

RÉSUMÉ

Les valeurs (832 et 814 ppm) obtenues par dosage direct du vanadium dans le 18/8 activé, sont plus élevées que celles déterminées par spectrométrie de fluorescence X (730 ppm). La méthode proposée a l'avantage d'être rapide, simple et sensible. Il est possible, dans nos conditions d'activation et de mesure, d'effectuer le dosage direct (N.D) sur 0,1 à 0,05 mg d'acier environ, la limite de dosage étant de 0,05 μg de vanadium.

Laboratoire de chimie analytique
de l'Université de Genève

172. Etude du mécanisme de la réaction des dérivés phosphométhyléniques et des phosphobétaïnes avec le benzaldéhyde

par S. Fliszár, R. F. Hudson et G. Salvadori

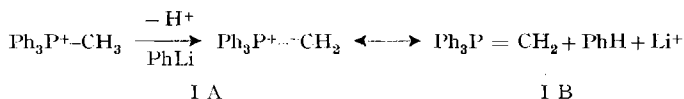
Dédié à M. le Professeur Th. POSTERNAK à l'occasion de son 60me anniversaire

(13 V 63)

Les dérivés phosphorés dont la réactivité a été étudiée dans le présent travail peuvent être désignés de deux façons: «Phosphoranes» (de PH_5) ou «Phosphométhylènes» (de $\text{R}_3\text{P}=\text{CHR}' \leftrightarrow \text{R}_3\text{P}^+-\text{CHR}'$).

Pour clarifier la discussion, nous employons le terme «Phosphobétaïnes» exclusivement pour les phosphométhylènes dont la charge négative est stabilisée du fait que R' est un groupe carbonyle.

Les composés du type $\text{R}_3\text{P}^+-\text{CHR}'$ (phosphométhylènes) réagissent facilement avec les groupes carbonyle (réaction de WITTIG) pour donner un oxyde de phosphine, R_3PO , et une oléfine¹). Le mécanisme de cette réaction a été discuté récemment par WITTIG, WEIGMANN & SCHLOSSER²). Quant aux dérivés phosphométhyléniques, ils se forment par traitement d'un sel de phosphonium avec une base forte, par exemple les phényl- et butyl-lithium ou l'hydrure de sodium, qui extrait le proton d'un atome de carbone placé en α par rapport au phosphore, sans provoquer de réaction secondaire.



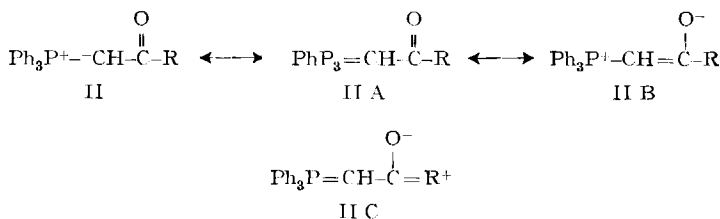
On admet que le dérivé phosphométhylénique est stabilisé par une conjugaison du type $d\pi-p\pi$, hypothèse corroborée par les études cinétiques de DOERING & HOFFMANN³) qui ont montré que, dans ce cas, les dérivés quaternaires du phosphore réagissent beaucoup plus facilement que les composés quaternaires correspondants de l'azote. Le phosphométhylène I ne peut être isolé comme tel mais seulement sous forme d'un complexe englobant le solvant et le sel de lithium produit dans la ré-

¹) U. SCHÖLLKOPF, *Angew. Chemie* 71, 260 (1959).

²) G. WITTIG, H. D. WEIGMANN & M. SCHLOSSER, *Chem. Ber.* 94, 676 (1961).

³) W. E. VON DOERING & A. K. HOFFMANN, *J. Amer. chem. Soc.* 77, 521 (1955).

action⁴). La substitution d'un groupe électromère à un des atomes d'hydrogène du reste CH₂, comme par exemple le groupe carbonyle, augmente considérablement l'acidité du dérivé phosphonium⁵). De même, la fréquence d'absorption du groupe carbonyle des bétaïnes correspondantes (II) indique une forte contribution de la forme IIB.



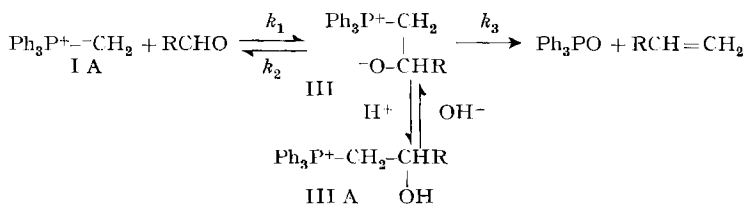
Nous avons déterminé, dans un mélange eau-alcool, la constante de dissociation d'une série d'ions phosphonium en bétaïne correspondante et proton (Tableau 1).



Les valeurs trouvées sont de l'ordre de grandeur de celles qui caractérisent les acides carboxyliques en général. Les substituents R capables de se conjuguer avec le groupe carbonyle, augmentent la valeur du pKa, grâce à une contribution de la structure II C qui, par répulsion des électrons π , diminue la participation de la forme IIB à la structure totale.

Cet effet a été discuté en détail lors d'une description des spectres IR. de ces composés⁶); on observe également cet effet dans le cas des cétones α - β non-saturées; par exemple, l'énergie de résonance de l'acroléine est plus grande que celle des esters acryliques⁷), et la spectrographie UV.⁸) indique également que le groupe -OR diminue la conjugaison entre le carbonyle et la double liaison éthylénique.

Le but du présent travail est de comparer le mécanisme de la réaction d'un aldéhyde avec un phosphométhylène, à celui de la réaction correspondante avec une série de dérivés analogues où la forme bétaïne est stabilisée par un groupe carbonyle. Le carbone α d'un phosphométhylène se comporte en nucléophile puissant du fait de l'importante contribution de la forme IA; par conséquent, la vitesse de formation (k_1) de l'intermédiaire III, résultant de l'attaque du groupe carbonyle, est grande.



⁴) G. WITTIG & G. GEISLER, Liebigs Ann. Chem. 580, 44 (1953).

⁵) F. RAMIREZ & S. DERSHOWITZ, J. org. Chemistry 22, 41 (1957).

⁶) P.-A. CHOPARD & G. SALVADORI, Gazz. chim. ital., sous presse.

⁷) G. WHELAND, «Resonance in Chemistry», Wiley, New York 1955, p. 85.

⁸) K. BOWDEN, E. A. BRAUDE & E. R. H. JONES, J. chem. Soc. 1946, 948; K. BOWDEN & E. A. BRAUDE, *ibid.* 1952, 1068.

⁹) G. WITTIG & U. SCHÖLLKOPF, Chem. Ber. 87, 1318 (1954).

WITTIG & SCHÖLLKOPF⁹⁾ ont isolé l'intermédiaire III sous forme d'un sel de phosphonium correspondant (sel du cation IIIA), qui est facilement retransformé en bétaine par l'action d'une base. Un chauffage prolongé de III donne l'oxyde de phosphine et l'oléfine correspondante, démontrant que $k_1 \gg k_3$.

Nous avons réussi à isoler la bétaine intermédiaire III sous forme d'un complexe avec le bromure de lithium et l'éther. Ce produit, extrêmement déliquescent, n'a pu être purifié suffisamment de façon à donner une analyse élémentaire satisfaisante. Il se dissout facilement dans le chloroforme et, à 40°, libère lentement du benzaldéhyde (Tableau 2), mais ne forme pas d'oxyde de phosphine. A partir de la vitesse mesurée de formation de l'aldéhyde (k_2) et des concentrations à l'équilibre ($K = k_1/k_2 = 9 \cdot 10^2 \text{ l} \cdot \text{mole}^{-1}$) on a calculé $k_1 = 4,6 \cdot 10^{-3} \text{ l} \cdot \text{mole}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

Ces observations, démontrant qu'à 40° $k_1 \gg k_2 \gg k_3$, sont résumées par le diagramme de la Fig. 1, qui diffère de celui proposé par SCHLOSSER²⁾ par la hauteur relative des barrières d'énergie. Le fait que l'oxyde de phosphine ne s'est formé qu'à une température plus élevée suggère que le coefficient de température relatif à la *décomposition* est considérablement plus élevé que celui concernant la *dissociation*; ceci est indiqué par la grande hauteur de E_1 dans la Fig. 1. La vitesse de la décomposition étant déterminante et la bétaine intermédiaire III étant non conjuguée, on peut en conclure que la vitesse de réaction du processus complet est déterminée principalement par le degré de conjugaison de l'oléfine produite. Cela explique pourquoi, dans ce cas, la benzophénone est plus réactive que le benzaldéhyde¹⁾ tandis qu'un ordre de réactivité inverse s'observe dans le cas des phosphobétaïnes stabilisées du type II⁵⁾.

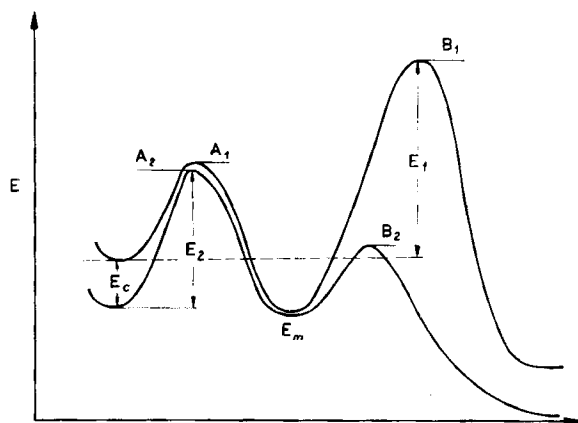
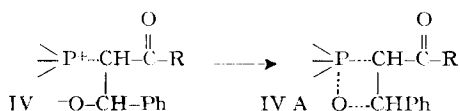


Fig. 1. Diagramme d'énergies

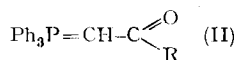
En effet, contrastant avec la réaction décrite ci-dessus, lorsqu'on fait réagir une bétaine du type II avec le benzaldéhyde il y a simultanément disparition du benzaldéhyde et formation de l'oxyde de phosphine (Tableau 4). Par conséquent, $k_3 > k_1$, et c'est la constante de vitesse k_1 qu'on détermine expérimentalement. Nous attribuons cette modification de l'ordre des valeurs des constantes: 1) au degré de conjugaison du substituant contrôlant la dispersion de la charge négative dans la molécule, et par conséquent à la nucléophilie de l'atome de carbone α ; 2) au

degré de conjugaison existant dans l'état transitoire IV A correspondant à la décomposition (seconde étape de la réaction) qui donne lieu à la formation de cétones α, β -non-saturées par rapport au carbonyle. Cette conjugaison augmente k_3 au-dessus de la valeur atteinte dans la réaction correspondante avec le phosphométhylène.



Nous avons trouvé que, pour les bétaines II les plus réactives vis-à-vis du benzaldéhyde, la valeur de k_1 est du même ordre de grandeur que pour le phosphométhylène dans la réaction correspondante (Tableau 1). Du fait que dans ce dernier cas $k_1 \gg k_3$, il s'ensuit que les bétaines II donnent de l'oxyde de phosphine et une oléfine plus facilement que le phosphométhylène; en d'autres termes, $E_1 > E_2$ dans la Fig. 1.

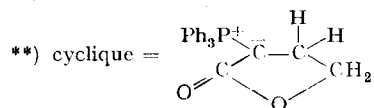
Tableau 1. Comparaison des vitesses de réaction entre benzaldéhyde et phosphobétaines



dans le chloroforme à 40°, et constantes de dissociation (K_a) de l'acide conjugué des phosphobétaines

R	pKa (25°)*	k_1 (40°) l/mole · s	log k_1
<i>p</i> -O ₂ N-C ₆ H ₄ -	4,2	$6,45 \times 10^{-6}$	-5,19
ClCH ₂ -	4,5	$1,30 \times 10^{-5}$	-4,88
C ₆ H ₅ -	6,0	$1,21 \times 10^{-4}$	-3,92
C ₆ H ₅ -CH=CH-	6,1	$2,80 \times 10^{-4}$	-3,55
CH ₃ -	6,6	$7,65 \times 10^{-4}$	-3,12
<i>p</i> -CH ₃ O-C ₆ H ₄ -	6,7	$4,10 \times 10^{-4}$	-3,39
CH ₃ O-	8,8	$1,45 \times 10^{-2}$	-1,84
C ₂ H ₅ O-	8,95	$1,55 \times 10^{-2}$	-1,81
H ₂ N-	~ 11	~ 10 ²	-
cyclique**)	8,1	$3,33 \times 10^{-2}$	-1,48

*) mesuré dans une solution alcool-eau à 80% d'alcool.



De même, avec les bétaines II le fait que $k_1 < k_3$ explique pourquoi la réactivité avec le benzaldéhyde est plus grande qu'avec la benzophénone⁵⁾; l'effet mésomérique est plus important dans la cétone que dans l'aldéhyde, ce qui réduit l'électrophilie du groupe carbonyle; comme nous l'avons montré plus haut, c'est l'ordre inverse de celui constaté pour la réaction des phosphométhylènes.

Si l'on tient compte, d'autre part, de ce que l'intermédiaire IV n'est pas conjugué à l'état fondamental, on peut assumer que son énergie est comparable à l'énergie de l'intermédiaire correspondant III (E_m dans la Fig. 1), et le diagramme d'énergies correspondant à la réaction des bétaines II peut être construit.

De plus, comme la vitesse de la première étape de la réaction des bétaines II (k_1) est en rapport avec leurs propriétés nucléophiliques, k_1 doit être proportionnel au pK_a de leur acide conjugué¹⁰), selon la relation de BRÖNSTED, $\log k_1 = \alpha pK_a +$ constante Fig. (2).

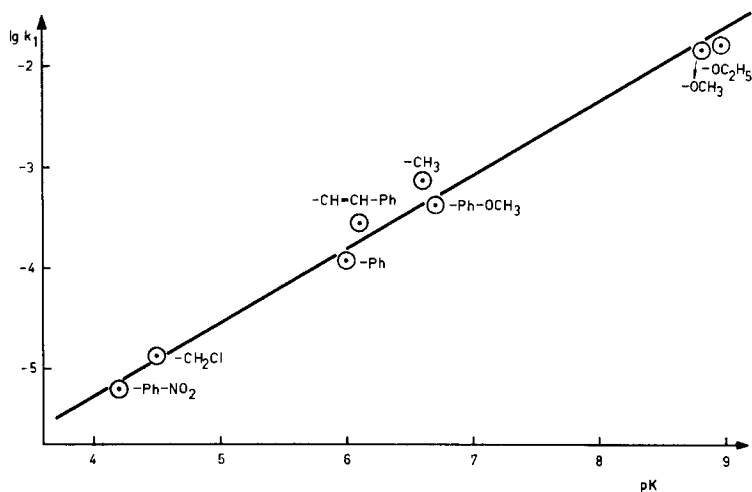


Fig. 2. Réaction entre aldéhyde benzoïque et diverses phosphobétaines dans $CHCl_3$ à 40° .
Logarithme de la constante de vitesse de réaction en fonction du pK_a des bétaines

Malheureusement nous n'avons pu déterminer les valeurs du pK_a des acides conjugués d'une façon satisfaisante en milieu chloroformique; des traces d'acide, qu'il est impossible d'éliminer complètement de ce solvant, ont faussé les mesures. Par conséquent, la valeur de α que nous présentons n'a pas de signification précise, quoiqu'elle soit très voisine des valeurs correspondant aux réactions de déplacement sur un centre carbonyle.

Partie expérimentale

Les triphénylphosphoranes suivants (phosphobétaines II) ont été préparés suivant les méthodes données dans la littérature: dérivé de l'acétylméthylène⁵), F. 202–203°; du benzoylméthylène⁵), F. 179°; du carbamoylméthylène¹¹), F. 178°; du carbométhoxyméthylène¹¹), F. 165–166°; du carbéthoxyméthylène¹²), F. 124–125°; du chloracétylméthylène¹³), F. 179–180°; du cinnamylméthylène¹³), F. 99–102°.

p-Nitrobenzoyl-méthylène-triphénylphosphorane. On ajoute goutte à goutte 16,2 g de brome (0,2 mole) sous agitation à 35,0 g (0,2 mole) de *p*-nitroacétophénone dissous dans 100 ml d'acide acétique glacial. On continue à agiter une nuit à la température de 70–80°, puis, en remuant, on jette le mélange sur une suspension de 500 g de glace dans 0,5 l d'eau. Le précipité jaune (35,5 g) est séché et purifié par sublimation sous vide, F. 65°¹⁴).

¹⁰) R. F. HUDSON, *Chimia* 16, 173 (1962).

¹¹) G. WITTIG & H. POMMER, D. P. 943,648 (K 1–120) (1956); S. TRIPPETT & D. M. WALKER, *J. chem. Soc.* 1959, 3874.

¹²) G. WITTIG & W. HAAG, *Chem. Ber.* 88, 1654 (1955).

¹³) P.-A. CHOPARD & R. F. HUDSON, *J. org. Chemistry*, sous presse.

¹⁴) Les spectres IR. de la *o*-bromo-*p*-nitroacétophénone et du produit de départ montrent des bandes identiques dans la région caractéristique du noyau benzénique *p*-disubstitué. Par conséquent, il n'y a pas de bromation du noyau.

5,2 g de triphénylphosphine (0,02 mole) et 5 g d' ω -bromo-*p*-nitroacétophénone (0,02 mole) sont dissous dans 100 ml de tétrahydrofurane (distillé sur LiAlH_4). La solution est chauffée 1,5 h à reflux. Par refroidissement on récolte 4,1 g (40%) de bromure de *p*-nitroacétophényl-triphénylphosphonium, F. 125,7° (tétrahydrofurane).

$\text{C}_{26}\text{H}_{21}\text{O}_3\text{NBrP}$	Calc.	C 61,7	H 4,17	Br 15,75	N 2,76	P 6,12%
	Tr.	„ 60,64	„ 4,38	„ 15,21	„ 2,63	„ 5,82%

On dissout 2,5 g du sel quaternaire ($5 \cdot 10^{-3}$ moles) dans 150 ml d'eau et ajoute 1,35 ml de solution NaOH 25%. On agite pendant la nuit; les cristaux jaunes de *p*-nitrobenzoylméthylène-triphénylphosphorane (1,6 g; 75%) sont ensuite séchés et recristallisés trois fois dans l'acétate d'éthyle; F. 156–157°.

$\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{O}_3\text{NP}$	Calc.	C 73,3	H 4,95	N 3,28	P 7,27%
	Tr.	„ 73,7	„ 5,17	„ 3,08	„ 6,27%

p-Méthoxybenzoylméthylène-triphénylphosphorane. On chauffe 24 h à reflux dans 100 ml de benzène sec 15,8 g de triphénylphosphine (0,05 mole) et 10 g de *p*-méthoxy- ω -chloracétophénone (0,05 mole). On filtre, après refroidissement, 20,2 g (78%) de chlorure de *p*-méthoxyacétophényl-triphénylphosphonium, F. 164,5° (acétate d'éthyle).

$\text{C}_{27}\text{H}_{24}\text{O}_2\text{ClP}$	Calc.	C 72,5	H 5,41	P 6,94%	Tr. C 72,75	H 5,65	P 6,61%
--	-------	--------	--------	---------	-------------	--------	---------

On dissout 2 g du sel de phosphonium (0,05 mole) dans 50 ml d'éthanol dilué à 10% et on ajoute 0,4 ml d'ammoniaque à 25%. On agite pendant 1 h, ce qui provoque la formation d'un précipité jaunâtre très fin; on ajoute à cette suspension quelques gouttes de monoglyme et filtre 1,6 g (78%) de *p*-méthoxybenzoylméthylène-triphénylphosphorane, F. 154–155° (acétate d'éthyle-éther de pétrole).

$\text{C}_{27}\text{H}_{23}\text{O}_2\text{P}$	Calc.	C 79,1	H 5,64	P 7,56%	Tr. C 79,23	H 5,85	P 7,65%
--	-------	--------	--------	---------	-------------	--------	---------

Butyrolactonylidène-triphénylphosphorane. On chauffe à reflux, dans le tétrahydrofurane, pendant 3 h, 26,2 g (0,1 mole) de triphénylphosphine et 16,5 g (0,1 mole) de α -bromo- γ -butyrolactone. Après refroidissement on filtre 16,2 g (38%) de bromure de butyrolactonyl-triphénylphosphonium. Le produit brut, dissous dans 15 ml de méthanol chaud, est reprécipité par l'addition de 70 ml d'acétate d'éthyle, F. 196–197°.

$\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{BrP}$	Calc.	C 62,0	H 4,70	Br 18,7	P 7,26%
	Tr.	„ 61,74	„ 4,71	„ 18,66	„ 7,36%

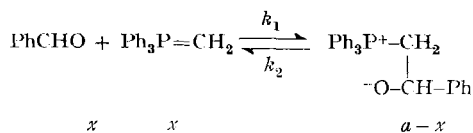
On dissout 3 g du sel de phosphonium dans 50 ml de méthanol dilué à 30% et ajoute 20 ml d'une solution Na_2CO_3 à 3%. On récolte 2 g (80%) de γ , α -butyrolactonylidène-triphénylphosphorane qu'on recristallise dans le diméthylformamide, F. 232–235°.

$\text{C}_{22}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{P}$	Calc.	C 76,4	H 5,5	P 8,96%	P.M. 346
	Tr.	„ 76,58	„ 5,59	„ 8,92%	„ 322

Produit de la réaction entre le triphénylphosphine-méthylène et l'aldéhyde benzoïque. 25 ml d'une solution 0,1M d'aldéhyde benzoïque dans l'éther sont rapidement ajoutés à 10 ml d'une solution étherée 0,28M de triphénylphosphineméthylène; ce dernier composé a été préparé par la réaction du phenyllithium sur le bromure de triméthylphosphonium⁴). On lave le précipité blanc sept fois avec de l'éther (séché sur sodium et fraîchement distillé sur de l'hydrure de lithium-aluminium) en centrifugeant après chaque lavage. Le résidu étheré est évaporé sous pression réduite sur P_2O_5 ; le solide extrêmement hygroscopique ainsi obtenu peut être conservé sous vide en présence de P_2O_5 .

Vitesse de dissociation de l'intermédiaire. Une solution du composé intermédiaire ci-dessus (0,493 g) dans 9 ml de CHCl_3 (traité par CaCl_2) montre à l'analyse 2,60 mg/ml de phosphore (trois déterminations), correspondant à 4,75% de P dans le solide et à une concentration en bétaine intermédiaire III dans la solution de $8,4 \cdot 10^{-2}$ M. Cette solution a été introduite dans une cellule IR. maintenue à 40°. Le spectre IR. de la solution fraîchement préparée ne montre pas de bande carbonyle; celle-ci se développe progressivement (Tableau 2) jusqu'à atteindre une intensité cons-

tante qui correspond à une concentration de $9 \cdot 10^{-3}$ M en aldéhyde benzoïque; $t_{1/2} = 195$ min. D'après les données du Tableau 2, en admettant l'équilibre



on a calculé les constantes de vitesse d'après deux méthodes, à l'aide de l'expression pour la vitesse de réaction $dx/dt = k_2(a-x) - k_1x^2$.

Tableau 2. Vitesse de décomposition de la bétaine intermédiaire dans le chloroforme à 40°

Temps (min)	0	8	23	69	131	200	305	480	607	1135
$I_{(\text{C}=\text{O})}$	0	0,005	0,007	0,022	0,035	0,055	0,076	0,095	0,103	0,107

— sol. départ
 - - - après 10 min
 après 50 min

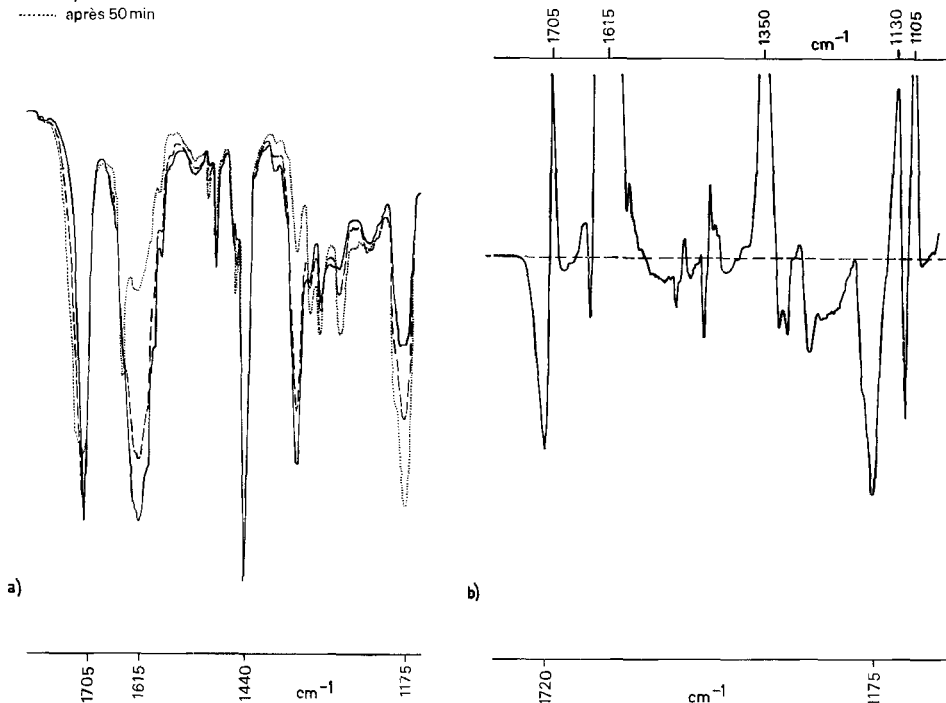


Fig. 3. Réaction entre $\text{Ph}_3\text{P}^+-\text{CH}=\text{C}(\text{OMe})-\text{O}^-$ (0,05 M) et l'aldéhyde benzoïque (0,05 M) dans CHCl_3 à 40°

- a) 1705 cm^{-1} , bande $\text{C}=\text{O}$ de l'aldéhyde benzoïque, se confondant, au cours de la réaction, avec la bande $\text{C}=\text{O}$ de l'ester cinnamique; 1615 cm^{-1} , $\text{C}-\text{O}$ ionique de la bétaine; 1440 cm^{-1} , $\text{P}-\text{Ph}$; 1175 cm^{-1} , $\nu \text{C}-\text{O}-\text{C}$ de l'ester cinnamique et $\text{P}=\text{O}$
- b) 1720 cm^{-1} , $\text{C}=\text{O}$ de l'ester cinnamique formé; 1705 cm^{-1} , $\text{C}=\text{O}$ de l'aldéhyde benzoïque consommé; 1175 cm^{-1} , $\nu \text{C}-\text{O}-\text{C}$ du cinnamate et $\text{P}=\text{O}$ formés; 1615, 1350, 1130 et 1105 cm^{-1} , bandes de la bétaine consommée.

Méthode a). – Pour $t = 0$, $dx/dt = k_2 a$. De cette vitesse de réaction initiale on déduit $k_2 = 5 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$. A l'équilibre, $x_\infty = 9 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, donc $K = k_2/k_1 = 1,1 \cdot 10^{-3} \text{ l} \cdot \text{mole}^{-1}$, et $k_1 = 4,5 \cdot 10^{-3} \text{ l} \cdot \text{mole}^{-1} \text{ sec}^{-1}$.

Méthode b). – La forme intégrée de l'expression pour la vitesse de réaction,

$$k_2 t \sqrt{1 + 4a/K} = \ln \frac{(2x/K + 1 + \sqrt{1 + 4a/K})(1 - \sqrt{1 + 4a/K})}{(2x/K + 1 - \sqrt{1 + 4a/K})(1 + \sqrt{1 + 4a/K})}$$

conduit aux valeurs suivantes: $k_2 = 5,14 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ et $k_1 = 4,66 \cdot 10^{-3} \text{ l} \cdot \text{mole}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

A 40°, après 48 h de réaction, on n'observe pas dans l'infra-rouge la bande correspondant à l'oxyde de triphénylphosphine. Par contre, en chauffant le mélange réactionnel 15 h à 90°, on observe l'apparition d'une forte bande P=O à 1175 cm^{-1} , et la disparition de la bande carbonyle du benzaldéhyde à 1705 cm^{-1} . De même, une solution de l'intermédiaire, gardée 24 h à 90° dans un tube scellé, ne montre pas de bande à 1705 cm^{-1} mais une forte bande à 1175 cm^{-1} , correspondant à une conversion d'environ 60% en oxyde de phosphine.

Mesure de la vitesse de réaction des bêtaïnes avec le benzaldéhyde. Les vitesses de réaction ont été déduites de la variation, suivies au moyen d'un spectrophotomètre Perkin Elmer Mod. 221, de certaines bandes d'absorption caractéristiques des produits formés ou détruits. Dans le choix des conditions expérimentales, on a été guidé soit par des spectres pris «en cycle», soit par des spectres différentiels¹⁵⁾; dans ce dernier cas, l'absorption du mélange de réaction (bêtaïne plus benzaldéhyde) à un degré avancé de la réaction (environ 50%) est compensée par un mélange de réaction fraîchement préparé, ce qui permet d'observer, distinctes les unes des autres, les bandes des produits formés par la réaction (descendantes) et celles (ascendantes) des produits consommés par la réaction (Fig. 3 b).

Un mélange à parties égales de solutions 0,1M de bêtaïne et d'aldéhyde benzoïque a été examiné à intervalles connus dans une cellule IR. maintenue à 40°¹⁶⁾; dans la plupart des cas, la bande carbonyle de l'aldéhyde benzoïque à 1705 cm^{-1} se prête bien aux mesures. Les constantes de vitesse ont été calculées en déterminant le temps $t_{1/2}$ de demi-réaction pour différentes concentrations initiales a , en sorte que $k_1 = 1/at_{1/2}$. Un exemple typique est donné dans le Tableau 3.

Tableau 3. *Vitesse de réaction entre l'aldéhyde benzoïque et le carbométhoxyméthylène-triphénylphosphorane, dans CHCl_3 à 40°*

$10^2 a$	$t_{1/2} \text{ s}$	$10^2 k_1$ $\text{l} \cdot \text{mole}^{-1} \text{ s}^{-1}$	$10^2 a$	$t_{1/2} \text{ s}$	$10^2 k_1$ $\text{l} \cdot \text{mole}^{-1} \text{ s}^{-1}$
3,86	1900	1,37	2,70	2750	1,35
2,67	2523	1,48	1,56	3960	1,61
1,93	3235	1,60			
1,48	3870	1,74			

On déduit de ces résultats la valeur moyenne pour k_1 : $1,45 \cdot 10^{-2} \text{ l} \cdot \text{mole}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

Dans certains cas, on a pu suivre l'évolution de la réaction par la mesure de plusieurs bandes; dans le cas du *p*-nitrobenzoylméthylène-triphénylphosphorane par ex., la quantité de benzaldéhyde présente après 12 jours de réaction a été calculée d'après la variation d'intensité de 4 bandes, comme suit: 1705 cm^{-1} , 60,2%; 1345 cm^{-1} , 64%; 1410 cm^{-1} , 63% et 1485 cm^{-1} , 63%.

On a également pu utiliser la croissance de la bande P=O à 1173 cm^{-1} lorsqu'elle ne coïncide pas avec une bande d'un autre produit, par exemple le C–O–C des esters cinnamiques (Fig. 3 a). Les exemples du Tableau 4 montrent une correspondance satisfaisante entre la décroissance de la bande C=O du benzaldéhyde et le développement de la bande P=O.

¹⁵⁾ S. FLISZÁR & E. BRINER, *Helv.* 44, 528 (1961); S. FLISZÁR, *Helv.* 44, 536 (1961).

¹⁶⁾ Dans le cas des réactions les plus lentes, le mélange est conservé au thermostat à 40°.

Tableau 4. *Comparaison de la vitesse de variation des concentrations de l'aldéhyde benzoïque et de l'oxyde de phosphine*

R = -CH=CH-C ₆ H ₅				R = C ₆ H ₅ -			
Temps h	% réaction	[PhCHO]	[Ph ₃ P=O]	Temps h	% réaction	[PhCHO]	[Ph ₃ P=O]
0	0	0,05	0	0	0	0,05	0
26	60	0,022	0,031	24	30	0,035	0,016
90	80	0,0095	0,045	91	67	0,017	0,033

Nous remercions M. le D^r P. A. CHOPARD de son précieux concours lors de la préparation des différentes phosphobétaïnes utilisées au cours de ce travail, ainsi que M. le D^r K. NOACK de son aide lors des mesures spectrophotométriques.

SUMMARY

In the reaction between triphenyl phosphomethylene and benzaldehyde, the decomposition of the intermediate betaine is very slow compared with its rate of formation, and at 40° in chloroform, the dissociation of the betaine into the initial reactants can be followed. On the other hand, the first stage in the reaction between betaines of the type, Ph₃PCHCOR, and benzaldehyde is the slow one. The rate of reaction is determined by the *pK_a* of the corresponding phosphonium salt according to the BRÖNSTED catalysis law.

CYANAMID EUROPEAN RESEARCH INSTITUTE,
Cologne-Genève

173. Eisencarbonylkomplexe des Äthylens und Hexatriens

von H. D. MURDOCH und E. WEISS

(14. V. 63)

Mit der Darstellung von π -Butadien-eisentetracarbonyl, C₄H₆Fe(CO)₄, und π -Butadien-dieisen-octacarbonyl, C₄H₆[Fe(CO)₄]₂¹⁾, stellte sich die Frage, welche Faktoren die Metall-Olefin-Bindung in derartigen Komplexverbindungen beeinflussen.

Unter Zugrundelegung der von DEWAR, CHAIT & DUNCANSON entwickelten Bindungsvorstellungen liess sich zeigen, dass elektronenziehende Substituenten am Olefin die Metall-Olefin-Bindung verfestigen, da sie die Rückgabebindung von Elektronen des Eisens in die angeregte π^* -Molekularbahn des Olefins begünstigen²⁾. Diese Auffassung wurde durch die Darstellung von sehr stabilen Eisentetracarbonylkomplexen mit Liganden der Malein-, Fumar- und Acrylsäure-Reihe bestätigt^{2) 3)}.

¹⁾ H. D. MURDOCH & E. WEISS, *Helv.* **45**, 1156 (1962).

²⁾ E. WEISS, K. STARK, J. E. LANCASTER & H. D. MURDOCH, *Helv.* **45**, 288 (1963).

³⁾ Vgl. G. O. SCHENCK, E. KOERNER VON GUSTORF & MON-JON-JUN, *Tetrahedron Letters* **23**, 1059 (1962).