

- [5] C. KUMP & H. SCHMID, *Helv.* **45**, 1090 (1962).
[6] C. KUMP, J. SEIBL & H. SCHMID, *Helv.* **48**, 1002 (1965).
[7] H. SCHMID, J. KEBRLE & P. KARRER, *Helv.* **35**, 1864 (1952).
[8] J. KEBRLE, H. SCHMID, P. WASER & P. KARRER, *Helv.* **36**, 102 (1953); H. ASMIS, E. BÄCHLI, E. GIESBRECHT, J. KEBRLE, H. SCHMID & P. KARRER, *Helv.* **37**, 1968 (1954).
[9] J. D. M. ASHER, J. M. ROBERTSON, G. A. SIM, M. F. BARTLETT, R. SKLAR & W. I. TAYLOR, *Proc. chem. Soc.* **1962**, 72; C. C. SCOTT, G. A. SIM & J. M. ROBERTSON, *ibid.* **1962**, 355.
[10] M. F. BARTLETT, B. KORZUN, R. SKLAR, A. F. SMITH & W. I. TAYLOR, *J. org. Chemistry* **28**, 1445 (1963).
[11] Cf. M. HESSE, «Indolalkaloide in Tabellen», Springer-Verlag, Heidelberg 1964.
[12] M. HESSE, W. v. PHILIPSBORN, D. SCHUMANN, G. SPITELLER, M. SPITELLER-FRIEDMANN, W. I. TAYLOR, H. SCHMID & P. KARRER, *Helv.* **47**, 878 (1964).
[13] M. F. BARTLETT, R. SKLAR, A. F. SMITH & W. I. TAYLOR, *J. org. Chemistry* **28**, 2197 (1963).
[14] W. ARNOLD, W. v. PHILIPSBORN, H. SCHMID & P. KARRER, *Helv.* **40**, 705 (1957).
[15] K. BIEMANN, «Mass spectrometry», McGraw-Hill, New York 1962.

**211. Etude de composés d'addition des acides de LEWIS
XXV [1]. Mise en évidence de la structure ionique de divers
composés d'addition benzoïques et mésitoïques
d'acides de LEWIS, en solution dans le chlorure de méthylène**

par **G. Oulevey** et **B. P. Susz**

(15 X 65)

I. Introduction. – Par l'étude des composés d'addition solides des acides carboxyliques ou des halogénures d'acides organiques (constituant des bases de LEWIS, donneurs électroniques) avec des halogénures d'aluminium, de titane ou d'antimoine (acides de LEWIS, accepteurs électroniques), au moyen de la spectrophotométrie infrarouge, Susz et collaborateurs ([1] et publications antérieures de la même série) ont démontré l'existence de deux types de composés d'addition, respectivement de structure respectivement dative et ionique.

La structure dative se manifeste en IR. par un abaissement dans le composé d'addition de la fréquence caractéristique de la vibration ω (C=O) du groupe carbonyle du donneur. On admet que le composé d'addition se forme par une liaison de coordination, entre une paire libre d'électrons de l'oxygène du carbonyle et l'atome accepteur de l'acide de LEWIS, provoquant un déplacement électronique dans la direction de l'accepteur. Il en résulte un abaissement de l'ordre de la liaison carbonyle et une augmentation du moment de dipôle. Ainsi, en passant de la dipropyl-cétone à son composé d'addition 1:1 avec BF_3 , le moment de dipôle passe de 2,64 à 6,59 Debye [2]. Les difficiles études de structure par les rayons X sont rares. Dans le composé d'addition coumarine, HgCl_2 , l'angle C=O—Hg calculé d'après la structure donnée par STROUTCHKOV et collaborateurs [3], est d'environ 127°. Pour le composé cyclohexanedione-1,4- HgCl_2 , GROTH & HASSEL [4] trouvent pour le même angle 124°, ce qui correspond à une hybridation du type sp^2 . D'après une étude récente de RASMUSSEN & BROCH [5], la molécule du composé d'addition $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}$, AlCl_3 pré-

sente la symétrie C_s , tous les atomes sauf deux Cl de $AlCl_3$ sont dans le plan de symétrie et la distance $C=O$ serait de 1,25 Å, donc plus grande que pour le carbonyle non complexé, tandis que la distance $O-Al$ est relativement courte, ce qui correspond bien à la présence d'une liaison dative.

En revanche, la structure ionique se manifeste en IR. par une forte élévation de la fréquence carbonyle, due à une élévation de l'ordre de cette liaison. Une bande d'absorption nouvelle, étroite, d'intensité moyenne, se situe entre 2180 et 2300 cm^{-1} , c'est-à-dire dans la région des liaisons triples. SUSZ & WUHRMANN [6] ont interprété cette nouvelle fréquence «de triple liaison» par la formation d'un ion oxocarbonium $[R-C\equiv O]^+$, en se basant sur le spectre IR. du complexe $[CH_3CO]^+ [BF_4]^-$, dans lequel les fréquences caractéristiques de l'ion $[BF_4]^-$ sont présentes et où l'ion acétylium se manifeste par une bande très intense à 2300 cm^{-1} . Il semble que la formation d'une structure ionique soit favorisée par la présence de centres nucléophiles (par exemple: groupes méthyle) dans le donneur.

Dans le tableau 1 nous avons énuméré les composés d'addition solides de structure ionique mis en évidence jusqu'à présent par la spectrophotométrie infrarouge, ainsi que leurs fréquences de vibration ω ($C=O$).

Ce tableau permet de faire les constatations suivantes: a) La fréquence ω ($C\equiv O$)⁺ du cation est presque toujours accompagnée d'une bande nouvelle, située dans la même région que la bande caractéristique d'une liaison de coordination. Nous attribuons – comme le fait aussi COOK [11] – la présence des deux fréquences à l'existence de deux formes du composé d'addition, respectivement dative et ionique. La présente étude montrera que ces deux formes sont parfois en équilibre. b) Certains de ces composés présentent deux bandes dans la région des liaisons triples. COOK [11], dans ses études des composés d'addition CH_3COCl , $AlCl_3$ et CH_3COCl , $GaCl_3$ (mélanges visqueux), attribue la fréquence proche de 2200 cm^{-1} à l'ion $[CH_3CO]^+$ et la fréquence vers 2300 cm^{-1} à un ion de structure plus compliquée: $[CH_3CO \dots GaCl_3]^+ [Cl]^-$. BERTOLUZZA, FABBRI & FARNÈ [12], confirment les résultats de COOK pour le composé d'addition CH_3COCl , $AlCl_3$.

Dans notre étude des composés d'addition mésitoïques, nous n'avons observé qu'une unique fréquence 2190 cm^{-1} , que nous attribuons à l'ion mésitoïlium $[R-C\equiv O]^+$ pour les raisons exposées plus bas. Nous ne nous prononcerons pas ici définitivement sur la structure des composés d'acétylium.

La formation d'un ion oxocarbonium $[R-C\equiv O]^+$, ion auquel on fait appel pour expliquer les mécanismes de diverses réactions organiques (FRIEDEL & CRAFTS, réarrangement de FRIES, etc.), présente un grand intérêt, prouvé par les très nombreuses publications récentes qui mettent en évidence ces ions au moyen de diverses méthodes physico-chimiques, basées notamment sur l'abaissement cryoscopique, la spectrométrie ultraviolette, infrarouge et RAMAN, la conductibilité électrolytique et la résonance magnétique nucléaire.

C'est pourquoi, nous avons repris nos recherches sur divers ions oxocarbonium, surtout en vue de renforcer l'interprétation de la nouvelle fréquence dans la région «des liaisons triples», et ceci en étudiant les composés d'addition non plus à l'état solide, mais en solution. Cela nous permettait de compléter, d'une part, les résultats de l'absorption infrarouge par ceux des méthodes physico-chimiques citées et de comparer, d'autre part, ces solutions avec celles d'acides carboxyliques et de leurs halo-

Tableau 1. *Fréquences de vibration ω (C=O) de composés d'addition solides de structure ionique d'acides de Lewis (cm⁻¹)*

					Réf.
$\text{CH}_3\text{COCl} + \text{AlCl}_3$	$\rightarrow [\text{CH}_3\text{CO}]^+ [\text{AlCl}_4]^-$	2305 F	2200 f	1560 m	[7]
$\text{CH}_3\text{COF} + \text{BF}_3$	$\rightarrow [\text{CH}_3\text{CO}]^+ [\text{BF}_4]^-$	2299 F	2220 f	1560 f	[6]
$\text{CH}_3\text{COF} + \text{SbF}_5$	$\rightarrow [\text{CH}_3\text{CO}]^+ [\text{SbF}_6]^-$	2294 F			[8]
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COF} + \text{SbF}_5$	$\rightarrow [\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO}]^+ [\text{SbF}_6]^-$	2290 F			[8]
$(\text{CH}_3)_2\text{CHCOF} + \text{SbF}_5$	$\rightarrow [(\text{CH}_3)_2\text{CHCO}]^+ [\text{SbF}_6]^-$	2270 F			[8]
$(\text{CH}_3)_3\text{CCOF} + \text{SbF}_5$	$\rightarrow [(\text{CH}_3)_3\text{CCO}]^+ [\text{SbF}_6]^-$	2260 F			[8]
$(\text{CH}_3)_2\text{-}2\text{-C}_6\text{H}_4\text{COCl} + \text{AlCl}_3$	$\rightarrow [(\text{CH}_3)_2\text{-}2\text{-C}_6\text{H}_4\text{CO}]^+ [\text{AlCl}_4]^-$	2300 ff	2200 F		[9]
$(\text{CH}_3)_2\text{-}2,6\text{-C}_6\text{H}_3\text{COCl} + \text{AlCl}_3$	$\rightarrow [(\text{CH}_3)_2\text{-}2,6\text{-C}_6\text{H}_3\text{CO}]^+ [\text{AlCl}_4]^-$	2190 F	2260 mf		[9]
$(\text{CH}_3)_2\text{-}2,4,6\text{-C}_6\text{H}_3\text{COCl} + 2 \text{TiCl}_4$	$\rightarrow [(\text{CH}_3)_2\text{-}2,4,6\text{-C}_6\text{H}_3\text{CO}]^+ [\text{TiCl}_5\text{TiCl}_4]^-$	2185 F	2250 ff		[9]
$(\text{CH}_3)_3\text{-}2,4,6\text{-C}_6\text{H}_3\text{COCl} + \text{AlCl}_3$	$\rightarrow [(\text{CH}_3)_3\text{-}2,4,6\text{-C}_6\text{H}_3\text{CO}]^+ [\text{AlCl}_4]^-$	2190 F		1535 m	[9], [7]
$(\text{CH}_3)_3\text{-}2,4,6\text{-C}_6\text{H}_3\text{COCl} + 2 \text{TiCl}_4$	$\rightarrow [(\text{CH}_3)_3\text{-}2,4,6\text{-C}_6\text{H}_3\text{CO}]^+ [\text{TiCl}_5\text{TiCl}_4]^-$	2190 F			[9]
$\text{C}_6\text{H}_5\text{COF} + \text{SbF}_5$	$\rightarrow [\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}]^+ [\text{SbF}_6]^-$	2212 F			[8]
$\text{CH}_3\text{O-}4\text{-C}_6\text{H}_4\text{COCl} + \text{SbCl}_5$	$\rightarrow [\text{CH}_3\text{O-}4\text{-C}_6\text{H}_4\text{CO}]^+ [\text{SbCl}_6]^-$	2185 F	2140 f	1550 m	[10]

génères dans H_2SO_4 100%. En effet, ces dernières présentent un grand intérêt pour la mise en évidence de la structure ionique des acides carboxyliques et de leurs halogénures dans ces solutions.

TREFFERS & HAMMET [13] ont montré par des mesures cryoscopiques que l'ion mésitoylum se forme suivant la réaction:



Par la suite, SCHUBERT, DONOHUE & GARDNER [14] et DENO, PITTMAN & WISOTSKY [15] ont étudié l'action de H_2SO_4 en concentration variable sur de nombreux acides carboxyliques à l'aide de diverses méthodes physico-chimiques (UV., RMN., cryoscopie et conductibilité). Ils admettent les équilibres successifs suivants:



qui sont déplacés vers la droite avec l'augmentation de la concentration de l'acide sulfurique. Ainsi, pour l'acide mésitoïque, on trouve dans H_2SO_4 à 97% que la concentration de $[\text{RCO}]^+$ est égale à la concentration de $[\text{RCOOH}_2]^+$. Ce dernier ion serait un composé d'addition avec liaison dative entre le C=O de l'acide mésitoïque et l'ion hydrogène. Dans notre récente étude [1] par absorption IR., nous pensons avoir également mis en évidence l'ion acidium mésitoïque $[\text{RCOOH}_2]^+$. Très récemment, GILLEPSIE & ROBINSON [16] ont aussi prouvé la formation de l'ion mésitoylum dans H_2SO_4 à partir du chlorure de l'acide, selon



Des renseignements importants pourront être obtenus par la comparaison des propriétés physiques des solutions des acides carboxyliques ou des halogénures d'acides organiques dans H_2SO_4 pur ou l'oléum, avec celles des mêmes composés dans un dissolvant aprotique en présence d'acides de LEWIS.

II. Etude des composés d'addition benzoïques et mésitoïques dans CH_2Cl_2 par absorption infrarouge. — Pour cette étude le chlorure de méthylène s'est avéré un excellent dissolvant: il ne provoque pas de décomposition des composés d'addition benzoïques et mésitoïques et n'absorbe pas dans la région des fréquences à étudier.

Pour préparer les solutions des composés d'addition dans CH_2Cl_2 , on peut partir de ceux-ci isolés d'abord, ou bien, plus simplement, introduire dans CH_2Cl_2 des quantités équimoléculaires de la base et de l'acide de LEWIS. Les spectres IR. des solutions préparées selon ces deux manières ne se distinguent l'un de l'autre que par une différence initiale d'intensité des fréquences respectives $\omega(\text{C}=\text{O} \rightarrow)$ et $\omega(\text{C}=\text{O})^+$.

Partie Expérimentale. — 1. *Produits de départ.* — Chlorure de benzoyle: FLUKA puriss., Eb. 73–74°. — Chlorure de mésitoyle: synthétisé suivant la méthode décrite dans Organic Syntheses [17], à partir de l'acide mésitoïque. — Chlorure de méthylène: FLUKA puriss., redistillé sur P_2O_5 et fractionné. Eb. 39–40°. — Acide mésitoïque: FLUKA purum. — Acide benzoïque: FLUKA puriss. — Tétrachlorure de titane: FLUKA purum, Eb. 132–135°. — Chlorure d'aluminium: FLUKA puriss., anhydre et exempt de fer, resublimé sous vide. — Pentachlorure d'antimoine: SCHUCHARDT, Munich, anhydre. — Hexafluoroantimonate d'argent: ALFA INORGANICS, INC., Massachussets.

2. *Préparation des solutions chlorométhyléniques des composés d'addition.* Ces composés étant sensibles à l'action de l'humidité, toutes les manipulations décrites ci-dessous ont été effectuées dans une cage à gants dont l'air est desséché par circulation forcée et continue à travers une tour remplie de silicagel frais. L'appareillage en verrerie rodée est séché avant emploi, par séjour prolongé dans la cage à gants.

Méthode A : Les composés d'addition à l'état solide ont été préparés dans CS₂ ou CCl₄ selon notre mode opératoire habituel [6] [7] [9]. Après filtration «à l'abri de l'humidité» et élimination des dernières traces de CS₂ ou de CCl₄ par évaporation sous vide, ils sont dissous dans CH₂Cl₂.

Méthode B : On introduit des quantités équimoléculaires des base et acide de LEWIS dans CH₂Cl₂.

Méthode C : Les composés d'addition de SbF₅ ont été préparés à partir de AgSbF₆ dans CH₂Cl₂ selon la méthode d'OLAH [8].

Nous avons ainsi préparé des solutions de composés d'addition (tableau 3), à des concentrations variant de 0,02 à 0,8 M.

Ces solutions sont limpides et deviennent plus foncées au cours du temps. La moindre trace d'humidité y provoque un léger trouble.

Formes monomère et dimère des acides benzoïque et mésitoïque en solution dans CH₂Cl₂. La présence de ces deux formes se manifeste en IR. par deux bandes dans la région des fréquences carbonyle $\omega(C=O \rightarrow)$ (voir tableau 2). On admet que la forme dimère est due à la formation, par des liaisons hydrogène entre deux molécules d'acide, du composé cyclique et symétrique [18] suivant :

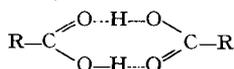


Tableau 2. Fréquences $\omega(C=O)$ (en cm⁻¹) des acides benzoïque et mésitoïque et de leurs chlorures en solution 0,3M dans CH₂Cl₂

Acides	Chlorures d'acide			
	monomère	dimère		
C ₆ H ₅ COOH	1731	1691	C ₆ H ₅ COCl	1774 et 1732
(CH ₃) ₃ -2,4,6-C ₆ H ₂ COOH	1735	1700	(CH ₃) ₃ -2,4,6-C ₆ H ₂ COCl	1788

L'intensité des bandes des formes dimères des acides est beaucoup plus forte que celle des bandes des formes monomères, même pour des solutions très diluées. Il faut abaisser la concentration à 0,001M pour voir disparaître la fréquence de la forme dimère. Par ébullioscopie d'une solution 0,3M d'acide mésitoïque dans CH₂Cl₂ nous avons trouvé un facteur d'association de 1,7; 70% de l'acide y sont donc à l'état de dimère.

Tableau 3. Fréquences $\omega(C=O \rightarrow)$ et $\omega(C \equiv O)^+$ de composés d'addition benzoïques et mésitoïques en solution (cm⁻¹; F = intense, m = intensité moyenne, f = intensité faible)

Donneur	Accepteur: TiCl ₄		AlCl ₃		SbCl ₅		SbF ₅		H ⁺	
	Solvant: CH ₂ Cl ₂		CH ₂ Cl ₂		CH ₂ Cl ₂		CH ₂ Cl ₂		H ₂ SO ₄	
							(en présence de AgSbF ₆)		(7% SO ₃)	
Acide benzoïque			1560						1530	
Chlorure de benzoyle			1565				2212 m			
Acide mésitoïque	1570	1560	1550					1530 m	1530 f	
	2185 f	2190 m	2180 m					2190 m	2190 F	
Chlorure de mésitoyle	1560	1540	1535				1530 m			
	2185 f	2190 F	2181 F				2190 F			

Le tableau 3 résume les valeurs des fréquences d'absorption IR. caractéristiques $\omega(\text{C}=\text{O}\rightarrow)$ et $\omega(\text{C}\equiv\text{O})^+$ des composés d'addition dissous, complétées par les valeurs obtenues lors de notre récente étude de l'acide mésitoïque dans H_2SO_4 concentré et l'oléum [1].

La fréquence de la liaison dative $\omega(\text{C}=\text{O}\rightarrow)$ est large, elle se trouve dans une région du spectre assez difficile à interpréter. Pour cette raison, nous n'avons indiqué, dans le tableau 3, des valeurs d'intensité relative que pour les observations les plus certaines.

Interprétation des résultats. — a) Le tableau 3 montre que l'acide mésitoïque forme beaucoup plus facilement des composés ioniques que l'acide benzoïque. Cette faculté serait due à la facilité des déplacements électroniques dans la molécule du donneur; en revanche, l'influence de l'accepteur serait moins prépondérante. D'après MULLIKAN, pour les composés d'addition présentant un phénomène de transfert de charge entre les états fondamental et excité, le potentiel d'ionisation du donneur jouerait un rôle important.

BUCHS & SUSZ, ont mesuré par spectrométrie de masse les potentiels d'ionisation des acides suivants: acide benzoïque 9,74 eV; acide *o*-toluïque 9,34 eV; acide *p*-toluïque 9,33 eV; acide mésitoïque 8,88 eV. L'introduction dans les positions *o* ou *p* du noyau benzénique d'un substituant nucléophile, tel que $-\text{CH}_3$, augmente la densité électronique dans le groupe carboxyle, provoquant une augmentation de l'énergie de la paire électronique libre du carbonyle, favorisant ainsi la formation de l'ion $[\text{R}-\text{CO}]^+$ par le départ d'une paire d'électrons.

b) Dans tous les spectres enregistrés immédiatement après la préparation des solutions, indépendamment du mode d'obtention, les fréquences carbonyle caractéristiques des bases de LEWIS sont absentes, le composé d'addition se forme donc rapidement et quantitativement.

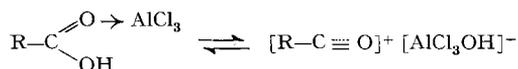
c) Si l'on compare les tableaux 2 et 3, on voit que les variations de fréquence, lors de la formation des composés d'addition, sont considérables.

d) Les fréquences carbonyle $\omega(\text{C}=\text{O}\rightarrow)$ des formes à structure dative des composés d'addition sont toujours présentes, que ces derniers se trouvent à l'état solide ou en solution dans CH_2Cl_2 à des concentrations variables.

e) Les fréquences carbonyle $\omega(\text{C}\equiv\text{O})^+$ des formes à structure ionique des composés d'addition sont souvent absentes. Pour toute solution suffisamment diluée, les composés d'addition de structure ionique (par exemple acide mésitoïque, AlCl_3 ; 0,04 M), ne présentent plus la fréquence $\omega(\text{C}\equiv\text{O})^+$.

f) Lorsqu'on prépare la solution d'un composé d'addition susceptible de présenter une structure ionique, d'après les méthodes A et B, on obtient des solutions qui se distinguent l'une de l'autre dans la variation de l'intensité de la bande de la forme ionique et de la bande de la forme dative au cours du temps. Dans les solutions obtenues par dissolution du composé d'addition (méthode A), l'intensité de la bande ionique diminue avec le temps, tandis que l'intensité de la bande dative augmente parallèlement; dans celles qui sont préparées selon la méthode B, le phénomène inverse se produit et, environ 2 à 3 heures après la dissolution, un équilibre s'établit.

Nous pensons donc que, par exemple, pour le composé d'addition $(\text{CH}_3)_3\text{-}2,4,6\text{-C}_6\text{H}_2\text{COOH, AlCl}_3$, on peut écrire l'équilibre suivant :



g) L'intensité de la bande de la forme ionique des composés d'addition (tableau 3) nous permet d'établir une échelle de la force ionisante des divers accepteurs. Pour des solutions de même concentration (environ 0,3M), la force ionisante des accepteurs diminue dans l'ordre $\text{H}^+ > \text{SbF}_5 > \text{SbCl}_5 > \text{AlCl}_3 > \text{TiCl}_4$. A cet égard TiCl_4 semble être nettement le plus faible. Déjà CASSIMATIS & SUSZ [19] n'étaient pas parvenus à mettre en évidence une forme ionique dans les composés d'addition $\text{CH}_3\text{COCl, TiCl}_4$ et $(\text{CH}_3)_3\text{-}2\text{-C}_6\text{H}_4\text{COCl, TiCl}_4$ solides.

En résumé, nous pensons qu'il serait plus juste de parler de composés d'addition dont l'état d'équilibre est plus ou moins fortement déplacé vers la forme dative, que d'affirmer que tel composé a une structure exclusivement dative ou au contraire exclusivement ionique.

III. Etude particulière de l'ion mésitoylum. – Comme nous l'avons vu dans l'introduction, la présence de l'ion mésitoylum dans des solutions d'acide mésitoïque ou de son chlorure dans H_2SO_4 100% a été mise en évidence notamment par la résonance magnétique nucléaire et la spectrométrie ultraviolette. Il était donc utile de comparer le comportement en RMN. et dans l'UV. d'une solution d'un composé d'addition mésitoïque dans CH_2Cl_2 avec celui d'une solution de l'acide mésitoïque dans H_2SO_4 100%.

1. *Résonance magnétique nucléaire du composé d'addition $(\text{CH}_3)_3\text{-}2,4,6\text{-C}_6\text{H}_2\text{COOH, AlCl}_3$ en solution dans CH_2Cl_2 .* Les mesures de la résonance du proton ont été faites avec l'appareil VARIAN A-60 Mc. du CYANAMID EUROPEAN RESEARCH INSTITUTE à Cologny, Genève¹⁾.

Dans le tableau 4, nous comparons les résultats obtenus avec une solution 0,6M du composé d'addition acide mésitoïque, AlCl_3 dans CH_2Cl_2 , avec ceux de DENO, PITTMANN & WISOTKY [15] pour une solution d'acide mésitoïque dans H_2SO_4 concentré.

Tableau 4. RMN. de l'ion mésitoylum ($\tau = \text{ppm. par rapport à Me}_4\text{Si}$)

Types de protons	Solutions	1	2	3
		Acide mésitoïque (dimère) dans CH_2Cl_2	Acide mésitoïque dans H_2SO_4 100% [15]	Composé d'addition acide mésitoïque, AlCl_3 dans CH_2Cl_2
<i>m</i> -H		3,10	2,59	2,51
<i>o</i> - CH_3		7,63	7,27	7,19
<i>p</i> - CH_3		7,73	7,40	7,35
Interprétation		$(\text{R}-\text{COOH})_2$	$[\text{R}-\text{CO}]^+$	$[\text{R}-\text{CO}]^+$

1) Nous saisissons cette occasion pour remercier très vivement cet Institut et en particulier le Dr LUCKEN, des facilités qui nous ont été accordées.

L'excellente concordance des valeurs des colonnes 2 et 3 prouve que la même espèce chimique (l'ion mésitoylum) est présente dans les deux solutions. Les déplacements entre ces valeurs et celles de la colonne 1 sont bien dans le sens attendu pour la formation d'un ion oxocarbonium.

2. *Etude par la spectrophotométrie ultraviolette.* Divers auteurs, tels que HOSOYA & NAGAKURA [20], NAGAKURA & TANAKA [21], admettent que la bande de transfert de charge interne entre l'état fondamental et l'état excité de l'ion mésitoylum est située à 282 nm en solution dans H₂SO₄ concentré. Avec un spectromètre UNICAM 700, en utilisant différentes échelles de transmission, nous avons obtenu pour des solutions environ 0,01 M, des bandes de transfert de charge très étroites et très nettes (tableau 5).

Tableau 5. Bandes de transfert de charge de composés mésitoïques (nm)

Donneur \ Accepteur	AlCl ₃ dans CH ₂ Cl ₂	H ₂ SO ₄ (dans oléum à 7% SO ₃)
Acide mésitoïque	285	282
Chlorure de mésitoyle	284	282

Ces données contribuent à prouver la présence d'un même ion mésitoylum dans les composés d'addition (CH₃)₃C₆H₂COOH, AlCl₃ et (CH₃)₃C₆H₂COCl, AlCl₃ en solution dans CH₂Cl₂.

Dans le tableau 6, nous avons résumé les caractéristiques des solutions d'acide mésitoïque.

Tableau 6. Caractéristiques des solutions d'acide mésitoïque

Acide mésitoïque \ Méthodes	dans CH ₂ Cl ₂ (dimère)	dans H ₂ SO ₄ 100%	dans CH ₂ Cl ₂ avec AlCl ₃
IR. (cm ⁻¹)	1700	2190	2190
UV. (nm)	238	282 [20]	285
RMN. $\left\{ \begin{array}{l} m\text{-H} \\ o\text{-CH}_3 \\ p\text{-CH}_3 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 3,10 \\ 7,63 \\ 7,73 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 2,59 [15] \\ 7,27 [15] \\ 7,40 [15] \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 2,51 \\ 7,19 \\ 7,35 \end{array} \right.$
Interprétation	(R-COOH) ₂	[R-CO] ⁺	[R-CO] ⁺

Par trois méthodes physico-chimiques très différentes, nous avons mis en évidence l'ion mésitoylum dans le composé d'addition (CH₃)₃-2,4,6-C₆H₂COOH, AlCl₃ en solution dans CH₂Cl₂, ce qui confirme notre interprétation de la nouvelle fréquence dans la région «des liaisons triples» comme une fréquence $\omega(\text{C} \equiv \text{O})^+$.

L'identité des propriétés physiques étudiées ici pour l'ion mésitoylum dans différents milieux semble bien aussi prouver que la formule [R-C \equiv O]⁺ attribuée à ce dernier est correcte; en effet, il ne saurait se former en particulier dans H₂SO₄ un ion du type [R-C \equiv O \cdots Accepteur]⁺.

Les auteurs expriment leur reconnaissance au FONDS NATIONAL SUISSE DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE qui a mis à la disposition du laboratoire le spectromètre infrarouge PERKIN-ELMER 521.

SUMMARY

The oxocarbonium ion $[R-C\equiv O]^+$ is shown to be present in CH_2Cl_2 solutions of the addition compounds between benzoic and mesitoic acid or their chlorides, and five LEWIS acids: $TiCl_4$, $AlCl_3$, $SbCl_5$, SbF_5 and $H_2SO_4 (H^+)$. In CH_2Cl_2 solutions of the addition compound 2,4,6- $(CH_3)_3-C_6H_2COOH, AlCl_3$ the existence of the mesitylium ion has been confirmed by infrared and ultraviolet spectra and by nuclear magnetic resonance.

Laboratoire de Chimie Physique
Université de Genève

BIBLIOGRAPHIE

- [1] XXIV^e communication: G. OULEVEY & B. P. SUSZ, *Helv.* 48, 630 (1965).
- [2] P. CHALANDON & B. P. SUSZ, *Helv.* 41, 697 (1958).
- [3] J. T. STROUTCHKOW, A. I. KITAĠGORODSKII & T. L. KHOTSIANOVA, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* 173, 675 (1953).
- [4] P. GROTH & O. HASSEL, *Acta chem. scand.* 18, 1327 (1964).
- [5] S. E. RASMUSSEN & N. C. BROCH, *Chem. Comm.* 37, 279 (1965).
- [6] B. P. SUSZ & J. J. WUHRMANN, *Helv.* 40, 722 (1957).
- [7] B. P. SUSZ & J.-J. WUHRMANN, *Helv.* 40, 971 (1957).
- [8] G. OLAH, *Revue roum. Chimie* 7, 1139 (1957).
- [9] B. P. SUSZ & D. CASSIMATIS, *Helv.* 44, 395 (1961).
- [10] J.-C. JACCARD, communication privée.
- [11] D. COOK, *Canad. J. Chemistry* 37, 48 (1959); 40, 480 (1962).
- [12] A. BERTOLUZZA, G. FABBRI & G. FARNĒ, *Acad. Lincei, Rend. Sc. fis. mat. nat.* 36 (avril 1964).
- [13] H. P. TREFFERS & L. P. HAMMET, *J. Amer. chem. Soc.* 59, 1788 (1937).
- [14] W. S. SCHUBERT, J. DONOHUE & J. D. GARDNER, *J. Amer. chem. Soc.* 76, 9 (1954).
- [15] N. C. DENO, C. U. PITTMAN & M. J. WISOTSKY, *J. Amer. chem. Soc.* 86, 4370 (1964).
- [16] R. J. GILLEPSIE & E. A. ROBINSON, *J. Amer. chem. Soc.* 87, 2428 (1965).
- [17] *Org. Syntheses, Coll. Vol.* 3, 553 et 556.
- [18] D. HADŽI & N. SHEPPARD, *Proc. Royal Soc., London* 276, 247 (1953).
- [19] D. CASSIMATIS & B. P. SUSZ, *Helv.* 44, 943 (1961).
- [20] H. HOSOYA & S. NAGAKURA, *Spectrochim. Acta* 17, 324 (1961).
- [21] S. NAGAKURA & J. TANAKA, *J. chem. Physics* 22, 236 (1954).

212. Über Isoxazolidin-3,5-dione

von K. Michel, H. Gerlach-Gerber, Ch. Vogel und M. Matter

(7. VIII. 65)

Isoxazolidin-3,5-dione III sind noch nicht beschrieben worden. Da geeignet substituierte Vertreter dieser Körperklasse als Fünfring- β -dioxo-Verbindungen ähnlich sauer sein sollten wie die Pyrazolidin-3,5-dione und damit das antiphlogistisch wirkende Phenylbutazon, haben wir die Herstellung und pharmakologische Untersuchung von Isoxazolidin-3,5-dionen in Angriff genommen. In der vorliegenden Mitteilung berichten wir kurz über unsere Ergebnisse¹⁾.

¹⁾ Die meisten der im folgenden beschriebenen neuen Isoxazolidin-3,5-dione sind patentrechtlich geschützt, vgl. z. B. [1].