

## 199. Étude de composés d'addition des acides de LEWIS XXII [1]<sup>1</sup>). Échange du chlore radioactif entre $\text{AlCl}_3$ et $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}$

par G. Oulevey et B. P. Susz

(27 VII 64)

Lors de nos travaux antérieurs [2], nous avons étudié la synthèse cétonique de FRIEDEL & CRAFTS en faisant réagir avec le benzène le chlorure de benzoyle, en présence de  $\text{AlCl}_3$  marqué par du  $^{36}\text{Cl}$ , pour déterminer si le composé d'addition formé par le chlorure de benzoyle avec  $\text{AlCl}_3$  possède une structure ionisée  $[\text{C}_6\text{H}_5\equiv\text{O}]^+[\text{AlCl}_4]^-$  ou dative ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{Cl})\text{O} \rightarrow \text{AlCl}_3$ ). Nous avons obtenu une répartition purement statistique du chlore radioactif entre  $\text{HCl}$  dégagé et le composé d'addition  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CO}\cdot\text{AlCl}_3$ . Une preuve définitive de la formation intermédiaire d'ions  $[\text{AlCl}_4]^-$  n'est cependant pas encore établie par ce résultat, car un échange direct du chlore entre  $\text{Al}[^{36}\text{Cl}]_3$  et  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}$  n'est pas exclu, la durée de contact au cours de la réaction étant relativement longue. Nous avons donc cherché une méthode rapide étudiant cet échange éventuel.

COOKE [3] a montré que  $\text{AlCl}_3$  et  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}$  forment en solution dans  $\text{CS}_2$  ou  $\text{CCl}_4$  un composé d'addition peu soluble  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}\cdot\text{AlCl}_3$ . Nous avons dès lors cherché une base de LEWIS exempte de chlore, capable de déplacer rapidement  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}$  de ce composé d'addition pour en former immédiatement un nouveau avec  $\text{AlCl}_3$ , ce dernier composé devant être facilement isolé et se prêter à la mesure de la radioactivité de  $^{36}\text{Cl}$ .

Après de nombreux essais avec le nitrobenzène, le *p*-nitrotoluène et le tétrahydrofuranne, nous avons trouvé que le *p*-dioxanne satisfait entièrement à ces exigences. Il déplace presque instantanément  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}$  de son composé d'addition avec  $\text{AlCl}_3$  et forme à son tour un composé d'addition *p*-dioxanne,  $\text{AlCl}_3$ .

### Partie expérimentale

1. *Produits de départ*: Chlorure de benzoyle: FLUKA puriss., Eb. 73–74°.

Sulfure de carbone: MERCK, pro anal., Eb. 46–47°.

Dioxanne: FLUKA puriss., purifié selon HESS & FRAHM, Eb. 99–101°.

Chlorure d'aluminium: FLUKA puriss., anhydre et exempt de fer, resublimé sous vide.

$\text{H}[^{36}\text{Cl}]$ : «Radiochemical Centre», Amersham, solution aqueuse 2N, activité spécifique environ 100  $\mu\text{C/g}$  de chlore.

Chlorure d'aluminium marqué par  $^{36}\text{Cl}$ : La méthode de préparation de  $\text{Al}[^{36}\text{Cl}]_3$  à partir de  $\text{Ag}[^{36}\text{Cl}]$ , sous pression réduite, à 450°, en présence d'un excès d'aluminium est celle de WALLACE & WILLARD [4], que nous avons simplifiée [2]. L'activité de notre  $\text{Al}[^{36}\text{Cl}]_3$  est d'environ 4  $\mu\text{C/g}$ .

2. *Mesure de l'activité  $\beta$* . La mesure de l'activité a été toujours faite dans des conditions comparables sur 1 g de solution du produit traité par  $\text{KOH}$  5N, à l'aide d'un compteur GM (TRACERLAB TGC-2/1B), le comptage étant effectué par l'échelle TRACERLAB Superscaler. La méthode de la mesure de l'activité du  $^{36}\text{Cl}$  par l'intermédiaire d'une courbe d'étalonnage, a été décrite antérieurement [2].

<sup>1</sup>) Les chiffres entre crochets renvoient à la bibliographie, p. 1832.

3. *Le composé d'addition p-dioxanne, AlCl<sub>3</sub>.* – *Préparation:* Un petit ballon à deux cols muni d'une ampoule à robinet, d'un réfrigérant à reflux et d'un agitateur magnétique est placé dans une cage à gants dont l'air est desséché par circulation forcée et continue au travers d'une tour remplie de silicagel frais. Une certaine quantité de AlCl<sub>3</sub> est placée dans le ballon, dans 10 ml CS<sub>2</sub> par gramme AlCl<sub>3</sub>. Dans l'ampoule à robinet on introduit du dioxanne en excès (5 ml/g AlCl<sub>3</sub>). Le mélange de AlCl<sub>3</sub> et CS<sub>2</sub>, agité à l'aide d'un dispositif magnétique, est porté à l'ébullition par chauffage infrarouge. On ajoute goutte à goutte le dioxanne en maintenant l'ébullition et l'agitation jusqu'à obtention d'une solution homogène. On refroidit ensuite la solution, ce qui provoque la précipitation du composé d'addition *p*-dioxanne, AlCl<sub>3</sub>. Ce dernier est filtré «à l'abri de l'humidité» et les dernières traces de CS<sub>2</sub> sont évaporées sous vide. C'est un solide blanc (F. 154–156°), stable à l'abri de l'humidité, très peu soluble dans CS<sub>2</sub>, auquel l'analyse attribue la composition C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>, AlCl<sub>3</sub>.

Nous pensons que notre composé d'addition est identique à celui (F. 154–155°) que SHEKA & KARLYSHEVA [5] ont préparé dans le nitrométhane.

*Structure.* Pour éclairer le rôle joué par ce composé d'addition dans la réaction d'échange de AlCl<sub>3</sub> étudiée ci-dessous, il est utile de connaître la nature de la liaison unissant au dioxanne cet accepteur électronique. Nous avons donc déterminé le spectre d'absorption infrarouge du composé d'addition, pour le comparer aux spectres du dioxanne et de plusieurs de ces composés d'addition, avec TiCl<sub>4</sub> en particulier, car nous avons remarqué à plusieurs reprises que les composés formés par AlCl<sub>3</sub> et TiCl<sub>4</sub> avec des cétones ou des esters, par l'intermédiaire d'une liaison dative, présentent des caractéristiques spectrales voisines et des structures semblables.

TARTE & LAURENT [6], ROLSTEN & SISLER [7] et plus récemment HENDRA & POWELL [8] ont étudié le spectre de vibration de nombreux composés formés par le dioxanne avec des sels minéraux, HASSEL & HVOSLEF [9] ont déterminé la structure du dioxanne-HgCl<sub>2</sub>, et GAGNAUX & SUSZ [10], celle du dioxanne-C<sub>2</sub>I<sub>2</sub>, ainsi que son spectre infrarouge.

Les spectres de ces composés diffèrent quelque peu du spectre du dioxanne pur liquide, celui du dioxanne-TiCl<sub>4</sub> étant le plus riche en fréquences dans la région de 700 à 1600 cm<sup>-1</sup>.

Le tableau 1, établi selon nos mesures (et celles de TARTE & LAURENT pour l'accepteur HgCl<sub>2</sub>) donne quelques fréquences de ces composés.

Tableau 1 [11]. *Fréquences de vibration de composés d'addition du p-dioxanne* (cm<sup>-1</sup>; *F* = intense, *M* = intensité moyenne, *f* = intensité faible, *l* = large)

<i>p</i> -dioxanne (= D)	1256 <i>F</i>	1120 <i>FF</i>	1082 <i>MF</i>	885 <i>F</i>	868 <i>FF</i>
D-HgCl <sub>2</sub> [6]	1258	1116	1084	892	858
D-C <sub>2</sub> I <sub>2</sub>	1256 <i>F</i>	1110 <i>F</i>	1082 <i>M</i>	889 <i>f</i>	857 <i>FF</i>
D-AlCl <sub>3</sub>	1258 <i>F</i>	1098 <i>MF</i>	1072 <i>ff</i>	895 <i>M</i>	840 <i>Fl</i>
D-TiCl <sub>4</sub>	1254 <i>MF</i>	1090 <i>F</i>	1072 <i>ff</i>	888 <i>M</i>	855 + 830 <i>F</i>

On remarque tout d'abord que les fréquences 1256 et 885 cm<sup>-1</sup> du dioxanne liquide, attribuées selon TARTE & LAURENT à une déformation des liaisons C–H, ne sont pas déplacées. Au contraire, les vibrations 1120 (dues au groupe C–O–C selon ROLSTEN & SISLER), 1082 et 868 cm<sup>-1</sup> (dues au noyau C<sub>4</sub>O<sub>2</sub> d'après TARTE & LAURENT) s'abaissent en fonction de la force de l'accepteur électronique. Ces abaissments sont certainement assez faibles comparés avec ceux des cétones et des esters, mais ils confirment cependant l'existence d'une liaison dative entre l'oxygène du noyau du dioxanne et les accepteurs électroniques AlCl<sub>3</sub> et TiCl<sub>4</sub>, en conformité avec les études de structure par diffraction des rayons X citées ci-dessus [9] [10]. Le moment de dipôle mesuré par SHEKA & KARLYSHEVA, qui est de 5,19 D pour le *p*-dioxanne, AlCl<sub>3</sub>, confirme également la présence d'une liaison de coordination.

Dans un domaine spectral où le dioxanne ne présente aucune absorption, le composé d'addition présente une bande très intense et très large avec un maximum d'absorption à 510 cm<sup>-1</sup>. Cette fréquence peut être attribuée à AlCl<sub>3</sub> lié à l'atome d'oxygène de l'éther, correspondant à la fréquence 463 cm<sup>-1</sup> du chlorure d'aluminium cristallisé. Cette attribution est confirmée par l'absence de cette bande dans le composé *p*-dioxanne, TiCl<sub>4</sub>.

4. *Etude de la réaction d'échange.* Un petit ballon à trois cols muni de deux ampoules à robinet, d'un réfrigérant à reflux et d'un agitateur magnétique est placé dans une cage sèche. Quelques g de  $\text{Al}^{[36]\text{Cl}}_3$  sont partagés en plusieurs prises d'environ 1 g chacune. On place dans le ballon l'une de ces prises ( $m_1$ ) dans 10 ml  $\text{CS}_2$  par g de  $\text{Al}^{[36]\text{Cl}}_3$ , et l'on introduit dans l'une des ampoules à robinet une masse ( $m_2$ ) de chlorure de benzoyle dans des rapports stœchiométriques déterminés, et dans l'autre 5 ml de *p*-dioxanne par gramme  $\text{AlCl}_3$ .

Le mélange de  $\text{AlCl}_3$  marqué et  $\text{CS}_2$ , agité à l'aide d'un dispositif magnétique, est porté à l'ébullition par une lampe à rayonnement infrarouge. On ajoute alors rapidement le chlorure de benzoyle qui rend le mélange homogène. Ebullition et agitation sont maintenues pendant un temps  $t_1$ . On refroidit ensuite rapidement la solution, ce qui provoque la précipitation immédiate du composé d'addition  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}\cdot\text{AlCl}_3$  marqué. Après un temps  $t_2$ , on ajoute le dioxanne de la seconde ampoule en portant à nouveau la solution à ébullition. Nous maintenons ensuite l'ébullition et l'agitation du liquide homogène pendant un temps  $t_3$ . Puis nous refroidissons rapidement et le composé d'addition dioxanne,  $\text{Al}^{[36]\text{Cl}}_3$  précipite. Ce dernier est filtré « à l'abri de l'humidité » et les dernières traces de  $\text{CS}_2$  et de chlorure de benzoyle sont évaporées sous vide.

Une masse ( $m_3$ ) du composé d'addition dioxanne,  $\text{Al}^{[36]\text{Cl}}_3$  est dissoute dans  $\text{KOH}$  5N; le rapport pondéral entre  $\text{KOH}$  et composé d'addition a été maintenu constant au cours de toutes nos expériences. Cette solution sert à la détermination par argentométrie potentiométrique du chlore ( $m_4$ ) contenu dans le complexe, ainsi qu'à la mesure de la radioactivité bêta, effectuée sur une prise de 1 g de cette solution. On peut alors calculer l'activité spécifique  $A$  ( $\mu\text{C/g Cl}$ ) selon:

$$A = \frac{\text{activité de 1 g de solution } (\mu\text{C})}{\text{masse de chlore présente dans 1 g de solution}}$$

et l'activité spécifique théorique  $A_{th}$  qui est l'activité en  $\mu\text{C}$  par gramme de chlore calculé, en attribuant à la masse  $m_3$  du complexe une composition stœchiométrique 1:1.

Ces activités spécifiques  $A$  ou  $A_{th}$  doivent être comparées aux activités spécifiques  $A_0$  et  $A_{0,th}$  calculées pour un composé d'addition dioxanne,  $\text{Al}^{[36]\text{Cl}}_3$ , dont le  $^{36}\text{Cl}$  n'a pas subi d'échange avec le chlore du chlorure de benzoyle.

Ce composé d'addition est préparé selon la méthode décrite au paragraphe 3, mais à partir d'une autre prise de l'échantillon de départ de  $\text{Al}^{[36]\text{Cl}}_3$ . On calcule ensuite les activités spécifiques  $A_0$  et  $A_{0,th}$  comme on a calculé  $A$  et  $A_{th}$ . Le calcul de ces activités de références  $A_0$  et  $A_{0,th}$  se fait une seule fois par série d'expériences pour chaque qualité de  $\text{Al}^{[36]\text{Cl}}_3$ . Elles seront indiquées à la tête des tableaux 2 et 3 groupant une série d'expériences.

Le rapport  $R$  de l'activité spécifique  $A$  à l'activité spécifique  $A_0$  ou encore le rapport  $R_{th}$  de l'activité spécifique théorique  $A_{th}$  à l'activité spécifique théorique  $A_{0,th}$  nous fourniront une mesure de la perfection de l'échange du chlore intervenu entre  $\text{Al}^{[36]\text{Cl}}_3$  et le chlorure de benzoyle.

*Résultats:* Nous avons procédé à plusieurs séries d'expériences, en faisant varier les temps de contact  $t_1, t_2, t_3$  ainsi que les masses  $m_1$  et  $m_2$ . Les tableaux 2 et 3 résument une partie de nos résultats. Le tableau 2 reproduit une série d'expériences où l'on a fait réagir des masses de  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}$  et  $\text{Al}^{[36]\text{Cl}}_3$  dans un rapport stœchiométrique 1:1. Une valeur de 0,75 pour  $R$  ou  $R_{th}$  équivaldrait à un échange parfait, statistique du chlore.

Dans les expériences 3 du tableau 2, 4 et 5 du tableau 3, le dioxanne a été ajouté à la solution  $\text{CS}_2$ , chlorure de benzoyle et  $\text{Al}^{[36]\text{Cl}}_3$ , avant la précipitation de  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}\cdot\text{Al}^{[36]\text{Cl}}_3$ .

Les résultats des 3 expériences du tableau 2 sont concluants. L'échange du chlore est parfait, même dans le cas d'un temps de contact  $t_1$  très court de 2 minutes, soit le temps minimum nécessaire à la dissolution de  $\text{AlCl}_3$  dans  $\text{CS}_2$  après adjonction de  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}$ .

Le tableau 3 reproduit une autre série d'expériences où l'on a fait réagir des masses de  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}$  et  $\text{AlCl}_3$  marqué dans un rapport stœchiométrie 2:1 et 3:1.

Tableau 2. *Echange entre C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>COCl et AlCl<sub>3</sub> marqué* (rapport stœchiométrique 1:1)  
 Activités de référence:  $A_0 = 2,920 \mu\text{C/g Cl}$ ;  $A_{0,th} = 2,626 \mu\text{C/g Cl}$

Expériences	Produits de départ (mg)	Composé d'addition dioxanne, Al <sup>136</sup> Cl <sub>3</sub>	temps de contact en minutes			Masse de Cl mesurée $m_4$ et calculée $m_{th}$ dans $m_3$ (mg)	Activités spécifiques: $A$ et $A_{th}$ en $\mu\text{C/g Cl}$	$R = \frac{A}{A_0}$ $R_{th} = \frac{A_{th}}{A_{0,th}}$	Echange parfait $R = 3/4$ Ecart relatif: $\epsilon = \frac{ 3/4 A_0 - A }{3/4 A_0}$	
			$t_1$	$t_2$	$t_3$					
1	400	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COCl	$m_1$	20	5	2	$m_4 = 90,7$ $m_{th} = 98,5$	$A = 2,125$ $A_{th} = 1,958$	$R = 0,73$ $R_{th} = 0,746$	$\epsilon = 3\%$
			$m_2$	3	3	2	$m_4 = 78$ $m_{th} = 85,5$	$A = 2,089$ $A_{th} = 1,906$	$R = 0,72$ $R_{th} = 0,726$	$\epsilon = 4,6\%$
3	376			2	-	2	$m_4 = 77,8$ $m_{th} = 84,1$	$A = 2,173$ $A_{th} = 2,011$	$R = 0,74$ $R_{th} = 0,766$	$\epsilon = 0,8\%$

Tableau 3. *Echange entre C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>COCl et AlCl<sub>3</sub> marqué* (rapport stœchiométrique 2:1 et 3:1)  
 Activités de référence:  $A_0 = 2,911 \mu\text{C/g Cl}$ ;  $A_{0,th} = 2,618 \mu\text{C/g Cl}$

Expériences	Produits de départ (mg)	Composé d'addition dioxanne, Al <sup>136</sup> Cl <sub>3</sub>	temps de contact en minutes			Masse de Cl mesurée $m_4$ et calculée $m_{th}$ dans $m_3$ (mg)	Activités spécifiques: $A$ et $A_{th}$ en $\mu\text{C/g Cl}$	$R = \frac{A}{A_0}$ $R_{th} = \frac{A_{th}}{A_{0,th}}$	Ecart relatif: $\epsilon$	
			$t_1$	$t_2$	$t_3$					
4	610			5	-	5	$m_4 = 115$ $m_{th} = 128,4$	$A = 1,680$ $A_{th} = 1,504$	$R = 0,58$ $R_{th} = 0,575$	Echange parfait: $R = 3/5$ $\epsilon = \frac{ 3/5 A_0 - A }{3/5 A_0} = 3,8\%$
5	937			5	-	5	$m_4 = 158$ $m_{th} = 175,6$	$A = 1,486$ $A_{th} = 1,336$	$R = 0,51$ $R_{th} = 0,51$	Echange parfait: $R = 1/2$ $\epsilon = \frac{ 1/2 A_0 - A }{1/2 A_0} = 2\%$

Si l'échange est parfait, nous devons observer pour  $R$  ou  $R_{ht}$  la valeur  $3/5$  et  $1/2$ .

Ce sont bien les résultats observés.

*Conclusions:* Cet échange total du chlore entre  $AlCl_3$  et  $C_6H_5COCl$  en des temps extrêmement courts de 2 minutes tend à confirmer la présence d'ions carboxonium et  $[AlCl_4]^-$  dans le complexe de départ.

L'appareillage de mesure de la radioactivité avait été mis à notre disposition par la COMMISSION SUISSE POUR LA SCIENCE ATOMIQUE (crédit A 22), que nous remercions vivement.

#### SUMMARY

A method of studying the exchange of chlorine between  $C_6H_5COCl$  and  $AlCl_3$  labelled with  $^{36}Cl$  has been worked out. It consists of removing rapidly  $C_6H_5COCl$  from the addition compound  $C_6H_5COCl, Al[^{36}Cl]_3$ , formed in  $CS_2$  with *p*-dioxane, which in its turn gives an addition compound *p*-dioxane,  $AlCl_3$ . The latter compound described by the authors is stable enough to be easily isolated and lends itself well for the measure of the radioactivity of  $^{36}Cl$ .

Even after only 2 minutes of contact, and at variable stoichiometric ratios between  $C_6H_5COCl$  and  $Al[^{36}Cl]_3$ , the exchange of chlorine is complete. This result is consistent with the presence of  $[AlCl_4]^-$  in the addition compound.

Laboratoire de Chimie Physique  
Université de Genève

#### BIBLIOGRAPHIE

- [1] XXI<sup>e</sup> communication: G. P. ROSSETTI & B. P. SUSZ, *Helv.* **47**, 299 (1964).
- [2] G. OULEVEY & B.-P. SUSZ, *Helv.* **44**, 1426 (1961).
- [3] I. COOKE, Thèse n° 1221, Genève (1954).
- [4] H. WALLACE & J. Z. WILLARD, *J. Amer. chem. Soc.* **72**, 5275 (1950).
- [5] I. A. SHEKA & K. F. KARLYSHEVA, *Chem. Abstr.* **46**, 511f (1951).
- [6] P. TARTE & P. A. LAURENT, *Bull. Soc. chim. France* **3**, 403 (1957).
- [7] R. F. ROLSTEN & H. H. SISLER, *J. Amer. chem. Soc.* **79**, 1819 (1957).
- [8] P. J. HENDRA & D. B. POWELL, *J. chem. Soc.* **1960**, 5105.
- [9] O. HASSEL & J. HVOSLEF, *Acta chem. scand.* **8**, 1953 (1954).
- [10] P. GAGNAUX & B. P. SUSZ, *Helv.* **43**, 947 (1960).
- [11] Reproduit de B. P. SUSZ, *Revue Chimie Acad. Rép. pop. Roumanie* **7**, 579 (1962), avec quelques modifications.