

Der beschriebene Apparat hat sich als besonders vorteilhaft bei leicht emulgierbaren Phasensystemen erwiesen. Soll in jeder Kammer das Verteilungsgleichgewicht zu 90% (Fig. 1) erreicht werden, ist vorauszusehen, dass bei einer Phasenfällung von je 50 ml pro Kammer die Fließgeschwindigkeit 200 ml pro Stunde nicht wesentlich überschritten werden darf, da sonst die Trennleistung beträchtlich absinkt. Die Extraktionsversuche nach JANTZEN mit Fließgeschwindigkeiten bis zu 200 ml pro Stunde bestätigen dies und ergaben eine wirksame Kammerzahl von 4. Übereinstimmend wurde mit verschiedenen Dicarbonsäuren als Testsubstanzen dasselbe Ergebnis erhalten, was einem Wirkungsgrad von ungefähr 70% entspricht⁹⁾.

Das Fließverhalten der Phasen, welches nach der Methode von SIGNER mit einer Phase geprüft wurde, ergab das gleiche Resultat, und es ist zu erwarten, dass der Apparat mit anderen Substanzen ähnliche Leistungen aufweisen wird.

Auf Grund dieser Resultate wurde mit dem Bau eines Apparates mit grösserer Kammerzahl begonnen, und wir hoffen, später über dessen Trennleistung berichten zu können.

Dem Generaldirektor unseres Instituts, Herrn Dr. R. H. GILLETTE, welcher diese Arbeit sehr gefördert hat, danke ich bestens. Herrn Dr. B. HARGITAY und Herrn Dr. H. TOMPA danke ich für wertvolle Diskussionen und Frau E. SZALAI für technische Mitarbeit.

SUMMARY

A continuous counter-current extraction apparatus has been tested by JANTZEN'S method with malonic, succinic, and glutaric acid at several flow ratios of the phases, and by a method described by SIGNER *et al.* It has a plate efficiency of about 70%. This type of apparatus can be used even when the phases emulsify readily.

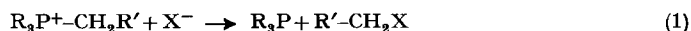
UNION CARBIDE EUROPEAN RESEARCH ASSOCIATES S.A.
Brüssel 18, Belgien
95, rue Gatti de Gamond

134. Réactions des ions nitrate et acétate avec les sels de triphénoxy-méthyl-phosphonium

par R. F. HUDSON et P. A. CHOPARD

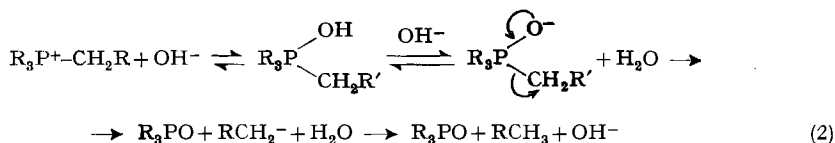
(21 III 62)

Introduction. Les sels de phosphonium se prêtent à une variété de réactions dépendant des conditions et de la nature des anions mis en présence. Ainsi, les ions halogènes produisent une désalcoylation selon un mécanisme typiquement S_N2 , comme dans le cas des sels d'amines quaternaires¹⁾:



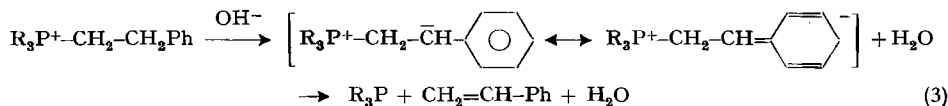
¹⁾ F. G. FENTON, L. HEY & C. K. INGOLD, J. chem. Soc. 1933, 959.

D'autre part, les ions hydroxyle²⁾ et alcoxyde³⁾, qui produisent une élimination de l'hydrogène en position β dans le cas des amines quaternaires⁴⁾, donnent, avec les sels de phosphonium, des oxydes de phosphine et des paraffines. Cette réaction nécessite un déplacement au niveau de l'atome de phosphore, probablement grâce à l'intermédiaire d'un état de transition dans lequel le phosphore est pentacovalent. Cet état peut être stabilisé par les orbitales 3d du phosphore⁵⁾:

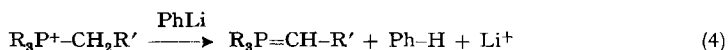


La réaction avec les alcoxydes dans l'alcool³⁾ donne les mêmes produits avec en plus l'éther correspondant.

L'élimination en position β n'est observée que lorsque le carbanion produit par le départ du proton a la faculté de se stabiliser par conjugaison, comme par exemple dans le cas du groupe phényléthyle²⁾:

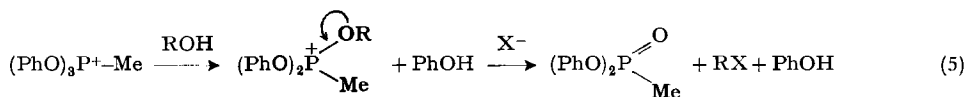


Alternativement, une base forte peut enlever un proton en α pour donner un dérivé phosphine-méthylène⁶⁾ dont la stabilité peut être attribuée à une liaison 3d π -2p π , phosphore-carbone⁵⁾:



Il est possible d'obtenir des réactions analogues pour les sels de «quasi-phosphonium», lesquels sont préparés à partir des tri-esters phosphoreux, en tenant compte des différences suivantes:

a) Les groupes alcoxyde sont plus labiles que les groupes alcoyle et, par conséquent, un déplacement peut se produire très facilement; par exemple la réaction très rapide des sels de triphénoxy-méthyl-phosphonium avec les alcools⁷⁾:



²⁾ F. G. FENTON & C. K. INGOLD, *J. chem. Soc.* 1929, 2342.

³⁾ L. HEY & C. K. INGOLD, *J. chem. Soc.* 1933, 531; M. GRAYSON & P. T. KEOUGH, *J. Amer. chem. Soc.* 82, 3919 (1960).

⁴⁾ C. K. INGOLD & C. C. N. VASS, *J. chem. Soc.* 1928, 3125; W. HANHART & C. K. INGOLD, *ibid.* 1927, 997.

⁵⁾ D. P. CRAIG, A. MACCOLL, R. S. NYHOLM, L. E. ORGEL & L. E. SUTTON, *J. chem. Soc.* 1954, 332; H. H. JAFFÉ, *J. physic. Chemistry* 58, 185 (1954).

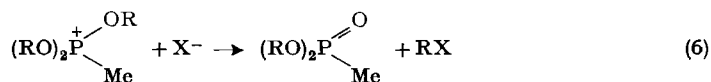
⁶⁾ G. WITTIG & G. GEISSLER, *Liebigs Ann. Chem.* 580, 44 (1953); L. HORNER & H. HOFFMANN, *Angew. Chem.* 68, 473-504 (1956); U. SCHÖLLKOPF, *ibid.* 71, 260 (1959).

⁷⁾ H. N. RYDON & S. R. LANDAUER, *J. chem. Soc.* 1953, 2224; 1954, 2281.

b) L'électronégativité des groupes RO⁻ diminue l'énergie des orbitales 3d⁵) et augmente par conséquent la stabilité de l'état pentacovalent intermédiaire.

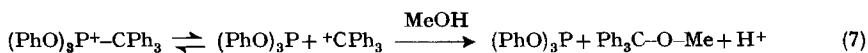
c) L'électronégativité des groupes RO⁻ augmente l'acidité des protons en α . Il en résulte que des bases relativement faibles, comme l'ion phénoxy, transforment le dérivé quasi-phosphonium en phosphine-méthylène⁸⁾.

d) Une désalcoylation rapide d'un groupe ester, qui représente la seconde étape de la réaction d'ARBUSOV, se produit avec les sels obtenus à partir des phosphites trialkylés; ces sels n'ont d'ailleurs une existence transitoire qu'en présence d'ions halogènes.

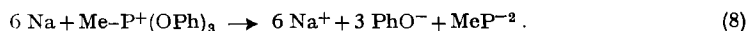


La réaction correspondante des sels de triaryloxyphosphonium ne se passe qu'à haute température⁹⁾.

Récemment, des sels de triéthylphosphonium ont été isolés pour la première fois sous forme de fluoborates ou de perchlorates¹⁰⁾. Il se décomposent rapidement en présence d'ions éthoxye selon la réaction [6]. L'ion triéthoxy-trityl-phosphonium réagit de façon similaire avec le *n*-propylate de Na dans le *n*-propanol, alors que l'ion triphénoxy-trityl-phosphonium traité par le méthanol dans le chlorure de méthylène donne du phosphite de phényle et de l'éther trityl-méthylque. Cette dernière réaction est probablement du type S_N1.



Il ne semble pas y avoir d'autres études de ce genre dans la littérature, bien qu'il soit probable que la réduction de l'iodure de triphénoxy-méthyl-phosphonium par le sodium métallique ait lieu grâce à une série de déplacements nucléophiliques analogues¹¹⁾.



En raison de la rareté relative des travaux présentés sur les réactions des composés quasi-phosphonium nous avons étudié les réactions des ions acétate et nitrate avec l'iodure de triphénoxy-méthyl-phosphonium dans l'espoir d'obtenir de nouvelles informations sur le mécanisme général de ces réactions.

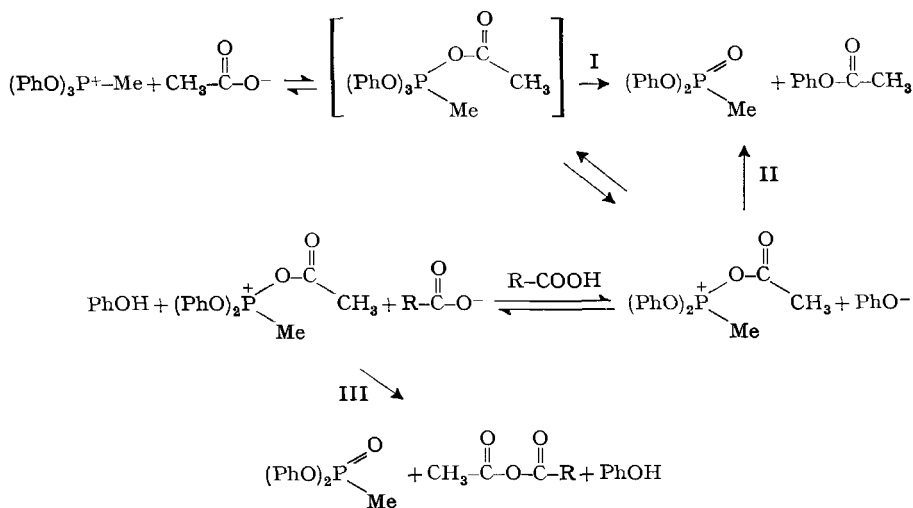
Réaction avec l'ion acétate. L'iodure de triphénoxy-méthyl-phosphonium et l'acétate d'argent réagissent à température ordinaire dans l'acétonitrile, avec précipitation virtuellement quantitative d'iodure d'argent et formation d'acétate de phényle et de méthylphosphonate diphenylique avec des rendements élevés. Par analogie avec la réaction proposée⁷⁾ pour les alcools [5], la réaction doit se dérouler comme suit, donnant comme intermédiaire un agent acylant énergétique:

⁸⁾ G. WITTIG, H. D. WEIGMAN & M. SCHLOSSER, Chem. Ber. 94, 676 (1961).

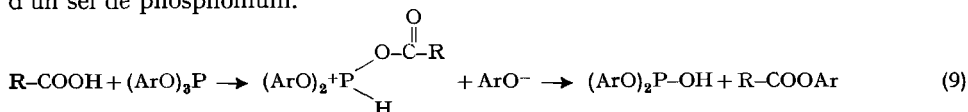
⁹⁾ H. N. RYDON & B. L. TONGUE, J. chem. Soc. 1957, 323.

¹⁰⁾ K. DIMROTH & A. NÜRRENBACH, Angew. Chem. 70, 27 (1958); Chem. Ber. 93, 1649 (1960).

¹¹⁾ L. HORNER, P. BECK & H. HOFFMANN, Chem. Ber. 92, 2088 (1959).



Cette réaction est similaire à celle observée entre le phosphite triphénylique et l'acide correspondant¹²⁾, qui s'effectue probablement avec la formation intermédiaire d'un sel de phosphonium.



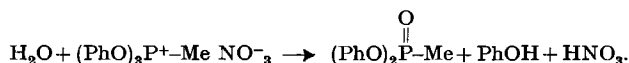
La réaction peut aussi bien se dérouler selon un processus intramoléculaire I *via* un intermédiaire pentacovalent qu'avec la formation d'un ion phosphonium acétylé selon II. Pour essayer de distinguer entre les deux possibilités, nous avons effectué la réaction en présence d'acide acétique destiné à neutraliser les ions phénoxy éventuellement produits. Les ions acétate ainsi formés pouvaient ainsi être acylés en anhydride acétique selon III. Effectivement, du phénol et de l'anhydride acétique en quantité comparable, de même qu'approximativement la moitié de la quantité d'acétate de phényle normalement observée, ont été isolés dans ce cas par distillation à pression réduite (voir partie expérimentale). Par contre, ni anhydride acétique ni phénol n'ont pu être détectés lors d'un essai de séparation à pression ordinaire. En effet, nous avons constaté qu'à la température d'ébullition de l'acide acétique, l'anhydride et le phénol réagissent virtuellement quantitativement. De plus, nous n'avons pas constaté de réaction entre l'acide acétique et le méthylphosphonate diphénylique après 3 h à 120°.

Réaction avec l'ion nitrate. Lorsqu'on fait réagir un équivalent d'iodure de triphénoxy-méthyl-phosphonium avec un équivalent de nitrate d'argent dans l'acétonitrile à température ordinaire, il y a précipitation instantanée d'iodure d'argent; le mélange devient brun foncé avec évolution de vapeurs nitreuses. La réaction est sensible à la lumière et est fortement retardée lorsqu'on procède dans l'obscurité. A -30 ou -40°, la précipitation de l'iodure d'argent est également rapide et pratique-

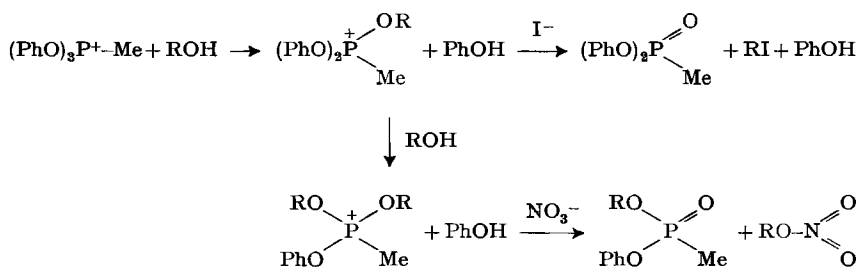
¹²⁾ R. SCHWYTZER *et al.*, *Helv.* 40, 374 (1957).

ment complète, mais la solution reste incolore ou légèrement jaune, et peut être gardée plusieurs heures dans ces conditions à des températures de -20 à -10° . Aux environs de -5° la réaction de brunissement se déclenche brusquement, avec violent dégagement de chaleur. Dans ce cas on isole 50–60% d'un mélange 60:40 d'*o*- et *p*-nitrophénols et 65–75% de méthylphosphonate diphenylique.

Le traitement par l'eau de la solution claire à -10° a fourni un rendement pratiquement quantitatif en acide nitrique, phénol et méthylphosphonate diphenylique, démontrant la présence unique du nitrate de phosphonium dans la solution:



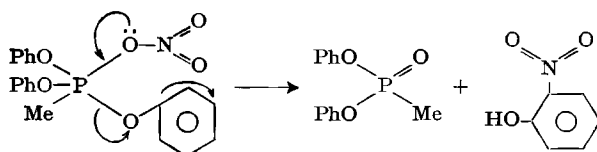
De façon analogue, l'addition d'un alcool (5–10 équivalents) a donné deux équivalents de phénol, un rendement d'environ 70% du méthylphosphonate de phényle et d'alcyle correspondant et environ 10% de méthylphosphonate diphenylique. Ces résultats démontrent qu'au moins deux groupes phénoxy sont remplacés par des groupes alcoxy avant que l'ion nitrate (un nucléophile faible) puisse compléter le réarrangement d'ARBUSOV de façon suivante:



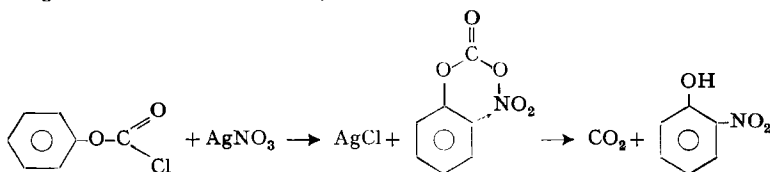
Dans le cas de la réaction avec le *n*-butanol, du nitrate de *n*-butyle a été isolé; par contre, la présence d'alcyl-aryl-éther ou de dialcyl-éther (voir p. 1138) n'a jamais été observée. De même, pour démontrer l'absence de réactions de transestérification pendant la distillation des produits de réaction, le méthylphosphonate diphenylique a été chauffé en présence d'un large excès de *n*-butanol à 120° pendant 3 h: les réactifs ont été recouverts inchangés.

En présence de l'ion iodure (un nucléophile fort), RYDON & LANDAUER⁷) ont montré que le méthylphosphonate diphenylique est formé presque quantitativement.

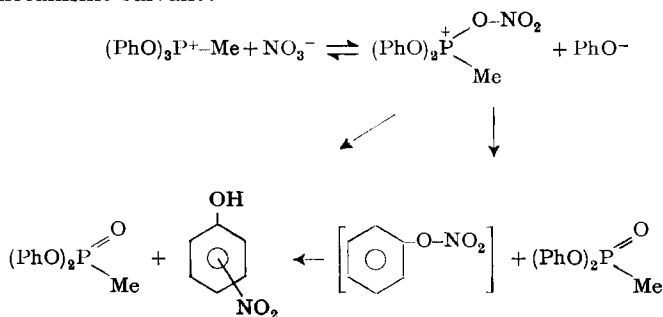
Quant à la nitration subséquente, qui conduit à la formation des nitrophénols, il est peu probable qu'elle soit intramoléculaire, en raison des rendements élevés en isomère *p*-. Le réarrangement intramoléculaire du stade intermédiaire pentacovalent ne donnerait vraisemblablement que de l'*o*-nitrophénol:



Il en est ainsi, par exemple, dans la réaction du chloroformiate de phényle et du nitrate d'argent dans l'acétonitrile¹³⁾:



De même, lorsque nous avons traité l'ion phénoxy avec le chlorure de nitroxy à basse température, nous n'avons obtenu que l'isomère ortho exclusivement, accompagné de faibles quantités de nitro-2-chloro-4-phénol et de nitro-2-dichloro-4,6-phénol. De plus, le rapport des isomères *o*-:*p*- obtenus par la décomposition du nitrate de quasi-phosphonium change avec la température; de 60:40 à environ 0°, il passe à 30:70 à -40° (voir p. 1143). Une telle variation est caractéristique des nitrations de dérivés benzéniques stabilisés, avec l'ion NO_2^+ ¹⁴⁾. La nature intermoléculaire de la réaction a été également suggérée par la production de phénol (20%) lorsque la réaction était effectuée en présence d'anisole en excès, quoique, pour des raisons pratiques, nous ne soyons pas parvenus à identifier du nitroanisole parmi le mélange des nitrophénols et de l'ester phosphonique (voir partie expérimentale). Par analogie avec la réaction de l'ion acétate, nous proposons pour la nitration le mécanisme suivant:



La nitration *via* le nitrate de phényle est improbable puisqu'elle impliquerait la formation exclusive d'*o*-nitrophénol¹³⁾ 16).

Un autre mécanisme doit donc être considéré en raison de la sensibilité de la réaction à la lumière et à des traces de catalyseurs. En effet, nous avons remarqué que dans certains cas, particulièrement lors de l'emploi de solutions très fraîches d'iodure de quasi-phosphonium, il était impossible d'obtenir une stabilisation intermédiaire de la solution de nitrate de phosphonium par refroidissement à -40°. Le brunissement se déclenchait immédiatement mais doucement et, dans ces conditions mieux contrôlées, on a pu obtenir un rendement de 95% de méthylphosphonate

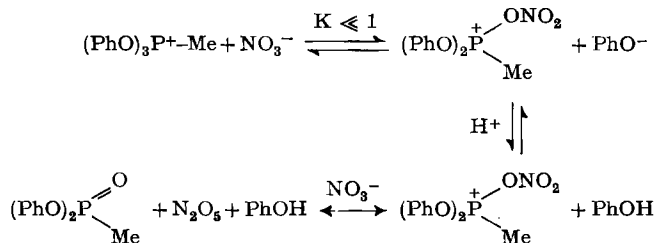
¹³⁾ A. CHANEY & M. L. WOLFROM, *J. org. Chemistry* 26, 2998 (1961).

¹⁴⁾ P. H. GRIFFITH, W. A. WALKEY & H. B. WATSON, *J. chem. Soc.* 1934, 631; B. B. DEY *et al.*, *J. sci. ind. Res. (India)* 2, 89 (1944).

¹⁵⁾ G. HILGETAG *et al.*, *Chem. Ber.* 93, 2687 (1960).

¹⁶⁾ W. STEINKOPF & M. KÜHNEL, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 75, 1323 (1942).

diphénylique. Pourtant, le rendement en mélange des nitrophénols n'a pas augmenté simultanément. Par contre, comme il a déjà été dit plus haut, le rapport des isomères a été renversé. On a constaté alors que l'introduction des faibles quantités d'une base (p. ex. 0,4 g d'hydroxyde de sodium anhydre ajouté à une solution de 210 g d'iodure de triphénoxy-méthyl-phosphonium dans 500 ml d'acétonitrile) pouvait stabiliser ces solutions de façon que la précipitation de l'iodure d'argent par le nitrate puisse être complétée sans déclenchement de la décomposition à froid. On en a conclu par conséquent que des traces d'acide catalysent la nitration, effet qui peut être expliqué par le modification suivante du schéma donné plus haut :



Vu la plus grande nucléophilie de l'ion phénoxy (comparé à l'ion nitrate) la constante d'équilibre du premier stade est très petite. Des traces d'acide (l'iodure de triphénoxy-méthyl-phosphonium est capable de libérer un proton en présence de l'ion phénoxy⁸⁾) augmentent considérablement la concentration d'équilibre de l'agent nitrant intermédiaire, qui peut alors soit réagir directement, soit être transformé en pentoxyde d'azote par l'excès d'ion nitrate présent. On sait que les nitrations conduites au moyen de cet oxyde sont catalysées par la lumière et que sa décomposition libère du N_2O_4 ¹⁷⁾. Il existerait donc une analogie considérable entre la nitration étudiée et celle effectuée au moyen des nitrates d'acétyle ou de benzoyle¹⁸⁾.

Partie expérimentale

Matériel et technique utilisés. Des produits de qualité *puriss.* ont été employés chaque fois que cela était possible. A défaut, les produits ont été purifiés par cristallisation ou distillation, les solvants, soigneusement séchés: l'acétonitrile sur P_2O_5 , l'éther sur l'hydruure de lithium-aluminium, les alcools sur sodium. Pour le fractionnement des produits de réaction à Eb. élevé, des colonnes à fractionnement isolées au vide poussé ont été utilisées. Un collecteur de fraction à plateau tournant a permis de séparer des fractions à un intervalle d'ébullition de 3 à 5°. Pour identifier certains produits, il a souvent fallu redistiller certaines fractions. L'identification des composants a été faite par les moyens habituels: Eb. et F., indice de réfraction, chromatographie en phase gazeuse avec l'appareil PERKIN-ELMER (Fraktometer type 116), spectrographie IR. avec des appareils PERKIN-ELMER (Infracord et modèle 221).

Préparation de la solution d'iodure de triphénoxy-méthyl-phosphonium. On chauffe à reflux dans un ballon taré 0,5 mole (1 équivalent) de phosphite triphénylique fraîchement redistillé (Eb. 140–143°/0,01 Torr) dans des conditions strictement anhydres avec 0,75 mole (1,5 équivalent) d'iodure de méthyle fraîchement distillé et conservé sur laine d'argent⁷⁾. Après 12 h environ, de gros cristaux incolores ou légèrement jaunes se sont formés. On chauffe encore environ 20–24 h puis ajoute après refroidissement 100 ml d'éther sec. On agite et décante la solution éthérée en retenant les cristaux au fond du ballon au moyen d'une tampon de laine de verre; on répète encore

¹⁷⁾ GMELINS Handbuch, Teil 4, Stickstoff, S. 818.

¹⁸⁾ O. C. NORMAN & G. K. RALDA, J. chem. Soc. 1961, 3030; J. CHÉDIN & Mme S. FÉNÉANT, C. r. hebdom. Séances Acad. Sci. 229, 115 (1949).

quatre fois ce lavage à l'éther. On fait le vide dans le récipient, sèche les cristaux et pèse à l'abri de l'air. On obtient 200 à 220 g (0,45–0,48 mole) d'un produit légèrement jaune à parfaitement blanc. On ajoute ensuite 500 ml d'acétonitrile sec et chauffe légèrement pour accélérer la dissolution des cristaux. La solution incolore ou légèrement jaune est additionnée d'un excès de nitrate d'argent en solution dans de l'acide nitrique dilué, puis titrée au thiocyanate; le titre correspond à celui déduit de la pesée des cristaux à quelques centièmes près. A l'abri de l'air cette solution se conserve plusieurs semaines en ne se colorant que lentement en brun. En lui ajoutant 0,2–0,4 g de NaOH solide, on la stabilise pour la préparation du nitrate de triphénoxy-méthyl-phosphonium (voir p. 1145).

Réaction de l'iodure de triphénoxy-méthyl-phosphonium avec l'acétate d'argent. – A. 45,2 g d'iodure de triphénoxy-méthyl-phosphonium (0,1 mole) en solution dans l'acétonitrile sont secoués une nuit avec 16,7 g (0,1 mole) d'acétate d'argent. On filtre et recueille 23 g (98%) d'iodure d'argent. On évapore le solvant sous vide et recueille 34,5 g (90%) du mélange d'acétate de phényle et de méthylphosphonate diphenylique. Par distillation avec une colonne de 20 cm isolée on recueille 11,7 g d'acétate de phényle, Eb. 80–85°/12 Torr (85%), et 18,6 g de méthylphosphonate diphenylique, Eb. 130–135°/0,05 Torr (75%). Il reste 4,2 g de résidu non distillable.

Les spectres infra-rouge de la fraction contenant l'acétate de phényle ont révélé la présence d'une impureté, présente en trop faible quantité pour être isolée. Une comparaison avec les spectres des produits purs, fait apparaître comme possible que l'impureté soit constituée d'*o*- et *p*-hydroxyacétophénonnes, ce qui indiquerait la faible contribution d'une réaction intramoléculaire.

B. Pour effectuer la réaction en présence d'acide acétique, on procède comme décrit ci-dessus mais en ajoutant 2 équivalents d'acide acétique fraîchement distillé. La solution filtrée a été évaporée à environ 5–10°, sous 10–12 Torr. L'anhydride acétique a été mis en évidence par chromatographie en phase gazeuse du résidu d'évaporation. Par évaporation plus poussée du résidu à 5–10° sous 0,02 Torr on a recueilli dans la trappe maintenue à –70° un mélange d'acide et anhydride acétiques. Puis la distillation a fourni (Eb. 80–90°/12 Torr) un mélange de 3 g de phénol (env. 30%) et de 4 g d'acétate de phényle (env. 30%). Ce mélange a été analysé par spectrographie IR., par comparaison avec les spectres de mélanges connus de phénol et d'acétate de phényle authentiques.

Réaction du phénol et de l'anhydride acétique. 9,4 g (0,1 mole) de phénol recristallisé dans l'éther de pétrole ont été chauffés pendant 3 h à 120° avec 10,2 g (0,1 mole) d'anhydride acétique. La distillation fournit 9 g (62%) d'acétate de phényle et 3,7 g (72%) d'acide acétique. On n'a pas isolé de phénol non transformé.

Réaction de l'iodure de triphénoxy-méthyl-phosphonium avec le nitrate d'argent. – A. Nitration non contrôlée. La solution de 45,2 g d'iodure de triphénoxy-méthyl-phosphonium (0,1 mole) dans de l'acétonitrile, stabilisé par NaOH solide (voir ci-dessus), est diluée avec 100 ml d'acétonitrile et refroidie à –40°. On ajoute goutte à goutte 17 g de nitrate d'argent (0,1 mole) dissous dans 100 ml d'acétonitrile. La précipitation de l'iodure d'argent est instantanée. Lorsque l'addition est complète, on constate, en arrêtant l'agitateur, que le précipité se dépose au fond du récipient et que la solution est parfaitement claire et légèrement colorée en jaune. En laissant la température remonter lentement, il n'y a pas de changement jusqu'à environ –5°. La solution brunit alors rapidement et la température ne peut plus être contrôlée; elle monte en quelques secondes à 20–30°, et des vapeurs brunes se dégagent. Après une nuit de repos, on filtre et recueille 90 à 95% de la quantité théorique d'iodure d'argent. Après évaporation du solvant sous vide de la trompe à eau, la distillation du résidu fournit 4 à 5 g (30–35%) d'*o*-nitrophénol, Eb. 60–70°/0,2 Torr, F. après sublimation 45–46°, spectre IR. identique à celui d'un échantillon authentique. A 135–150°/0,05 Torr passent ensuite 24 à 25 g d'un mélange de 10–15% de *p*-nitrophénol (20–25% de la théorie) et de méthylphosphonate diphenylique (75–80%). Le *p*-nitrophénol a été séparé de l'ester phosphonique par chromatographie sur alumine neutre ou acide, en solution benzénique, suivie d'élution au méthanol. Le produit obtenu par évaporation des fractions riches en méthanol fondait à 112–113° et son spectre était identique à celui d'un échantillon authentique. La teneur approximative en *p*-nitrophénol de la dernière fraction de distillation a été déterminée par spectrographie IR. en comparant le spectre de l'échantillon aux spectres de mélanges connus de *p*-nitrophénol et de méthylphosphonate diphenylique. La même réaction, réalisée entièrement à température ordinaire, a fourni des résultats très semblables.

Pour étudier l'influence de la lumière, nous avons complètement entouré le récipient laboratoire de papier noir. Lorsque entre -5° et 0° , la réaction s'est déclenchée dans le récipient contenant le mélange de contrôle, nous avons démasqué un court instant le récipient obscurci et constaté que la solution était toujours claire. Après 15 min environ, le mélange de contrôle était entièrement opaque, tandis que l'échantillon abrité de la lumière n'était que légèrement brun. Après quelques h, échantillon et contrôle étaient devenus identiques.

B. Nitration contrôlée. On a opéré comme décrit plus haut, mais avec une solution de triphénoxy-méthyl-phosphonium non stabilisée par une base. A -40° dès l'adjonction des premières gouttes de solution de nitrate d'argent, la solution s'est colorée progressivement en brun avec précipitation simultanée. On a ensuite laissé la température remonter et on n'a observé aucune réaction ultérieure. Après l'évaporation du solvant, la distillation fournit 2,3 g (environ 20%) d'*o*-nitrophénol, 6 g (environ 45%) de *p*-nitrophénol et 24 g (95%) de méthylphosphonate diphenylique.

C. Nitration en présence d'anisole. Dans la solution, stabilisée par refroidissement à -40° , de nitrate de phosphonium décrite plus haut et obtenue à partir de 45,2 g (0,1 mole) d'iodure de triphénoxy-méthyl-phosphonium on introduit 100 ml (environ 10 équivalents) d'anisole redistillé. On laisse remonter la température, ce qui déclenche la nitration aux environs de 0° , puis procède comme d'habitude. La distillation fournit 1,8 g (20%) de phénol retenu dans la trappe à -70° , 4,8 g (35%) d'*o*-nitrophénol et 30 g d'un mélange de méthylphosphonate diphenylique contenant 10 à 15%, c'est-à-dire 3 à 4 g (25–30 % du total théorique) de *p*-nitrophénol et un produit non identifié. Comme le rendement en l'ester phosphonique ne peut dépasser 24,7 g, il faut admettre la présence possible de nitroanisoles. Plusieurs tentatives de séparer par chromatographie en phase gazeuse des mélanges variés d'*o*- et *p*-nitrophénols, *o*- et *p*-nitroanisoles, phénol et méthylphosphonate diphenylique préparés à partir d'échantillons authentiques, sont restées sans résultats concluants.

Réaction du nitrate de triphénoxy-méthyl-phosphonium avec un alcool (*n*-butanol). Dans une solution préparée à -40° à partir d'une solution stabilisée de 45,2 g (0,1 mole) d'iodure de triphénoxy-méthyl-phosphonium dans l'acétonitrile on ajoute, à cette température, 46 ml (5 équivalents) de *n*-butanol redistillé. On laisse reposer une nuit à température ordinaire, filtre, évapore le solvant et distille. On a recueilli environ 3 g (25%) de nitrate de butyle, Eb. 30–35°/12 Torr, mélangé à un gros excès du butanol n'ayant pas réagi, puis environ 15 g (80% calculé sur 2 équivalents) de phénol, Eb. 70–80°/12 Torr et 40°/0,05 Torr, puis 15 g (66%) de méthylphosphonate de phényle et de butyle, Eb. 95°/0,05 Torr. Analyse après redistillation:

$C_{11}H_{17}O_3P$	Calc. C 57,9	H 7,45	P 13,6%	Pds. mol. 228
	Tr. „ 57,4	„ 7,44	„ 14,1%	„ „ 208

Enfin, une dernière fraction de 2–3 g (env. 10%) est constituée principalement par du méthylphosphonate diphenylique. Le nitrate de butyle a été identifié, et sa quantité, évaluée, par spectrographie IR. et comparaison avec un échantillon authentique.

L'action du méthanol et de l'éthanol a donné sensiblement les mêmes résultats. Lors de la réaction avec l'éthanol, environ 2% d'*o*-nitrophénol ont été isolés dans la fraction de distillation contenant le phénol. Les analyses des esters correspondants sont les suivantes:

Méthyl phosphonate de phényle et de méthyle	Calc. C 51,5	H 5,93	P 16,1%	
	Tr. „ 52,8	„ 6,08	„ 15,8%	Eb. 105°/0,8 Torr
Méthyl phosphonate de phényle et d'éthyle	Calc. „ 54,0	„ 6,50%	–	
	Tr. „ 55,0	„ 6,55%	–	„ 80–82°/0,05 Torr

Réaction du chlorure de nitroxyle et du phénoxyde de sodium. Dans un ballon muni d'un agitateur et d'un tube de barbotage on met en suspension 30 g (0,25 mole) de phénoxyde de sodium, préparé à partir de phénol et de NaOH dans le méthanol¹⁹⁾, dans 250 ml de MeCN refroidis à -40° . Dans un récipient muni d'une tubulure connectée au tube de barbotage du ballon laboratoire, on pèse 20 g (0,25 mole) de chlorure de nitroxyle²⁰⁾ qu'on laisse distiller dans la suspension. Le mélange devient rapidement noir. Après une nuit de repos à température ordinaire on recueille par filtration 11,8 g (80%) de NaCl. La solution, après évaporation du solvant, est entraînée à

¹⁹⁾ N. KORNBLUM & A. P. LURIE, J. Amer. chem. Soc. 81, 2710 (1959).

²⁰⁾ Inorganic Syntheses 4, 52 (1953).

la vapeur d'eau jusqu'à ce que le condensat atteigne 1 à 1,5 l. Le condensat est extrait au chloroforme, et l'extrait chloroformique, distillé. On a recueilli d'abord 14,3 g (40%) d'*o*-nitrophénol, Eb. 100–110°/15 Torr, puis sans transition sensible de température, 1,1 g d'*o*-nitro-*p*-chlorophénol a cristallisé dans le réfrigérant, F. 84–86° (litt. F. 87°).

$C_6H_4O_3NCl$ (173,5) Calc. C 41,5 H 2,30 N 8,07% Tr. C 41,8 H 2,58 N 8,11%

Le résidu s'est pris en masse. Après recristallisation dans EtOH il a fourni 2,4 g de nitro-2-dichloro-4,6-phénol, F. 116° (litt. F. 121–124°).

$C_6H_3O_3NCl_2$ (208) Calc. C 34,6 H 1,45 N 6,72 Tr. C 35,2 H 1,72 N 6,67%

La fraction du mélange de réaction non entraînable à la vapeur a été chromatographiée sur alumine acide et éluee au méthanol. Nous n'avons pas observé la présence de *p*-nitrophénol dans l'éluat.

Nous remercions M. G. SALVADORI de sa collaboration à la préparation de ce travail.

SUMMARY

The reaction between triphenyl-methyl-phosphonium iodide and silver acetate in acetonitrile gives diphenyl methylphosphonate and phenyl acetate. The corresponding reaction with silver nitrate gives the phosphonate and a mixture of *o*- and *p*-nitrophenols. In the presence of an alcohol, the corresponding alkyl phenyl methylphosphonate is obtained. The mechanisms of these reactions are discussed in the light of the general reactions of quaternary phosphonium compounds.

Cyanamid European Research Institute, Cologny, Genève

135. Über die Struktur des Kopsins

(Vorläufige Mitteilung)

von T. R. Govindachari, B. R. Pai, S. Rajappa und N. Viswanathan,
und W. G. Kump, K. Nagarajan und H. Schmid

(21. III. 62)

In einer vorangegangenen Mitteilung¹⁾ wurde gezeigt, dass Kopsin²⁾ aus *Kopsia fruticosa* (*Apocynaceae*), ein tertiäres Alkaloid der Summenformel $C_{22}H_{24}O_4N_2$, einen N-Carbomethoxy-indolinchromophor, eine Ketogruppe in einem 5gliedrigen Ring und eine sehr wahrscheinlich tertiäre Hydroxylgruppe enthält. Die früher für diese Pflanzenbase vorgeschlagene Struktur des N_(a)-Methyl-16-carbomethoxy-WIELAND-GÜMLICH-aldehyds^{3) 4) 5)} war damit unhaltbar geworden.

Im folgenden geben wir Beobachtungen wieder, die zur Ableitung der Formel X: $R = H_2$ für Kopsin führen.

¹⁾ T. R. GOVINDACHARI, S. RAJAPPA & N. VISWANATHAN, J. sci. industr. Res. 20 B, 557 (1961).

²⁾ A. BHATTACHARYA, A. CHATTERJEE & P. K. BOSE, J. Amer. chem. Soc. 71, 3370 (1949); A. BHATTACHARYA, *ibid.* 75, 381 (1953).

³⁾ A. K. BHATTACHARYA, Sci. & Cult. 22, 120 (1956).

⁴⁾ Zusammenfassung: H.-G. BOIT, Ergebnisse der Alkaloid-Chemie bis 1960, p. 675, Berlin 1961.

⁵⁾ A. CHATTERJEE, Abstracts, Hong-Kong University Symposium on Natural Products, 1961; A. CHATTERJEE, B. CHAUDHURY & A. DEB, Abstracts, p. 133, Proceedings of the Fortyninth Indian Science Congress, 1962.