

BIBLIOGRAPHIE

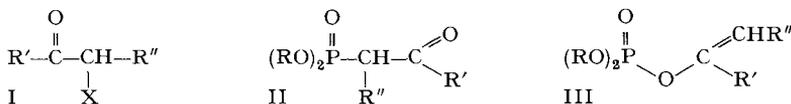
- [1] P. A. CHOPARD, R. J. G. SEARLE & F. H. DEVITT, *J. org. Chemistry* 30, 1015 (1965).
- [2] R. F. HUDSON & P. A. CHOPARD, *J. org. Chemistry* 28, 2446 (1963).
- [3] F. RAMIREZ & S. LEVY, *J. Amer. chem. Soc.* 79, 67 (1957).
- [4] P. A. CHOPARD, R. F. HUDSON & G. KLOPMAN, *J. chem. Soc.* 1379 (1965).
- [5] P. A. CHOPARD, *J. org. Chemistry* 31, 107 (1966).
- [6] D. B. DENNEY, C. J. ROSSI & J. J. VILL, *J. Amer. chem. Soc.* 83, 336 (1961).
- [7] G. WITTIG & W. HAAG, *Chem. Ber.* 88, 1654 (1955); O. ISLER, H. GUTTMANN, M. MONTAVON, R. RUEGG, G. RYSER & P. ZELLER, *Helv.* 40, 1242 (1957).

103. Interaction entre les phosphites alcoylés et le groupe carbonyle; transformation des phosphites méthyliques dans l'acide acétique

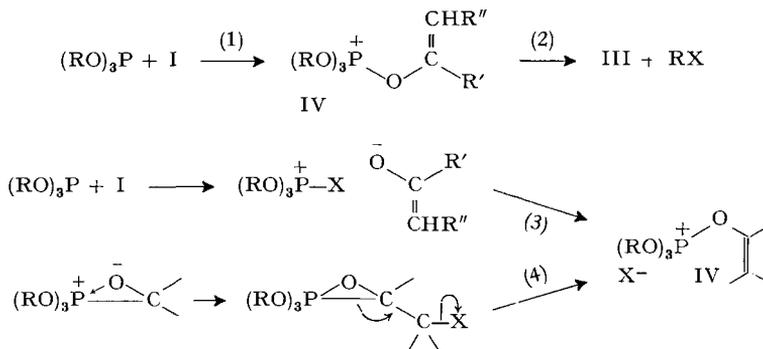
par P. A. Chopard ¹⁾

(1^{er} III 67)

La réactivité des composés du phosphore trivalent vis-à-vis de la fonction carbonyle a été relevée récemment lors de l'étude du mécanisme de la réaction de PERKOW [1]. En effet, dans de nombreux cas, l'action des phosphites trialcoylés (RO)₃P, sur les cétones α-halogénées I ne conduit pas à la formation des phosphonates II, par réaction nucléophile sur l'atome de carbone saturé (réaction d'ARBUSOV), mais bien aux esters vinyliques III (réaction de PERKOW), selon un processus qui



n'est pas encore déterminé avec certitude. Des divers mécanismes susceptibles d'expliquer cette réaction, le plus simple (1) est constitué par l'attaque de l'atome de phosphore sur l'atome d'oxygène du groupe cétonique, suivie de la formation de la double liaison et de l'expulsion de l'ion halogène. Le sel de quasi-phosphonium IV ainsi formé se désalcoyle ensuite selon (2) pour donner III

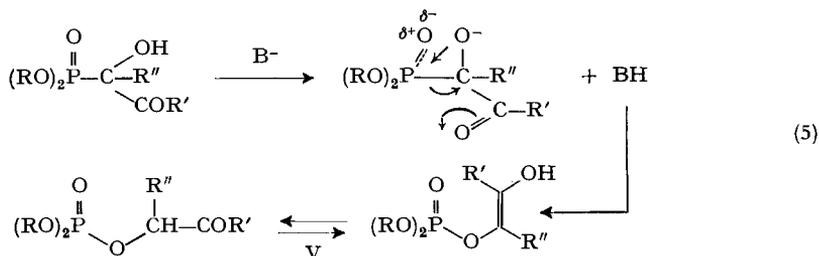


¹⁾ Adresse actuelle: FIRMENICH & CIE, 1211 Genève 8.

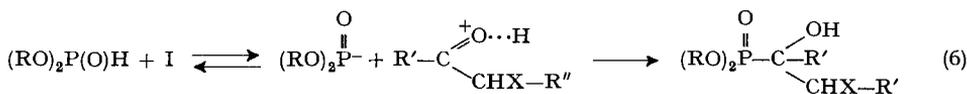
Quoique ce mécanisme soit vraisemblable dans certains cas [2], la généralité de son intervention n'a pas été démontrée, et IV peut également se former par attaque préliminaire de l'atome d'halogène, suivie du réarrangement de la paire d'ions qui en résulte (3), ou encore selon (4) par une réaction au niveau de l'atome de carbone du groupe carbonyle, suivie de la formation transitoire d'un époxyde et de la rupture de la liaison P-C originale.

Ces diverses possibilités ont récemment fait l'objet de discussions assez détaillées [3] [4], et le mécanisme (4), quoique plus compliqué que les précédents, est étayé par les observations suivantes:

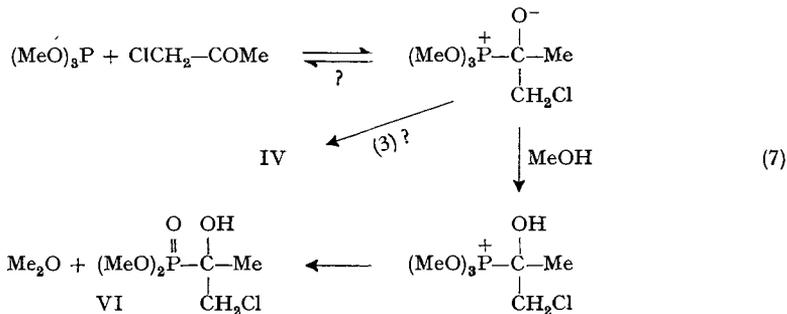
a) Sous l'influence catalytique de bases fortes, certains α -hydroxyphosphonates s'isomérisent en ester vinylique correspondant [5], par exemple (5):



b) On peut préparer des α -hydroxy- β -halogénophosphonates par action des phosphites dialcoylés sur les cétones α -halogénées [6], réaction qui est interprétée, à l'aide du mécanisme (6), comme une attaque du carbonyle, où le proton mobile du dialcoylphosphite agit comme catalyseur.

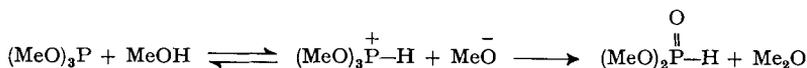


c) La réaction du phosphite triméthylique avec les cétones α -halogénées conduit, en présence d'un donneur de protons, aux hydroxyphosphonates ci-dessus selon (7); ainsi, avec la chloracétone dans le méthanol, on obtient l'ester VI [3]:

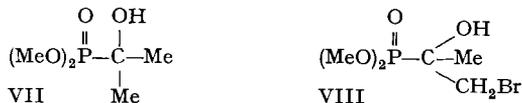


Le rendement en phosphonate dans la réaction (7) dépend très fortement de la structure de la cétone comme de la nature du donneur de proton utilisé; ainsi, dans le

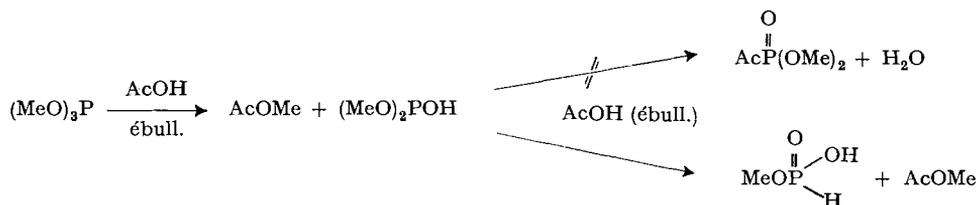
méthanol, l'acétone non substituée n'a donné qu'un rendement très faible en phosphonate VII tandis que la majeure partie du phosphite était déméthylée comme suit :



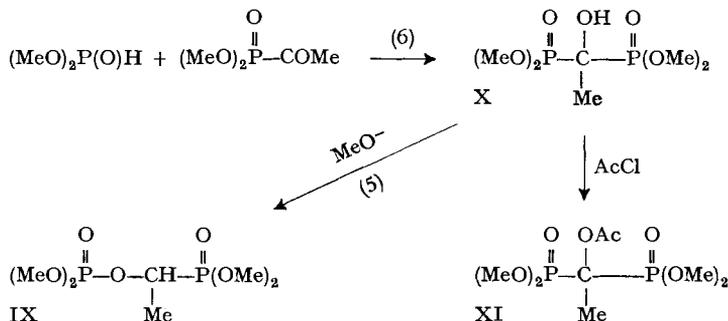
Avec des cétones porteuses d'un halogène très labile, un donneur de protons plus acide que le méthanol s'est révélé nécessaire; en l'occurrence, il a fallu employer l'acide acétique pour obtenir le phosphonate VIII avec la bromacétone [3].



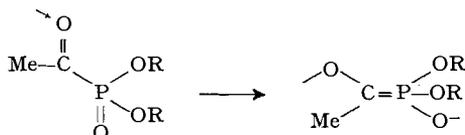
Il devenait dès lors particulièrement intéressant d'établir si, à côté du processus de désalcoylation, les phosphites peuvent s'additionner sur le groupe carbonyle des acides carboxyliques. KAMAI & KUKHTIN [7] ont rapporté que dans l'acide acétique, le phosphite triéthylique subit une monodésalcoylation sans aucun changement ultérieur. Les phosphites méthyliques se sont comportés différemment : après une période d'ébullition prolongée le triméthylphosphite a fourni 2 équivalents d'acétate de méthyle, mais point d'acétylphosphonate diméthylique. Ce résultat a été confirmé par la déméthylation, dans des conditions similaires, du diméthylphosphite :



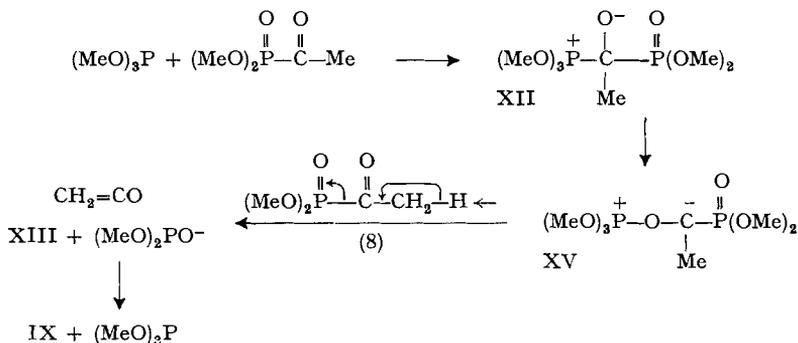
A température ordinaire et avec un excès d'acide acétique, cette réaction a fourni les 50% du phosphore total sous forme de diméthylphosphite, 20% comme (α -diméthoxy-phosphono-éthyl)-phosphate diméthylique IX et 10% comme méthylphosphonate diméthylique. L'ester mixte IX a été identifié par spectrographie (voir partie expérimentale) et par la synthèse suivante: on a fait réagir le phosphite diméthylique avec l'acétylphosphonate diméthylique et obtenu, selon la réaction (6), l'hydroxyester X. Celui-ci, caractérisé par son dérivé acétylé XI, a été isomérisé en IX par le méthylate de sodium (réaction (5)):



En l'absence de solvant, cette même réaction donne une quantité appréciable de l'ester IX, ce qui indique la présence transitoire d'une base forte capable d'arracher un proton à l'un des composants du mélange. Cette observation n'est pas en faveur d'une attaque sur l'oxygène du groupe carbonyle, laquelle conduirait à la formation de la base faible suivante:



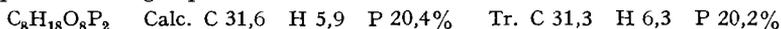
Par contre, le composé transitoire XII, ou mieux encore son isomère XV, est vraisemblablement capable de s'approprier un proton, même peu labile. La source de ce proton est encore inconnue, mais il pourrait provenir de l'acétylphosphonate dont la décomposition (schéma (8)) fournirait, outre l'anion du phosphite diméthyle, du cétène (par analogie avec la décomposition correspondante des halogénures d'acyle [9] ce qui expliquerait la présence de résines dans le résidu réactionnel.



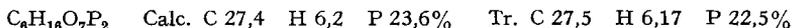
En conclusion, quoique la basicité des phosphites tertiaires vis-à-vis du proton soit très faible, les résultats obtenus dans ce travail mettent en évidence leur affinité particulière pour les groupes carbonyles, et partant, la «dureté» de leur caractère basique, comparées à celles des phosphines correspondantes [4].

Partie expérimentale

(α -Diméthoxyphosphono-éthyl)-phosphate diméthylque (IX). Un mélange de 10 g (0,066 mole) d'acétyl-phosphonate diméthylque [10] et de 7,25 g (0,066 mole) de phosphite diméthylque est maintenu 10 h à 110–120°. Le spectre IR. de l'hydroxyphosphonate X ainsi obtenu présente une absorption intense à 3300 cm^{-1} tandis que la bande carbonyle du groupe acétyle a complètement disparu. On dissout 5 g de l'hydroxyester X brut dans 5 ml de chlorure d'acétyle puis, après 3 h de chauffe à 50°, on distille 2,5 g d'ester acétylé XI, Eb. 126–128°/0,02 Torr. Son spectre IR. indique la présence d'un groupe CO à 1750 cm^{-1} .



On ajoute 0,2 g de méthylate de sodium à 5 g de l'hydroxy-phosphonate X, ce qui produit un vif dégagement de chaleur. Par distillation du mélange on obtient 2,5 g d'ester IX, Eb. 112–116°/0,07 Torr.



Le spectre de RMN. (^{31}P) présente deux absorptions d'intensités égales dont les déplacements chimiques sont respectivement de -1,1 ppm (groupe phosphate) et -22,3 ppm (groupe phos-

phonate) par rapport au témoin (H_3PO_4 à 85%). Le spectre protonique, très explicite, se présente comme suit: centrée à $\tau = 5,26$ ppm, la résonance de l'atome d'hydrogène du groupement éthyle, sous forme de quatre quadruplets d'intensité totale = 1 ($J_{H-H} = 7$ cps; $J_{P(1)-H} = 10$ cps; $J_{P(2)-H} = 8$ cps). A $\tau = 6,25$ ppm un doublet d'intensité = 6 représente les substituants méthylés du groupe phosphate ($J_{P-H} = 10$ cps), tandis que les radicaux du groupe phosphonate apparaissent sous forme d'un doublet de doublets d'intensité = 6 ($J_{P-H} = 11$ cps; $J_{H-H} = 1,5$ cps). Enfin à $\tau = 8,52$ on observe un doublet de doublets d'intensité = 3 ($J_{P-H} = 17$ cps; $J_{H-H} = 7$ cps) qui représente le CH_3 du groupe éthyle.

Réactions des phosphites méthyliques avec l'acide acétique. — a) *A l'ébullition.* On a chauffé pendant 30 h à l'ébullition un mélange de 62,0 g (0,5 mole) de phosphite triméthylrique et de 60 g (1 mole) d'acide acétique glacial. La distillation du mélange fournit 61,5 g (0,83 mole) d'acétate de méthyle, Eb. $57^\circ/740$ Torr, identifié par son spectre IR. comparé à celui d'un échantillon authentique.

On a mélangé 110 g (1 mole) de phosphite diméthylrique et 60 g (1 mole) d'acide acétique glacial. Ce mélange distillé immédiatement a permis de recouvrer les réactifs pratiquement inchangés sous forme d'un azéotrope, Eb. $52-55^\circ/12$ Torr de composition approximativement 1:1 (spectres IR. et RM. protonique) avec un rendement de 90%. Par contre, après avoir chauffé ce mélange 15 h à l'ébullition à reflux, on a obtenu par distillation 61 g (0,82 mole) d'acétate de méthyle, Eb. $56^\circ/735$ Torr, et 20 g (0,18 mole) de phosphite diméthylrique récupéré, Eb. $58^\circ/12$ Torr.

b) *A température ordinaire.* On dissout 200 g (1,6 mole) de phosphite triméthylrique dans 600 ml (~ 10 mole) d'acide acétique. Après 4 jours de repos, on distille sous pression réduite d'abord l'excès d'acide acétique; on obtient ensuite les 2 fractions suivantes: 1) 180 g, $50-60^\circ/12$ Torr; le spectre RM. protonique y révèle la présence de 15% de méthylphosphonate diméthylrique et de 85% du mélange 1:1 acide acétique-phosphite diméthylrique, la fraction 1 contient donc 60% du phosphore total. 2) 40 g (20%) de l'ester IX, Eb. $125-130^\circ/0,2$ Torr, identifié par spectres IR. et RM. protonique. Il reste 4 g de résidu.

Réactions du phosphite triméthylrique avec l'acétyl-phosphonate diméthylrique. — a) *Sans solvant.* Un mélange de 5 g (0,040 mole) de phosphite triméthylrique et de 6,3 g (0,041 mole) d'acétylphosphonate diméthylrique est chauffé 15 h à 60° . La distillation fournit, outre 2 g d'une première fraction non étudiée passant de $25^\circ/12$ Torr à $120^\circ/0,4$ Torr, 2,6 g (25%) d'ester IX, Eb. $122-125^\circ/0,1$ Torr, identifié par IR. Il reste environ 5 g de résine indistillable.

b) *En solution méthanolique.* On dissout 10 g (0,080 mole) de phosphite triméthylrique et 12,6 g (0,082 mole) d'acétylphosphonate diméthylrique dans 50 ml de méthanol absolu. La température s'élève immédiatement à 35° . Après une nuit de repos, la distillation fournit 7,1 g d'un mélange de diméthylphosphite et d'ester X, Eb. $29-31^\circ/0,1$ Torr, identifiés par IR., en des proportions qui n'ont pas été établies, puis 0,7 g d'ester X, Eb. $85-90^\circ/0,1$ Torr, contaminé par un peu d'acétylphosphonate diméthylrique (IR.).

Réactions du phosphite triméthylrique avec l'acétone et avec le méthanol. On chauffe 3 jours à l'ébullition une solution de 20 g de phosphite triméthylrique dans 100 ml de méthanol. On recueille par distillation 17,5 g de phosphite diméthylrique, Eb. $54-56^\circ/12$ Torr, ce qui correspond à près de 100% de déméthylation.

On chauffe 12 h à l'ébullition une solution de 25 g (0,2 mole) de phosphite triméthylrique et 11,6 g (0,2 mole) d'acétone dans 150 ml de méthanol. Par distillation on isole 18 g de diméthylphosphite et un résidu cristallin incolore. Après cristallisation dans l'acétone, ce solide donne 2,2 g (7%) de β -hydroxyisopropylphosphonate diméthylrique, F. $79-80^\circ$ (Litt. [11]: F. 76°).

SUMMARY

In acetic acid, trimethyl phosphite dealkylates and simultaneously forms dimethyl (1-dimethoxyphosphono-ethyl) phosphate. This is interpreted as evidence of an attack at the carbonyl group of the carboxylic acid.

Cyanamid European Research Institute
1223 Cologny/Genève

BIBLIOGRAPHIE

- [1] F. W. LICHTENTHALER, Chem. Reviews *61*, 607 (1961).
 [2] F. RAMIREZ, A. V. PARWARDHAN & S. R. HELLER, J. Amer. chem. Soc. *86*, 515 (1964).
 [3] P. A. CHOPARD, V. M. CLARK, R. F. HUDSON & A. J. KIRBY, Tetrahedron *21*, 1961 (1965).
 [4] P. A. CHOPARD, Chimia *20*, 420 (1966).
 [5] W. F. BARTHEL, B. H. ALEXANDER, P. A. GIANG & S. A. HALL, J. Amer. chem. Soc. *77*, 2424 (1955); R. MÜHLMANN & G. SCHRADER, Z. Naturforsch. *12b*, 196 (1957); V. A. KUKHTIN, V. S. ABRAMOV & K. M. OREKHOVA, Dokl. Akad. Nauk SSSR *128*, 1198 (1959).
 [6] V. S. ABRAMOV & A. S. KAPUSTINA, Ž. Obšč. Chim. *27*, 1012 (1957); A. N. PUDOVIK & L. G. BIKTIMIROVA, Ž. Obšč. Chim. *27*, 1708 (1957).
 [7] G. KAMAI, V. A. KUKHTIN & O. A. STROGOVA, Trudy Kazan Chim. Technol. Inst. Im. S. M. Kirova *21*, 155 (1956).
 [8] P. A. CHOPARD & R. F. HUDSON, J. chem. Soc. (B) *1966*, 1089.
 [9] H. STAUDINGER & H. W. KLEVER, Ber. deutsch. chem. Ges. *40*, 1148 (1907).
 [10] M. I. KABACHNIK, P. A. ROSSISSKAYA & E. S. SHEPELEVA, Bull. Akad. Sci. URSS, Classe Sci. chim. *1947*, 163.
 [11] C. MARIE, C. r. hebd. Séances Acad. Sci. *135*, 106 (1902).

104. Recherches dans la série des cyclitols XXXV
Sur des complexes molybdiques, tungstiques et boriques
de cyclitols

par **Th. Posternak, D. Janjic, E. A. C. Lucken et A. Szente**

(17 III 67)

Il est bien connu que les polyalcools forment des complexes, entre autres avec les acides borique, molybdique et tungstique. Pour l'étude des deux derniers acides et de leurs complexes, on a utilisé des méthodes potentiométriques, polarimétriques et électrophorétiques. BOURNE, WEIGEL et coll. [1] [2] se représentent que, dans les conditions employées, les complexes dérivent des acides dimolybdique et ditungstique. Dans le cas d'un polyalcool à cycle à 6 atomes sous forme chaise, un groupement de 3 OH voisins *cis* de conformation 1a, 2e, 3a¹) serait nécessaire. Le complexe répondrait à la formule I (M = Mo ou W), le rapport M/polyalcool étant égal à 1. Les polyalcools à chaîne ouverte devraient par contre posséder un groupement de 4 OH voisins, la configuration ne jouant pas ici de rôle essentiel en raison du principe de libre rotation. Les conclusions concernant les polyalcools cycliques ont été confirmées par SPENCE & KIANG [3], mais rejetées par contre par BAYER & VOELTER [4] qui considèrent qu'un complexe bis-tridenté est peu probable, en raison des tensions qu'il comporte, et ils admettent que la condensation avec l'acide molybdique n'intéresse que deux groupements axiaux en 1,3.

Contrairement aux sucres réducteurs, les cyclitols ne peuvent exister sous forme acyclique, ni donner lieu à la formation de cycles différant par le nombre de leurs atomes: l'étude de leurs complexes s'en trouve simplifiée. Comme ils sont généralement optiquement inactifs, les méthodes polarimétriques sont inapplicables. Nous

¹) a = axial; e = équatorial.