

Préparation et spectre infrarouge du compöexe formé par le chlorure d'acétyle et le chlorure d'aluminium

Autor(en): **Wuhrmann, J.J. / Susz, B.P.**

Objekttyp: **Article**

Zeitschrift: **Archives des sciences [1948-1980]**

Band (Jahr): **9 (1956)**

Heft 1

PDF erstellt am: **12.07.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-738950>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.

Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.

Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

Henri Flournoy, membre de plusieurs sociétés savantes suisses et étrangères, faisait partie de la Société de Physique et d'Histoire naturelle de Genève depuis 1922; il en assura la présidence en 1944.

André REY.

Séance du 2 février 1956

J. J. Wuhrmann et B. P. Susz. — *Préparation et spectre infra-rouge du complexe formé par le chlorure d'acétyle et le chlorure d'aluminium.*

Comme suite à de précédentes recherches sur les complexes des cétones et des chlorure et bromure de benzoyle avec les halogénures d'aluminium [1], nous avons préparé celui du chlorure d'acétyle et du chlorure d'aluminium, dans l'espoir d'en déterminer le spectre d'absorption infra-rouge. Le chlorure d'acétyle possède un spectre d'absorption plus simple que celui du chlorure de benzoyle et l'on peut penser que l'étude de l'absorption du complexe peut donner une interprétation plus complète de sa structure.

Mais ce complexe est très sensible à l'action de l'humidité et se prépare difficilement avec un degré de pureté suffisant. Une préparation est décrite par Boeseken [2], qui obtient en travaillant à -10°C une masse semi-solide légèrement colorée, à laquelle il attribue la formule $\text{CH}_3\text{COCl}\cdot\text{AlCl}_3$. D'autre part Illari [3], en opérant à 27°C , obtient avec dégagement de gaz chlorhydrique une masse colorée et visqueuse à laquelle il donne la constitution $\text{CH}_2 = \text{CClOAlCl}_2$.

Nous avons modifié la préparation de Boeseken pour permettre un meilleur isolement du complexe. Dans un appareillage de verre rodé, préalablement desséché par P_2O_5 , on introduit du chlorure d'acétyle dissous dans du sulfure de carbone. A ce mélange, refroidi à -15°C environ, on additionne lentement une quantité équimoléculaire de chlorure d'aluminium, à l'aide d'un dispositif à genouillère, en un temps de 2 à 7 heures, tout

en agitant fortement. L'agitation est maintenue environ 20 heures à la même température.

Le dissolvant et le chlorure d'acétyle qui n'a pas réagi sont distillés sous une pression diminuant progressivement de 200 à 10 Torr et recueillis dans un ballon refroidi à -80°C . Le complexe se présente alors comme une poudre blanche. Cette forme du complexe ne nous paraît pas avoir été décrite jusqu'à présent dans la bibliographie.

Le complexe se conserve très bien à l'abri de l'air, à une température voisine de 5°C . En tube scellé, il fond à 71°C environ, avec décomposition. Il permet d'effectuer la synthèse de l'acétophénone selon Friedel et Crafts par réaction sur le benzène. Le rendement brut est de 62% par rapport à la quantité théorique, calculée d'après la masse du complexe mise en réaction.

L'analyse élémentaire de ce complexe a donné:

Chlore:	$68,0 \pm 0,6\%$	(théor. 67,0%)
Aluminium:	$13,9 \pm 0,03\%$	(théor. 12,73%)

Le produit obtenu contient donc un léger excès de chlorure d'aluminium. Nous avons alors effectué la même préparation en employant une masse double de chlorure d'acétyle. L'analyse indique:

Chlore:	$66,7 \pm 0,3$
Aluminium:	$12,8 \pm 0,1$

On retrouve le même complexe, mais l'excès de chlorure d'aluminium est éliminé. Il répond à la formule $\text{CH}_3\text{COCl} \cdot \text{AlCl}_3$.

En vue de l'étude du spectre infra-rouge, ce complexe a été manipulé dans une cage à gants desséchée au moyen de silicagel. Dispersé dans du nujol ou du perfluorocarbone, il a été maintenu durant l'enregistrement des spectrogrammes à une température voisine de -10°C , dans une cellule spécialement construite pour permettre l'élimination de toute humidité, tout en utilisant la majeure partie de l'énergie infra-rouge des spectromètres (appareils 12 C et 21 de Perkin-Elmer, équipés de prismes de NaCl).

L'examen préalable a montré que le chlorure d'acétyle, soigneusement redistillé, était exempt d'acide acétique (absence

des fréquences caractéristiques de cet acide à 1720 et 1300 cm^{-1} . D'autre part, la fréquence intense du sulfure de carbone à 2165 cm^{-1} n'apparaît plus dans les spectres du complexe.

Le spectre d'absorption complet sera publié ultérieurement et nous ne donnons ici que ses caractères les plus remarquables (tableau 1).

TABLEAU 1.

Interprétation	CH ₃ COCl	CH ₃ COCl·AlCl ₃
	cm ⁻¹	cm ⁻¹
2 ν (C = O)	3610 mf	—
	2329 ff	—
ν (C = O)	—	2305 mF
	1906 mF	—
	1802 FF	—
	1706 mf	—
δ (CH ₃)	—	1639 m
	—	1560 mF
	1545 mf	1545 m ?
δ (CH ₃)	1422 F	1485 mF
Wag. (CH ₃)	1359 F	1312 F
	1094 F	1154 F
ν (CH ₃ CO)	1020 F	1000 F
	950 F	893 f
	—	844 ff
	—	719 F

La bande caractéristique de la vibration de valence du groupe carbonyle du chlorure d'acétyle, à 1802 cm^{-1} , a complètement disparu du complexe, comme il avait été précédemment observé pour ceux des chlorure et bromure de benzoyle, de l'acétophénone et de la benzophénone. Il en est de même pour le premier harmonique à 3610 cm^{-1} . Le groupe carbonyle est donc profondément perturbé. De même, la fréquence 965 cm^{-1} , souvent attribuée à la présence du groupe acétyle CH₃CO, disparaît. En revanche, des bandes — nouvelles ou déplacées — apparaissent avec une forte intensité, telles que 2950, 2305, 1639, 1560, 1485, 1312, 1154, 1000 et 719.

Le seul point que nous relevons actuellement est la correspondance qui semble s'établir à nouveau entre la disparition de la fréquence de vibration du carbonyle à 1802 cm^{-1} et la valeur de l'une des fréquences nouvelles située dans la partie inférieure du domaine attribué aux doubles liaisons, soit à 1560 cm^{-1} . La différence des deux valeurs est de 242 cm^{-1} , alors que l'on avait observé [1] 235 cm^{-1} pour le complexe des chlorures de benzoyle et d'aluminium et 223 pour celui des bromures de benzoyle et d'aluminium. Nous retrouvons donc une fréquence carbonyle perturbée $\text{C}=\text{O}$ du même type que celle qui a été attribuée à ces derniers complexes.

BIBLIOGRAPHIE

1. Ivar CUCKA et B. SUSZ, *Arch. Sciences*, 5, 127 (1952); *Helv. Chim. Acta*, 37, 1273 (1954). — I. CUCKA, Ch. HERSCHMANN et B. SUSZ, *Arch. Sciences*, 5, 263 (1952); *Helv. Chim. Acta*, 37, 1280 (1954).
2. J. BOESEKEN, *Rec. Trav. Chim.*, 20, 102 (1901).
3. G. ILLARI, *Gazz. chim. ital.*, 77, 492 (1947).

*Université de Genève.
Laboratoire de Chimie Physique.*

R. Verniory. — *La création du genre Lombardia Bronnimann est-elle justifiée ?*

Dans un article paru dans la revue *Micropaleontology*¹, P. Bronnimann fait part de sa découverte, dans le Tithonique moyen de Cuba, de *Eothrix alpina* Lombard². Se basant sur de nombreuses formes fournies par des coupes minces, Bronnimann arrive à la conviction que ce genre peut être scindé en trois espèces. Il prend donc la liberté de débaptiser *Eothrix alpina* pour en faire *Lombardia* (n. g.) *arachnoidea* (n. sp.), *L. perplexa* (n. sp.), *L. angulata* (n. sp.) Bronnimann.

¹ *Micropaleontology*, vol. 1, n° 1, janv.-mars 1955, pp. 43-49, publié par American Museum of Natural History, New-York.

² Aug. LOMBARD. Attribution de microfossiles du Jurassique supérieur alpin à des Chlorophycées, *Eclogae geol. Helv.*, 1945, vol. 38, n° 1, p. 163.