUSZ & A. LACHAVANNE, *Helv.* **41**, 634 (1958); P. CHALANDON & B. P. SUSZ, *Helv.* **41**, 697 (1958); B. P. SUSZ & P. CHALANDON, *Helv.* **41**, 1332 (1958).
- [5] A. TEREIN, W. FILIMONOW & D. BYSTROW, *Z. Elektrochem.* **62**, 181 (1958).
- [6] J. STRUCHOV, A. KITAIGORODSKIJ & T. CHOZIANOVA, *Doklady Akad. Nauk SSSR.* **93**, 675 (1953).
- [7] A. H. SOLOWAY & S. L. FRIESS, *J. Amer. chem. Soc.* **73**, 5000 (1951); M. SCROCCO & A. LIBERTI, *Ricerca sci.* **24**, 1687 (1954); N. FUSON, M. L. JOSIEN & E. M. SHELTON, *J. Amer. chem. Soc.* **76**, 2526 (1954); R. N. JONES, W. F. FORBES & W. A. MUELLER, *Canad. J. Chemistry* **35**, 504 (1957).
- [8] N. M. CULLINANE, S. J. CHARD & D. M. LEYSON, *J. chem. Soc.* **1952**, 4106.
- [9] B. P. SUSZ & A. LACHAVANNE, *Helv.* **41**, 634 (1958).
- [10] B. P. SUSZ & P. CHALANDON, *Helv.* **41**, 1332 (1958).
- [11] E. HERZ, K. W. F. KOHLRAUSCH & R. VOGEL, *S.-B. Akad. Wiss. Wien, math.-naturwiss. Kl., Abt. II b* **155**, 200 (1946).
- [12] C. GARRIGOU-LAGRANGE, N. CLAVERIE, J. M. LEBAS & M. L. JOSIEN, *J. Chim. phys.* **58**, 559 (1961).
- [13] B. MORI, J. GÖHRING, D. CASSIMATIS & B. P. SUSZ, *Helv.* **45**, 77 (1962).
- [14] D. CASSIMATIS & B. P. SUSZ, *Helv.* **43**, 852 (1960).
- [15] M. T. FOREL, C. GARRIGOU-LAGRANGE, J. GEMIN & M. L. JOSIEN, *J. Chim. phys.* **60**, 1047 (1963).

- [16] R. N. JONES & C. SANDORFY, dans A. WEISSERGER (édit.), Techn. Org. Chem. IX, 342, Interscience, New York 1956.  
 [17] P. GAGNAUX & B. P. SUSZ, Helv. 41, 1322 (1958).  
 [18] L. J. BELLAMY & R. L. WILLIAMS, Spectr. Act. 9, 341 (1957).  
 [19] M. S. C. FLETT, J. chem. Soc. 1948, 1441.  
 [20] O. A. OSUNOF & J. M. SEMENOVA, J. obšč. Chim. 33, 720 (1963).  
 [21] R. B. PENLAND, S. MIZUSHIMA, C. CURRAN & J. V. QUAGLIANO, J. Amer. chem. Soc. 79, 1575 (1957); voir aussi R. RIVEST, Canad. J. Chemistry 40, 2234 (1962).  
 [22] L. J. BELLAMY, The Infra-red Spectra of Complex Molecules, London & New York 1958, p. 255.  
 [23] S. CALIFANO & R. MOCCIA, Gazz. chim. ital. 87, 805 (1957).

### 37. Etude des composés d'addition des acides de LEWIS XXI [1]<sup>1</sup>). Constantes de HAMMETT et vibration carbonyle d'acétophénones *para*-substituées et de leurs composés d'addition avec ZnCl<sub>2</sub> et TiCl<sub>4</sub>

par G. P. Rossetti et B. P. Susz

(29 XI 63)

**1. Etude du phénomène de résonance entre les fréquences benzéniques et carbonyle perturbée.** - La symétrie des molécules des acétophénones *para*-substituées et de leurs composés d'addition avec ZnCl<sub>2</sub> et TiCl<sub>4</sub> est probablement très basse, le seul élément de symétrie éventuellement présent étant le plan où se situe le noyau aromatique (groupe ponctuel C<sub>s</sub>). Il est alors possible que les fréquences carbonyle et les fréquences benzéniques 8a et 8b (notation de WILSON) s'effectuent dans ce plan et appartiennent au même type A'. Dans les cétones, la fréquence carbonyle est suffisamment isolée pour qu'un couplage soit de faible importance. Dans les composés d'addition, en revanche, la fréquence carbonyle perturbée  $\omega(\text{C}=\text{O}\rightarrow)$  est assez fortement abaissée pour venir se placer au voisinage des fréquences des liaisons benzéniques [1]. Un phénomène de résonance intervient alors et les valeurs mesurées, ainsi que les intensités des bandes, ne correspondent plus d'une manière simple aux constantes de force et aux variations de moment de dipôle des liaisons individuelles: une corrélation des fréquences observées en fonction de la structure moléculaire en est rendue difficile.

Pour tenter cependant d'obtenir des valeurs de la fréquence carbonyle perturbée des composés d'addition permettant des études comparatives, nous avons corrigé les valeurs expérimentales en utilisant la théorie de la perturbation des niveaux quasi-dégénérés [2], en admettant l'hypothèse évidemment approchée d'une énergie de couplage  $W_{1,2} = W_{2,1}$ , nulle entre les deux fréquences benzéniques 8a et 8b qui se trouvaient déjà en résonance dans les acétophénones de départ. Nous posons donc l'équation:

$$\begin{vmatrix} E_1^0 - E_i & 0 & W_{1,3} \\ 0 & E_2^0 - E_i & W_{2,3} \\ W_{1,3} & W_{2,3} & E_3^0 - E_i \end{vmatrix} = 0,$$

<sup>1</sup>) Les chiffres entre crochets renvoient à la bibliographie, p. 307.