

SUMMARY

Aminoalkyl phosphoric monoesters with a primary or secondary amino group react with isothiocyanates in the presence of an alkali (2 moles of NaOH for 1 mole of the monoester and 1 mole of the isothiocyanate) to yield almost quantitatively the corresponding sodium N-(aryl(alkyl)-thiocarbamyl)-aminoalkyl phosphates; these thioureas are relatively soluble in water and generally also in methanol or ethanol.

Calcium or sodium aminoalkyl benzenephosphonates with a primary or secondary amino group, reacted with isothiocyanates in alcohol (or water + alcohol), yield almost quantitatively the corresponding water soluble calcium or sodium N-aryl-thiocarbamyl-aminoalkyl benzenephosphonates.

Colamine phosphorous monoester reacted at pH 8 (maintained by automatic addition of NaOH 1N) with isothiocyanates provides in good yield the corresponding sodium N-arylthiocarbamyl-colamine phosphites. The pH 8 has to be maintained during the reaction, because the isothiocyanates do not react, or react too slowly, at a lower pH and because colamine phosphorous monoester is split in a stronger alkaline medium.

Laboratoires de chimie
organique et pharmaceutique
de l'Université de Genève

BIBLIOGRAPHIE

- [1] LIX^e Communication: *Helv.* 48, 830 (1965).
[2] E. CHERBULIEZ, J. RABINOWITZ *et al.*, *Helv.* 41, 1168 (1958); 46, 2990 et 2996 (1963).
[3] E. CHERBULIEZ, G. WEBER, G. WYSS & J. RABINOWITZ, *Helv.* 48, 1031 (1965).
[4] C. N. R. RAO & R. VENKATARAGHAVAN, *Tetrahedron* 18, 531 (1962).

117. Recherches expérimentales sur l'ozonation des fumarate, maléate et cinnamate d'éthyle, suivie par spectrographie d'absorption IR.

II. [1] Confrontation de la scission spontanée des ozonides des fumarate et maléate d'éthyle avec celle de l'ozonide de cinnamate d'éthyle

par E. Briner †, G.-P. Rossetti et S. Fliszàr

(15 V 65)

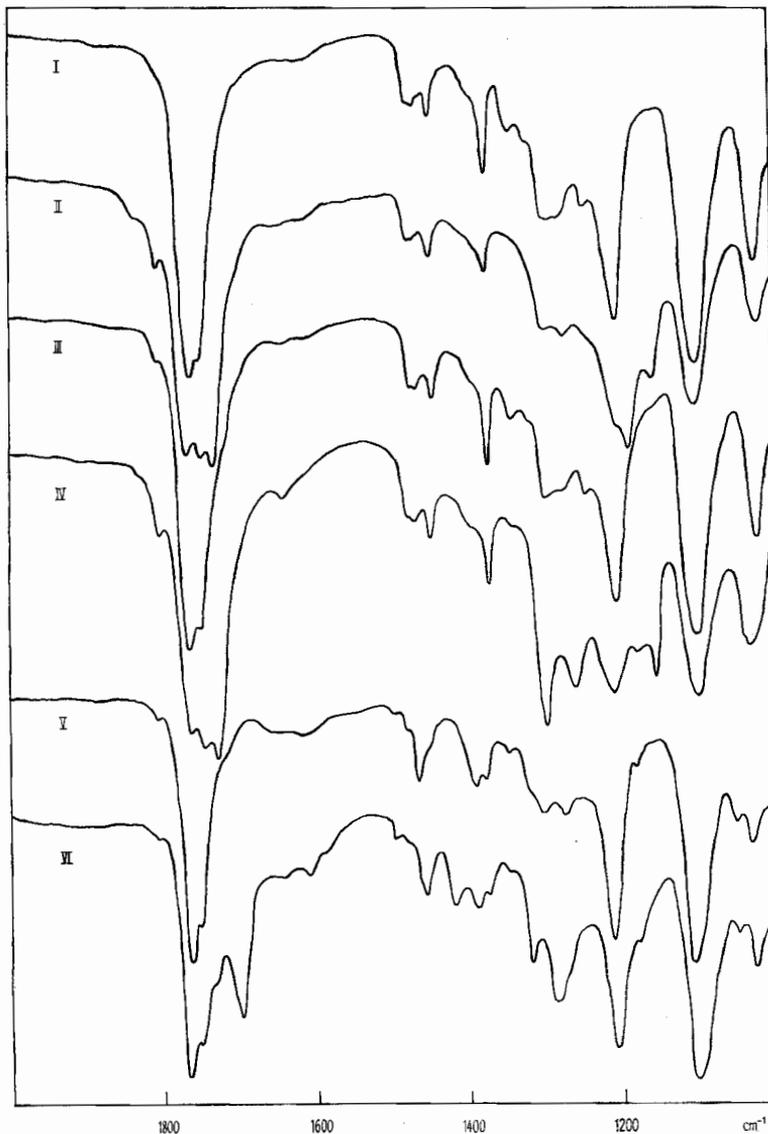
La scission spontanée d'un ozonide en un aldéhyde et en un acide, qui est un processus relativement lent [2], doit conduire, dans le cas d'esters oléfiniques à structure symétrique, à une seule paire aldéhyde + acide; c'est ainsi que dans le cas des ozonides de fumarate et de maléate d'éthyle, il ne peut se produire que le glyoxylate et l'oxalate acide d'éthyle.

Par contre, pour l'ozonide du cinnamate d'éthyle – ester oléfinique «dissymétrique» – s'offrent deux possibilités de scission, avec production soit d'aldéhyde benzoïque et d'oxalate acide d'éthyle, soit d'acide benzoïque et de glyoxylate d'éthyle.

Pour vérifier dans quelle mesure ces différentes possibilités de scission sont réalisées, nous avons examiné à intervalles déterminés les spectres d'absorption IR. de solutions 0,1M des esters mentionnés, dans CCl₄, ozonées à environ 100% par la

méthode déjà décrite [3] et conservées à la température ordinaire. Dans la figure nous avons retenu les résultats les plus significatifs.

1. *Maléate d'éthyle*. Immédiatement après l'ozonation (spectre I), on trouve à 1766 cm^{-1} la très forte bande carbonyle de l'ozonide ainsi que l'épaulement vers 1750 cm^{-1} attribué à la fréquence carbonyle du glyoxylate d'éthyle obtenu déjà au cours de l'ozonation. A 1105 cm^{-1} on observe une très forte bande d'absorption caractéristique du cycle ozonique.



Solutions 0,1 M dans CCl_4 d'ozonides de:

Sp. I, maléate (immédiatement après l'ozonation); sp. II, maléate (60 jours après l'ozonation);
 sp. III, fumarate (immédiatement après l'ozonation); sp. IV, fumarate (20 jours après l'ozonation);
 sp. V, cinnamate (immédiatement après l'ozonation); sp. VI, cinnamate (120 jours après l'ozonation)

Après 60 jours (spectre II), l'intensité des bandes 1766 et 1105 cm^{-1} a fortement diminué, par contre deux bandes fortes apparaissent vers 1747 et 1732 cm^{-1} , dont la première correspond à la fréquence carbonyle du glyoxylate d'éthyle attendu ($\omega(\text{CO}) = 1745 \text{ cm}^{-1}$); la deuxième pourrait être attribuée à l'une des fréquences carbonyle de l'oxalate diéthylique ($\omega(\text{CO}) = 1739 \text{ cm}^{-1}$) résultant de l'oxalate acide d'éthyle (deuxième produit de la scission spontanée de l'ozonide) par auto-transestérification progressive en oxalate diéthylique soluble dans CCl_4 et en acide oxalique insoluble. Avec la prolongation de la durée d'observation, de l'acide oxalique se dépose effectivement en quantité croissante.

2. *Fumarate d'éthyle*. Immédiatement après l'ozonation (spectre III), on observe la forte bande à 1766 cm^{-1} , l'épaulement vers 1750 cm^{-1} , ainsi que la vibration du cycle ozonique vers 1105 cm^{-1} .

Après 20 jours déjà (spectre IV), on constate des changements analogues à ceux qu'on observe avec l'ozonide du maléate.

3. *Cinnamate d'éthyle*. Immédiatement après l'ozonation (spectre V), on relève la forte bande carbonyle de l'ozonide à 1766 cm^{-1} , et un épaulement vers 1750 cm^{-1} correspondant à la fréquence carbonyle du glyoxylate d'éthyle formé déjà au cours de l'ozonation. Le cycle ozonique se manifeste par une très forte bande vers 1105 cm^{-1} .

Après 120 jours (spectre VI), contrairement aux observations précédentes, le spectre ne montre qu'une faible variation de l'intensité des bandes carbonyle et ozonique de l'ozonide. La bande assez forte développée vers 1692 cm^{-1} correspond à la fréquence carbonyle de l'acide benzoïque ($\omega(\text{CO}) = 1690 \text{ cm}^{-1}$). La bande vers 1735 cm^{-1} ne se manifeste ici que sous forme d'un très faible épaulement. Ceci semble confirmer l'attribution de cette bande à la vibration carbonyle de l'oxalate diéthylique. En effet, dans la solution, nous n'avons observé qu'un infime dépôt cristallin, contrairement aux quantités relativement importantes obtenues lors de la scission spontanée des ozonides de maléate et de fumarate d'éthyle.

La scission spontanée des ozonides de maléate et de fumarate d'éthyle conduit donc bien aux glyoxylate et oxalate acide d'éthyle, ce dernier se transformant en oxalate diéthylique et en acide oxalique.

Quant à la scission spontanée de l'ozonide du cinnamate d'éthyle, elle suit de façon prépondérante l'un des deux modes envisagés, puisqu'elle fournit presque exclusivement de l'acide benzoïque et du glyoxylate d'éthyle.

Nous remercions M. le Professeur B.-P. Susz, Directeur du Laboratoire de Chimie Physique de l'Université de Genève, des grandes facilités qu'il nous a accordées dans nos recherches. Nous sommes reconnaissants aussi à M. Ch. HERSCHMANN, ancien Chef de travaux de Chimie Technique de l'Université de Genève, de son aide précieuse.

RÉSUMÉ

La scission spontanée des ozonides de maléate et de fumarate d'éthyle en solution dans CCl_4 conduit aux glyoxylate et oxalate acide d'éthyle (ce dernier se transformant en oxalate diéthylique et en acide oxalique).

Dans la scission analogue de l'ozonide du cinnamate d'éthyle, l'un des deux modes possibles est privilégié puisqu'il se forme presque exclusivement du glyoxylate d'éthyle et de l'acide benzoïque.

Laboratoire de Chimie Physique
de l'Université de Genève

BIBLIOGRAPHIE

- [1] Ière communication: E. BRINER, S. FLISZÀR & G.-P. ROSSETTI, *Helv.* 47, 2041 (1964).
- [2] E. BRINER, *Helv.* 22, 591 (1939); *Bull. Soc. chim. France* 1948, 1; C.r. hebdom. Séances Acad. Sci. 246, 1480 (1958).
- [3] Voir par ex.: E. BRINER, C. CHRISTOL, H. CHRISTOL, S. FLISZÀR & G.-P. ROSSETTI, *Helv.* 46, 2249 (1963).