

## 208. Le mécanisme de l'hydrolyse acide des aryl-diazométhanes<sup>1)</sup>

par H. Dahn et G. Diderich

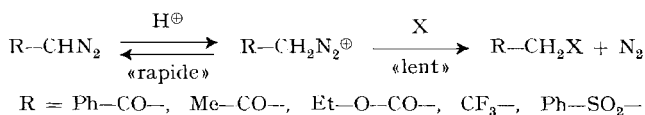
Institut de chimie organique, Université de Lausanne

En hommage au Dr. Roger Firmenich, à l'occasion de son 65<sup>e</sup> anniversaire

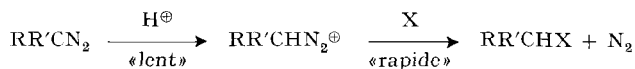
(1 IX 71)

*Summary.* In the acid catalysed hydrolysis of three monoaryl-diazomethanes (*p*-nitrophenyl-diazométhane (I), *p*-chlorophenyl-diazométhane (II), phenyl-diazométhane (III)), absence of exchange H-D, solvent isotope effects about 2,6, and general acid catalysis prove that proton transfer is rate determining (*A-S<sub>E</sub>2* mechanism). Like other *A-S<sub>E</sub>2* reactions, the hydrolysis of I is shown to obey the *Bronsted* catalysis law with a variety of carboxylic acids; for eight of these acids,  $\alpha_B$  was found to be  $0,69 \pm 0,06$ .

Les recherches effectuées ces dernières années ont montré que l'hydrolyse acide des diazoïques aliphatiques peut suivre deux mécanismes distincts: le mécanisme *A-2*, consistant en une protonation réversible et rapide du substrat suivie de perte d'azote dans une étape bimoléculaire, a été prouvé pour les diazocétone primaires [2] [3], le diazoacétate d'éthyle [2]-[4], le trifluorométhyl-diazométhane [1] et les diazosulfones primaires [5]. Ces substrats contiennent un groupe diazo primaire désactivé par le voisinage d'un groupe attracteur d'électrons.



En revanche, les analogues secondaires (diazocétone secondaires [1] [6] [7], diazo-2-propionate d'éthyle [1] et trifluoro-1,1,1-diazo-2-propane [1]) sont hydrolysés selon le mécanisme *A-S<sub>E</sub>2*, c'est-à-dire par protonation irréversible et lente suivie de décomposition rapide de l'ion diazonium.



Ce mécanisme a également été prouvé pour les diaryl-diazométhanes  $\text{Ar}_2\text{CN}_2$  [2] [8], substrats secondaires faiblement désactivés. Dès lors, il nous a paru intéressant de connaître le comportement des monoaryl-diazométhanes  $\text{ArCHN}_2$  à groupe diazo primaire.

Nous avons examiné le *p*-nitrophényl-diazométhane (I), le *p*-chlorophényl-diazométhane (II) et le phényl-diazométhane (III). Les monoaryl-diazométhanes I [9], II [10] et III [10] ont été préparés par scission alcaline des tosylhydrazones correspondantes et caractérisés par des phosphazines. Les vitesses d'hydrolyse acide ont été déterminées à l'aide de la mesure soit du volume d'azote libéré à pression constante, soit de la décroissance de l'absorption diazo dans l'UV. Les cinétiques

<sup>1)</sup> Extrait de la thèse de G. Diderich, Lausanne 1971. Communication préliminaire, voir [1].

étaient du premier ordre pour au moins 90% de la réaction. Nos résultats préliminaires [1] concernant l'hydrolyse acide de I ont été confirmés récemment par *Jugelt & Berseck* [11].

Pour I nous avons constaté la proportionnalité entre vitesse et concentration d'acide perchlorique (à force ionique constante), conformément à la relation:  $k_1 = k_2 [\text{H}_3\text{O}^+]$  (tableau 3, partie exp.). Ceci nous a permis d'établir la constante de vitesse de second ordre:  $k_2 = 12,8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$  ( $20,0^\circ$ ;  $\mu = 2 \cdot 10^{-3}$ ; dioxanne- $\text{H}_2\text{O}$  60:40 *v/v*). Cette valeur peut être comparée à celle du diphényl-diazométhane:  $k_2 = 0,550 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$  ( $20,0^\circ$ ;  $\mu = 2 \cdot 10^{-3}$ ; dioxanne- $\text{H}_2\text{O}$  2:1 *v/v*) [12]. I est donc beaucoup plus réactif que le diphényl-diazométhane. Pour II et III, encore moins désactivés que I, les mesures ne sont plus possibles à  $20^\circ$ . Nous avons donc déterminé les constantes de vitesses de second ordre pour ces deux substrats à  $0,0^\circ$  (dioxanne-eau 60:40 *v/v*) (tableau 7); nous avons trouvé:  $k_2 = 35 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$  (II) et  $k_2 = 75 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$  (III) resp. Pour I, nous avons évalué à l'aide de la relation d'*Arrhenius* (voir ci-dessous)  $k_2 = 2,40 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$  ( $0^\circ$ ). Il est à noter que le *p*-méthoxyphényl-diazométhane s'est révélé trop réactif pour être étudié par les moyens dont nous disposons. Au moyen de la relation de *Hammett* et des constantes de substituant  $\sigma_p$ , nous avons déterminé la constante de réaction,  $\rho = -1,6$ . Cette valeur montre l'effet désactivant des substituants attracteurs d'électrons. Elle peut être comparée à celle obtenue pour une série de diaryl-diazométhanes s'hydrolysant selon le mécanisme *A-S<sub>E</sub>2*:  $\rho = -2,0$  [13].

Pour I nous avons constaté une augmentation de la vitesse de réaction par adjonction de sel ( $\text{NaClO}_4$ ) (tableau 4). La valeur de l'effet de sel a été déterminée au moyen de la relation:  $\log k_1 = \log k_0 + b\mu$  ( $k_1$  est la constante de vitesse mesurée et  $k_0$  la constante de vitesse à force ionique nulle); on calcule le coefficient de sel  $b = 3,3 \text{ s}^{-1}$ . Cette valeur est supérieure à celle déterminée pour le diphényl-diazométhane,  $b = 2,1 \text{ s}^{-1}$  [12].

Les paramètres d'activation ont été déterminés pour I par la mesure des vitesses de réaction entre  $10^\circ$  et  $25^\circ$  (tableau 5):  $E_a = 13,5 \text{ kcal/mole}$ ;  $\Delta S^\ddagger = -9,3 \pm 1,1 \text{ u. e.}$

Pour distinguer entre les mécanismes *A-2* et *A-S<sub>E</sub>2* nous nous sommes servis de trois critères [14] [15]: a) l'échange H-D; b) l'effet isotopique cinétique du solvant; c) la nature de la catalyse acide.

a) *Echange H-D lors de l'hydrolyse acide dans D<sub>2</sub>O*. Si la protonation est irréversible (mécanisme *A-S<sub>E</sub>2*), un composé diazo du type R- $\text{CHN}_2$ , hydrolysé dans  $\text{D}_2\text{O}$ , incorpore un atome de D dans le produit de réaction (R- $\text{CHD-X}$ ). Par contre, lors d'un prééquilibre de protonation (mécanisme *A-2*), un deuxième atome de D est introduit dans le produit (R- $\text{CD}_2\text{-X}$ ).

Nous avons hydrolysé I, II et III dans le dioxanne- $\text{D}_2\text{O}$  60:40 *v/v* en présence de  $\text{DClO}_4$ ; les alcools benzyliques formés ont été isolés et leur teneur en deutérium a été déterminée par RMN. Dans les trois cas le groupe méthylène contenait pratiquement 1,0 atome H (Ar- $\text{CHD-OD}$ ), ce qui exclut un échange H-D par prééquilibre.

b) *Effet isotopique cinétique du solvant*. Un effet isotopique normal ( $k_{\text{H}_2\text{O}}/k_{\text{D}_2\text{O}} > 1$ ) est attribué à un transfert de proton déterminant (mécanisme *A-S<sub>E</sub>2*). C'est ainsi que le diphényl-diazométhane montre un effet isotopique de 2,2 [8]. En revanche, un effet isotopique inverse ( $k_{\text{H}_2\text{O}}/k_{\text{D}_2\text{O}} < 1$ ) est associé à un prééquilibre de protonation (mécanisme *A-2*); p.ex. des rapports  $k_{\text{H}_2\text{O}}/k_{\text{D}_2\text{O}}$  compris entre 0,3 et 0,4 ont été observés pour l'hydrolyse acide des diazocétone primaires [4].

Nous avons déterminé le rapport  $k_{\text{H}_2\text{O}}/k_{\text{D}_2\text{O}}$  pour I, II et III (tableau 1): on constate un effet isotopique normal.

Tableau 1. Effet isotopique cinétique du solvant pour l'hydrolyse acide de I, II et III dans le dioxanne-eau 60:40 v/v

Substrat	Temp.	$k_{\text{H}_2\text{O}}/k_{\text{D}_2\text{O}}$	Méthode
I	20,0°	2,50 <sup>a)</sup>	N <sub>2</sub>
I	20,0°	2,81	UV.
II	0,0°	2,62	N <sub>2</sub>
III	0,0°	2,64	N <sub>2</sub>

<sup>a)</sup> Jugelt & Berseck [11] ont trouvé:  $k_{\text{H}_2\text{O}}/k_{\text{D}_2\text{O}} = 3,76$ .

c) *Catalyse acide générale et relation de Brønsted*. La catalyse acide générale, c'est-à-dire par l'ion hydroxonium et les acides non dissociés, est observée dans le cas de réactions A-S<sub>B</sub>2. En revanche, dans le cas de réactions A-2 il y a catalyse acide spécifique, c'est-à-dire que, cinétiquement, il y a catalyse par l'ion H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> seulement. Pour déterminer le type de catalyse, on effectue la réaction dans un mélange tampon composé d'un acide faible HA et de son sel A<sup>-</sup>, dans lequel on fait varier la concentration de HA et de A<sup>-</sup>, tout en maintenant constant leur rapport ( $\rho = [\text{A}^-]/[\text{HA}]$ ) ainsi que la force ionique  $\mu$  (par adjonction d'un sel neutre).

Nous avons d'abord étudié l'hydrolyse de I à 20,0°, dans le mélange tampon acide acétique - acétate de sodium à force ionique  $\mu = 0,10$  (NaClO<sub>4</sub>), en mesurant les vitesses par la diminution de l'intensité de la bande diazo à 385 nm (v. tableau 6):  $k_1$  augmente de manière marquée avec [HA]; il s'agit donc d'une catalyse acide générale. Le coefficient catalytique  $k_{\text{HA}}$  de l'acide non dissocié a été déterminé au moyen de la relation:

$$k_1 = k_0 + k_2[\text{H}^+] + k_{\text{HA}}[\text{HA}] + k_{\text{A}}[\text{A}^-], \quad (1)$$

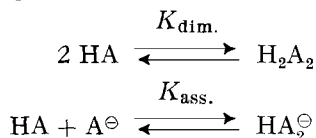
où  $k_0$ ,  $k_2$ ,  $k_{\text{HA}}$  et  $k_{\text{A}}$  sont les constantes de vitesse correspondant à la réaction non catalysée (= catalysée par l'eau), catalysée par l'ion H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>, par l'acide non dissocié et par l'anion de l'acide, respectivement. En reportant  $k_1 - k_2[\text{H}^+]$  en fonction de [HA] on obtient, à pH constant, une droite passant par l'origine:  $k_0$  doit donc être négligeable (figure 1). D'autre part,  $k_{\text{A}}$  est également négligeable, car en effectuant deux séries de mesures à des valeurs de  $\rho$  différentes on a trouvé des coefficients catalytiques  $k_{\text{HA}}$  identiques (pour l'acide chloracétique comme catalyseur; v. tableau 2). La relation (1) se simplifie donc:

$$k_1 = k_2[\text{H}^+] + k_{\text{HA}}[\text{HA}]. \quad (2)$$

On a évalué  $k_{\text{HA}}$  à l'aide de la droite de la figure 1.

Selon la relation (2),  $k_1 - k_2[\text{H}^+]$  doit être une fonction linéaire de [HA]. Les résultats expérimentaux pour des concentrations en acide inférieures à 0,6M sont en accord avec cette prédiction, mais pour des concentrations plus élevées la figure 1 montre que la relation (2) n'est plus linéaire; ceci est également le cas pour les autres acides carboxyliques examinés (tableau 6). Un comportement analogue a été constaté par Gold & Waterman [16] pour les hydrolyses acides d'un acétal et d'un 1,3-dioxolanne, réactions de catalyse acide générale. Le phénomène est expliqué par une diminution

de la concentration de l'acide non dissocié HA due à sa dimérisation et à l'association avec son anion  $A^\ominus$  [17].



Si  $K_{\text{dim.}}$  et  $K_{\text{ass.}}$  sont les constantes d'équilibre pour les deux réactions, la diminution de  $[\text{HA}]$  peut être exprimée au moyen de la relation:

$$\Delta[\text{HA}] = [\text{HA}]_{\text{stoech.}} - [\text{HA}]_{\text{eff.}} = 2 [\text{H}_2\text{A}_2]_{\text{eff.}} + [\text{HA}_2^\ominus]_{\text{eff.}} \quad (3)$$

$$\sim 2 K_{\text{dim.}} [\text{HA}]_{\text{stoech.}}^2 + K_{\text{ass.}} [\text{HA}]_{\text{stoech.}} [\text{A}^\ominus]_{\text{stoech.}} \quad (4)$$

$$[\text{HA}]_{\text{eff.}} = [\text{HA}]_{\text{stoech.}} - 2 K_{\text{dim.}} [\text{HA}]_{\text{stoech.}}^2 - \varrho K_{\text{ass.}} [\text{HA}]_{\text{stoech.}}^2 \quad (5)$$

En substituant (5) pour  $[\text{HA}]$  dans (2) on obtient:

$$k_1 - k_2[\text{H}^\oplus] = k_{\text{HA}} \{ [\text{HA}]_{\text{stoech.}} - (2 K_{\text{dim.}} + \varrho K_{\text{ass.}}) [\text{HA}]_{\text{stoech.}}^2 \}. \quad (6)$$

Cette relation est de la forme  $y = ax - bx^2$  et représente l'équation d'une parabole.

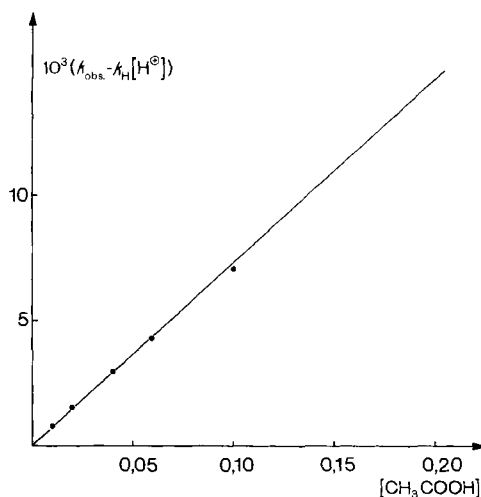


Fig. 1. Hydrolyse du p-nitrophényl-diazométhane (I) dans un mélange tampon acétique – acétate de sodium

( $\varrho = 0,50$ ; dioxanne-H<sub>2</sub>O 60:40 v/v; 20,0°;  $\mu = 0,10$ )

Nous avons déterminé le coefficient catalytique  $k_{\text{HA}}$  en calculant la parabole de régression au moyen de la méthode des moindres carrés. Nous avons constaté que la valeur de  $k_{\text{HA}}$  obtenue de cette manière ne diffère pas sensiblement de celle déduite de la partie linéaire de la courbe de la figure 1 (tableau 2)<sup>2</sup>.

<sup>2</sup>) Au moyen des deux valeurs de  $b$  ( $b = k_{\text{HA}} (2 K_{\text{dim.}} + \varrho K_{\text{ass.}})$ ) pour l'acide chloracétique obtenues à deux valeurs différentes de  $\varrho$ , on calcule les constantes  $K_{\text{ass.}} = 0,9$  et  $K_{\text{dim.}} = 0,7$ . Ces résultats sont comparables à ceux de Gold [16] pour l'acide acétique en solution aqueuse ( $K_{\text{ass.}} = 1,6$  et  $K_{\text{dim.}} = 0,4$ ).

Dans une réaction de catalyse acide générale, le coefficient catalytique  $k_{\text{HA}}$  est lié à la constante de dissociation  $K_{\text{HA}}$  par la relation de *Bronsted* [18] qui, pour des acides monocarboxyliques, s'écrit :

$$k_{\text{HA}} = G \left(\frac{1}{2}K_{\text{HA}}\right)^{\alpha_{\text{B}}}, \quad (7)$$

où  $G$  et  $\alpha_{\text{B}}$  sont des paramètres dépendant de la réaction. Une valeur de  $\alpha_{\text{B}}$  comprise entre 0,1 et 0,9 confirme le caractère général de la catalyse acide [19].

Pour déterminer les constantes  $k_{\text{HA}}$  de différents acides, nous avons hydrolysé I dans des mélanges tampons acide carboxylique – carboxylate de sodium en solution dioxanne-eau 60:40  $v/v$  à 20,0° et  $\mu = 0,10$  (tableau 6). Pour tous les acides étudiés les valeurs des constantes  $k_{\text{HA}}$  déduites de la portion linéaire des graphiques  $k_1 - k_2[\text{H}^+]$  en fonction de  $[\text{HA}]$  sont en bon accord avec celles obtenues au moyen de la relation parabolique (5).

Pour établir la relation de *Bronsted*, il nous a fallu déterminer les  $\text{p}K_{\text{a}}^*$  des acides carboxyliques en solution dioxanne- $\text{H}_2\text{O}$  60:40  $v/v$  à 20,0° ce qui a été fait par titrage potentiométrique selon une méthode analogue à celle décrite par *Simon* [20] ( $v$ , tableau 2).

Tableau 2. Coefficients catalytiques et constantes de dissociation pour différents acides carboxyliques dans l'hydrolyse de I dans le dioxanne- $\text{H}_2\text{O}$  60:40  $v/v$  à 20,0° (spectrophotométrie)

Acide	$\rho$	$k_{\text{HA}} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) <sup>a)</sup>	$k_{\text{HA}} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) <sup>b)</sup>	$\text{p}K_{\text{a}}^*$
$\text{ClCH}_2\text{COOH}$	5	1,76	1,79	5,38
$\text{ClCH}_2\text{COOH}$	2	1,98	1,80	5,38
$\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{COOH}$	2	0,616	0,568	5,96
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$	2	0,737	0,675	5,93
$\text{HCOOH}$	0,57	0,462	0,442	5,89
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{COOH}$	0,50	0,140	0,134	6,93
$\text{CH}_3\text{COOH}$	0,50	0,0765	0,0773	7,22
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$	0,50	0,0424	0,0418	7,60
$(\text{CH}_3)_3\text{CCOOH}$	0,33	0,0347	0,0331	7,79

a) Valeurs déduites de la portion linéaire des graphiques  $k_1 - k_2[\text{H}^{\oplus}]$  en fonction de  $[\text{HA}]$ .

b) Valeurs calculées au moyen de la relation parabolique (5).

Nous avons déterminé les paramètres de la relation de *Bronsted* en reportant  $\log k_{\text{HA}}$  (valeurs de  $k_{\text{HA}}$  déduites de la relation parabolique (5)) en fonction de  $\log(\frac{1}{2}K_{\text{HA}}^*)$ ; on obtient une droite (figure 2) de pente  $\alpha_{\text{B}} = 0,69 \pm 0,06$  (coefficient de régression:  $r = 0,9929$ ) et d'ordonnée à l'origine  $\log G = 3,67 \pm 0,38$ . Comme fréquemment observé [15], le point pour l'ion hydroxonium se trouve au-dessous de la droite définie par les acides carboxyliques, si l'on admet  $K_{\text{H}_3\text{O}^{\oplus}} = 22,2$  dans le dioxanne-eau 60:40  $v/v$ <sup>3)</sup>. Récemment, *Albery* [22] a déterminé le coefficient  $\alpha_{\text{B}}$  de *Bronsted* pour l'hydrolyse acide de la diazo-3-butanone-2 et du diazo-2-propionate d'éthyle, deux substrats réagissant selon le mécanisme *A-S<sub>E</sub>2* [1] [6]; il a trouvé  $\alpha_{\text{B}} = 0,61$  et 0,68 respectivement (25,0°;  $\text{H}_2\text{O}$ ).

*Conclusions.* L'absence d'échange H-D lors de l'hydrolyse acide des monoaryldiazométhanes étudiés indique que le transfert de proton est irréversible. La valeur de l'effet isotopique cinétique du solvant  $k_{\text{H}_2\text{O}}/k_{\text{D}_2\text{O}} = 2,5$  à 2,8 suggère que la pro-

<sup>3)</sup> Même si l'on tient compte des facteurs statistiques appropriés [21].

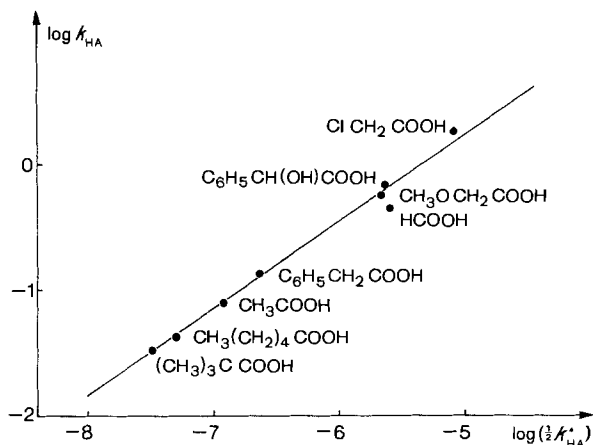


Fig. 2. Relation de Brønsted pour l'hydrolyse acide du p-nitrophényl-diazométhane (I)  
(dioxanne-H<sub>2</sub>O 60:40 v/v; 20,0°)

tonation est l'étape déterminant la vitesse de réaction; l'observation d'une catalyse acide générale confirme cette conclusion. La valeur de l'entropie d'activation ( $\Delta S^\ddagger = -9,3$  u.e. pour I) est compatible avec une réaction à étape déterminante bimoléculaire [23]. Toutes ces observations sont donc en accord avec le mécanisme A-S<sub>E</sub>2 pour l'hydrolyse acide de I, II et III.

Alors qu'il y a changement de mécanisme en passant des diazoïques désactivés primaires (A-2) à leurs homologues secondaires (A-S<sub>E</sub>2), nous n'avons pas observé de changement de mécanisme en passant des monoaryl- aux diaryl-diazométhanes: le mécanisme reste A-S<sub>E</sub>2. Il semble donc logique d'admettre que le diazométhane soit également hydrolysé selon le mécanisme A-S<sub>E</sub>2.

Les auteurs remercient sincèrement le *Fonds National Suisse de la Recherche Scientifique* de l'aide financière accordée pour ce travail.

### Partie expérimentale

Les spectres IR. ont été mesurés sur un appareil *Beckman IR 20*; ceux de RMN. (indiqués en  $\delta$ ), sur un *Varian A-60 A*; les spectres UV., sur un *Beckman DBG*. Les F. sont corrigés. Les microanalyses ont été effectuées par le Dr *K. Eder* au Laboratoire microchimique de l'École de Chimie de l'Université de Genève. Les calculs ont été effectués au moyen d'une calculatrice *Hewlett-Packard*, type «9100 A».

**Substrats.** – Le p-nitrophényl-diazométhane (I) a été préparé avec un rendement de 55% selon [9]; F. 79–80°. IR. (KBr): 2070 cm<sup>-1</sup> (diazo). RMN. (acétone):  $\delta = 5,70$  (1H, s), 7,16 et 8,13 (4H) centres d'un spectre A<sub>2</sub>B<sub>2</sub> ( $J_{AB} = J_{A'B'} = 9$  Hz). UV. (dioxanne-H<sub>2</sub>O 60:40 v/v):  $\lambda_{max} = 385$  nm ( $\log \epsilon = 4,2$ ).

La phosphazine de I a été préparée selon [24]. Après deux recrystallisations dans CHCl<sub>3</sub>-éther, F. 165–167°.

C<sub>25</sub>H<sub>20</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>P (425,4) Calc. C 70,59 H 4,74 N 9,88% Tr. C 70,51 H 4,85 N 9,79%

Le p-chlorophényl-diazométhane (II) a été obtenu selon [10] sous forme d'une huile rouge foncé; rendement 31%. IR. (CCl<sub>4</sub>): 2060 cm<sup>-1</sup> (diazo). RMN. (CCl<sub>4</sub>):  $\delta = 4,83$  (1H, s), 6,77 et 7,21 (4H) centres d'un spectre A<sub>2</sub>B<sub>2</sub> ( $J_{AB} = J_{A'B'} = 9$  Hz). UV. (pentane):  $\lambda_{max} = 280$  nm ( $\log \epsilon = 4,8$ ).

Tableau 3. *Hydrolyse acide de I (HClO<sub>4</sub> dans dioxanne-H<sub>2</sub>O 60:40 v/v; t = 20,0°; μ = 2 · 10<sup>-3</sup>)*

N° de l'essai	10 <sup>3</sup> [HClO <sub>4</sub> ]	10 <sup>3</sup> [NaClO <sub>4</sub> ]	10 <sup>3</sup> k <sub>1</sub> (s <sup>-1</sup> )
60	0,74	1,26	9,04
61	0,74	1,26	9,22
62	0,37	1,63	4,76
63	0,37	1,63	4,59
64	1,12	0,88	14,6
65	1,12	0,88	14,1
66	1,12	0,88	14,3
76	1,50	0,50	19,5
77	1,50	0,50	20,3
78	1,50	0,50	19,9

Tableau 4. *Effet de sel dans l'hydrolyse de I ([HClO<sub>4</sub>] = 0,74 · 10<sup>-3</sup>M; dioxanne-H<sub>2</sub>O 60:40 v/v; t = 20,0°)*

N° de l'essai	10 <sup>3</sup> [NaClO <sub>4</sub> ]	10 <sup>3</sup> μ	10 <sup>3</sup> k <sub>1</sub> (s <sup>-1</sup> )
60	1,26	2,0	9,04
61	1,26	2,0	9,22
67	9,26	10	9,08
68	9,26	10	10,1
69	19,26	20	11,2
70	19,26	20	11,0
59	19,26	20	10,9
71	29,26	30	11,8
72	29,6	30	12,0
73	49,26	50	13,8
74	49,26	50	14,1

Tableau 5. *Effet de la température dans l'hydrolyse de I ([HClO<sub>4</sub>] = 1,0 · 10<sup>-3</sup>; dioxanne-H<sub>2</sub>O 60:40 v/v)*

N° de l'essai	T(°K)	10 <sup>3</sup> k <sub>1</sub> (s <sup>-1</sup> )
157	283,0	5,56
158	283,0	5,55
162	283,0	5,40
163	283,0	5,62
155	288,0	8,48
156	288,0	8,49
164	288,0	8,44
159	293,0	12,50
160	293,0	12,69
166	293,0	12,65
167	293,0	12,54
161	298,0	18,0
168	298,0	18,2
169	298,0	18,0

Tableau 6. Détermination de la catalyse générale pour l'hydrolyse de I (dioxanne-H<sub>2</sub>O 60:40 v/v; t = 20,0°; μ = 0,10)

N° de l'essai	Acide	[HA]	[A <sup>⊖</sup> ]	[NaClO <sub>4</sub> ]	pH*	10 <sup>3</sup> k <sub>1</sub> (s <sup>-1</sup> )	
478	CH <sub>3</sub> COOH	0,200	0,100	–	6,12	12,5	
479		0,200	0,100	–		12,4	
480		0,100	0,050	0,050	6,11	7,03	
481		0,100	0,050	0,050		7,08	
482		0,060	0,030	0,070	6,10	4,30	
483		0,060	0,030	0,070		4,32	
484		0,040	0,020	0,080	6,10	2,97	
485		0,040	0,020	0,080		2,98	
554		0,020	0,010	0,090	6,12	1,55	
555		0,020	0,010	0,090		1,54	
556		0,010	0,005	0,095	6,09	0,80	
557		0,010	0,005	0,095		0,80	
486		CH <sub>2</sub> ClCOOH	0,020	0,100	–	5,33	31,3
487			0,020	0,100	–		32,0
488			0,010	0,050	0,050	5,31	17,3
489			0,010	0,050	0,050		16,9
490			0,006	0,030	0,070	5,31	10,6
491	0,006		0,030	0,070		10,6	
492	0,004		0,020	0,080	5,30	7,38	
493	0,004		0,020	0,080		7,29	
526	0,015		0,030	0,070	4,89	29,3	
527	0,015		0,030	0,070		29,7	
528	0,010		0,020	0,080	4,88	19,6	
529	0,010		0,020	0,080		19,6	
530	0,0050		0,010	0,090	4,88	10,5	
531	0,0050		0,010	0,090		10,4	
565	0,0025		0,005	0,095	4,85	5,58	
566	0,0025		0,005	0,095		5,52	
470	CH <sub>3</sub> OCH <sub>2</sub> COOH		0,050	0,100	–	5,52	24,1
471		0,050	0,100	–		24,3	
472		0,025	0,050	0,050	5,51	13,5	
473		0,025	0,050	0,050		13,2	
474		0,015	0,030	0,070	5,49	8,54	
475		0,015	0,030	0,070		8,52	
476		0,0050	0,010	0,090	5,48	3,26	
477		0,0050	0,010	0,090		3,22	
563		0,0025	0,005	0,095	5,47	1,66	
564		0,0025	0,005	0,095		1,64	
508		C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CHOHCOOH	0,025	0,050	0,050	5,56	18,0
509			0,025	0,050	0,050		17,7
510			0,015	0,030	0,070	5,54	10,6
511			0,015	0,030	0,070		10,8
512			0,010	0,020	0,080	5,54	7,67
513			0,010	0,020	0,080		7,61
569			0,0050	0,010	0,090	5,53	3,95
570	0,0050		0,010	0,090		3,99	
573	HCOOH		0,0355	0,020	0,080	4,90	16,2
574			0,0355	0,020	0,080		16,1
571		0,0177	0,010	0,090	4,87	8,19	
572		0,0177	0,010	0,090		8,30	



Tableau 6 (fin)

N° de l'essai	Acide	[HA]	[A <sup>⊖</sup> ]	[NaClO <sub>4</sub> ]	pH*	10 <sup>3</sup> k <sub>1</sub> (s <sup>-1</sup> )
576	HCOOH	0,0088	0,005	0,095	4,86	4,21
577		0,0088	0,005	0,095		4,37
520	C <sub>8</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> COOH	0,200	0,100	–	6,12	22,5
521		0,100	0,050	0,050	6,12	12,6
522		0,100	0,050	0,050		12,3
523		0,060	0,030	0,070	6,09	7,84
524		0,060	0,030	0,070		7,65
525		0,040	0,020	0,080	6,11	5,39
526		0,040	0,020	0,080		5,31
561		0,020	0,010	0,090	6,07	2,96
562		0,020	0,010	0,090		2,98
558		0,010	0,005	0,095	6,08	1,43
559		0,010	0,005	0,095		1,35
514	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> COOH	0,100	0,050	0,050	6,70	3,76
515		0,100	0,050	0,050		3,83
516		0,060	0,030	0,070	6,69	2,49
517		0,060	0,030	0,070		2,35
518		0,040	0,020	0,080	6,70	1,61
519		0,040	0,020	0,080		1,62
552		0,020	0,010	0,090		0,86
553		0,020	0,010	0,090		0,84
551		0,010	0,005	0,095	6,68	0,47
568		0,010	0,005	0,095		0,46
494	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> CCOOH	0,300	0,100	–	6,73	7,91
495		0,300	0,100	–		7,78
498		0,210	0,070	0,030	6,70	6,02
499		0,210	0,070	0,030		5,92
496		0,150	0,050	0,050	6,69	4,49
497		0,150	0,050	0,050		4,39
500		0,090	0,030	0,070	6,68	2,81
501		0,090	0,030	0,070		2,90
548		0,015	0,005	0,095	6,66	0,545
546		0,0075	0,0025	0,0975	6,66	0,272
547		0,0075	0,0025	0,0975		0,260
567		0,0075	0,0025	0,0975		0,278

La phosphazine de II a été préparée comme celle de I; F. 167–169°.

C<sub>25</sub>H<sub>20</sub>ClN<sub>2</sub>P (414,8) Calc. C 72,39 H 4,86 N 6,75% Tr. C 72,30 H 5,01 N 6,78%

Le phényl-diazométhane (III) a également été obtenu selon [10] sous forme d'une huile rouge foncé; rendement 50%. IR. (CCl<sub>4</sub>): 2060 cm<sup>-1</sup> (diaz). RMN. (CCl<sub>4</sub>): δ = 4,72 (1H, s), 7,0 (5H, m). UV. (pentane): λ<sub>max</sub> = 275 nm (log ε = 4,3).

La phosphazine de III a été préparée comme celle de I; F. 140–142°.

C<sub>25</sub>H<sub>21</sub>N<sub>2</sub>P (380,4) Calc. C 78,95 H 5,56 N 7,36% Tr. C 78,79 H 5,25 N 7,29%

**Mesures cinétiques.** – Par azotométrie: les réactions ont été suivies par la mesure de l'azote dégagé, recueilli dans une burette à gaz au moyen d'un appareil décrit antérieurement [25]. Par spectrophotométrie: on a mesuré la décroissance de la bande diazo dans l'UV. au moyen d'un spectrophotomètre Beckman DU monofaisceau, couplé avec un enregistreur Varian G2000. L'appareil a été équipé d'un porte-cuvettes spécial permettant de plonger les cuvettes dans de l'eau thermostatée par circulation.

Tableau 7. Effet isotopique cinétique du solvant dans l'hydrolyse acide de I, II et III (dioxanne-eau 60:40 v/v)

Substrat	Temp.	N° de l'essai	$10^3[\text{H}^+]$	$10^3k_{\text{H}_2\text{O}}$ (s <sup>-1</sup> )	N° de l'essai	$10^3[\text{D}^+]$	$10^3k_{\text{D}_2\text{O}}$ (s <sup>-1</sup> )
I <sup>a</sup> )	20,0°	52	1,60	20,7	55	1,60	8,08
		53		20,7	56		8,31
		54		20,2	57		8,26
		54a		20,5	58		8,11
I <sup>b</sup> )	20,0°	400	0,99	13,16	405	1,06	4,95
		401		13,20	406		4,92
		403		13,11	407		5,06
		404		13,13	408		5,10
II <sup>a</sup> )	0,0°	140	1,00	36,2	145	1,00	13,6
		141		36,0	146		13,7
		144		35,6	147		13,8
		144a	36,2	148	13,8		
		142	0,50	17,0	149	0,50	6,5
		143		17,6	150		6,4
III <sup>a</sup> )	0,0°	160	0,50	37,3	166a	0,50	14,1
		161		36,5	167a		13,9
		163		38,7	168a		14,3
		164		37,4	169a		14,4
		165		38,0			

<sup>a</sup>) mesures par azotométrie; <sup>b</sup>) mesures par spectrométrie UV.

Le dioxanne a été débarrassé des acétals par hydrolyse acide puis distillé sur sodium sous azote; H<sub>2</sub>O a été distillé sur KOH et KMnO<sub>4</sub>; D<sub>2</sub>O contenait ≥ 99,7% de D.

Les mélanges dioxanne-H<sub>2</sub>O et D<sub>2</sub>O 60:40 v/v resp. ont été préparés par pesée. Les solutions d'acide perchlorique ont été préparées à partir de HClO<sub>4</sub> 70%.

Les solutions stock de tampon ont été préparées par pesée d'une quantité connue d'acide carboxylique purifié, neutralisée ensuite partiellement avec NaOH 1,00N; on a compensé l'effet de l'eau introduite avec NaOH par addition de dioxanne et complété le volume avec du dioxanne-H<sub>2</sub>O 60:40 v/v. Les solutions stock ont été ensuite diluées aux concentrations voulues, la force ionique étant maintenue constante (NaClO<sub>4</sub>).

Les pK<sub>a</sub>\* ont été déterminés à 20,0° par titrage potentiométrique des acides carboxyliques purifiés, à l'aide d'un pH-mètre Radiometer du type «PHM 25 SE», muni d'une électrode combinée verre-calomel. Pour chaque mesure on a titré sous azote 20 ml d'une solution environ 10<sup>-3</sup>M d'acide carboxylique dans le dioxanne-H<sub>2</sub>O 60:40 v/v par une solution NaOH 0,1N dans le dioxanne-H<sub>2</sub>O 60:40 v/v.

#### BIBLIOGRAPHIE

- [1] H. Dahn, H. Gold, M. Ballenegger, J. Lenoir, G. Diderich & R. Malherbe, *Helv.* 51, 2065 (1968).
- [2] R. A. More O'Ferrall, *Adv. phys. org. Chemistry* 5, 331 (1967).
- [3] H. Dahn & H. Gold, *Helv.* 46, 983 (1963).
- [4] W. J. Albery & R. P. Bell, *Trans. Farad. Soc.* 57, 1942 (1961); W. J. Albery, J. E. C. Hutchins, R. M. Hyde & R. H. Johnson, *J. chem. Soc. B* 1969, 219; W. J. Albery & M. H. Davies, *Trans. Farad. Soc.* 65, 1066 (1969).
- [5] B. Zwanenburg, J. B. F. N. Engberts & J. Strating, *Tetrahedron Letters* 1964, 547; B. Zwanenburg & J. B. F. N. Engberts, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas* 85, 1068 (1966); B. Zwanenburg & J. B. F. N. Engberts, *Tetrahedron* 24, 1737 (1968).
- [6] H. Dahn & M. Ballenegger, *Helv.* 52, 2417 (1969).
- [7] W. Jugelt & L. Berseck, *Tetrahedron* 26, 5557 (1970).

- [8] *J. D. Roberts & W. Watanabe*, *J. Amer. chem. Soc.* **72**, 4869 (1950); *J. D. Roberts, W. Watanabe & R. E. McMahon*, *ibid.* **73**, 760, 2521 (1951); *J. D. Roberts & C. M. Regan*, *ibid.* **74**, 3695 (1952).
- [9] *M. Davies & M. Schwarz*, *J. org. Chemistry* **30**, 1242 (1965).
- [10] *M. L. Closs & R. A. Moss*, *J. Amer. chem. Soc.* **86**, 4042 (1964).
- [11] *W. Jugelt & L. Berseck*, *Tetrahedron* **26**, 5581 (1970).
- [12] *W. Jugelt & D. Schmidt*, *Tetrahedron* **24**, 59 (1968).
- [13] *D. Bethell & J. D. Callister*, *J. chem. Soc.* **1963**, 3808.
- [14] *A. V. Willi*, «Säurekatalytische Reaktionen der organischen Chemie», Vieweg Verlag, Braunschweig 1965.
- [15] *M. Williams & M. M. Kreevoy*, *Adv. phys. org. Chemistry* **6**, 63 (1968).
- [16] *V. Gold & D. C. A. Waterman*, *J. chem. Soc. (B)* **1968**, 839, 849.
- [17] *R. P. Bell*, «Acid-base Catalysis», Clarendon Press, Oxford 1941; «The Proton in Chemistry», Methuen, London 1959; *H. M. Dawson & E. Spivey*, *J. chem. Soc.* **1930**, 2180; *D. L. Martin & F. J. C. Rossotti*, *Proc. chem. Soc.* **1959**, 60; *F. J. C. Rossotti*, *Nature* **188**, 936 (1960).
- [18] *J. N. Bronsted & K. J. Pedersen*, *J. physik. Chem.* **108**, 185 (1924).
- [19] *T. C. Bruice & S. Benkovic*, «Bioorganic Mechanisms», W. A. Benjamin, New York 1966.
- [20] *W. Simon*, *Angew. Chem.* **76**, 772 (1964).
- [21] *J. N. Bronsted*, *Chem. Reviews* **5**, 322 (1928); *S. W. Benson*, *J. Amer. chem. Soc.* **80**, 5151 (1958).
- [22] *W. J. Albery & N. Campbell*, Abstracts of the Chemical Society Meeting Canterbury 1970, D 4.
- [23] *M. A. Matesich*, *J. org. Chemistry* **32**, 1258 (1967); *C. W. Thomas & L. L. Leveson*, *J. chem. Soc. (B)* **1970**, 1061.
- [24] *H. Staudinger & J. Meyer*, *Helv.* **2**, 619 (1919).
- [25] *H. Gold*, Thèse, Bâle 1963.

## 209. Die Struktur von Corchorosid B

Glycoside und Aglykone, 329. Mitteilung<sup>1)</sup>

von **E. Venkata Rao<sup>a)</sup>**, **D. Venkata Rao<sup>a)</sup>**, **S. K. Pavanaram<sup>b)</sup>**,  
**J. von Euwe<sup>c)</sup>** und **T. Reichstein<sup>c)</sup>**

<sup>a)</sup> Department of Pharmacy, Andhra University, Waltair, India

<sup>b)</sup> *Banting and Best* Dept. of Medical Research, University of Toronto, Canada

<sup>c)</sup> Institut für Organische Chemie der Universität Basel, Schweiz

(19. VI. 71)

*Summary.* Corchoroside B has the empirical formula  $C_{28}H_{42}O_8$  and was found to be a L-rhamnoside of canarigenin (5), most probably the  $\alpha$ , L-rhamnopyranoside (1).

**1. Frühere Befunde.** – Die Samen der Jutepflanzen *Corchorus capsularis* L. und *C. olitorius* L. (*Tiliaceae*) enthalten nach *Frèrejacque & Durgeat* [2] ein Gemisch stark wasserlöslicher Cardenolid-Glykoside von denen bisher noch keines in einheitlichem Zustand isoliert wurde. Bei fermentativem Abbau mit Schneckenferment [2], Strophanthobiase [3] oder mit den in den Samen selbst reichlich enthaltenen Glucosidasen [3], wird ein Gemisch erhalten, das vorwiegend Monosaccharid-Glykoside enthält und aus dem *Frèrejacque & Durgeat* zwei krist. Stoffe isolieren konnten, die sie als Corchorosid A und Corchorosid B bezeichneten. Die Struktur des ersteren als Strophan-

<sup>1)</sup> 328. Mitt.: *L. Meister, W. Stöcklin & T. Reichstein* [1].