

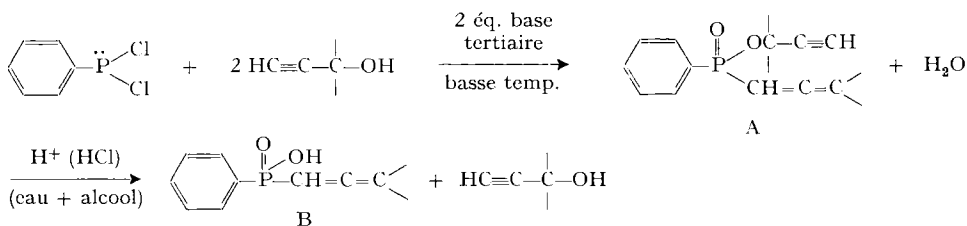
276. Recherches sur la formation et la transformation des esters LXVIII [1]

Sur la réaction entre dichlorophénylphosphine et hexyne-1-ol-3

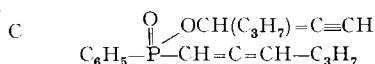
par Emile Cherbuliez, A. Buchs¹⁾, S. Jaccard, D. Janjic²⁾ et J. Rabinowitz

(7 VII 66)

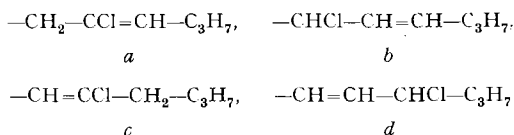
Comme nous l'avons déjà décrit [2], la réaction entre dichlorophénylphosphine (P trivalent) et alcool α -acétylénique conduit à un ester allényl-phényl-phosphinique qui, par hydrolyse acide, fournit l'acide phosphinique correspondant :



Dans le cas de la réaction de la dichlorophénylphosphine $\text{C}_6\text{H}_5\text{P}(\text{Cl})_2$ avec $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CHOH}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, on obtient effectivement l'ester phosphinique attendu C à reste allénique (v. spectre IR., fig. 1), mais cet ester ne se laisse hydrolyser que très difficilement. Lorsqu'on le chauffe en milieu éthanol + HCl conc., on provoque bien



la scission de la fonction ester, mais l'acide phosphinique isolé ne contient plus de groupement allénique, et l'analyse centésimale montre que, pendant la scission, il y a eu fixation d'une molécule de HCl, évidemment sur le groupement allénique. Cette fixation peut se faire de 4 manières aboutissant respectivement aux groupements suivants :

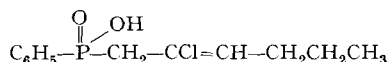


Les formules *b* et *d* peuvent être exclues car, par scission alcaline dans KOH alcoolique pendant 48 h, il n'y a pratiquement pas de formation d'ions chlorure, ce qui indique que le Cl se trouve sur un C éthylénique. Pour trancher entre les formules *a* et *c*, nous avons pris le spectre de RMN. de cette substance (v. fig. 2). Il montre que l'on a effectivement un composé possédant 1 H éthylénique avec $\delta = 5,55$ ppm env.

¹⁾ Centre de spectroscopie de masse de l'Université de Genève.

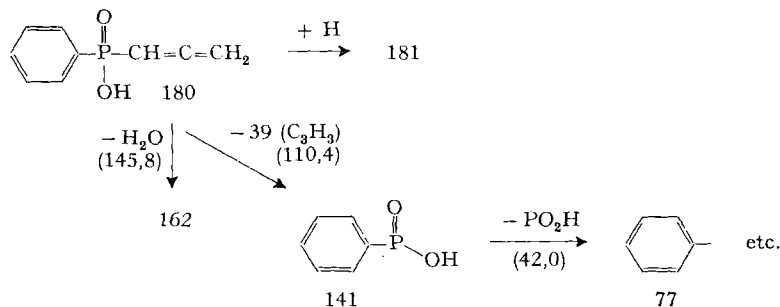
²⁾ Laboratoire de chimie physique de l'Université de Genève.

(formule *a* ou *c*). Quant aux 2 H formant un doublet avec $\delta = 3$ ppm env. et $J = 18$ c.p.s., ils sont plus acides que les sept autres H de la chaîne aliphatique et proviendraient de CH_2 fixé sur le P. En effet, les 2H de $\text{P}-\text{CH}_2$ coupleraient avec le phosphore avec $J = 18$ c.p.s. Or, dans les composés du type $\text{P}-\text{CH}_2$, on trouve (v. p. ex. [3]) des constantes de couplage J de 10 à 24 c.p.s., alors que le couplage allylique (faible) ne se verrait pas dans ce spectre (v. spectre de RMN.). Ces considérations suggèrent que le produit isolé, avec un faible rendement d'ailleurs, serait l'acide phényl-(chloro-2-hexène-2-yl-1)-phosphinique:



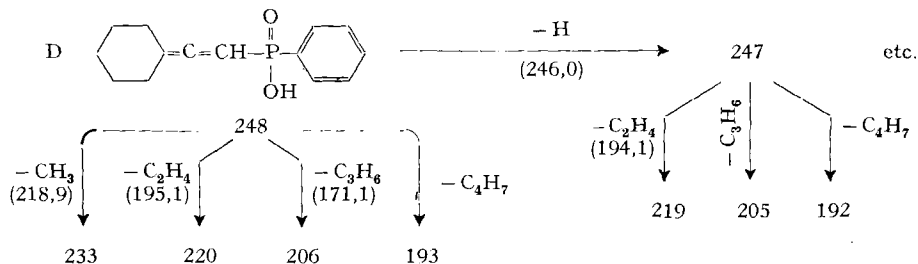
En outre, nous avons mesuré les moments dipolaires de quelques acides allène-phosphoniques et allényl-phényl-phosphiniques, que nous avons déjà décrits [2]. Nous avons également pris des spectres de masse de quelques-uns de ces acides.

La scission de l'acide allényl-phényl-phosphinique au spectrographe de masse semble se faire principalement par les voies suivantes (les masses et les formules indiquées représentent partout des ions positifs; les chiffres entre parenthèses signifient des pics métastables):

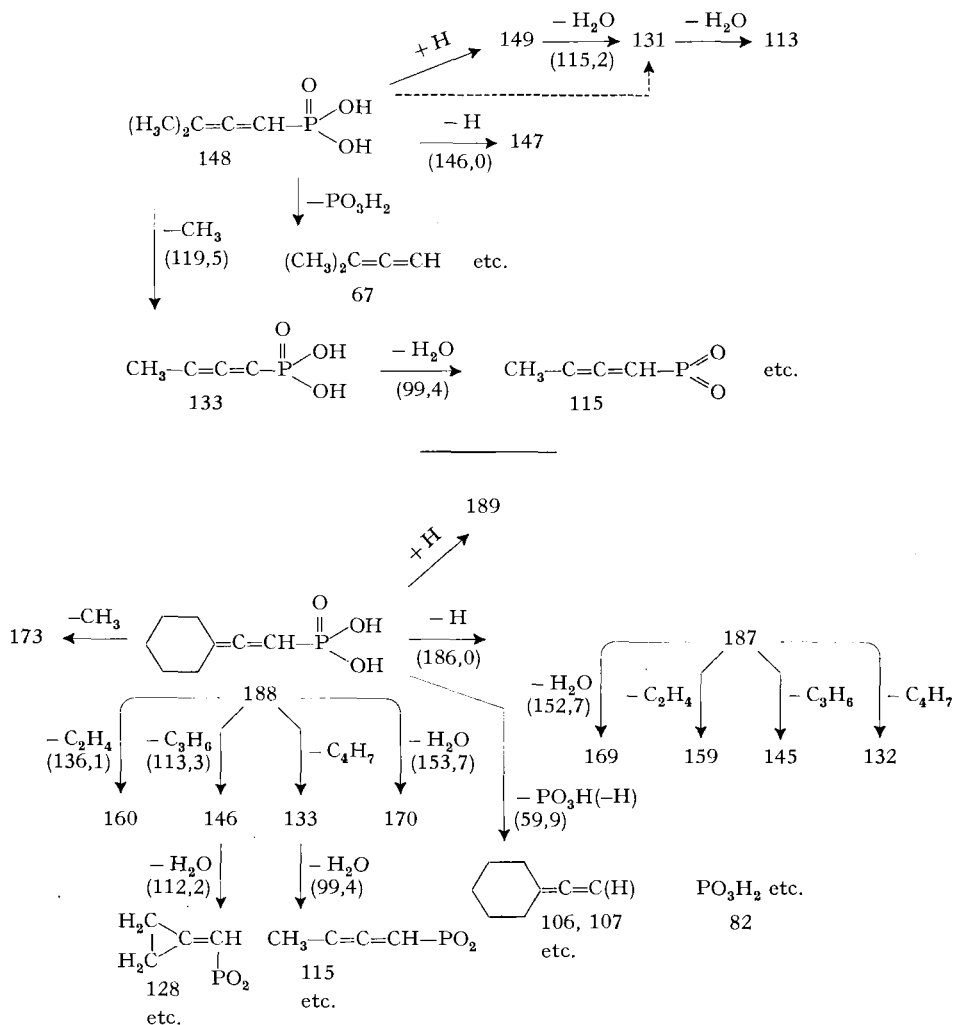


scission de la liaison P-C du reste allényle (donnant l'ion de masse 141), etc. et déshydratation de l'acide en donnant l'ion de masse 162.

Quant à l'acide (pentaméthylène-3,3-allényl)-phényl-phosphinique (D), on note également, en dehors des voies de scission précédentes, celle du noyau cyclohexénique, selon le schéma suivant:

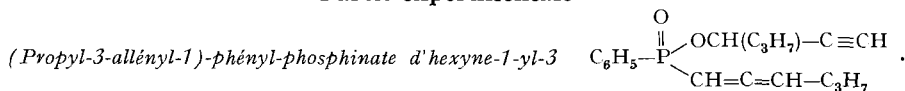


En ce qui concerne les acides allène-phosphoniques, on note dans les deux cas étudiés comme voies de scission principales la rupture de la liaison P-C, la déshydratation de l'acide et la scission des restes fixés sur le C allénique terminal (voir schémas).



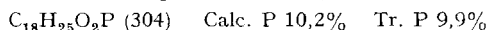
Dans la partie expérimentale, nous donnons les pics de masse principaux (et leur intensité relative) des spectres de ces 4 acides.

Partie expérimentale



Dans un ballon à 3 cols avec agitateur, réfrigérant à reflux et ampoule à robinet, on introduit 19,6 g (0,2 mole) d'hexyne-1-ol-3, 40,4 g (0,4 mole) de triéthylamine et 500 ml d'éther anhydre. On plonge le ballon dans un bain à -20° (bain de méthanol) et introduit petit à petit et sous bonne agitation une solution de 35,8 g (0,2 mole) de dichlorophénylphosphine dans 100 ml d'éther anhydre. L'addition de C₆H₅PCl₂ terminée (3 à 4 h), on continue l'agitation à -20° pendant 48 h. On filtre alors le chlorhydrate de triéthylamine formé et lave la solution étherée successivement avec de l'eau, HCl 1N, de l'eau, une solution diluée de K₂CO₃ et enfin de l'eau jusqu'à neu-

tralité. On sèche la solution étherée sur CaCl_2 anhydre, filtre et chasse l'éther du filtrat. On obtient 12,6 g (21 %) d'ester brut qui ne se laisse pas distiller (polymérisation explosive!). Le spectre IR. (voir fig. 1) confirme la structure allénique de cet ester (bande à 1962 cm^{-1}).



Après 24 h d'ébullition de cet ester dans un mélange à vol. égaux de HCl 2N et d'éthanol, on n'obtient que de très faibles quantités d'une fraction acide très impure.

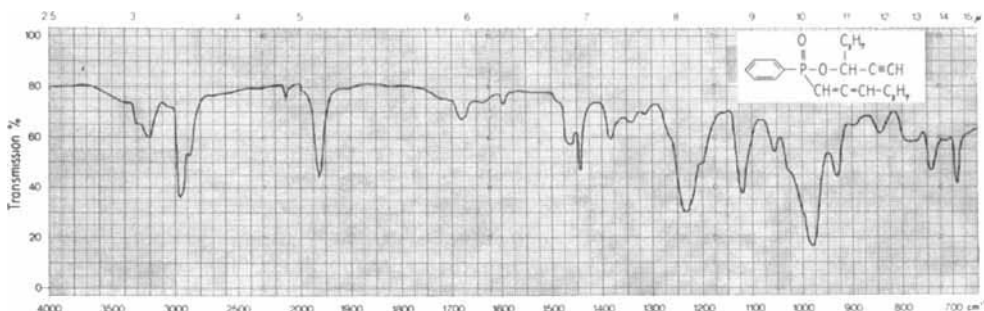
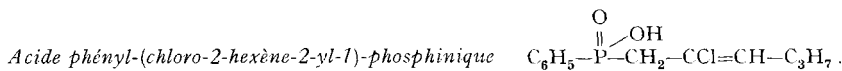
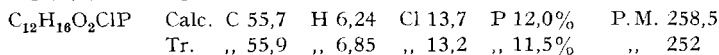


Fig. 1. Spectre IR. au (propylallényl-1)-phényl-phosphinate d'hexyne-1-ol-3



12,6 g d'ester phosphinique, 50 ml de HCl conc. et 50 ml d'éthanol sont chauffés 18 h à reflux. Après refroidissement, on évapore le mélange à sec sous vide. Le résidu est repris par de l'eau chaude (env. 500 ml). On neutralise le mélange à pH 7 par de l'eau de baryte, filtre et évapore le filtrat à sec sous vide. Le résidu est repris par H_2O ; on filtre et ajoute 50 ml de HCl 2N (excès) au filtrat afin de libérer l'acide phosphinique. On évapore la solution chlorhydrique à sec sous vide, reprend le résidu par du méthanol et évapore à nouveau le tout à sec sous vide. Le résidu repris par de l'acétone anhydre laisse déposer un précipité de chlorure de Ba, que l'on filtre et lave avec de l'acétone. On évapore sous vide les solutions acétoniques réunies. Le résidu (9,1 g), séché 2 jours sous vide sur P_2O_5 , devient partiellement cristallin. On le traite alors par de l'éther de pétrole, ce qui laisse déposer un précipité (0,8 g) d'acide phosphinique brut F. $100-105^\circ$. On filtre, lave le précipité à l'éther de pétrole et évapore le filtrat à sec sous vide, ce qui permet de récupérer 2,5 g de l'ester de départ (spectre IR.). L'acide phosphinique brut est dissout dans 17 ml d'alcool à 95%; on traite cette solution par du charbon actif, filtre et précipite l'acide phosphinique F. $117,5-118,5^\circ$ par addition de 50 ml d'eau. Par recristallisation dans le mélange alcool-eau, on obtient 0,5 g (5%) d'acide phényl-(chloro-2-hexène-2-yl-1)-phosphinique pur. F. $118,5-119,5^\circ$.



La structure proposée est confirmée par le spectre de RMN (fig. 2).

Moments dipolaires de quelques acides allényl-phényl-phosphiniques à 20° dans le dioxane anhydre

Substance	en debye exp.
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{P}(\text{OH})(\text{Cl})-\text{CH}=\text{C}(\text{Cl})-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	2,62
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{P}(\text{OH})(\text{Cl})-\text{CH}=\text{C}(\text{Cl})-\text{CH}_3$	2,70
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{P}(\text{OH})(\text{Cl})-\text{CH}=\text{C}(\text{Cl})-\text{H}$	2,50

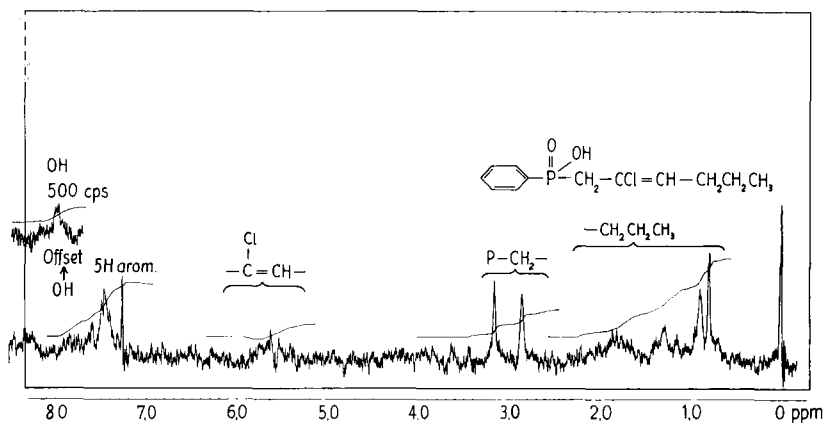
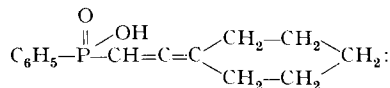


Fig. 2. Spectre de RMN. de l'acide phényl-(chloro-2-hexène-2-yl-1)-phosphinique (dans $\text{CDCl}_3 + \text{CCl}_4$, avec le tétraméthylsilane comme référence interne)

Spectres de masse de quelques acides allényl-phényl-phosphiniques et allénephosphoniques. Nous indiquons pour chaque acide étudié les pics de masse principaux ainsi que leur intensité relative (%). Les pics métastables figurent entre parenthèses dans les schémas de scission (voir partie théorique).

1. Acide allényl-phényl-phosphinique $\text{C}_6\text{H}_5-\text{P}(=\text{O})(\text{OH})-\text{CH}=\text{C}=\text{CH}_2$: 39(12,6), 47(10,2), 50(70), 51(25,3), 65(4,4), 77(76,5), 78(14), 115(9,6), 116(4,6), 141(100), 142(9,6), 162 (5,8), 180 (46,7), 81(71).

2. Acide (pentaméthylène-3,3-allényl)-phényl-phosphinique



39(4,7), 41(5,1), 47(6,6), 51(6,2), 53(2,6), 55(3,1), 67(2,4), 77(13,5), 78(6,7), 79(6,3), 91(5,6), 93(2,4), 99(2,9), 106(7,2), 107(5,6), 115(5,1), 128(12,0), 129(4,1), 141(13,8), 142(7,7), 156(2,8), 180(2,3), 192(3,5), 193(20,3), 194(5,0), 205(13,5), 206(5,1), 219(3,75), 220(3,3), 229(0,8), 230(0,5), 233(3,5), 247(9,2), 248(100), 249(18,0).

3. Acide (diméthyl-3-allène)-phosphonique $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}-\text{P}(=\text{O})(\text{OH})$: 15(2,8), 18(2,1), 26(1,3), 27(3,5), 29(1,4), 31(0,5), 39(6,27), 41(6,0), 43(20,3), 47(3,5), 51(1,8), 53(3,9), 58(4,0), 59(1,8), 65(6,3), 66(2,8), 67(3,7), 69(7,2), 81(1,2), 82(1,35), 83(0,9), 84(4,8), 109(2,0), 115(18,2), 131(1,7), 133(100), 134(4,7), 147(3,3), 148(26,6), 149(28,4).

4. Acide (pentaméthylène-3,3-allène)-phosphonique $\text{H}_2\text{C} \begin{array}{l} \text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{---} \\ \text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{---} \end{array} \text{C}=\text{C}=\text{CH}-\text{P}(=\text{O})(\text{OH})$: 27(10,4), 31(0,4), 39(13,6), 40(4,2), 41(13,0), 42(4,6), 47(4,4), 51(4,4), 53(7,7), 54(5,2), 55(5,5), 65(8,2), 67(5,6), 68(10,0), 77(6,0), 79(9,0), 81(4,3), 82(3,4), 91(12,7), 96(5,6), 105(4,92), 106(29,2), 107(8,5), 110(3,0), 115(11,4), 124(10,9), 128(3,0), 132(34,2), 133(100), 134(15,5), 145(46,5), 146(24,6), 147(4,5), 159(9,1), 160(17,3), 169(1,3), 170(0,9), 173(6,7), 187(8,3), 188(90,9), 189(21,5).

Les auteurs remercient sincèrement le FONDS NATIONAL SUISSE DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE de l'aide accordée pour ce travail. Leur reconnaissance s'adresse également à M. le Dr B. WILHELM de la maison FIRMENICH & CIE à Genève, pour le spectre de RMN. et pour les discussions sur les divers spectres dont il est question dans ce mémoire.

SUMMARY

1-Hexyne-3-ol reacted with dichloro-phenyl-phosphine yields 1-hexyne-3-yl (3-propylallenyl)-phenyl-phosphinate. Treated with concentrated HCl and ethanol, not only the ester function of the phosphinate is split, but addition of HCl to the allenyl group also occurs and phenyl-(2-chloro-2-hexene-1-yl)-phosphinic acid is obtained (in low yield). The structure of this acid is confirmed by chemical, IR., and NMR. data.

The mass spectra and dipole moments of some phenyl-allenyl-phosphinic and allene-phosphonic acids are also presented.

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

BIBLIOGRAPHIE

- [1] LXVII^e communication: E. CHERBULIEZ, H. JINDRA & J. RABINOWITZ, *Helv.* 49, 1951 (1966).
 [2] E. CHERBULIEZ, S. JACCARD, R. PRINCE & J. RABINOWITZ, *Helv.* 48, 632 (1965).
 [3] L. C. D. GROENWEGHE, L. MAIER & K. MOEDRITZER, *J. physic. Chemistry* 66, 901 (1962);
 J. F. NIXON & R. SCHMUTZLER, *Spectrochim. Acta* 22, 565 (1966).

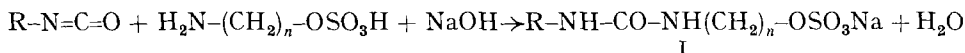
277. Recherches sur la formation et la transformation des esters LXIX [1]

Sur la préparation et la scission de quelques acides [ω -(aryl (ou aralcoyl ou alcoyl) carbamyl-amino)-alcoyl]-sulfuriques

par Emile Cherbuliez, S. Jaccard, H. Jindra, F. Tissot et J. Rabinowitz

(30 VII 66)

Par réaction entre isocyanates d'aryle, d'aralcoyle ou d'alcoyle, et monoesters ω -aminoalcoyl-sulfuriques à fonction amino primaire (ou secondaire), nous avons toujours obtenu avec de bons rendements des monoesters [ω -(aryl(ou aralcoyl ou alcoyl)-carbamyl-amino)-alcoyl]-sulfuriques I.



R = aryle, aralcoyle ou alcoyle

n = 2, 3, 4 et 5

Contrairement à ce qui se passe dans la réaction de l'acide colaminesulfurique ($n = 2$) avec un isothiocyanate où la *thio-urée* correspondante ne peut guère être isolée par suite de sa cyclisation très rapide en une thiazoline [2], on obtient aussi avec l'acide colaminesulfurique les *urées* carbamylées du type I.

Pour étudier l'influence de R sur la scission de la fonction monoester sulfurique chez les dérivés carbamylés du type I obtenus à partir de l'acide colaminesulfurique ($n = 2$), nous avons préparé (voir tableaux 1 et 2) ces dérivés avec R = C_6H_5 , $m\text{CF}_3\text{C}_6\text{H}_4$, CH_3CH_2 -, $n\text{-C}_4\text{H}_9$ -, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$ - et $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2$ -. D'autre part, nous avons synthétisé les monoesters [ω -(phénylcarbamyl-amino)-alcoyl]-sulfuriques $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH-CO-NH}-(\text{CH}_2)_n-\text{OSO}_3\text{H}$ avec $n = 2, 3, 4$ et 5, afin d'examiner le rôle que peut jouer