

**Zeitschrift:** Archives des sciences [1948-1980]  
**Herausgeber:** Société de Physique et d'Histoire Naturelle de Genève  
**Band:** 12 (1959)  
**Heft:** 3

**Artikel:** Préparation et spectre infrarouge du composé d'addition du chlorure de benzoyle avec le tétrachlorure de titane  
**Autor:** Cassimatis, D. / Gagnaux, P. / Susz, B.-P.  
**DOI:** <https://doi.org/10.5169/seals-739074>

### **Nutzungsbedingungen**

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. 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. [Siehe Rechtliche Hinweise.](#)

### **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. [Voir Informations légales.](#)

### **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. [See Legal notice.](#)

**Download PDF:** 22.01.2025

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

pour les systèmes macroscopiques  $\mathcal{S}$  réels l'équilibre est exprimé par une équation qui contient un facteur  $\Psi$ , fonction du rayon  $R$  de l'unité élémentaire  $s$ .

*Summary.* — By postulating for a homogeneous chemical system  $\mathcal{S}$  at equilibrium the conservation of its homogeneity, we demonstrate that  $\mathcal{S}$  has to be considered as an assembly of elementary systems  $s$ , whose volume cannot be chosen arbitrarily.

An equation of equilibrium describing the law of mass action will contain a function of the volume of  $s$ . An equation of "classical" type is obtained in limiting cases which do not correspond to reality.

*Université de Genève.  
Ecole de Chimie.*

**D. Cassimatis, P. Gagnaux et B.-P. Susz.** — *Préparation et spectre infrarouge du composé d'addition du chlorure de benzoyle avec le tétrachlorure de titane.*

Le tétrachlorure de titane est parfois utilisé dans la synthèse cétonique de Friedel et Crafts et dans la réaction de Fries. Son pouvoir catalytique peut s'expliquer par sa réactivité envers les cétones et les halogénures d'acide; le mécanisme de ces réactions a été étudié expérimentalement par Cullinane et ses collaborateurs [1].

Le  $\text{TiCl}_4$  forme des composés d'addition avec les cétones et les halogénures d'acides, grâce à sa capacité d'attirer les électrons, qui le fait considérer comme un acide de Lewis. Nous nous sommes proposé d'étudier l'absorption infrarouge de ces composés d'addition, en rapport avec les recherches antérieures effectuées dans notre laboratoire par Susz et divers collaborateurs: Cooke et Herschmann (halogénures de benzoyle et d'aluminium), Wuhrmann (fluorure d'acétyle- $\text{BF}_3$ , chlorures d'acétyle- $\text{AlCl}_3$  et de mésitoyle- $\text{AlCl}_3$ ) et Lachavanne (acétophénone- $\text{TiCl}_4$  et benzophénone- $\text{TiCl}_4$ ). Les cétones et le chlorure de benzoyle donnaient alors d'autres modifications du spectre d'absorption du composé d'addition vis-à-vis des corps de départ que les halogénures d'acétyle et de mésitoyle, ce qui a été expliqué par une différence importante de la constitution des composés d'addition.

*Préparation du composé  $C_6H_5COCl, TiCl_4$ .*

La préparation de ce composé d'addition a été décrite tout d'abord par A. Bertrand [2], qui l'obtint par mélange direct des constituants. N. M. Cullinane [1] a proposé l'emploi d'un dissolvant: le sulfure de carbone. Le point de fusion indiqué est de 63 à 65° C.

Nous avons modifié cette préparation en plusieurs points. Etant donné la grande sensibilité du composé à l'humidité, nous l'avons préparé, conservé et manipulé dans une cage à gants dont l'air est desséché par du silicagel. Après divers essais, nous avons adopté comme dissolvant de préparation  $CCl_4$ . Nous mélangeons donc, à température ordinaire, une solution de 0,05 mole  $TiCl_4$  dans 15 ml  $CCl_4$  avec une autre solution de 0,05 mole  $C_6H_5COCl$  dans 15 ml  $CCl_4$ . Une réaction se produit immédiatement et se manifeste par une coloration jaune et un dégagement de chaleur. Au refroidissement, le composé d'addition se sépare en cristaux jaunes bien formés qui sont filtrés à l'abri de l'humidité sur plaque frittée et séchés sous pression réduite; ils fondent à 63° C et sont stables à température ordinaire en l'absence d'humidité. Par décomposition avec l'eau, ils donnent de l'acide benzoïque (vérification par spectrométrie infrarouge) et de l'oxyde de titane. L'analyse élémentaire prouve que le composé possède bien la composition stoechiométrique indiquée plus haut.

$C_7H_5OCl_5Ti$	Calculé	C	25,4%	Trouvé	C	25,5%
		H	1,5%		H	1,7%
		Cl	53,7%		Cl	53,2%
		Ti	14,5%		Ti	14,4%

*Etude infrarouge de  $C_6H_5COCl, TiCl_4$ .*

Le composé d'addition a été étudié à l'état solide et les meilleurs résultats obtenus en dispersion dans le nujol (huile de paraffine pharmaceutique), la dispersion étant préparée à l'abri de l'humidité dans la cage sèche. La méthode au nujol est classique dans la spectrométrie infrarouge des solides; nous avons cependant rencontré ici une difficulté imprévue, car la présence des paraffines provoque facilement pendant le broyage

une séparation du chlorure de benzoyle. En effet, en utilisant beaucoup de nujol par rapport au composé d'addition, on observe la réapparition dans le spectre infrarouge de la bande d'absorption  $\omega = 1732 \text{ cm}^{-1}$  du chlorure de benzoyle (voir paragraphe suivant), alors qu'avec très peu de nujol ou à basse température ( $\simeq -40^\circ \text{C}$ ) ou encore en absence de dispersif, cette bande disparaît. Nous ne donnons ici que les caractéristiques les plus essentielles des spectres.

$\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}$ (liquide)		$\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}\cdot\text{TiCl}_4$ (solide)	
1773 $\text{cm}^{-1}$	FF	1775 $\text{cm}^{-1}$	f
1732	mF	—	
1619	ff	1615	F
1598	m	1590	F
1586	mf	1573	F
—		1553	F1
—		1225	F
1203	FF	—	
—		915	F
868	FF	—	

1. Diminution remarquable de l'intensité du groupe de bandes 1732-1773  $\text{cm}^{-1}$  caractéristique de la liaison carbonyle ( $\text{C}=\text{O}$ ) du chlorure de benzoyle: la fréquence 1732  $\text{cm}^{-1}$  disparaît et la fréquence 1773 prend une intensité faible.
2. Augmentation de l'intensité du groupe de bandes d'absorption, situées dans la région 1586-1619  $\text{cm}^{-1}$ , avec apparition d'une fréquence intense et élargie à 1553  $\text{cm}^{-1}$ .
3. Déplacement de la bande 1203 à 1223  $\text{cm}^{-1}$ .
4. Apparition d'une nouvelle bande d'intensité notable à 915  $\text{cm}^{-1}$ , avec affaiblissement correspondant de la fréquence 868  $\text{cm}^{-1}$ .

Toutes ces caractéristiques sont très voisines de celles que Cooke, Herschmann et Susz [3] avaient observées pour les

composés d'addition des chlorure et bromure de benzoyle avec les chlorure et bromure d'aluminium et nous pensons que leurs conclusions sont aussi valables pour  $C_6H_5COCl, TiCl_4$ . Nous admettons donc la formation d'une liaison de coordination entre l'atome d'oxygène du groupe carbonyle et l'atome de titane, comme c'est également le cas pour les composés étudiés par Susz et Lachavanne [4] des cétones aromatiques et de  $TiCl_4$ . Ce sont donc des composés de structure très différente de ceux que peuvent former les chlorures d'acétyle et de mésoityle avec  $AlCl_3$ , où des paires d'ions sont présentes, comme le prouve l'apparition d'une fréquence située dans le « domaine » attribué aux liaisons triples [5], absente dans nos spectres.

Des essais préliminaires sur le composé d'addition du chlorure de mésoityle avec  $TiCl_4$ , que nous avons obtenu à l'état pur cristallisé et qui ne paraît pas avoir été encore décrit, semblent bien montrer que ce composé est par contre formé d'une paire d'ions, comme le composé correspondant du chlorure d'aluminium.

1. CULLINANE, N. M., S. J. CHARD et D. M. LEYSHON. *J. chem. Society*, 1952, pp. 376 et 4106.
2. BERTRAND, A. *Bull. Soc. chimique de Paris*, Paris, 33, 403 (1880).
3. COOKE, I., Ch. HERSCHMANN et B.-P. SUSZ. *Arch. des Sciences*, 5, 262 (1952); *Helvetica Chimica Acta*, 37, 1280 (1954).
4. SUSZ, B.-P. et A. LACHAVANNE. *Helvetica Chimica Acta*, 41, 634 (1958).
5. WUHRMANN, J.-J. et B.-P. SUSZ. *Helvetica Chimica Acta*, 40, 721 et 971 (1957).

*Université de Genève.  
Laboratoire de Chimie physique.*

**Th. Posternak, W. H. Schopfer et Brigitte Boetsch.** — *Biosynthèse du scyllitol chez le Rat.*

Lors d'études sur la biosynthèse du ms-inositol (I) chez l'animal, nous avons constaté qu'à côté de ce cyclitol, l'orga-