

268. Etude des composés d'addition d'acides de LEWIS, XXXVII [1]
Composés d'addition de quelques quinones avec $TiCl_4$, et relation
entre les fréquences carbonyle
et diverses grandeurs physicochimiques

par **R. Giallonardo**

Institut de chimie physique de l'Université de Genève

(20 IX 71)

Summary. 1:1 or 1:2 solid stoichiometric adducts of $TiCl_4$ with anthraquinone-1,4, anthraquinone-1,2, naphtacenequinone-5,12, pentacenequinone-6,13 have been prepared. The very important lowering $\Delta\omega(C=O)$ of the respective IR. carbonyl frequencies, ranging from -160 to -100 cm^{-1} , shows that the acceptor is linked by a dative bond to the carbonyl oxygen atom acting as donor. On the basis of calculations and various considerations, the reduction of the C=O double bond character is confirmed. Linear relations are found to exist between the oxydo-reduction or the polarographic reduction potential of the quinones, and their antisymmetric $\omega_a(C=O)$ frequencies, the values of $\Delta\omega$, and the O \rightarrow Ti vibrations, respectively.

1. Introduction. – Au cours de l'étude spectrométrique infrarouge des composés d'addition de l'antraquinone-9,10 et de l'anthrone avec divers acides de *Lewis* ($TiCl_4$, $SbCl_5$, $ZrCl_4$, $SnCl_4$, $AlCl_3$, $ZnCl_2$) [1], et de la benzoquinone-1,4 avec $TiCl_4$ [2], nous avons pu prouver la présence d'une liaison covalente dative entre l'oxygène du groupe carbonyle et le métal de l'accepteur électronique, par l'abaissement important de la fréquence carbonyle qu'on observe. Nous avons maintenant complété cette recherche par l'étude de nouveaux composés d'addition du tétrachlorure de titane avec les anthraquinone-1,4, anthraquinone-1,2, naphtacènequinone-5,12, pentacènequinone-6,13. En outre, nous avons étudié les relations entre les fréquences carbonyle des quinones et de leurs composés d'addition et diverses grandeurs physicochimiques des quinones.

2. Partie expérimentale

2.1. *Préparation des composés d'addition.* Les composés d'addition étant très sensibles à l'humidité, toutes les manipulations les impliquant ont été effectuées dans une cage à gants. Ils ont été préparés selon le mode opératoire décrit dans [1] et [2], avec le chlorure de méthylène comme solvant, sauf dans le cas du composé d'addition de l'antraquinone-1,2 avec $TiCl_4$; ce composé, soluble dans CH_2Cl_2 , a été préparé dans CCl_4 de façon à l'obtenir également comme précipité.

2.2. *Provenance et constantes physiques des produits utilisés.* Produits décrits dans [1] et [2]; de plus: *Anthraquinone-1,4*, cristaux orange, F. 222–223°, synthétisée d'après *Cava* et coll. [3]. – *Anthraquinone-1,2*, cristaux orange, F. 189–190°, synthétisée d'après *Dienel* [4]. – *Naphtacènequinone-5,12*, aiguilles jaune pâle, F. 289–290°, synthétisée d'après *Cava* et coll. [3]. – *Pentacènequinone-6,13*, cristaux jaune d'or, F. 330°, synthétisée d'après *Ried & Anthöfer* [5]. – *Tétrachlorure de carbone*, *Merck*, pour analyse.

2.3. *Spectre d'absorption infrarouge.* L'appareillage et les techniques utilisés pour l'enregistrement des spectres ont été décrits dans les notes [1] et [2].

2.4. *Analyse élémentaire des composés d'addition.* Le carbone et l'hydrogène ont été dosés selon Pregl¹⁾; le chlore, par potentiométrie argentométrique; le titane, par gravimétrie de TiO₂.

2.5. *Stoechiométrie et propriétés physiques des composés d'addition avec TiCl₄:* voir tableau 1.

Tableau 1. *Stoechiométrie, couleur et température de décomposition des composés d'addition étudiés*

Composé d'addition	Analyse élémentaire				Couleur, temp. de décomp.	
	% C	% H	% Cl	% Ti		
Anthraquinone-1,4·2TiCl ₄ (AQ-1,4·2TiCl ₄)	Calc.	28,59	1,36	48,27	16,30	violet intense déc. dès 35°
	Tr.	28,91	1,58	45,3	16,7	
Anthraquinone-1,2·TiCl ₄ (AQ-1,2·TiCl ₄)	Calc.	42,22	2,01	35,64	12,03	violet intense déc. dès 60°
	Tr.	39,79	2,18	33,6	13,1	
Naphtacènequinone-5,12·2TiCl ₄ (NCQ-5,12·2TiCl ₄)	Calc.	33,88	1,56	44,49	15,03	bordeaux déc. dès 80°
	Tr.	34,5	1,76	42,1	15,19	
Pentacènequinone-6,13·2TiCl ₄ (PCQ-6,13·2TiCl ₄)	Calc.	38,40	1,74	41,26	13,93	rouge-brun déc. > 200°
	Tr.	36,38	1,68	40,4	13,95	

3. Etude des Fréquences carbonyle dans les spectres IR. des anthraquinone-1,4, anthraquinone-1,2, naphtacènequinone-5,12, pentacènequinone-6,13 (spectres dans KBr, voir fig. 1)

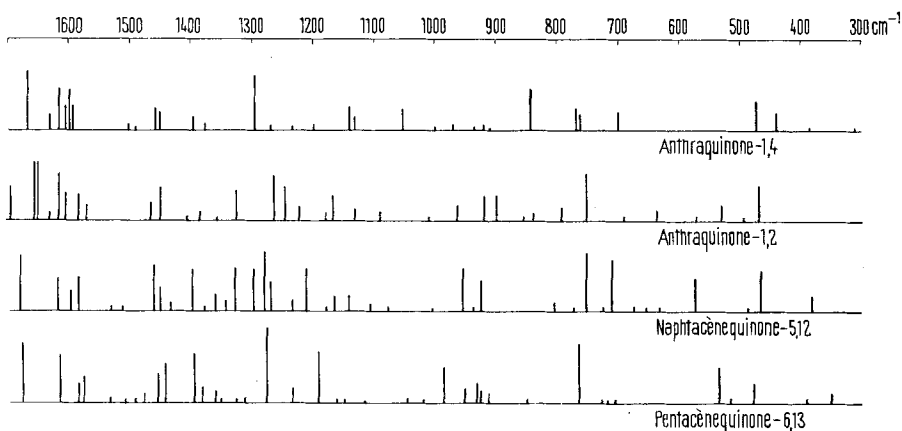


Fig. 1. *Spectre infrarouge des quinones étudiées (état solide) (schémas de Kohlrausch)*

3.1. *Vibrations de valence carbonyle ω (C=O)* (voir tableau 2). 3.1.1. *Interprétation des spectres d'absorption IR.* Les axes ont été choisis suivant la notation recommandée par Mulliken [6], z étant l'axe de symétrie passant par le plus grand nombre d'atomes, et x , l'axe de symétrie perpendiculaire au plan de la molécule.

3.1.1.1. *Anthraquinone-1,4 (AQ-1,4).* La molécule isolée répond à la symétrie C_{2v} . A notre connaissance seule la fréquence carbonyle n'a été observée qu'en IR. (1674 cm⁻¹ en solution dans CHCl₃ [7]).

1) Dosages effectués au Laboratoire de Chimie Analytique par le Dr K. Eder que nous tenons à remercier.

Tableau 2. Valeurs des fréquences carbonyle obtenues en IR. dans ce travail (état solide) et par divers auteurs (cm⁻¹)

Quinone	AQ-1,4	AQ-1,2	NCQ-5,12	PCQ-6,13
Ce travail (pastille KBr)	1670	1665	1682	1677
Littérature [réf.] (dans CCl ₄)	1674 [7]	–	1682 [12]; 1679 [12]	1680 [12]

Les deux vibrations de valence C=O doivent être actives en IR., l'une totalement symétrique ω_s (représentation A₁), l'autre antisymétrique ω_a par rapport à l'axe principal C₂^z et au plan σ^z (B₂). Ces deux vibrations de valence se traduisent dans notre spectre par une bande intense 1670 cm⁻¹ (B₂) comportant un faible épaulement à 1658 cm⁻¹ (A₁). On peut comparer ce résultat avec ceux de *Pecile* et coll. [8] pour la naphthoquinone-1,4 (groupe C_{2v}), où les deux vibrations de valence donnent une bande de forte intensité 1672 cm⁻¹ (B₂) et un faible épaulement à 1662 cm⁻¹ (A₁), alors que *Singh & Singh* [9] décrivent une bande de forte intensité 1655 cm⁻¹ comportant un épaulement à 1675 cm⁻¹.

Il semble donc que la présence de la vibration symétrique ω_s (C=O) ne soit indiquée en IR., dans certains de ces composés quinoniques, que par l'apparition d'un épaulement dans la bande principale correspondant à B₂.

3.1.1.2. *Anthraquinone-1,2* (AQ-1,2). D'après le spectre électronique, *Chitcheglava* et coll. [10] pensent que cette molécule n'est pas plane. Le spectre IR. a été donné par *Boldt* [11]. Les vibrations de valence des groupes carbonyle se traduisent dans notre spectre IR. (pastille de KBr) par une bande de très forte intensité comportant 2 maxima, l'un à 1665 cm⁻¹ avec épaulement à 1658 cm⁻¹, l'autre à 1655 cm⁻¹. Nous ne notons cependant, en solution dans CH₂Cl₂ (tableau 4), qu'un seul maximum à 1668 cm⁻¹ avec épaulements à 1660 et 1653 cm⁻¹; il est possible que l'épaulement 1655 cm⁻¹ soit une bande de combinaison dont l'intensité est plus élevée dans le spectre de l'anthraquinone-1,2 à l'état solide. La molécule possédant au maximum un plan de symétrie (groupe C_s) et les deux vibrations C=O devant être observables en IR., nous attribuerons la bande carbonyle de très forte intensité 1665 cm⁻¹ à la vibration carbonyle dont la variation du moment de dipôle est la plus marquée, et l'épaulement 1658 cm⁻¹ à l'autre vibration de valence.

3.1.1.3. *Naphtacènequinone-5,12* (NCQ-5,12). La vibration de valence C=O a été étudiée par *Josien* et coll. [12]. La symétrie de la molécule étant au maximum C_{2v}, deux fréquences carbonyle devraient apparaître dans le spectre IR. Nous n'observons cependant qu'une bande de très forte intensité, 1682 cm⁻¹.

3.1.1.4. *Pentacènequinone-6,13* (PCQ-6,13). Nous attribuons la bande de très forte intensité 1677 cm⁻¹ à la vibration carbonyle ω_a (C=O), en accord avec les résultats de *Josien* et coll. [12].

Dans le tableau 5 on trouvera les attributions que nous proposons pour certaines des fréquences fondamentales des anthraquinone-1,4 et anthraquinone-1,2, par comparaison avec celles de l'anthraquinone-9,10 [1].

3.2.2. *Fréquences carbonyle et structure électronique de la liaison C=O.* – 3.2.2.1. *Indice de liaison π et fréquence carbonyle.* Le potentiel d'oxydo-réduction peut être relié à la différence des énergies de résonance R_{QH_2} de l'hydroquinone et R_Q de la quinone correspondante [7] [13]. Le calcul de ces énergies de résonance, effectué par la méthode LCAO, a permis notamment de déterminer le potentiel d'oxydo-réduction de PCQ-6,13 ($E_0 = 0,05$ V [14]). La valeur R_Q attribuée aux quinones représente le gain d'énergie dû à la délocalisation des électrons π des liaisons C=O et des cycles aromatiques. Par rapport à BQ-1,4, cette délocalisation est moins accentuée dans les quinones polycycliques [15], ce qui s'exprime par l'augmentation du caractère de double liaison des groupes C=O (mesuré par l'indice de liaison π , $P_{C=O}$) (tableau 3).

Tableau 3. *Potentils d'oxydo-réduction E_0 , de réduction polarographique $E_{1/2}$, indices de liaison π $p_{C=O}$ et fréquences carbonyle des quinones étudiées*

Quinone	E_0 (V)	$p_{C=O}$ [7]	$E_{1/2}$ (V) [17] et [18]	$\omega(C=O)$ (cm^{-1})
BQ-1,4	0,715	0,880	0,33	1657
AQ-1,2	0,490	–	0,12	1665
AQ-1,4	0,401	0,880	0,027	1670
AQ-9,10	0,154	0,885	–0,240	1681
NCQ-5,12	–	0,883	–0,345	1682
PCQ-6,13	0,05 [14]	0,882	–0,447	1677

Josien et coll. [16] ont montré qu'une relation pratiquement linéaire existe entre indices de liaison $P_{C=O}$ et fréquences carbonyle des benzoquinone-1,4, naphthoquinone-1,4 et anthracènequinone-9,10. Les indices de liaison ont été ensuite recalculés par Deschamps [7] (tableau 3). Avec les valeurs de Deschamps, notre série quinonique ne vérifie pas cette relation linéaire, car $p_{C=O}$ est bien lié à la constante de force F (C=O) (voir 3.3.4), mais l'énergie potentielle de la fréquence carbonyle ω_a (C=O) n'est pas entièrement due aux vibreurs C=O; nous avons calculé que la contribution des liaisons C=O est de 79% pour l'énergie potentielle de ω_a (C=O) = 1653 cm^{-1} pour la benzoquinone-1,4 [2].

3.2.2.2. *Relation entre les potentiels d'oxydo-réduction et les fréquences carbonyle.* La diminution de la différence ($R_{QH_2} - R_Q$) entraîne donc une diminution du potentiel d'oxydo-réduction et une augmentation de l'indice de liaison $P_{C=O}$; d'autre part, la constante de force de la liaison C=O étant fonction de l'indice de liaison $p_{C=O}$ (voir § 5) il est possible de relier la fréquence carbonyle au potentiel d'oxydo-réduction. Pour la série BQ-1,4, naphthoquinone-1,4, AQ-9,10, Josien et coll. [12] ont montré que ω_a (C=O) diminue linéairement en fonction de l'accroissement de E_0 . La fig. 2 montre la bonne régression linéaire obtenue avec nos résultats expérimentaux pour ω (C=O).

3.2.2.3. *Relation entre les potentiels de réduction polarographique et les fréquences carbonyle.* Les potentiels d'oxydo-réduction des naphtacènequinone-5,12 et pentacènequinone-6,13, très faibles, n'ayant pas été déterminés expérimentalement, nous avons choisi d'utiliser les potentiels de réduction polarographique pour voir s'il existe une corrélation simple avec les fréquences carbonyle de notre série quinonique.

L'étude polarographique de diverses quinones a été effectuée en milieu acétique ($\text{CH}_3\text{COOH} + 0,25\text{N AcONH}_4$) par *Isshiki* et coll. [17] et par *Iwagushi* [18]. Deux électrons participent à la réduction réversible. Les $E_{1/2}$ ont été déterminés par référence à l'électrode au calomel saturé en KCl (tableau 3).

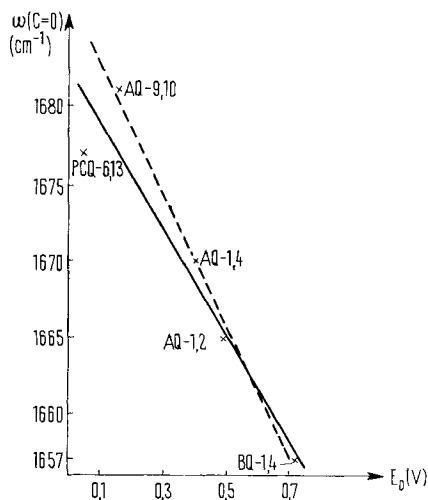


Fig. 2. Fréquence de la vibration carbonyle des quinones en fonction du potentiel d'oxydo-réduction

En considérant PCQ-6,13 (trait plein).
Droite de régression: $y = -34,2 \cdot x + 1682,4$
 cm^{-1} , coefficient de corrélation: $r = -0,955$,
déviation standard: $\sigma_r = 3,25 \text{ cm}^{-1}$.

Sans considérer PCQ-6,13 (trait pointillé).
Droite de régression: $y = -43,2 \cdot x + 1687,3$
 cm^{-1} , $r = -0,997$, $\sigma_r = 0,98 \text{ cm}^{-1}$.

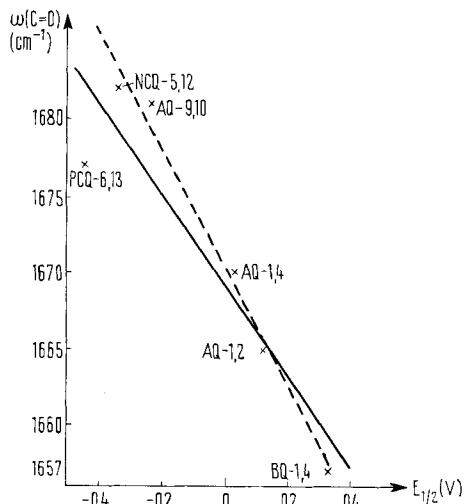


Fig. 3. Fréquence de la vibration carbonyle des quinones en fonction du potentiel de réduction polarographique

En considérant PCQ-6,13 (trait plein).
Droite de régression: $y = -30,4 \cdot x + 1669,1$
 cm^{-1} , coefficient de corrélation: $r = -0,928$,
déviation standard: $\sigma_r = 4,08 \text{ cm}^{-1}$.

Sans considérer PCQ-6,13 (trait pointillé).
 $y = -38,76 \cdot x + 1670,2 \text{ cm}^{-1}$, $r = -0,994$,
 $\sigma_r = 1,40 \text{ cm}^{-1}$.

La figure 3 donne la corrélation linéaire que nous avons calculée entre ω (C=O) et $E_{1/2}$ des quinones étudiées ici. Bien que certains écarts atteignent 6 cm^{-1} , on constate qu'il n'existe pas moins une relation simple entre les fréquences carbonyle et ces potentiels de réduction polarographique. On peut noter cependant que, si l'on ne tient pas compte de PCQ-6,13, les coefficients de corrélation ainsi calculés pour ω (C=O) en fonction soit de E_0 (fig. 2), soit de $E_{1/2}$ (fig. 3) sont nettement supérieurs. La fréquence carbonyle de PCQ-6,13 est donc plus faible que l'on pouvait le prévoir d'après les valeurs des fréquences des autres quinones. L'indice de liaison π , lié à la fréquence C=O, semble donc diminuer lorsque l'on passe de NCQ-5,12 à PCQ-6,13, ce qui est en accord avec le sens des variations des indices de liaison calculées (tableau 3).

4. Spectres infrarouge des composés d'addition (spectres dans KBr, voir fig. 4).

4.1. *Etude des fréquences carbonyle perturbé ω (C=O \rightarrow).* Dans ces spectres IR. la bande carbonyle du produit de départ a disparu tandis qu'une bande nouvelle située à une fréquence toujours inférieure a apparu.

4.1.1. *Anthraquinone-1,4·2TiCl₄*. Les bandes 1626 cm⁻¹ et 1598 cm⁻¹ paraissent correspondre aux vibrations de valence des noyaux aromatiques. La fréquence carbonyle ω_a (C=O→) est indiquée par la bande de très forte intensité 1545 cm⁻¹. Un épaulement à 1561 cm⁻¹ pourrait être attribué à la vibration de valence carbonyle ω_s (C=O→).

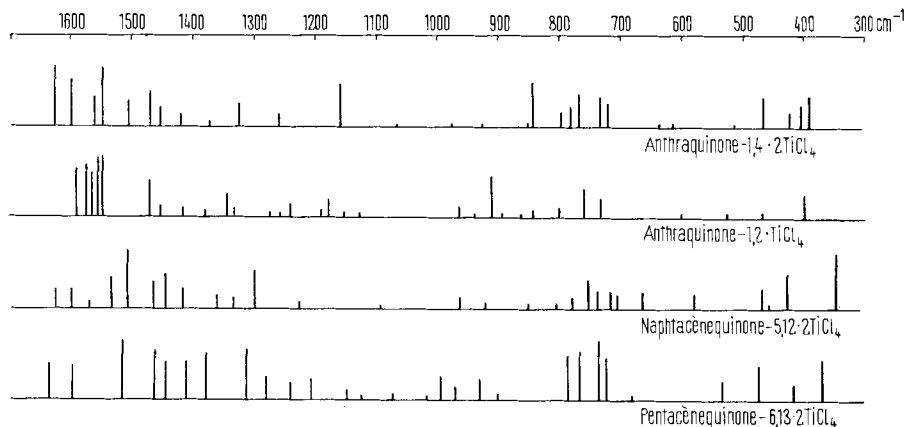


Fig. 4. Spectres IR. des composés d'addition avec $TiCl_4$ des quinones étudiées (état solide) (schémas de Kohlrausch)

4.1.2. *Anthraquinone-1,2·TiCl₄* (v. tableau 4). La vibration de valence du carbonyle se produit ici dans la région voisine des vibrations de valence des noyaux aromatiques, introduisant ainsi un système de bandes de forte intensité dont l'interprétation est moins facile que dans les complexes précédents (voir aussi [1]). Ce composé étant soluble dans CH_2Cl_2 , le spectre IR. de cette solution nous a fourni d'utiles indications pour l'attribution des bandes de la région 1550–1700 cm⁻¹.

Tableau 4. Spectre IR. (état solide et solution) de l'anthraquinone-1,2 et de son composé d'addition avec $TiCl_4$ (1550–1700 cm⁻¹)

AQ-1,2	pastille KBr	1665 FF	1655 FF	1618 F	1589 m	1571 sh
	dans CH_2Cl_2	1668 FF	1660 sh; 1653 sh	1619 F	1586 m	1570 sh
AQ-1,2· $TiCl_4$	hostafon ou nujol	1552 FF	1546 sh	1589 F	1572 FF	1563 sh
	dans CH_2Cl_2	1564 FF	1558 sh	1595 F	1575 FF	—

Il nous paraît possible d'attribuer aux vibrations de valence des noyaux aromatiques les bandes 1589 cm⁻¹, 1572 cm⁻¹ et 1563 cm⁻¹ du complexe solide, ces fréquences, légèrement abaissées, devant correspondre à celles de même nature de AQ-1,2, puisque l'on sait par expérience que dans ce type de composé d'addition les fréquences benzéniques sont peu modifiées. La fréquence carbonyle perturbée ω_a (C=O→) est attribuée à la bande 1552 cm⁻¹ (état solide). En solution, cette vibration donne une bande qui se détache plus nettement du système cité qu'à l'état solide. La superposition des bandes aromatiques rend difficile l'observation de la fréquence ω_s (C=O→).

4.1.3. *Naphtacènequinone-5,12*·2 TiCl₄. Les bandes d'intensité moyenne 1625 cm⁻¹, 1600 cm⁻¹ et de faible intensité 1571 cm⁻¹ doivent correspondre à des vibrations fondamentales des noyaux aromatiques. Nous attribuons la bande de très forte intensité 1509 cm⁻¹, qui apparaît dans une région où NCQ-5,12 ne présente aucune bande d'intensité comparable, à la vibration de valence carbonyle ω_a (C=O→). La bande 1534 cm⁻¹ pourrait être assignée à la fréquence ω_s (C=O→).

4.1.4. *Pentacènequinone-6,13*·2 TiCl₄. Nous attribuons les vibrations de valence des noyaux aromatiques aux bandes 1639 cm⁻¹ et 1597 cm⁻¹, d'intensité moyenne. La nouvelle bande de très forte intensité qui apparaît à 1515 cm⁻¹ indique la présence

Tableau 5. *Attributions proposées pour certaines des fréquences fondamentales d'anthraquinone-1,4 et anthraquinone-1,2 et de leurs composés d'addition avec TiCl₄ (cm⁻¹)*

AQ-1,4	AQ-1,4·2 TiCl ₄	AQ-1,2	AQ-1,2·TiCl ₄	Attributions approximatives
1670	1545	1665 } 1655 }	1552	$\nu_{C=O}$
1618	1625	1618	—	ν_{CC} (cycles)
1609	—	1609	—	ν_{CC} (cycles)
1596	1598	1589	1589	ν_{CC} (cycles)
		1571	1572	ν_{CC} (cycles)
1492	—			ν_{CC} (cycles)
1461	1467	1469	1470	ν_{CC} (cycles)
1450	1453	1452	1453	ν_{CC} (cycles)
1398	1417	1406	1415	ν_{CC} (cycles)
1377	1372	1387	1380	ν_{CC} (cycles)
		1357	—	ν_{CC} (cycles)
		1327	1343	ν_{CC} (cycles)
1296	1324	1262	1272	β_{CH}
1236	—	1225	1241	β_{CH}
1199	—	—	—	β_{CH}
		1184	1189	ν_{CC} (cycles)
1140	1157	1168	1178	ν_{CC} (cycles)
		1093	—	β_{CH}
1052	1066	—	—	β_{CH}
969	975	963	962	γ_{CH}
936	930	—	937	déform. squelette d.l.p. ^{a)}
913	—	902	909	déform. squelette d.l.p.
841	844	840	842	déform. squelette h. d. p. ^{b)}
698	733	691	730	γ_{CH}
—	636	638	—	déform. squelette d.l.p.
—	—	573	597	déform. squelette d.l.p.
476	476	472	464	déform. squelette d.l.p.
—	391	—	397	ν_{O-Ti}

^{a)} d.l.p.: dans le plan ^{b)} h. d. p.: hors du plan

de la fréquence ω_a (C=O→). Aucun épaulement important pouvant être assigné à ω_s (C=O→) n'a été noté dans le spectre IR. de ce complexe.

4.2. *Attributions proposées pour les fréquences fondamentales des composés d'addition des anthraquinone-1,4 et anthraquinone-1,2*: voir tableau 5.

4.3. *Abaissements des fréquences carbonyle* $\Delta\omega = \omega$ (C=O→) - ω (C=O).

Tableau 6. Abaissement de la fréquences carbonyle (cm^{-1}) selon attributions proposées

Quinone	$\omega(\text{C}=\text{O})$	Composé d'addition	$\omega(\text{C}=\text{O} \rightarrow)$	$\Delta\omega(\text{C}=\text{O})$
BQ-1,4 [2]	1657	BQ-1,4 · TiCl_4 [2]	1605	– 52
AQ-9,10 [1]	1681	AQ-9,10 · 2 TiCl_4 [1]	1525	– 156
AQ-1,4	1670	AQ-1,4 · 2 TiCl_4	1545	– 125
AQ-1,2	1665	AQ-1,2 · TiCl_4	1552	– 113
NCQ-5,12	1682	NCQ-5,12 · 2 TiCl_4	1509	– 173
PCQ-6,13	1677	PCQ-6,13 · 2 TiCl_4	1515	– 162
Anthrone [1]	1662	Anthrone · TiCl_4 [1]	1525	– 137

Le tableau 6 montre les abaissements $\Delta\omega$ ($\text{C}=\text{O}$) obtenus pour les composés de diverses quinones et de l'anthrone avec TiCl_4 . L'abaissement le moins important est obtenu pour la benzoquinone-1,4. Cette molécule possède 2 doubles liaisons $\text{C}=\text{C}$ « vraies » (indice de liaison π supérieur à 0,94 [7]) et présente une conjugaison élevée des doubles liaisons $\text{C}=\text{C}$ et $\text{C}=\text{O}$. Nous pensons que dans le composé d'addition le pouvoir accepteur électronique de TiCl_4 est compensé partiellement par l'apport d'électrons π provenant de cette conjugaison, ce qui se traduit par une variation relativement peu importante de l'indice de liaison et de la constante de force du groupe $\text{C}=\text{O}$ (tableau 8).

L'anthraquinone-1,4 possède également, au bout de la chaîne polycyclique, une liaison $\text{C}=\text{C}$ à indice élevé (supérieur à 0,93 [7]). Par contre, dans AQ-9,10, les doubles liaisons $\text{C}=\text{C}$ disparaissent pratiquement par accolement des noyaux benzéniques (indice de liaison $\pi = 0,63$ [7]); les groupes $\text{C}=\text{O}$ se trouvent ainsi relativement isolés, de part et d'autre d'un système aromatique. L'influence de TiCl_4 sur la répartition électronique des groupes carbonyle doit donc être plus importante dans le composé d'addition de AQ-9,10 que dans celui de AQ-1,4, ce qui est confirmé par les abaissements $\Delta\omega$ ($\text{C}=\text{O}$) trouvés. Nous ne connaissons pas les indices de liaison de AQ-1,2, mais il est logique de supposer, comme le montre le faible $\Delta\omega$ ($\text{C}=\text{O}$) enregistré, que cette *ortho*-quinone possède une conjugaison élevée, supérieure à celle de AQ-1,4. D'autre part, et pour les composés d'addition étudiés, nos résultats indiquent que l'anthrone, en tant que donneur électronique, se place entre AQ-1,4 et AQ-9,10.

La naphtacènequinone-5,12 présente un noyau benzénique et un noyau naphthalénique adjacent au noyau « quinonique » [7]; la localisation des électrons π sur les groupes $\text{C}=\text{O}$ est marquée comme l'indique l'indice de liaison (tableau 3), ce qui est confirmé par le très fort $\Delta\omega$ ($\text{C}=\text{O}$) observé.

La pentacènequinone-6,13 possède en revanche deux ensembles aromatiques très proches du naphthalène. Or le pouvoir de conjugaison d'un noyau naphthalénique apparaît théoriquement supérieur à celui d'un noyau benzénique [19], et s'accompagne par conséquent dans cette molécule d'une délocalisation des électrons π de la liaison $\text{C}=\text{O}$ plus forte que dans NCQ-5,12, ainsi que d'une diminution de l'indice de liaison et d'un abaissement $\Delta\omega$ ($\text{C}=\text{O}$) moins important que dans le composé d'addition de NCQ-5,12.

4.4. Variations de la fréquence carbonyle en fonction des potentiels de réduction polarographique des quinones. Le potentiel de réduction polarographique $E_{1/2}$ étant caractéristique du pouvoir électron-accepteur d'une substance, les quinones à potentiel élevé seront de moins bons donneurs électroniques que celles à potentiel faible. Les

abaissments $-\Delta\omega$ de la fréquence carbonyle doivent donc croître avec la diminution du potentiel de la quinone. C'est ce que montre la corrélation linéaire de la fig. 5. Les abaissments $\Delta\omega$ (C=O) des composés d'addition de BQ-1,4 et PCQ-6,13, comme les commentaires du paragraphe 4.3 le laissent prévoir, sont cependant plus faibles que ceux auxquels on pourrait s'attendre d'après la corrélation mentionnée.

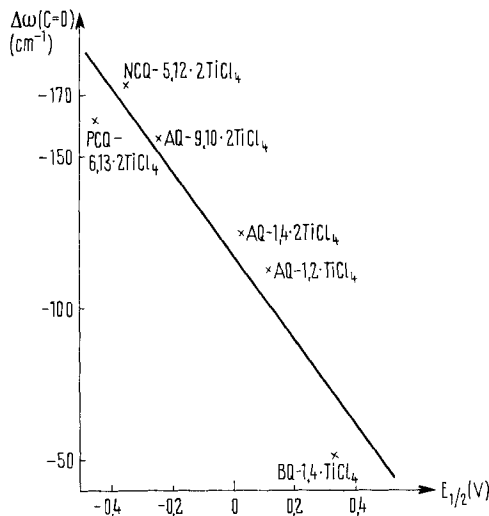


Fig. 5. Abaissement de la fréquence carbonyle des composés d'addition en fonction des potentiels de réduction polarographique des quinones

Droite de régression: $y = -140,7 \cdot x + 117,2 \text{ cm}^{-1}$. Coefficient de corrélation: $r = -0,945$. Déviation standard: $\sigma_r = 10,8 \text{ cm}^{-1}$.

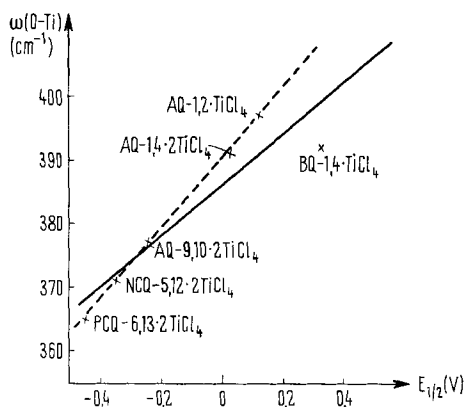


Fig. 6. Fréquence de la vibration O-Ti des composés d'addition en fonction des potentiels de réduction polarographique des quinones

Compte tenu de BQ-1,4·TiCl₄ (trait plein): droite de régression $y = 40,1 \cdot x + 385,8 \text{ cm}^{-1}$, coefficient de corrélation $r = -0,945$, déviation standard $\sigma_r = 4,7 \text{ cm}^{-1}$. Trait pointillé: voir texte.

4.5. Variations de la fréquence de vibration oxygène-métal en fonction du potentiel de réduction polarographique des quinones. Le caractère de la liaison métal-coordinat d'un composé de coordination peut être exprimé en termes de potentiel d'ionisation ou d'électronégativité pour le métal, et d'électronégativité ou d'affinité électronique pour le coordinat.

Le potentiel de réduction polarographique étant lié à l'affinité électronique des quinones, nous avons tenté d'établir une corrélation linéaire entre ce potentiel et la fréquence de la vibration de valence titane-oxygène, bande nouvelle, généralement de forte intensité, apparaissant dans la région 350–400 cm^{-1} (fig. 6).

Les fréquences des vibrations de valence O-Ti des quinones polycycliques sont remarquablement alignées (droite indiquée en pointillé). En revanche, ω (O→Ti) du complexe BQ-1,4·TiCl₄ est nettement plus faible que celle prévue sur la base d'une corrélation linéaire. Ici encore, intervient la conjugaison élevée existant dans la benzoquinone-1,4, qui stabilise le système et s'oppose à l'effet accepteur électronique du titane.

5. Estimation des abaissements des constantes de force $F_{C=O}$ et des indices de liaison dans les complexes des quinones et de l'anthrone. - On admettra ici en première approximation que les couplages mécaniques du C=O sont suffisamment faibles pour que l'on puisse écrire: $\omega = k\sqrt{F_{C=O}}$.

En prenant pour référence la constante de force donnée par le calcul des fréquences de la BQ-1,4 ($F_{\text{réf.}} = 9,85 \cdot 10^5$ dyne/cm) [2] et la fréquence observée de la vibration carbonyle correspondante (1657 cm^{-1}), il est possible d'obtenir des valeurs approchées des constantes de force carbonyle des quinones polycycliques et de l'anthrone à partir de l'expression:

$$\omega_x/\omega_{\text{réf.}} = \sqrt{F_x/F_{\text{réf.}}}, \quad (1)$$

où l'on admet k identique pour les dérivés carbonyles envisagés.

Coulson & Longuet-Higgins [20] ont exprimé la constante de force de la vibration de valence d'une liaison entre les atomes r et s , F_{rs} , en fonction de l'indice de liaison π , p_{rs} , et de l'autopolarisabilité π_{rs} . *Berthier, Pullman & Pontis* [21] ont montré que le terme proportionnel à l'autopolarisabilité qui figure dans l'expression de F_{rs} n'intervient pour les quinones que pour moins de 5%. Il en résulte une relation pratiquement linéaire entre la fréquence carbonyle et p_{rs} . Nous utiliserons donc l'expression simplifiée de *Coulson & Longuet-Higgins*:

$$F_{rs} = \xi \cdot p_{rs} + \sigma (1 - p_{rs}). \quad (2)$$

ξ et σ sont respectivement les constantes de force des liaisons double et simple considérées comme «pures». Pour la constante de force de la simple liaison C-C pure, la valeur de σ est $5 \cdot 10^5$ dyne/cm. Devant l'absence de données pour la constante de force de la double liaison C=O pure des quinones, nous pouvons l'estimer à l'aide de la relation (2) en partant de $p_{C=O} = 0,880$ et de la constante de force $F_{\text{réf.}}$ de la BQ-1,4. On trouve ainsi $\xi = 10,5 \cdot 10^5$ dyne/cm.

Tableau 7. Constantes de force $F_{C=O}$ et indices de liaison $p_{C=O}$ calculés pour les quinones, l'anthrone, et leurs composés d'addition avec $TiCl_4$

Composé	(C=O) observé (cm^{-1})	$F_{C=O}$ (10^5 dyne/cm)	$p_{C=O}$	Composé	(C=O) observé (cm^{-1})	$F_{C=O}$ (10^5 dyne/cm)	$p_{C=O}$
BQ-1,4	1657	9,85	0,880	BQ-1,4· $TiCl_4$	1605	8,80	0,689
AQ-9,10	1681	10,13	0,932	AQ-9,10·2 $TiCl_4$	1525	7,94	0,533
AQ-1,4	1670	10,00	0,908	AQ-1,4·2 $TiCl_4$	1545	8,15	0,572
AQ-1,2	1665	9,94	0,897	AQ-1,2· $TiCl_4$	1552	8,22	0,585
NCQ-5,12	1682	10,14	0,934	NCQ-5,12·2 $TiCl_4$	1500	7,77	0,503
PCQ-6,13	1677	10,08	0,923	PCQ-6,13·2 $TiCl_4$	1515	7,83	0,515
Anthrone	1662	9,90	0,890	Anthrone· $TiCl_4$	1525	7,94	0,533

De la même manière, à l'aide des relations (1) et (2) et en nous basant sur la constante de force obtenue pour BQ-1,4· $TiCl_4$ ($F_{\text{réf.}} = 8,80 \cdot 10^5$ dyne/cm [1]) et la fréquence 1605 cm^{-1} expérimentale, nous calculons F_x ($= F_{rs}$) des complexes et les indices de liaison π correspondants (tableau 7).

Ces valeurs sont évidemment très approximatives et ne peuvent être comparées aux résultats de *Deschamps*, mais nous ne nous intéressons ici qu'à la différence existant entre les constantes de force ou les indices de liaison π d'une quinone et de son complexe. Nous pouvons ainsi estimer les abaissements relatifs correspondants (en %) consécutifs à la formation de la liaison dative (tableau 8). La coordination a

Tableau 8. *Abaissements calculés des constantes de force $F_{C=O}$ et des indices de liaison pour les composés d'addition des quinones et de l'anthrone*

(Indice L: donnée se rapportant au ligand organique)

Composé d'addition	$\Delta F_{C=O}$ (10^5 dyne/cm)	$\Delta F_{C=O}$ en % de $F_{C=O_L}$	$p_{C=O}$	$\Delta p_{C=O}$ en % de $p_{C=O_L}$
BQ-1,4 · TiCl ₄	-1,05	-10,6	-0,19	-22
AQ-9,10 · 2 TiCl ₄	-2,19	-21,6	-0,40	-43
AQ-1,4 · 2 TiCl ₄	-1,85	-18,5	-0,33	-36
AQ-1,2 · TiCl ₄	-1,72	-17,2	-0,31	-35
NCQ-5,12 · 2 TiCl ₄	-2,37	-23,3	-0,43	-46
PCQ-6,13 · 2 TiCl ₄	-2,25	-22,3	-0,41	-44
Anthrone · TiCl ₄	-1,96	-19,8	-0,36	-40

bien pour effet d'amoindrir de manière significative la répartition électronique dans la liaison carbonyle. *Yamada & Kosima* [22] ont montré qu'une diminution de l'ordre de liaison entraîne une augmentation de l'électronégativité de l'oxygène, c'est-à-dire un déplacement des électrons π vers cet atome (en estimant que l'hybridation des électrons σ ne change pas). Dans la méthode LCAOMO, la fonction d'onde orbitale moléculaire des électrons π du groupe C=O est exprimé par: $\Psi = c_1 \cdot \phi_O + c_2 \cdot \phi_C$, où ϕ_O et ϕ_C sont respectivement les fonctions orbitale moléculaire π de l'oxygène et du carbone. En négligeant le recouvrement, on a $c_1^2 + c_2^2 = 1$, avec $c_1 > c_2$ car l'oxygène est plus électronégatif que le carbone. Ces coefficients sont liés à l'indice de liaison π par la relation:

$$p_{C=O} = 2c_1 \sqrt{1 - c_1^2}$$

Notre calcul ne tenant pas compte de la conjugaison des électrons π du groupe C=O avec le reste de la molécule n'est donc que fort approximatif. A titre d'indication nous avons cependant calculé, pour les quinones et leurs complexes (tableau 9), la

Tableau 9. *Orbitales moléculaires π de la liaison C=O des quinones, de l'anthrone, et de leurs complexes avec TiCl₄*

Composé	Orbitale moléc.	Composé	Orbitale moléc.
BQ-1,4	0,859 ϕ_O + 0,512 ϕ_C	BQ-1,4 · TiCl ₄	0,929 ϕ_O + 0,370 ϕ_C
AQ-9,10	0,828 ϕ_O + 0,561 ϕ_C	AQ-9,10 · 2 TiCl ₄	0,961 ϕ_O + 0,278 ϕ_C
AQ-1,4	0,842 ϕ_O + 0,539 ϕ_C	AQ-1,4 · 2 TiCl ₄	0,954 ϕ_O + 0,300 ϕ_C
AQ-1,2	0,849 ϕ_O + 0,528 ϕ_C	AQ-1,2 · TiCl ₄	0,950 ϕ_O + 0,308 ϕ_C
NCQ-5,12	0,825 ϕ_O + 0,567 ϕ_C	NCQ-5,12 · 2 TiCl ₄	0,966 ϕ_O + 0,260 ϕ_C
PCQ-6,13	0,832 ϕ_O + 0,555 ϕ_C	PCQ-6,13 · 2 TiCl ₄	0,963 ϕ_O + 0,267 ϕ_C
Anthrone	0,853 ϕ_O + 0,522 ϕ_C	Anthrone · TiCl ₄	0,961 ϕ_O + 0,278 ϕ_C

fonction d'onde orbitale moléculaire des électrons π de C=O à partir des valeurs de $p_{C=O}$ (v. tableau 7). La charge q des électrons π sur l'oxygène est exprimée par $q =$

$2.c_1^2$; nous constatons que l'augmentation de la charge π sur l'oxygène, due à la complexation, est de l'ordre de 17% pour le composé de BQ-1, 4, et atteint 37% pour celui de NCQ-5, 12.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] XXXVI: R. Giallonardo & B. P. Susz, *Helv.* 54, 2402 (1971).
 [2] R. Giallonardo & B. P. Susz, *Helv.* 54, 1400 (1971).
 [3] M. P. Cava, A. A. Deana & K. Muth, *J. Amer. chem. Soc.* 81, 6458 (1959).
 [4] H. Dienel, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 39, 126 (1906).
 [5] W. Ried & F. Anthöfer, *Angew. Chemie* 65, 601 (1953).
 [6] R. Mulliken, *J. chem. Physics* 23, 1997 (1955).
 [7] J. Deschamps, Thèse, Bordeaux 1956.
 [8] C. Pecile, B. Lunelli & V. Busetti, *J. chem. Soc. (A)* 1970, 690.
 [9] S. N. Singh & R. S. Singh, *Spectrochim. Acta* 24A, 1591 (1963).
 [10] N. A. Chitcheglova, D. N. Chegorin & M. V. Gorelik, *Russian J. physic. Chemistry* 39, 471 (1965).
 [11] P. Boldt, *Chem. Ber.* 99, 2322 (1966); spectre IR. aussi dans «Documentation of Molecular spectroscopy» (D.M.S.), fiche no 14.010.
 [12] M. L. Josien, N. Fuson, J. M. Lebas & T. M. Gregory, *J. chem. Physics* 21, 2, 331 (1953); M. L. Josien & J. Deschamps, *J. Chim. physique* 52, 213 (1955).
 [13] M. G. Evans, J. Gergely & J. de Heer, *Trans. Farad. Soc.* 45, 312 (1949); V. Gold, *ibid.* 46, 109 (1950); M. G. Evans, *ibid.* 46, 193 (1950).
 [14] B. Pullman & S. Diner, *J. Chim. physique* 55, 212 (1958).
 [15] A. Pullman, G. Berthier & B. Pullman, *Bull. Soc. chim. France* 75, 450 (1948).
 [16] M. L. Josien & N. Fuson, *Bull. Soc. chim. France* 1952, 389.
 [17] T. Isshiki & K. Tada, *Pharmaceut. Bull.* 2, 269 (1954); M. Ishidate, T. Isshiki & K. Tada, *ibid.* 3, 309 (1955); *Chem. pharmaceut. Bull.* 6, 425 (1958).
 [18] T. Iwagushi, *Chem pharmaceut. Bull.* 9, 511 (1961).
 [19] J. Baudet, G. Berthier & B. Pullman, *J. Chim. physique* 54, 282 (1957).
 [20] C. A. Coulson & H. C. Longuet-Higgins, *Proc. Roy. Soc.* 193A, 456 (1948).
 [21] G. Berthier, B. Pullman & J. Pontis, *J. Chim. physique* 46, 367 (1952).
 [22] M. Yamada & K. Kosima, *J. Amer. chem. Soc.* 82, 1543 (1960).

269. Die Aminoalkylierung von Chinoxalinen und Chinoxalonen

6. Mitteilung über Grignard-Reaktionen mit Halogenalkylaminen [1]

von A. Marxer, U. Salzmann und F. Hofer

Chemische Forschungslaboratorien der Pharma-Division der CIBA-GEIGY AG, und Institut für allg. und organische Chemie der Universität Bern [2]

(27. IX. 71)

Summary. Quinoxaline and 2(1*H*)-quinoxalones react with organomagnesium salts differently from the corresponding phthalazines and quinazolines. 3-Dimethylaminopropyl-magnesium-chloride alkylates *quinoxaline* easily by addition to the 2 and 3 position forming a tetrahydro-quinoxaline **2**, which can be dehydrogenated to the corresponding dialkylated quinoxaline **3**. The monosubstituted dihydroquinoxaline **5** is obtained only with difficulty. It can equally be dehydrogenated, yielding **6**.

Quinoxalones react with CH_3MgI , $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$, $(\text{CH}_3)_2\text{N}-(\text{CH}_2)_3-\text{MgCl}$ by addition to the 3,4-C=N bond (not at the CO-group), yielding **11–13**. These dihydroquinoxalones are dehydrogenated to the 3-substituted 2(1*H*)-quinoxalones **14–16**. Only 3-phenyl-quinoxalones adds a *Grignard* reagent at the CO group, forming a 2-substituted 3-phenylquinoxaline (**26**). 3-Methyl-