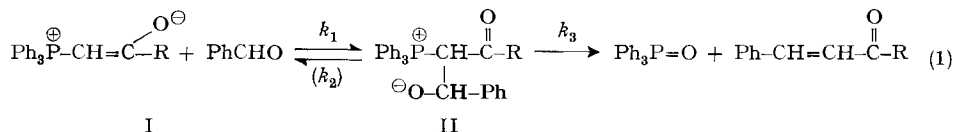


## 19. Note sur la catalyse acide de la réaction des phosphobétaïnes avec le benzaldéhyde

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

(23. XI. 63)

Lors d'une précédente étude [1]<sup>1)</sup> sur le mécanisme de réaction des phosphobétaïnes avec le benzaldéhyde (réaction de WITIG) (7) nous avons déterminé les constantes de vitesse  $k_1$  pour une série de phosphobétaïnes dans le chloroforme à 40°.



SPEZIALE & BISSING [2] ont récemment confirmé certains de nos résultats, notamment le fait que  $k_1 < k_3$ , ce qui est attesté par l'observation que la consommation de la bétaïne (et de l'aldéhyde) est accompagnée par une formation simultanée d'oxyde de phosphine en égale quantité.

D'autre part, RÜCHARDT et coll. [3], qui ont étudié la même réaction dans le benzène, mettent en évidence une forte catalyse acide, particulièrement par l'acide benzoïque, au point même de permettre la réaction des ylides I avec des cétones. Dès lors, il était intéressant de comparer l'action catalytique de l'acide benzoïque dans le benzène et dans le chloroforme (tableau 1).

Tableau 1. Constantes de vitesse de la réaction entre benzaldéhyde (0,05 M) et  $\text{Ph}_3\text{P}^{\oplus}-\text{CH}=\text{CO}^{\ominus}-\text{OC}_2\text{H}_5$  (0,05 M), avec et sans acide benzoïque, dans le benzène et dans le chloroforme

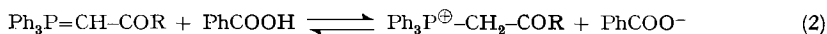
$t$ °C	[PhCOOH] mole/l	$10^2 k_1$ benzène l/mole · s	$10^2 k_1$ CHCl <sub>3</sub> l/mole · s
40	0,000	1,4	1,85
40	0,0005	2,0	2,1
40	0,0025	2,3	2,3
40	0,0050	2,7	2,4
22,7	0,000	0,30*)	0,60
23	0,0005	0,56	0,80
23	0,0025	—	1,0

\*) Calculé, à l'aide de l'équation d'ARRHENIUS, d'après nos déterminations à 40° et 49,5° et la valeur déterminée par RÜCHARDT et coll. [3] à 20° ( $k_1 = 0,26 \cdot 10^{-2}$  l/mole · s).

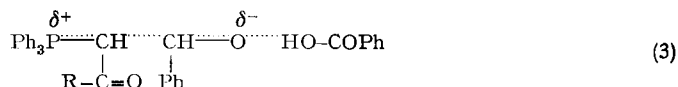
Des valeurs de ce tableau se dégagent deux constatations concernant l'action catalytique de l'acide benzoïque: elle est 1) plus marquée dans le benzène que dans le chloroforme et 2) bien plus marquée aux températures inférieures.

<sup>1)</sup> Les chiffres entre crochets renvoient à la bibliographie, p. 162.

Ceci s'explique par certains résultats de notre travail précédent [1]; en effet, contrastant avec la réaction de WITTIG avec  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}_2$ , on trouve avec les bétaines que  $k_3$  et  $k_2 > k_1$ . Dans les solvants indifférents, le processus de neutralisation (2)



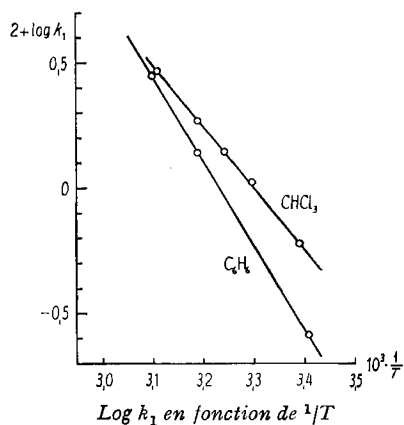
n'intervient pratiquement pas, car les ions ne sont pas solvatés dans le benzène. D'autre part, dans la réaction entre une phosphobétaine et l'aldéhyde benzoïque, l'état transitoire est similaire à II, mais bien moins polaire que celui-ci; or  $\text{P}^{\oplus}$  ne tend pas à être solvaté spécifiquement, du fait qu'il est entouré de grands groupes organiques, mais l' $\text{O}^{\ominus}$  isolé, par contre, sera fortement solvaté par des molécules hydroxyliques et acides, selon le schéma (3):



Ce phénomène de solvation spécifique, expliquant la forte catalyse acide observée dans le benzène, est bien connu comme étant très prononcé [4] dans les solvants non polaires, par exemple dans le benzène. Dès lors il est évident que dans le  $\text{CHCl}_3$ , capable lui-même de former des liaisons hydrogène, cet effet de catalyse acide est moins marqué que dans le benzène.

Tableau 2. Constantes de vitesse de la réaction entre benzaldéhyde et  $\text{Ph}_3\text{P}^{\oplus}-\text{CH}=\text{CO}^{\ominus}-\text{OC}_2\text{H}_5$  dans  $\text{CHCl}_3$  à différentes températures

$t$ °C	22,7	30	35	40	48
$10^2 k_1$	0,60	1,05	1,4	1,9	2,9
l/mole · s					
$2 + \log k_1$	-0,222	0,021	0,146	0,279	0,462



Du fait de la catalyse acide observée, une détermination précise des énergies d'activation est délicate, notamment à cause des grandes erreurs pouvant être faites lors des déterminations des constantes de vitesse aux températures inférieures à 40°; néanmoins dans le chloroforme (où la catalyse est moins prononcée que dans le benzène), on calcule d'après les valeurs de  $k_1$  à différentes températures (tableau 2) une énergie d'activation (équation d'ARRHENIUS)  $\Delta E = 11,1$  Kcal.

Dans le benzène, nos déterminations à 40° ( $k_1 = 1,4 \cdot 10^{-2}$  l/mole · s) et 49,5° ( $k_1 = 2,8 \cdot 10^{-2}$  l/mole · s) et celle de RÜCHARDT et coll. [3] à 20° ( $k_1 = 0,26 \cdot 10^{-2}$  l/mole · s), en excellent accord avec l'équation d'ARRHENIUS, conduisent à une énergie d'activation  $\Delta E = 15,2$  Kcal.

La valeur la plus faible de l'énergie d'activation dans le chloroforme est bien en accord avec la plus grande énergie de solvatation de l'état de transition dans ce solvant, ainsi que nous l'avons suggéré plus haut; il convient, par ailleurs, de souligner que l'interprétation de la grande différence d'entropie d'activation dans le  $\text{CHCl}_3$  et le benzène est, comme toujours [5], difficile.

**Partie expérimentale.** - Les constantes de vitesse ont été calculées d'après la diminution, en cours de réaction, de la forte bande du  $\text{CO}^\ominus$  ionique de la bêtaïne (à 1617  $\text{cm}^{-1}$  dans le chloroforme et à 1625  $\text{cm}^{-1}$  dans le benzène), observée au moyen d'un spectrophotomètre IR. PERKIN ELMER 221. La cellule est placée dans une cage maintenue à température constante; le température de la cellule ainsi thermostatisée, mesurée au moyen d'un thermoélément plongeant dans le liquide de la cellule, est constante à  $\pm 0,2^\circ$ , mais sa valeur absolue n'est connue qu'à environ 0,5° près.

Pour les mesures, on procède comme suit: 1 ml d'une solution 0,1 M de bêtaïne et 1 ml de solution de benzaldéhyde 0,1 M (contenant au besoin l'acide benzoïque) sont rapidement mélangés et introduits dans la cellule, préchauffée à la température désirée; la température s'équilibre ainsi en 5-6 min; les mesures sont enregistrées avec le potentiomètre à échelle logarithmique à la fréquence (fixée) correspondant au maximum d'absorption de la bande  $\text{CO}^\ominus$  ionique. La vitesse de déroulement du tambour étant déterminée (env. 1  $\text{cm} \cdot \text{min}^{-1}$ ), l'enregistrement donne directement la concentration en bêtaïne en fonction du temps. Cet enregistrement, dont on néglige la partie où la température désirée n'était pas encore atteinte, permet de calculer  $k_1$  tout le long de la réaction. La cinétique trouvée répond toujours très bien à une réaction de deuxième ordre<sup>2)</sup>, jusqu'à environ 80% de la réaction, ainsi que le montre l'exemple du tableau 3.

Tableau 3. Réaction du carbéthoxyméthylène-triphénylphosphorane (0,05 M) avec le benzaldéhyde (0,05 M) dans  $\text{CHCl}_3$  à 48,2°; calcul de  $k_1 = x/t \cdot a(a-x)$

$a$ mole/l	0,03294	0,02460	0,02184	0,03294
$a-x$ mole/l	0,01970	0,01633	0,01325	0,01325
$t$ s	696	708	1026	1545
$10^2 k_1$ l/mole · s	2,93	2,90	2,89	2,92

On trouve les mêmes constantes de vitesse en variant les concentrations initiales  $a_0$  en bêtaïne et en aldéhyde; ainsi, à 40°, avec  $a_0 = 0,02$  M pour l'un et l'autre corps,  $k_1 = 1,92 \cdot 10^{-2}$  l/mole · s et, avec  $a_0 = 0,05$  M,  $k_1 = 1,90 \cdot 10^{-2}$  l/mole · s.

Peu avant son emploi, le chloroforme est purifié par passage sur une colonne d'oxyde d'aluminium neutre, et gardé à l'abri de la lumière; le benzène est distillé sur Na ( $n_D^{25} = 1,4973$ ; litt. [6] 1,4972); le benzaldéhyde est distillé sous azote purifié exempt d'oxygène, et utilisé immédiatement ( $n_D^{25} = 1,5429$ ; litt. [6] 1,5428). Le carbéthoxyméthylène-triphénylphosphorane, fraîchement pré-

<sup>2)</sup> La valeur de  $k_1$  ( $1,55 \cdot 10^{-2}$  l/mole · s) indiquée dans notre précédent travail [1] pour la réaction entre carbéthoxyméthylène-triphénylphosphorane et benzaldéhyde à 40° (dans  $\text{CHCl}_3$ ) est inférieure à celle ( $1,85 \cdot 10^{-2}$ ) trouvée dans la présente étude. Cette différence est due à un mauvais contrôle de la température lors de nos essais précédents: nous avons formé la moyenne des valeurs ayant conduit à  $k_1 = 1,55 \cdot 10^{-2}$  en tenant compte des mesures faites alors que la cellule n'avait pas encore atteint 40°. Si l'on ne retient pas, dans nos mesures précédentes, la période correspondant au réchauffement de la cellule, on retrouve pour  $k_1$  la valeur indiquée dans le présent travail. La même remarque s'applique à la réaction du carbométhoxyméthylène-triphénylphosphorane avec le benzaldéhyde dans  $\text{CHCl}_3$  à 40°: valeur précédente [1]  $k_1 = 1,45 \cdot 10^{-2}$ ; valeur corrigée,  $1,75 \cdot 10^{-2}$  l/mole · s.

paré selon DENNEY & ROSS [7], est recristallisé dans l'acétate d'éthyle, à f. constant 126–127° (litt. [8] 127–129°).

Nous remercions M. le Dr K. NOACK de son aide lors des mesures spectrophotométriques, ainsi que M. le Dr P. A. CHOPARD de son précieux concours.

#### SUMMARY

The catalysis by benzoic acid of the reaction between carbethoxymethylene-triphenylphosphorane and benzaldehyde, reported by RÜCHARDT *et al.* for benzenic solutions, is reduced by changing the solvent from benzene to chloroform, and by increasing the temperature. These observations are interpreted by specific hydrogen bonding in the transition state, which also explains the lower activation energy of the reaction in chloroform.

Cyanamid European Research Institute,  
Cologny-Genève

#### BIBLIOGRAPHIE

- [1] S. FLISZÁR, R. F. HUDSON & G. SALVADORI, *Helv.* **46**, 1580 (1963).
- [2] A. J. SPEZIALE & D. E. BISSING, *J. Amer. chem. Soc.* **85**, 1888 (1963).
- [3] C. RÜCHARDT, S. EICHLER & P. PANSE, *Angew. Chem.* **75**, 858 (1963).
- [4] E. D. HUGHES, C. K. INGOLD, S. F. MOK, S. PATAI & Y. POCKER, *J. chem. Soc.* **1957**, 1265; R. F. HUDSON & B. SAVILLE, *ibid.* **1955**, 4114.
- [5] J. E. LEFFLER & E. GRUNWALD, *Rates and Equilibria of Organic Reactions*, Wiley & Sons, New York 1963.
- [6] LANDOLT-BÖRNSTEIN, *Zahlenwerte und Funktionen*, 6<sup>e</sup> éd. (1959).
- [7] D. B. DENNEY & S. T. ROSS, *J. org. Chemistry* **27**, 998 (1962).
- [8] L. C. SMITH, Thèse, Rutgers, the State University (New Jersey), 1960, p. 59.

## 20. Eine einfache neue Synthese für Säureanhydride

von Heinrich Rinderknecht und Victoria Ma

(26. XI. 63)

Im Verlauf einer Synthese benötigten wir eine grössere Quantität Nicotinsäureanhydrid. Da die älteren Methoden [1]<sup>1)</sup> zur Herstellung dieser Substanz über das ausserordentlich empfindliche Nicotinoylchlorid verlaufen, versuchten wir, in Anlehnung an die «gemischte Anhydridmethode» zur Peptidsynthese, das Nicotinsäureanhydrid direkt aus dem Triäthylammoniumsalz der Nicotinsäure und einem halben Mol-äquivalent Phosgen herzustellen. Die Kondensation könnte dann über das labile Anhydrid II, oder vielleicht eher über das Zwischenprodukt III, unter Abspaltung von CO<sub>2</sub> und Cl<sup>-</sup> geschehen. Die Synthese, die in trockenem Chloroform, Benzol oder andern wasserfreien Lösungsmitteln bei niedriger Temperatur ausgeführt wurde, verlief sehr leicht und in ausgezeichneter Ausbeute. Sie konnte ohne Schwierigkeiten auch auf andere, inklusive aliphatische Anhydride ausgedehnt werden. Die letzteren wurden der Einfachheit halber nicht als solche isoliert, sondern direkt in Anilide

<sup>1)</sup> Die Ziffern in eckigen Klammern verweisen auf das Literaturverzeichnis, S. 165.