

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] G. GUT & A. GUYER, *Helv.* **47**, 1673 (1964).
 [2] P. VERKADE *et al.*, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas* **45**, 373, 585 (1926); **46**, 137, 200 (1927).
 [3] G. GUT, H. U. REICH & A. GUYER, *Helv.* **46**, 2526 (1963).
 [4] J. S. LITTLER & W. A. WATERS, *J. chem. Soc.* **1959**, 4046.

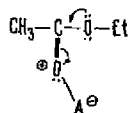
54. Etude de composés d'addition des acides de LEWIS XXVI [1]
Composés d'addition entre quelques acétates phénoliques et $TiCl_4$;
transposition de FRIES de l'acétate de *p*-tolyle

par J. Göhring et B. P. Susz

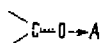
(11 X 65)

Introduction. – La possibilité d'obtenir un composé d'addition entre un ester carboxylique et un halogénure inorganique fut démontrée en 1873 par DEMARÇAY [2] qui synthétisa le composé 1:1 acétate d'éthyle- $TiCl_4$. Depuis lors, plusieurs composés d'addition entre des esters aliphatiques (bases de LEWIS) et des halogénures inorganiques déficients en électrons (acides de LEWIS) ont été décrits, notamment par OSIPOV (voir bibliographie de LAPPERT [3]). Tous ces complexes ont la composition 1:1, sauf ceux formés avec $SnCl_4$ ou $ZrCl_4$ dans lesquels l'acide de LEWIS est lié à deux molécules organiques.

En 1961, LAPPERT [3], se basant sur des données spectrales IR., proposa pour le composé signalé par DEMARÇAY la structure suivante:



En effet, la fréquence carbonyle du complexe est considérablement plus basse que celle de l'ester, ce qui, selon les considérations avancées par SUSZ [4] et TEREININ [5], confirmées par les calculs de CASSIMATIS [6] dans le cas de l'acétone, indique une liaison coordinative que nous écrivons ainsi:

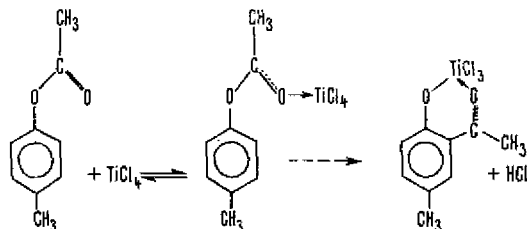


Les esters d'acides carboxyliques aromatiques peuvent également former des composés 1:1 avec certains acides de LEWIS; dans nos laboratoires, divers méthylbenzoates de méthyle complexés avec $TiCl_4$ ont été isolés et décrits [7]. Les modifications spectrales apportées par l'addition de $TiCl_4$ permettraient, ici aussi et pour les mêmes raisons, de conclure à l'existence d'une liaison de type datif entre l'oxygène carbonyle et l'atome central de l'acide de LEWIS.

Les complexes d'addition d'esters phénoliques n'ont été que peu étudiés. Citons cependant: acétate de phényle- BF_3 (liquide visqueux) [8], acétate de *p*-tolyle- BF_3 , F. 146–150° [9], $PhCOOR-AlCl_3$ [10]. Tous ces complexes sont de composition 1:1.

Nous avons isolé et étudié les complexes d'addition formés par TiCl_4 avec l'acétate de phényle, les acétates d'*o*-, de *m*- et de *p*-tolyle et l'acétate de thymyle (première partie).

On suppose depuis longtemps que de tels complexes sont des intermédiaires dans la transposition de FRIES des esters phénoliques. Dans une récente revue sur cette transposition, GERECs [11] n'énumère pas moins de 12 complexes intermédiaires, dont aucun cependant, à notre connaissance, n'a encore été isolé et caractérisé. Nous avons pu montrer (deuxième partie) que le complexe acétate de *p*-tolyle- TiCl_4 est un intermédiaire formé par une réaction réversible dont nous avons déterminé la constante d'équilibre. La réaction de FRIES se poursuit alors par la décomposition de ce complexe selon une loi de premier ordre, le produit final de la transposition étant un complexe de l'hydroxy-2-méthyl-5-acétophénone, dont nous avons déjà décrit la synthèse à partir de la cétone [12].



Première partie: Composés d'addition entre TiCl_4 et quelques acétates phénoliques

Partie expérimentale. - *Produits utilisés.* Acétate de phényle: FLUKA *pract.*, fractionné, Eb. $189^\circ/731$ Torr; acétate de *p*-tolyle: par synthèse, Eb. $89-89,9^\circ/10$ Torr; acétates d'*o*- et de *m*-tolyle: EASTMAN KODAK; acétate de thymyle: par synthèse, Eb. $131^\circ/21$ Torr; tétrachlorure de titane: FLUKA, *purum*, Eb. $132-135^\circ$; tétrachlorure de carbone: séché sur CaCl_2 et distillé; dichloro-1,2-éthane: GIVAUDAN, redistillé sur P_2O_5 , Eb. $81^\circ/734$ Torr.

Mode de préparation des composés d'addition. Les composés étudiés ne semblent pas avoir été décrits jusqu'à présent. Comme ils sont très sensibles à l'humidité, qui les décompose avec libération du composant organique (vérification par spectrométrie IR.), toutes les manipulations ont été effectuées dans une boîte à gants dont l'air est desséché par circulation forcée à travers une tour remplie de silicagel, et par KOH contenu dans une capsule. L'appareillage en verrerie rodée est séché avant son emploi par un séjour prolongé dans la boîte à gants. Il comprend un ballon à sulfoner de 250 ml muni d'un agitateur (Vibromischer), d'un puits à thermomètre, d'une ampoule à robinet et d'un réfrigérant à reflux relié à un tube contenant du CaCl_2 .

50 ml d'une solution 0,8M environ d'ester dans le tétrachlorure de carbone sont introduits dans le ballon et amenés à la température voulue (voir tabl. 1). 50 ml d'une solution de TiCl_4 dans CCl_4 sont ajoutés goutte à goutte sous agitation. La suspension du complexe qui se forme immédiatement (sauf avec l'acétate de thymyle, dont le complexe ne précipite qu'après $\frac{1}{2}$ h environ) est agitée encore une heure, puis le précipité est filtré sur verre fritté à l'abri de l'humidité, lavé trois fois avec CCl_4 , puis séché sous pression réduite.

Nous avons travaillé avec des rapports molaires 2:1, 1:1 et 1:2 d'ester et de TiCl_4 et avons obtenu dans tous les cas les mêmes composés de composition 1:1. Cependant, les résultats analytiques sont les plus satisfaisants en utilisant le rapport 1:2. Avec le rapport 2:1, les spectres IR. du composé solide obtenu montrent la présence d'un peu d'ester non-complexé que nous n'avons pas réussi à éliminer par lavage.

En préparant les complexes à la température de 20° , on obtient des cristaux brun rouge dont l'analyse élémentaire n'est pas satisfaisante. Avec les esters subissant la transposition de FRIES en *ortho*, favorisée par une température élevée, il suffit de travailler à 0° pour obtenir de bons résul-

Tableau 1. *Caractéristiques des composés 1:1 de divers acétates phénoliques avec TiCl₄*

Composé	Com- position	Temp. de pré- paration	Etat physique	F. °C	Analyse élémentaire			
					C	H	Cl	Ti
acétate de phényle- TiCl ₄	1:1	0°	cristaux rouges	85-90 décomp.	calc. 29,48 tr. 29,57	2,47 2,56	43,52 42,8	14,70 14,8
acétate d' <i>o</i> -tolyle- TiCl ₄	1:1	0°	cristaux jaunes	90-98 décomp.	calc. 31,80 tr. 31,98	2,96 2,97	41,71 39,9	14,09 14,0
acétate de <i>m</i> -tolyle- TiCl ₄	1:1	-20°	cristaux rouges	104-106 décomp.	calc. 31,80 tr. 32,74	2,96 3,17	41,71 39,8	14,09 14,1
acétate de <i>p</i> -tolyle- TiCl ₄	1:1	0°	cristaux jaune citron	115-120 décomp.	calc. 31,80 tr. 31,94	2,96 3,10	41,71 40,6	14,09 14,2
acétate de thymyle- TiCl ₄	1:1	-20°	cristaux jaune orange	62-68 décomp.	calc. 37,73 tr. 37,93	4,22 4,34	37,12 36,9	12,54 12,6

tats; mais une température de -20° est nécessaire pour les esters subissant la transposition en *para*, qui s'effectue à une température plus basse qu'en *ortho*.

Analyse élémentaire. C et H: selon PREGL (analyses effectuées par le Dr K. EDER). Ti et Cl: le complexe est décomposé par l'ammoniaque, le précipité est filtré, lavé, calciné à 950° et pesé comme TiO₂. Le chlore est dosé dans le filtrat par argentométrie potentiométrique.

Spectrométrie IR. Les spectres d'absorption IR. ont été enregistrés au moyen des deux spectrophotomètres suivants: PERKIN-ELMER 21 avec prisme et cellules en NaCl, et PERKIN-ELMER 521 à réseaux, cellules en CsBr. Les composés solides étaient dispersés dans le nujol. Nous n'avons pas observé de réaction entre les composés et le nujol ou les plaques de sels obturant les cellules de mesure.

Le tableau 1 indique les caractéristiques des composés 1:1 étudiés.

Spectre IR. et structure des complexes. - Le tableau 2 résume les principales variations de fréquences observées lorsque l'on forme le complexe avec TiCl₄ des acétates phénoliques étudiés. La disparition totale de la bande carbonyle et l'apparition d'une nouvelle bande à environ 1640 cm⁻¹ nous fait penser que l'acide de LEWIS est fixé à l'oxygène acyle par une liaison dative du type $\text{>C=O} \rightarrow \text{A}$ [4] [5]. En effet, dans les complexes des cétones, où il n'y a pas d'ambiguïté concernant l'emplacement de la liaison nouvelle, on observe aussi un abaissement de la fréquence carbonyle. Deux récentes déterminations structurales par les rayons X ont montré que la distance oxygène-accepteur est très courte et la distance carbone-oxygène assez longue dans les complexes chlorure de benzoyle-AlCl₃ [13] et cyclohexanedione-1,4-HgCl₂ [14]. Or, dans ces deux complexes la fréquence carbonyle est abaissée, comme l'ont montré des études effectuées dans notre laboratoire [15].

Tableau 2. *Variation des fréquences carbonyle et ester I lors de la formation de complexes 1:1 de quelques acétates phénoliques avec TiCl₄*

	Fréquence carbonyle (cm ⁻¹)			Bande ester I (cm ⁻¹)		
	ester ^{a)}	complexe ^{b)}	$\Delta\omega$	ester ^{a)}	complexe ^{b)}	$\Delta\omega$
acétate de phényle	1764	1659	-105	1205	1300	+95
acétate d' <i>o</i> -tolyle	1760	1652	-108	1213	1298	+85
acétate de <i>m</i> -tolyle	1766	1642	-124	1208	1300	+92
acétate de <i>p</i> -tolyle	1760	1650	-110	1215	1307	+92
acétate de thymyle	1760	1653	-107	1205	1298	+93

^{a)} Liquide; ^{b)} Dispersion du solide dans le nujol.

L'abaissement $\Delta\omega$ (cm^{-1}) de la fréquence carbonyle des acétates phénoliques étudiés est plus faible que celui des esters aliphatiques ou aromatiques suivants, qui forment aussi avec TiCl_4 des complexes 1:1: benzoate de méthyle, -155 [7]; méthyl-2-benzoate de méthyle, -165 [7]; acétate d'éthyle, -148 [16]; monochloracétate d'éthyle, -132 [16]. Il est par contre tout à fait comparable à celui observé par JAIN & RIVEST [16] pour les complexes 1:1 entre TiCl_4 et les esters chlorés suivants: dichloracétate d'éthyle, -108; trichloracétate d'éthyle, -105; acétate de β -chloréthyle, -98.

La modification de la fréquence de vibration $\text{C}=\text{O}$ lorsque l'oxygène agit comme donneur d'électrons est accompagnée d'une augmentation de l'intensité et de la largeur de cette bande d'absorption. Nous avons pu mesurer l'intensité intégrée apparente pour l'acétate de *p*-tolyle et pour son complexe avec TiCl_4 , en solution dans le dichloréthane. Les valeurs suivantes de l'intensité intégrée apparente B , définie par l'expression

$$B = \frac{1}{c \cdot l} \int_{\text{bande}} \log_{10} \left(\frac{I_0}{I} \right) d\omega$$

ne comportent de correction ni pour les ailes de la bande, ni pour la largeur de la fente spectrale utilisée ($3,5 \text{ cm}^{-1}$):

solution environ 0,1M dans le dichloréthane	$B \left(\frac{l}{\text{mole} \cdot \text{cm}^2} \right)$	largeur de bande à demi-absorption (cm^{-1})
acétate de <i>p</i> -tolyle	$0,95 \cdot 10^4$	20
acétate de <i>p</i> -tolyle- TiCl_4	$2,43 \cdot 10^4$	46

Pour les autres esters nous constatons une augmentation tout à fait comparable, mais la superposition partielle d'autres bandes du spectre rend une mesure exacte difficile. L'augmentation de l'intensité traduit une augmentation de la variation du moment de dipôle au cours de la vibration de la liaison carbonyle affaiblie et confirme encore que c'est bien ce groupe carbonyle qui agit comme donneur.

La fréquence généralement attribuée à la vibration $\text{C}-\text{O}$ (bande I des esters) se retrouve très intense dans tous les esters examinés, vers 1205 cm^{-1} , comme indiqué par BELLAMY [17]. Elle ne se trouve plus dans les complexes; en revanche il apparaît une forte bande d'absorption vers 1300 cm^{-1} . Comparons cette variation $\Delta\omega$ (cm^{-1}) avec les élévations de la fréquence «e» dans les acétophénones (AcPh) (notation de KOHLRAUSCH pour la fréquence liée à la vibration antisymétrique de la chaîne $\text{C}-\text{C}-\text{C}$) et de la fréquence de la bande I d'autres esters, lors de la formation de complexes avec TiCl_4 : acétophénone, +36 [18]; *p*-méthylacétophénone, +27 [18]; benzoate de méthyle, +46 [19]; méthyl-2-benzoate de méthyle, +85 [7]; diméthyl-2,6-benzoate de méthyle, +65 [7]; triméthyl-2,4,6-benzoate de méthyle, +65 [7]. JAIN & RIVEST [16] n'ont malheureusement pas pu localiser cette fréquence dans les spectres de leurs esters chlorés.

Alors que la faible variation dans le cas des cétones peut être expliquée par un effet de masse [6], la variation plus importante dans le cas des esters ne peut être comprise que si l'on admet que l'effet attracteur de l'acide de LEWIS se transmet jusqu'à l'oxygène éther et que les électrons libres de ce dernier viennent renforcer la liaison $\text{C}-\text{O}$. Le calcul des fréquences d'un modèle simplifié du benzoate de méthyle

[19] auquel on ajoute simplement une masse liée à l'oxygène carbonyle fait apparaître une élévation de l'ordre de 20 cm^{-1} de la fréquence I de l'ester. Il faut augmenter la constante de force de cette liaison d'environ 10% (de 4,8 à 5,3 millidynes/Å) pour obtenir un résultat en accord avec la valeur expérimentale (corrigée pour une perturbation due à une fréquence $\delta(\text{C-H})$ du noyau benzénique). Il est intéressant de noter les contributions énergétiques des différentes liaisons et déformations aux deux fréquences C=O et ester I calculées par TORRE [19] d'après un modèle simplifié:

Benzoate de méthyle

1719,4 cm^{-1}	C=O	82,5%	1282,6 cm^{-1}	C-O	40,4%
	Ph-C	7,3%		O-CH ₃	25,7%
	C-O	7,6%		Ph-C	23,1%
				O-C-O	6,2%

Benzoate de méthyle - TiCl₄

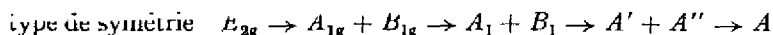
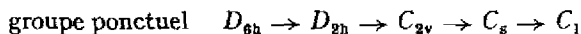
1624,1 cm^{-1}	C=O	75,0%	1326 cm^{-1}	C-O	42,8%
	Ph-C	4,9%		O-CH ₃	16,4%
	C-O	11,5%		Ph-C	25,5%

La résonance non-accidentelle a souvent été observée entre la fréquence carbonyle d'un complexe d'addition et une fréquence benzénique voisine. Citons les cas suivants:

composé	fréquence C=O		résonne avec fréquences benzéniques
	obs.	corr.*	
benzoate de méthyle-TiCl ₄ solide	1565	-	1595, 1610 [7]
<i>p</i> -NO ₂ AcPh-TiCl ₄ dans CH ₂ Cl ₂	1642	1636	1602 [20]
<i>p</i> -MeAcPh-TiCl ₄ solide	1550	1557	1578, 1608 [20]

corr.*: fréquence calculée pour absence de résonance [20].

Dans les composés que nous avons examinés on ne constate pas de telles interactions, bien que la fréquence carbonyle ne diffère de la fréquence benzénique que d'environ 35 cm^{-1} , comme dans les exemples cités. L'absence de cette résonance n'est pas due à une incompatibilité de symétrie. Il est maintenant établi [21] que les quatre fréquences des dérivés benzéniques entre 1650 et 1450 cm^{-1} sont caractéristiques du noyau. Les deux fréquences les plus élevées sont du type de symétrie E_{2g} dans le benzène [22], mais la dégénérescence est levée par substitution sur le noyau [23]:



Dans l'hypothèse que le groupe ester est coplanaire avec le noyau, ou dans un plan perpendiculaire au noyau pour les dérivés *para*, les esters ont la symétrie C_s dans laquelle E_{2g} est résolu en A' et A'' . Une des composantes sera donc nécessairement du même type de symétrie que la vibration de valence C=O, qui ne peut être que du type A' : la résonance n'est pas exclue. Si la molécule n'a aucun élément de symétrie, toutes les vibrations sont du même type de symétrie A et la résonance pourrait se produire.

Si donc la résonance n'est pas observée, c'est que la liaison mécanique des deux vibrations est trop lâche. Ceci peut s'expliquer par le fait qu'il y a deux liaisons chimiques entre le groupe carbonyle et le noyau, alors que dans les exemples de résonance cités il n'y en a qu'une; la non-planéité très probable de la molécule (impossibilité de construire un modèle BRIEGLER-STUART plan) doit aussi fortement gêner le couplage mécanique.

Deuxième partie: Réarrangement de FRIES de l'acétate de *p*-tolyle

Les études cinétiques du réarrangement de FRIES de l'acétate de *p*-tolyle entreprises par CULLINANE et collaborateurs [24] [25] reposaient sur la séparation chimique des constituants obtenus par décomposition du mélange réactionnel. Ce procédé, s'il peut donner des indications sur la cinétique de la réaction, ne renseigne pas sur la nature ou l'évolution des éventuels complexes intermédiaires. CULLINANE a montré que le réarrangement était contrôlé par une réaction du premier ordre, d'où il a conclu que l'ester et l'acide de LEWIS se combinaient très rapidement et irréversiblement et que le complexe ainsi formé se décomposait selon une loi du premier ordre.

En examinant par spectrométrie IR. le mélange réactionnel acétate de *p*-tolyle et $TiCl_4$ dans le dichloro-1,2-éthane, nous avons observé la formation réversible du complexe ester- $TiCl_4$ décrit plus haut, la cinétique de sa disparition et la nature du produit final du réarrangement de FRIES.

Partie expérimentale. - *Produits utilisés.* Acétate de *p*-tolyle et dichloro-1,2-éthane: voir p. 487; azote: débarrassé de traces d'oxygène par passage sur catalyseur BTS réduit (BASF).

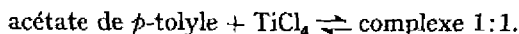
Appareillage. Ballon muni d'un réfrigérant, d'une pipe à gaz, d'un thermomètre, d'un agitateur et d'un tube permettant d'aspirer la solution dans une burette à piston, d'où elle est refoulée à travers la cellule de mesure IR. vers le ballon. Cellule de mesure: fenêtres en NaCl, thermostatisée par circulation d'eau, possibilité de faire circuler le liquide examiné à travers la cellule. Spectrophotomètre IR.: PERKIN-ELMER modèle 21. Les spectres ont été enregistrés avec le programme de fente 927, réponse 1, qui donne une fente spectrale d'environ $3,5\text{ cm}^{-1}$ à 1600 cm^{-1} .

Préparation et conditions expérimentales. 50 ml d'une solution contenant une quantité équivalente de $TiCl_4$ dans le dichloréthane sont ajoutés à environ 5 g (0,03 mole) d'acétate de *p*-tolyle dans 250 ml du même solvant. Le mélange est agité et thermostatisé ($\pm 0,1^\circ$), puis conduit périodiquement dans la cellule IR., également thermostatisée ($\pm 0,3^\circ$), où il est spectrographié. Pour l'expérience d'équilibre, la température est d'abord augmentée de 20° à 25° , puis à 60° , pour être ensuite de nouveau portée à 25° . Les essais de cinétique ont été effectués à 60° , sous trois conditions différentes: a) avec barbotage d'oxygène dans la solution; b) avec barbotage d'azote exempt d'oxygène; c) sans barbotage de gaz, le ballon étant relié à l'atmosphère par l'intermédiaire d'un tube placé sur le réfrigérant et contenant du $CaCl_2$.

Toutes les réactions ont été effectuées dans le dichloréthane. Le nitrobenzène est un meilleur solvant pour le complexe ester- $TiCl_4$ et la réaction de FRIES s'y déroule plus rapidement. mais il forme lui-même un complexe avec $TiCl_4$ [26]. Le spectre IR. du nitrobenzène présente en outre des bandes d'absorption dans la région 1600 cm^{-1} , alors que celui du dichloréthane n'en a pas.

Résultats et discussion. - *Constante d'équilibre de la réaction de formation du complexe.* Le complexe 1:1 entre l'acétate de *p*-tolyle et $TiCl_4$ se forme immédiatement en mélangeant les constituants; il reste en solution dans le dichloréthane pour les concentrations d'environ 0,1M que nous avons utilisées. Le spectre IR. montre qu'il s'agit bien du complexe 1:1 décrit plus haut. La fréquence carbonyle perturbée se trouve à 1657 cm^{-1} , l'augmentation de 7 cm^{-1} de la fréquence par rapport à celle de l'état solide peut s'expliquer par l'effet du solvant.

La réaction de formation du complexe n'est pas irréversible comme le supposait CULLINANE [25]. Lorsqu'on chauffe la solution du complexe à 60°, l'intensité de la bande carbonyle de l'ester augmente, puis diminue de nouveau rapidement pour reprendre sa valeur initiale lorsqu'on refroidit la solution. La mesure de l'intensité des bandes carbonyle de l'ester et du complexe permet de calculer la constante d'équilibre de la réaction:



A 20°, avec une quantité biéquivalente de TiCl_4 , le complexe est très peu dissocié, et l'on peut, en première approximation, évaluer la concentration du complexe à celle de l'ester introduit dans la solution, ce qui permet de calculer le coefficient d'extinction molaire de la bande carbonyle 1657 cm^{-1} du complexe, ϵ_C . Pour l'ester, ϵ_E est mesuré avec des solutions ne contenant pas de TiCl_4 . Les mesures de la densité optique D des bandes carbonyle de l'ester et du complexe, par la méthode de la ligne de base, permettent alors de calculer les concentrations des deux corps à 25 et à 60°, en admettant la validité de la loi de BEER. Comme nous avons utilisé une quantité biéquivalente de TiCl_4 , on doit poser:

$$[\text{TiCl}_4] = 2 [\text{ester}] + [\text{complexe}],$$

ce qui nous donne la troisième valeur nécessaire pour calculer la constante d'équilibre

$$K = \frac{[\text{complexe}]}{[\text{ester}] [\text{TiCl}_4]}.$$

L'expérience montre que l'établissement de cet équilibre est beaucoup plus rapide que la réaction de réarrangement du complexe.

Le tableau 3 donne les valeurs utilisées pour calculer la constante d'équilibre. La variation de l'enthalpie ΔH° au cours de la réaction de formation du complexe, supposée constante dans l'intervalle de température considéré, et les valeurs thermodynamiques ΔG° et ΔS° sont données dans le tableau suivant:

Tableau 3. Valeurs pour le calcul des constantes d'équilibre de la réaction de formation du complexe 1:1 acétate de *p*-tolyle - TiCl_4

Solvant: dichloro-1,2-éthane; rapport initial: ester/ $\text{TiCl}_4 = 1/2$; épaisseur de la solution: $1,05 \cdot 10^{-2}$ cm; fente spectrale: 3,5 cm^{-1} . $\epsilon_E = 392 \pm 12 \text{ l} \cdot \text{mole}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ à 1752 cm^{-1} ; $\epsilon_C = 584 \pm 18 \text{ l} \cdot \text{mole}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ à 1657 cm^{-1}

T (°K)	D_E	[Ester] (mmole \cdot l $^{-1}$)	D_C	[Complexe] (mmole \cdot l $^{-1}$)	K (l \cdot mole $^{-1}$)
$298 \pm 0,3$	$0,010 \pm 0,001$	$2,4 \pm 0,4$	$0,655 \pm 0,003$	107 ± 6	400 ± 80
$333 \pm 0,3$	$0,040 \pm 0,001$	$9,7 \pm 0,7$	$0,580 \pm 0,003$	95 ± 5	85 ± 10

La variation d'entropie est négative, comme on peut s'y attendre pour une réaction dans laquelle le nombre des molécules diminue. La variation relativement faible de l'enthalpie peut surprendre lorsqu'on la compare à celle d'environ -16 Kcal trouvée par OLOFSSON [27] pour la formation de complexes d'addition entre SbCl_5 et divers esters aliphatiques. Nous pouvons cependant faire remarquer que TiCl_4 est

en général un acide de LÉWIS plus faible que SbCl_5 [28] et que l'acétate de *p*-tolyle est un donneur relativement faible, comme le montre la comparaison des modifications de fréquence carbonyle de complexes de différents esters (voir plus haut).

Tableau 4. Valeurs thermodynamiques pour la réaction de formation du complexe 1:1 acétate de *p*-tolyle - TiCl_4

T (°K)	K ($\text{l} \cdot \text{mole}^{-1}$)	$\overline{\Delta H}^\circ$ (Kcal)	ΔG° (Kcal)	ΔS° (U.E.)
$298 \pm 0,3$	400 ± 80		$-3,5 \pm 0,2$	
$333 \pm 0,3$	85 ± 10	$-8,6 \pm 1,8$	$-2,9 \pm 0,1$	-17 ± 6

Cinétique de la disparition du complexe acétate de p-tolyle-TiCl₄. Nous avons mesuré la diminution au cours du temps de l'intensité de la bande carbonyle perturbée du complexe acétate de *p*-tolyle-TiCl₄. La densité optique est mesurée par la méthode de la ligne de base. La figure 1 montre les points expérimentaux pour différents essais et les droites de régression $\log D = a + bt$, l'erreur sur le temps t étant considérée comme nulle. Le tableau 5 donne les caractéristiques de ces droites de régression, ainsi que le seuil fiduciaire P (permettant d'affirmer que les coefficients de régression

Tableau 5. Caractéristiques des droites de régression

essais (température: 60°)	b (h^{-1})	a	r	P	$s_{\log D, t}$	N
a) barbotage O_2	$-1,93 \cdot 10^{-2}$	-0,331	0,9976	< 0,001	0,014	8
b) barbotage N_2	$-1,93 \cdot 10^{-2}$	-0,420	0,9992	< 0,001	0,012	7
c) sans barbotage	$-0,71 \cdot 10^{-2}$	-0,400	0,9880	< 0,001	0,010	10

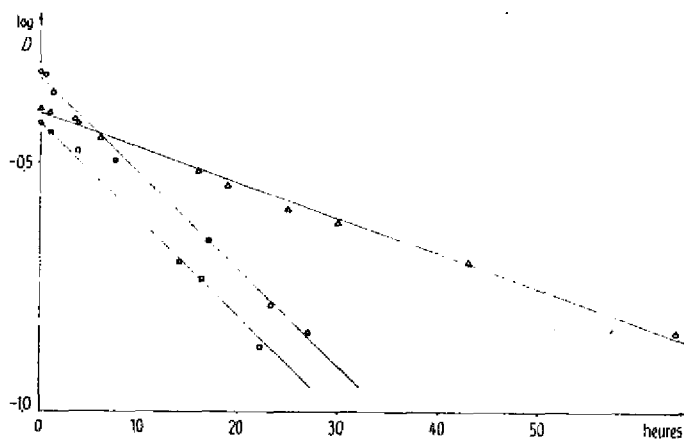


Fig. 1. Variation de l'intensité de la bande carbonyle du complexe acétate de *p*-tolyle-TiCl₄ au cours du réarrangement de FRIES à 60° dans le dichloro-1,2-éthane. Droites de régression: $\log D = a + bt$

- expérience avec barbotage de O_2
- expérience avec barbotage de N_2
- △ expérience sans barbotage

τ ne sont pas différents de zéro [29]), $s_{\log D, t}$ qui est l'écart standard de $\log D$, et le nombre N de points expérimentaux.

Les bonnes corrélations linéaires permettent de conclure que le réarrangement du complexe ester-TiCl₄ suit une loi du premier ordre dans les conditions de nos essais, et que l'équilibre entre l'ester, TiCl₄ et le complexe, qui précède le réarrangement, ne modifie pas de façon sensible l'ordre de la réaction.

La pente de la droite $\log D = a + bt$ nous permet de calculer la constante de vitesse en employant la relation $k = -2,303 b$. La précision sur k peut être obtenue en tenant compte de l'écart standard de $\log D$ qui détermine l'écart de b (tabl. 6).

Tableau 6. Constantes de vitesse et périodes pour la transformation du complexe acétate de *p*-tolyle-TiCl₄ dans le dichloro-1,2-éthane à 60°

expérience	b (h ⁻¹)	k (h ⁻¹)	période (h)
a) barbotage O ₂	$-(1,93 \pm 0,09) \cdot 10^{-2}$	$4,4 \pm 0,2 \cdot 10^{-2}$	15
b) barbotage N ₂	$-(1,93 \pm 0,08) \cdot 10^{-2}$	$4,4 \pm 0,2 \cdot 10^{-2}$	15
c) sans barbotage	$-(0,71 \pm 0,04) \cdot 10^{-2}$	$1,6 \pm 0,1 \cdot 10^{-2}$	43

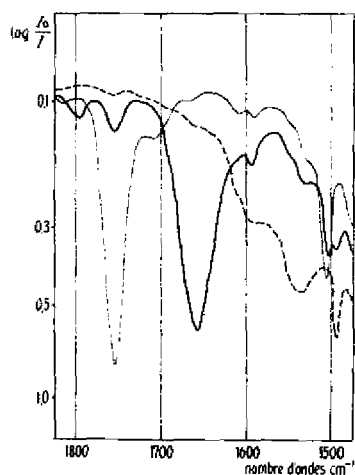


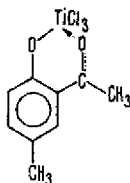
Fig. 2. Spectres pris au cours du réarrangement de FRIES de l'acétate de *p*-tolyle avec TiCl₄ à 60° dans le dichloroéthane

— — — ester non-complexé
 — — — début de la réaction
 - - - fin de la réaction

Il ressort de ce tableau que la nature du gaz de barbotage n'a pas d'influence sur la cinétique de la réaction. Il est donc probable que le barbotage ne fait qu'entraîner le gaz chlorhydrique formé au cours de la réaction, gaz qui aurait pour effet de ralentir la réaction, comme le montre l'expérience sans barbotage. Ces observations sont en accord avec les hypothèses et les expériences de GERBES [30] selon lesquelles HCl provoque la réaction intermoléculaire. Or, pour l'acétate de *p*-tolyle, le réarrangement en *para* n'est pas possible, la réaction intermoléculaire se fait donc aussi en *ortho*, mais au détriment de la réaction intramoléculaire, plus rapide à la température de 60°.

Les modifications spectrales au cours de la réaction sont qualitativement les mêmes pour toutes les expériences. La disparition de la bande carbonyle du complexe est accompagnée par les modifications suivantes du spectre IR:

1) apparition d'une nouvelle bande large à 1535 cm^{-1} avec un fort épaulement de 1580 à 1600 cm^{-1} (voir fig. 2). Nous pouvons attribuer ces bandes au complexe formé par l'hydroxy-2-méthyl-5-acétophénone et TiCl_4 , dont le spectre à l'état solide dans le nujol présente des bandes à 1541 , 1580 et 1607 cm^{-1} [28]. Le caractère arrondi des pics d'absorption laisse penser qu'il s'agit d'une suspension très fine et d'un dépôt sur les fenêtres de la cellule; une fois filtrée et séchée, la substance est d'ailleurs insoluble dans le dichloréthane et en tous points semblable (F, analyse, spectre IR.) au complexe préparé à partir de l'hydroxy-2-méthyl-5-acétophénone avec TiCl_4 pour lequel nous avons [12] proposé la structure



2) apparition, puis disparition d'une petite bande d'absorption à 1798 cm^{-1}

3) remplacement progressif des bandes 1505 , 807 , 1370 et 1190 par les bandes 1495 , 818 , 1390 et 1218 cm^{-1} . Les deux premières bandes sont fines et intenses (voir fig. 2 pour la variation de 1505 à 1495), les deux derniers changements sont partiellement masqués par des bandes d'absorption du solvant, mais ressortent nettement en travaillant avec une cellule de compensation.

Nos résultats ne nous permettent pas de trancher la question du mécanisme du réarrangement, mais un réarrangement direct intramoléculaire paraît le plus probable, en accord avec l'effet de HCl et selon les hypothèses de GERECs. Nous n'avons jamais observé une bande d'absorption située vers 2200 cm^{-1} , caractéristique d'un ion acétylium [31] provenant d'une scission du complexe de l'ester; cependant, cet ion pourrait être présent à de très faibles concentrations, explicables par sa très forte réactivité.

Les auteurs expriment leur reconnaissance au FONDS NATIONAL SUISSE DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE, qui a mis à la disposition du laboratoire le spectromètre PERKIN-ELMER 521, ainsi qu'au BATTELLE MEMORIAL INSTITUTE, à Genève, qui a octroyé une bourse d'études à l'un de nous (J. G.).

SUMMARY

The authors describe the syntheses of 1:1 adducts of some phenolic acetates with TiCl_4 , where the carbonyl oxygen atom is shown to be the donor atom of the esters. Study of the FRIES rearrangement of *p*-tolyl acetate reveals the reversible formation of such a 1:1 adduct of the ester with TiCl_4 , followed by the disappearance of this complex by a first order reaction, the final product of the rearrangement being a cyclic complex between 2-hydroxy-5-methyl-acetophenone and TiCl_4 with elimination of HCl .

Laboratoire de Chimie Physique,
Université de Genève

BIBLIOGRAPHIE

- [1] XXV^e commun.: G. OULEVEY & B. P. SUSZ, *Helv.* **48**, 1965 (1965).
[2] E. DEMARÇAY, *Bull. Soc. chim. France* [2] **20**, 127 (1873).
[3] M. F. LAPPERT, *J. chem. Soc.* **1961**, 817.
[4] B. P. SUSZ & P. CHALANDON, *Helv.* **41**, 1332 (1958); B. P. SUSZ & A. LACHAVANNE, *Helv.* **41**, 634 (1958).
[5] A. TERENCE, V. FILIMONOV & D. BYSTROV, *Izvestia Akad. Nauk SSSR, sér. phys.* **22**, 1100 (1958).
[6] D. CASSIMATIS & B. P. SUSZ, *Helv.* **43**, 852 (1960).
[7] B. MORI, J. GÖHRING, D. CASSIMATIS & B. P. SUSZ, *Helv.* **45**, 77 (1962).
[8] H. BOWLUS & J. A. NIEUWALD, *J. Amer. chem. Soc.* **53**, 3835 (1931).
[9] O. J. GRUMMIT, M. A. Thesis, Western Reserve Univ. Cleveland (Ohio) 1934.
[10] G. PERRIER, C. r. hebd. Séances Acad. Sci. **176**, 1140 (1893); *Bull. Soc. chim. France* [3] **9**, 1049 (1893); J. W. WALKER & A. SPENCER, *J. chem. Soc.* **85**, 1106 (1904).
[11] A. GERECs dans «Friedel Crafts and Related Reactions», G. A. OLAH ed., Vol. III, part I, p. 499, Interscience, New York 1964.
[12] J. GÖHRING, G. P. ROSSETTI & B. P. SUSZ, *Helv.* **46**, 2639 (1963).
[13] S. E. RASMUSSEN & N. C. BROCH, *Chem. Commun.* **13**, 289 (1965).
[14] P. GROTH & O. HASSEL, *Acta chim. scand.* **18**, 1327 (1964).
[15] B. P. SUSZ & D. CASSIMATIS, *Helv.* **44**, 395 (1961); G. P. ROSSETTI, communication privée.
[16] S. C. JAIN & R. RIVEST, *Canad. J. Chemistry* **40**, 2243 (1962).
[17] L. J. BELLAMY, «The IR. Spectra of Complex Molecules», 2nd Ed., Methuen, London 1958.
[18] G. P. ROSSETTI & B. P. SUSZ, *Helv.* **47**, 289 (1964).
[19] B. TORRE-MORI, Thèse N° 1374, Université de Genève, 1964.
[20] G. P. ROSSETTI & B. P. SUSZ, *Helv.* **47**, 299 (1964).
[21] M. L. JOSIEN & J. M. LEBAS, *Bull. Soc. chim. France* **1956**, 57.
[22] A. DEPAIGNE-DELAY & J. LECOMTE, *J. Physique Radium* **7**, 38 (1946); C. R. BAILEY & coll., *J. chem. Soc.* **1946**, 222, 229.
[23] G. HERZBERG, *Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules*, van Nostrand, New York 1945.
[24] N. M. CULLINANE, B. F. R. EDWARDS & V. V. BAILEY-WOOD, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas* **79**, 1174 (1960); N. M. CULLINANE, R. A. WOOLHOUSE & B. F. R. EDWARDS, *J. chem. Soc.* **1961**, 3842.
[25] N. M. CULLINANE & B. F. R. EDWARDS, *J. chem. Soc.* **1957**, 3016.
[26] P. GAGNAUX, D. JANJIC & B. P. SUSZ, *Helv.* **41**, 1322 (1958).
[27] G. OLOFSSON, *Acta chim. scand.* **18**, 11 (1964).
[28] B. P. SUSZ, *Chem. Engng. News*, **1965**, 31 May, p. 97.
[29] *Documenta GEIGY, Wissenschaftliche Tabellen*, 6e éd., p. 61, Bâle 1960.
[30] A. GERECs & M. WINDHOLZ, *Acta chim. Acad. Sci. hung.* **8**, 295 (1955), cité dans [11].
[31] B. P. SUSZ & J.-J. WUHRMANN, *Helv.* **40**, 971 (1957).
-