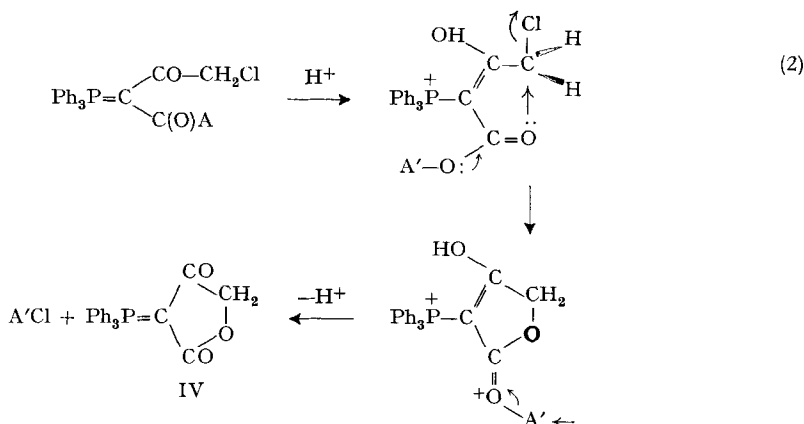
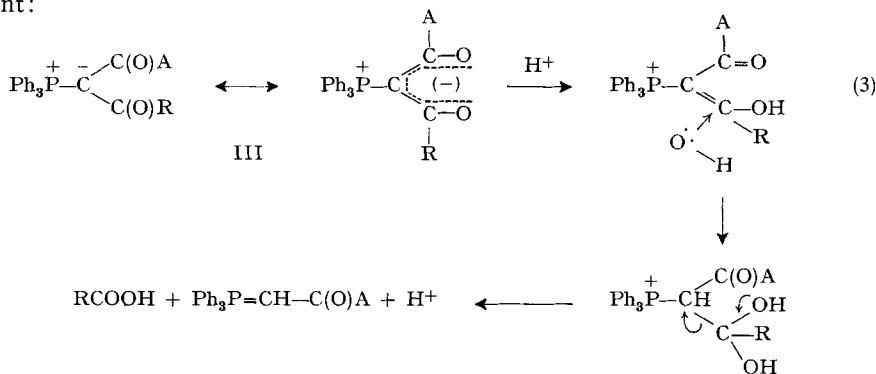


¹⁾ Adresse actuelle, FIRMENICH & Cie, 1211 Genève 8.



La stabilité de l'halogène des chloracétylméthylène-phosphoranes $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CR}-\text{COCH}_2\text{Cl}$ étant considérable [2], ce mécanisme (et par conséquent le rôle du proton dans la réaction (2)) est à mettre en parallèle avec celui (réaction (3)) de l'hydrolyse acide des phosphoranes dicarbonylés III [1] qui a été signalée précédemment:



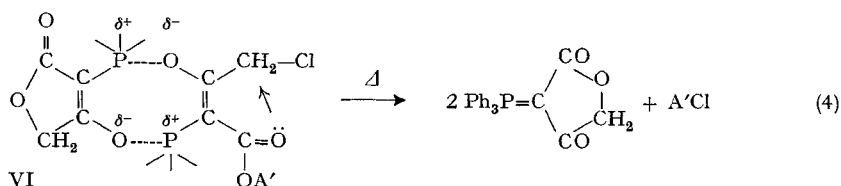
Selon les schémas (2) et (3) la réaction est consécutive à la neutralisation de la charge négative de la bétaine et, par conséquent, de son effet répulsif sur le réactif nucléophile.

La bétaine cyclique IV est extrêmement stable et résiste aux traitements aux acides et à la soude caustique aqueux dilués et concentrés, même à chaud. Cette bétaine est restée également inaltérée lors d'un essai d'hydrogénation par le zinc en milieu chlorhydrique. Par analogie avec la structure des phosphoranes V dérivés du cyclopentadiène, dont la stabilité est généralement associée à la nature «aromatique» de l'anion cyclopentadiényle [3], on pourrait proposer pour la bétaine-lactone IV, la

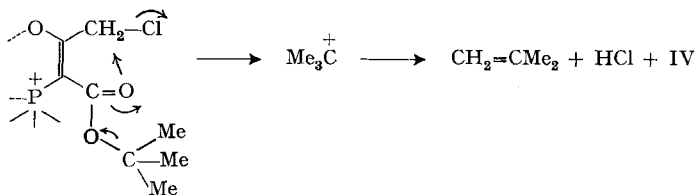


structure IVb qui présente les mêmes caractéristiques électroniques que V. Cependant, les résultats des mesures spectrographiques ne sont pas en accord avec cette interprétation (voir partie expérimentales).

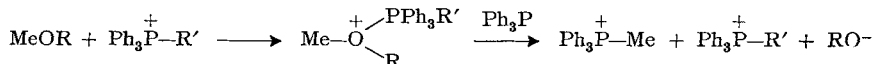
La bétaine IV forme des complexes cristallisés stables VI avec les bétaines III dont elle est issue, et certains de ces complexes ($A' = \text{Et}, \text{Me}$) avaient été déjà signalés [1], mais non identifiés. Leur géométrie n'a pas été étudiée; cependant il a été constaté que, chauffés aux environs de $F.$, ils se transforment quantitativement en IV, alors que rien de tel ne se produit lorsqu'on chauffe III dans les mêmes conditions. On peut en conclure que, lors de la pyrolyse des complexes VI, la bétaine IV joue, vis-à-vis de III, le même rôle que le proton dans la réaction (2). Un tel mécanisme est illustré par le schéma (4):



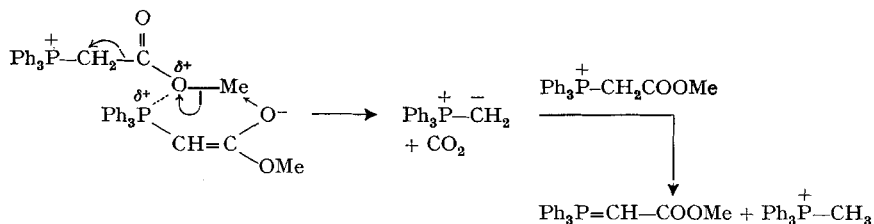
Il est à noter cependant que, lorsque $A = \text{O}-t\text{-Bu}$, le chlorure de t -butyle n'a pas pu être isolé, ce qui n'exclut pas la possibilité d'une réaction monomoléculaire:



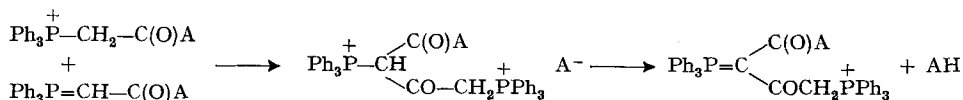
La catalyse, par des sels de phosphonium, d'une réaction nucléophile a déjà été signalée [4], par exemple lors de la déméthylation de certains éthers par la triphénylphosphine, selon:



De même, la désalcoylation des sels de phosphonium en présence de la bétaine correspondante a été observée dans certains cas ($A = \text{OMe}, \text{OBz}$), probablement selon un mécanisme analogue:

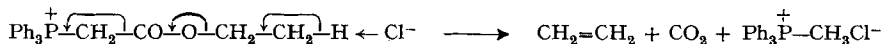


Cependant, dans d'autres cas (par exemple quand $A = \text{OEt}, \text{O}-t\text{-Bu}$) la même réaction conduit à une acylation du sel de phosphonium par la bétaine [5]:



Ces différences ne sont pas surprenantes en raison de la stabilisation par résonance du groupe $\text{CH}_2\text{-Ph}$ et de l'accessibilité particulière du substituant méthyle aux attaques nucléophiliques, comparée à celle des autres groupes alcoyle.

Il est intéressant de noter à titre de comparaison qu'en l'absence de la bétaine correspondante, les sels de phosphonium ci-dessus se comportent différemment; par exemple, par chauffage, le chlorure d'éthoxycarbonylméthyl-phosphonium se décompose en fournissant de l'éthylène et du CO_2 [6], probablement selon un mécanisme

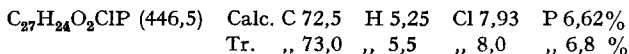


d'élimination en position β , tandis que son homologue méthoxycarbonylé reste inchangé dans les mêmes conditions.

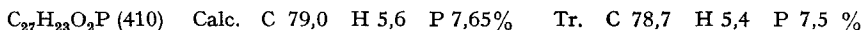
Partie expérimentale

Phosphoranes I. Les phosphoranes I suivants sont décrits dans la littérature: A = OMe, OEt [7], *t*-OBu [5].

I, A = O-Bz. 30 g (0,115 mole) de triphénylphosphine et 21,15 g (0,115 mole) de chloracétate de benzyle (Eb. $145^\circ/12$ Torr, $n_D = 1,525$) sont dissous dans 30 ml de tétrahydrofurane sec. Après 15 h à température ordinaire on filtre 27 g (53%) de chlorure de benzyloxycarbonylméthyl-triphényl-phosphonium, F. $128-130^\circ$.

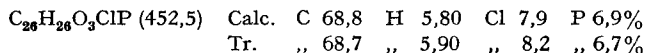


A une suspension de 15 g de ce sel de phosphonium dans 100 ml d'eau on ajoute quelques ml de méthanol de façon à obtenir une solution. On alcalinise par une solution 1N de soude caustique ce qui provoque la précipitation de la bétaine brute sous forme d'une masse pâteuse. Après décantation, on triture cette masse avec une solution aqueuse de monoglyme puis on la filtre, ce qui donne 11 g (80%) de benzyloxycarbonylméthylène-triphénylphosphorane; après cristallisation dans l'acétone, F. $124-125^\circ$.



Phosphoranes III (R = CH_2Cl). Les phosphoranes III (R = CH_2Cl ; A = OMe, OEt) ont déjà été décrits [1].

III, A = O-*t*-Bu. A une solution de 30 g (0,08 mole) de *t*-butoxycarbonyl-méthylène-triphénylphosphorane. F. $146-148^\circ$ [5], dans 50 ml de chlorure de méthylène on ajoute 17,1 g (0,1 mole) d'anhydride chloracétique. Le mélange s'échauffe. Après 15 h à température ordinaire on évapore les 7/8 du solvant et dilue le résidu avec 50 ml d'acétate d'éthyle et 50 ml d'éther. Après quelques heures de repos on recueille 14,5 g (40%) de (*t*-butoxycarbonyl-chloracétyl-méthylène)-triphénylphosphorane, F. $150-152^\circ$; après recristallisation dans l'acétate d'éthyle, F. 153° .



Complexes VI. A 40 ml de monoglyme sec on ajoute 0,01 mole du phosphorane III et 0,72 g (0,012 mole) d'acide acétique et chauffe le tout 5-6 h à reflux. Après refroidissement et évaporation d'environ la moitié du solvant on recueille 85-95% de complexe VI.

VI, A' = Et. Après recristallisation dans l'éthanol, F. $188-189^\circ$. Outre les 30 protons aromatiques situés à $\tau = 2,40$ ppm, le spectre de résonance protonique montre le groupement éthyle sous forme des quadruplet et triplet usuels (respectivement à $\tau = 6,3$ et $9,4$ ppm), puis les deux protons du groupe chlorométhyl à $\tau = 5,23$ ppm et enfin le groupe méthylène du phosphorane cyclique représenté par 2 protons à $\tau = 5,55$ ppm. Le spectre IR. est très ressemblant à celui

obtenu par superposition des spectres des composants; il est surtout caractérisé par les quatre fréquences 1580, 1630, 1660 et 1730 cm^{-1} dues à l'absorption des groupes carbonyles.

$\text{C}_{46}\text{H}_{39}\text{O}_6\text{ClP}$ (784,5) Calc. C 70,40 H 4,97 Cl 4,54% Tr. C 70,50 H 4,93 Cl 4,50%

VI, $\text{A}' = \text{Me}$: Après recristallisation dans l'éthanol, F. 194–195°. Le spectre de résonance magnétique protonique présente les caractéristiques suivantes: 30 protons aromatiques, multiplet à $\tau = 2,4$ ppm, 2 protons à $\tau = 5,24$ ppm ($-\text{CH}_2\text{Cl}$), 2 protons à $\tau = 5,51$ ppm ($-\text{CH}_2-$) et 3 protons à $\tau = 6,83$ (méthyle), ces trois dernières absorptions sous forme de singlets.

$\text{C}_{45}\text{H}_{37}\text{O}_6\text{ClP}_2$ (770,5) Calc. C 70,00 H 4,67 Cl 4,62 P 8,10%
Tr. „ 69,70 „ 4,73 „ 4,81 „ 8,26%

VI, $\text{A}' = t\text{-Bu}$. F. 162–163°.

$\text{C}_{48}\text{H}_{43}\text{O}_6\text{ClP}_2$ (812,5) Calc. C 70,5 H 5,3 Cl 4,4 P 7,6%
Tr. „ 70,0 „ 5,5 „ 4,5 „ 7,5%

Bétaïne cyclique IV. On chauffe au bain d'huile le complexe VI jusqu'à fusion et maintient la fonte à cette température pendant 1 minute environ. La perte de poids correspond au départ d'une molécule du chlorure d'alcoyle correspondant. Après refroidissement on recristallise le résidu dans l'éthanol: F. 206–208°. Le poids moléculaire est déterminé par osmométrie dans le chloroforme (appareil MECHROLAB).

Le spectre de résonance protonique présente 2 protons aliphatiques sous forme d'un singulet à $\tau = 5,57$ ppm en addition aux 15 protons aromatiques à $\tau = 2,45$ ppm. Le spectre IR. montre deux absorptions dues aux groupes carbonyle à 1525 et 1700 cm^{-1} ; aucune absorption correspondant à un hydroxyle énolique n'est visible.

$\text{C}_{22}\text{H}_{17}\text{O}_3\text{P}$ Calc. C 73,4 H 4,75 P 8,6% PM. 360
Tr. „ 73,8 „ 5,0 „ 8,5% „ 354

Lorsqu'on chauffe la bétaine III dans les mêmes conditions, il se forme une résine qui n'a pas été identifiée.

Essais de solvolysé de la bétaine IV. – a) *Acétolysé*. D'une solution de 1 g de IV dans 30 ml d'acide acétique glacial conservée quelques heures à la température ordinaire, on a récupéré par évaporation 0,75 g de IV (F. 205–206°, IR.).

b) *Ammonolysé*. Une solution de 1 g de IV dans un mélange de 15 ml de méthanol et d'ammoniaque à 25% est chauffée 4 h à 70°. On récupère par évaporation 0,8 g de IV (F. 205–206°, IR.).

c) *Hydrolyse acide*. Après 5 h de chauffe à reflux d'une solution de 1,5 g de IV dans un mélange de 30 ml de méthanol et 30 ml d'acide chlorhydrique concentré, on a récupéré par évaporation du solvant et recristallisation dans l'acétone aqueuse 0,7 g de IV (F. 204–205°, IR.).

d) *Hydrolyse alcaline*. Une solution de 1 g de IV dans 10 ml de méthanol, additionnée de 10 ml de potasse caustique aqueuse à 40%, est chauffée 4 h à l'ébullition. Par évaporation du solvant, extraction du résidu au chloroforme, concentration de la solution chloroformique et addition d'éther de pétrole (Eb. 40–60°) on a récupéré 0,3 g de IV (F. 203–204°, IR.).

Désalcoylation des sels d'alcoylocarbonylméthyl-phosphonium en présence de leur base conjuguée. On chauffe 3 h à 120° une suspension de 2 g (0,0045 mole) de chlorure de benzyloxycarbonylméthyl-triphényl-phosphonium et de 1,84 g (0,0045 mole) de phosphorane I ($\text{A} = \text{OBz}$) dans 10 ml de diglyme sec. Après refroidissement, on filtre 0,6 g (43%) de chlorure de méthyl-triphényl-phosphonium, F. 220–225°, dont le spectre IR. est identique à celui d'un échantillon authentique [4]. Des résultats similaires ont été obtenus avec le chlorure de méthoxycarbonylméthyl-triphényl-phosphonium en présence du phosphorane I ($\text{A} = \text{OMe}$).

SUMMARY

(Alkoxy-carbonyl-chloroacetyl-methylene)-phosphoranes dealkylate in the presence of acids and give the very stable lactone-betaine IV. The mechanism of this reaction is tentatively compared to other known dealkylations catalysed by protons or quaternary phosphonium compounds.

Cyanamid European Research Institute
1223 Cologny/Genève

BIBLIOGRAPHIE

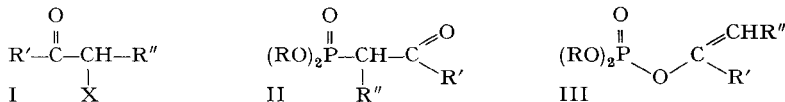
- [1] P. A. CHOPARD, R. J. G. SEARLE & F. H. DEVIIT, *J. org. Chemistry* **30**, 1015 (1965).
 [2] R. F. HUDSON & P. A. CHOPARD, *J. org. Chemistry* **28**, 2446 (1963).
 [3] F. RAMIREZ & S. LEVY, *J. Amer. chem. Soc.* **79**, 67 (1957).
 [4] P. A. CHOPARD, R. F. HUDSON & G. KLOPMAN, *J. chem. Soc.* 1379 (1965).
 [5] P. A. CHOPARD, *J. org. Chemistry* **31**, 107 (1966).
 [6] D. B. DENNEY, C. J. ROSSI & J. J. VILL, *J. Amer. chem. Soc.* **83**, 336 (1961).
 [7] G. WITTIG & W. HAAG, *Chem. Ber.* **88**, 1654 (1955); O. ISLER, H. GUTTMANN, M. MONTAVON, R. RUEGG, G. RYSER & P. ZELLER, *Helv.* **40**, 1242 (1957).

103. Interaction entre les phosphites alcoylés et le groupe carbonyle; transformation des phosphites méthyliques dans l'acide acétique

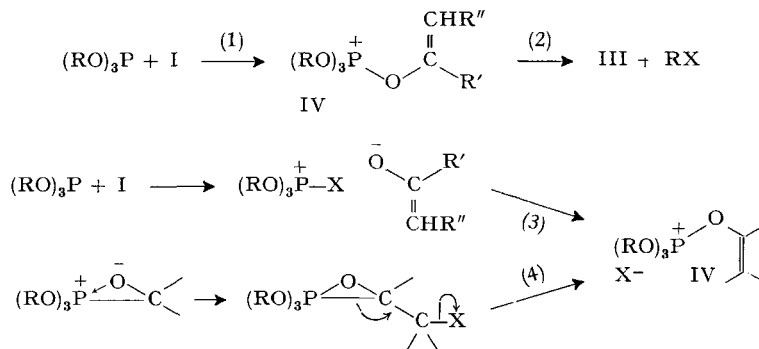
par P. A. Chopard ¹⁾

(1^{er} III 67)

La réactivité des composés du phosphore trivalent vis-à-vis de la fonction carbonyle a été relevée récemment lors de l'étude du mécanisme de la réaction de PERKOW [1]. En effet, dans de nombreux cas, l'action des phosphites trialcoylés $(RO)_3P$, sur les cétones α -halogénées I ne conduit pas à la formation des phosphonates II, par réaction nucléophile sur l'atome de carbone saturé (réaction d'ARBUSOV), mais bien aux esters vinyliques III (réaction de PERKOW), selon un processus qui



n'est pas encore déterminé avec certitude. Des divers mécanismes susceptibles d'expliquer cette réaction, le plus simple (1) est constitué par l'attaque de l'atome de phosphore sur l'atome d'oxygène du groupe cétonique, suivie de la formation de la double liaison et de l'expulsion de l'ion halogène. Le sel de quasi-phosphonium IV ainsi formé se désalcoyle ensuite selon (2) pour donner III



¹⁾ Adresse actuelle: FIRMENICH & CIE, 1211 Genève 8.