Zeitschrift: Archives des sciences [1948-1980]

Herausgeber: Société de Physique et d'Histoire Naturelle de Genève

Band: 5 (1952)

Heft: 4

Artikel: Spectres infrarouges des complexes de la benzophénone : de l'acétophénone et du chlorure de benzoyle avec le chlorure et le bromure d'aluminium

Autor: Cucka, Ivar / Herschmann, Charles / Susz, Bernard

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-739542

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Mehr erfahren

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. En savoir plus

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. Find out more

Download PDF: 04.07.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, https://www.e-periodica.ch

Conclusions.

Le cardiazol a des relations dans son effet pharmacodynamique avec la cholinergie. Le cardiazol exerce, outre son action centrale, un effet périphérique au niveau des synapses neuro-effecteurs.

Université de Genève.
Institut de Thérapeutique.

Ivar Cucka, Charles Herschmann et Bernard Susz. — *Spectres infra-rouges des complexes de la benzophénone, de l'acétophénone et du chlorure de benzoyle avec le chlorure et le bromure d'aluminium.*

Dans un travail d'ensemble sur les spectres infra-rouges de certains complexes Friedel-Crafts, nous avons étudié ceux qui sont formés par l'action du chlorure et du bromure d'aluminium sur la benzophénone, l'acétophénone et le chlorure de benzoyle. Ils ont été préparés par fusion de mélanges stoechiométriques et, dans certains cas, avec un léger excès de chlorure d'aluminium. Ces complexes ont été décrits par B. N. Menschutkin [1] qui leur attribue les formules des combinaisons moléculaires $AlX_3 : C_6H_5COC_6H_5$, $AlX_3 : C_6H_5COCH_3$ et $AlX_3 : C_6H_5COCl$. Tous trois ont des points de fusion relativement élevés et sont parmi les plus stables des complexes Friedel-Crafts [2].

Les corps étudiés sont préparés en ajoutant par portion l'halogénure d'aluminium au composé carbonylé refroidi dans un mélange d'alcool et de neige carbonique, pour éviter un échauffement nuisible dû à la forte chaleur de réaction. L'opération terminée, le complexe est doucement chauffé jusqu'à une température d'environ 10° C. supérieure à son point de fusion; le liquide visqueux ainsi obtenu est placé entre deux plaques de sel (NaCl) préalablement chauffées et immédiatement soumis à la prise du spectre I-R, à l'état surfondu. On obtient ainsi des spectres très nets.

Cette méthode d'étude des complexes obtenus par fusion a l'avantage de ne donner que des bandes dues uniquement au corps étudié et d'éviter l'effet de dissolvants tel que CS_2, où la

grande bande d'absorption située entre 1450 et 1600 cm^{-1} masque une région fort intéressante du spectre. Elle nous paraît donc supérieure à celle qui a fait l'objet de la note précédente [3]. (Les fréquences (en cm^{-1}) observées avec leurs intensités (en pour-cent) sont données dans le tableau 1.)

L'astérisque (*) indique les fréquences tirées du spectre d'une solution de chlorure de benzoyle dans CS_2, à 10%, permettant ainsi en particulier la séparation nette des deux fréquences 1783 cm^{-1} et 1732 cm^{-1}; le corps pur, même sous l'épaisseur de 25 μ, ayant une absorption trop forte pour pouvoir obtenir une bonne séparation de ces bandes.

Discussion des spectres.

Benzophénone et acétophénone. — La fréquence caractéristique de la vibration de valence du groupement carbonyle de la benzophénone à 1650 cm^{-1} (40) disparaît du spectre des complexes et, d'autre part, la deuxième fréquence carbonyle à 1280 cm^{-1} (45) est remplacée par une autre bande intense à 1300 cm^{-1} (80). Une bande forte nouvelle, qui est peut-être caractéristique du complexe, apparaît à 1515-1520 cm^{-1} (95). Il est à préciser que les spectres des complexes sont tout à fait différents des spectres des cétones, ce qui confirme l'existence de véritables combinaisons telles que les a décrites B. N. Menschutkin [1].

Ce ne sont pas des composés d'addition tels que, par exemple, le système acide picrique/naphtalène dont le spectre I-R est en majeure partie la superposition de ceux des constituants purs, ce qui n'est pas le cas avec les complexes Friedel-Crafts étudiés ici. Les spectres des complexes de l'acétophénone donnent lieu à des remarques identiques.

Chlorure de benzoyle. — Rasmussen et Brattain [4] citent pour le chlorure de benzoyle les fréquences 1736 cm^{-1} (50) et 1773 cm^{-1} (60) dans la région des doubles liaisons du groupe carbonyle et admettent que ce dédoublement est peut-être dû à l'association partielle sous forme de dimère ou à l'interaction avec une vibration basse. Dans nos spectres, ces deux bandes se trouvent à 1732 cm^{-1} (65) et 1783 cm^{-1} (80). Dans le com-

plexe avec le chlorure d'aluminium, les fréquences 1783 et 1732 n'existent plus et une nouvelle bande apparaît à 1710 (70). Fuson et Randall [5] citent de même deux fréquences à

TABLEAU 1.

PhCOPh (solide)		PhCOPh $AlCl_3$		PhCOPh $AlBr_3$		PhCOMe (solide)		PhCOMe $AlCl_3$		PhCOMe $AlBr_3$		PhCOCl (liquide)		PhCOCl $AlCl_3$	
cm^{-1}	I %	cm^{-1}	I %	cm^{-1}	I %	cm^{-1}	I %	cm^{-1}	I %	cm^{-1}	I %	cm^{-1}	I %	cm^{-1}	I %
—	—	677	30	674	20	—	—	665	60	672	50	* 671	60	—	—
694	55	691	30	691	25	682	75	—	—	—	—	* 685	60	—	—
711	50	710	65	708	70	730	40	—	—	—	—	—	—	724	30
720	30	—	—	—	—	763	90	768	80	766	75	* 773	70	779	45
—	—	744	15	744	20	847	25	—	—	—	—	* 810	5	—	—
765	30	—	—	—	—	926	45	—	—	—	—	* 872	90	892	60
—	—	781	70	779	70	—	—	941	15	939	20	934	15	945	15
813	40	811	35	812	20	955	90	—	—	—	—	1000	30	998	15
842	5	845	30	845	20	—	—	986	35	987	65	1025	25	1022	15
865	10	—	—	—	—	991	50	—	—	—	—	1077	15	1094	20
919	75	927	50	927	35	1022	85	1015	40	1014	35	1102	15	1120	25
936	40	—	—	—	—	—	—	1067	15	1065	15	1170	85	1175	55
945	40	946	35	947	25	1077	80	—	—	—	—	1203	85	1210	60
969	5	976	15	977	10	—	—	1089	15	1086	15	—	—	1245	50
999	15	995	50	996	45	1102	40	1108	45	1107	40	1250	10	1255	40
1025	10	1025	20	1024	20	1155	45	1163	20	1160	15	1318	45	1317	20
1077	30	1076	20	1076	20	1175	80	1185	60	1185	50	1340	30	—	—
—	—	1090	20	1091	20	—	—	—	—	—	—	1453	60	1450	60
—	—	1105	20	1108	20	—	—	1238	15	1240	15	—	—	1537	75
1145	15	—	—	—	—	1260	95	—	—	—	—	1580	55	1548	75
—	—	1160	45	1160	35	1303	80	1310	90	1310	85	1590	55	1590	60
1175	10	1178	65	1178	50	—	—	1322	90	1321	85	—	—	1710	70
—	—	1250	5	1250	10	1360	95	1362	80	1360	70	*1732	65	—	—
1280	45	—	—	—	—	1432	90	1445	85	1450	80	*1783	80	—	—
—	—	1300	85	1300	75	—	—	1490	80	1490	75				
1323	35	1338	90	1340	90	—	—	1555	95	1545	95				
1445	50	1442	70	1440	80	1580	85	1585	90	1580	90				
—	—	1520	95	1515	95	1590	85	—	—	—	—				
1578	20	1580	90	1580	85	1675	95	—	—	—	—				
1594	20														
1650	40	—	—	—	—										

1783 cm^{-1} et 1733 cm^{-1}, valeurs qui se rapprochent davantage de nos mesures. Selon eux, la bande 1782 cm^{-1} est due au groupement carbonyle conjugué tandis que la bande à 1738 cm^{-1} est laissée sans attribution. Si leur hypothèse est correcte,

nous considérons la disparition de la bande 1782 cm^{-1} dans le complexe comme une nouvelle confirmation de la déformation de la double liaison $C = 0$ par l'adjonction du chlorure d'aluminium.

Conclusion.

Nous relevons une première caractéristique des spectres des complexes étudiés. C'est la disparition des fréquences attribuées à la fonction carbonyle et l'apparition dans la région voisine de 1550 cm^{-1} de fréquences intenses, peut-être caractéristiques du complexe. Et dans le cas du complexe du chlorure de benzoyle, ce sont deux bandes fortes qui apparaissent dans la même région.

BIBLIOGRAPHIE

1. B. N. Menschutkin, *Journal de Chimie physique*, *9*, 555, 1911.
2. C. A. Thomas, *Anhydrous Aluminium Chloride in Organic Chemistry*, p. 50.
3. I. Cucka et B. Susz, « Spectre infra-rouge du complexe de la benzophénone et du chlorure d'aluminium », *Arch. des sc.*, *5*, 127, 1952.
4. R. S. Rasmussen et R. R. Brattain, *Journal of the American Chemical Society*, *71*, 1078, 1949.
5. Fuson, Randall, etc., *Infra-red Determinations of Organic Structures*, p. 124, 1949.